F000052

UNIVERSITE DE NANCY 1

T7 22000-10 - e SAB

U.E.R.-S.T.M.C.M.

THESE présentée à L'UNIVERSITE DE NANCY 1 pour obtenir

le titre de DOCTEUR INGENIEUR

par syaka SADIO

ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE DE PHYLLOSILICATES-TESTS

SOUS VÉGÉTATIONS FORESTIÈRES ACIDIFIANTES

Soutenue publiquement le 8 juillet 1982

devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM B. SOUCHIER, Professeur à l'université de Nancy 1
P. DUSAUSOY, Professeur à l'Université de Nancy 1
M BONNEAU, Directeur de Recherche, C. N. R. F. - I. N. R. A. Nancy
M ROBERT, Mître de Recherche, I. N. R. A. Versailles
B. GUILLET, Mître de Recherche, C. N. R. S. Nancy
J. BERTHELIN, Chargé de Recherche, C. N. R. S. Nancy

"L'argi le est constituée dé minuscules minéraux aux propriétés singulières, ce qui explique que les hommes l'utilisent depuis les temps les plus reculés. Ces minéraux se forment, évoluent, disparaissent et renaissent au COUPS du grand cycle géologique qui anime l'écorce terrestre ".

Georges MILLOT

Pour la Science, 1979

Ce travail n'aura de signification que s'il m'est possible d'exprimer ici la gratitude et l'affection que j'éprouve pour tous ceux qui, de loin ou de près, ont collaboré à sa réalisation.

Monsieur le Professeur SOUCHIER, Directeur du Centre de Pédologie Biologique a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire dès ma sortie de **l'Ecole** Nationale Forestière **d'Ingénieurs** des Eaux et Forêts de Salé (Maroc), malgré mes faibles connaissances en pédologie. Durant les trois années de mon séjour au Centre de Pédologie, il n'a cessé de suivre mon travail avec intérêt. Il est intervenu de nombreuses fois pour régler le problème de ma bourse, qui risquait de compromettre l'aboutissement de cette thèse. Je lui en suis très profondément reconnaissant. Qu'il trouve ici toute l'admiration que je lui porte pour son sens des responsabilités.

Je remercie également Monsieur le Professeur DUSAUSOY et Monsieur BONNEAU, Directeur de Recherche au C.N.R.F. d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Je veux exprimer ici ma reconnaissance à Monsieur ROBERT, Maître de Recherche à **l'I.N.R.A.** de 'Versailles,qui a bien voulu,malgré ses nombreuses préoccupations, m'accorder un temps précieux pour des discussions fructueuses. Les conseils qu'il m'a prodigués ont facilité pour moi la poursuite de ce travail. Je le remercie vivement aussi d'avoir accepté de venir examiner et juger mon mémoire.

Monsieur Bernard **GUILLET**, Maître de recherche au C.N.R.S., a bien voulu "patronner" cette thèse. Je lui en suis très reconnaissant. Au cours de ces trois années, il n'a cessé de manifester un intérêt sans faille à mes recherches, qu'il a toujours suivies avec compétence et patience. Par ses critiques, ses suggestions, et surtout son enthousiasme, il a su donner une orientation juste à ce travail. Sans son aide, cette thèse ne serait qu'ébauchée. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitute et mon admiration,

Le sujet de ce travail a été suggéré par l'esprit imaginatif de Jacques BERTHELIN, Chargé de recherche au C.N.R.S., qui a jugé de l'opportunité d'une telle étude en milieu naturel. C'est lui qui m'a confié cette recherche dès mon arrivée au Centre de Pédologie. Je lui dois toute ma reconnaissance.

.

Je veux remercier tout particulièrement François BARTOLI, qui m'a guidé et conseillé dans les **études** de spectroscopie infra-rouge et a toujours fait preuve à mon égard, du plus grand sens de la collaboration. Son dynamisme est communicatif. Merci aussi à James ROUILLER, qui a été mon guide et mon conseiller pour toutes les analyses chimiques.

Mes remerciements vont également à M. LOTHE et M. MARCHAL, du C.R.P.G., qui ont bien voulu effectuer pour moi des analyses, et m'ont permis l'accès de leur laboratoire,

Je ne saurais oublier Gilbert **BELGY** et M. **HAZEMANN**, qui se sont toujours montrés disponibles pour participer à mes travaux de terrain.

Je terminerai en évoquant le climat particulièrement **sympa**tique,qui règne au Centre de Pédologie, dans toutes les sections, et en particulier de la constante amitié chaleureuse que m'ont témoignéechercheurs et techniciens de la section de chimie, où j'ai passé la plus grande partie de mon temps de recherche.

Je remercie enfin Monsieur P. SUEUR pour les graphiques de ce mémoire, et Mme Marie-Jeanne PAPIS pour le tirage et la mise en pages.

| SUMMAIRE | S | 0 | М | Μ | А | Ι | R | Е |
|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|

| INTRODUCTION | 1 |
|---|----------|
| PREMIERE PARTIE : MATERIEL ET METHODES | |
| CHAPITRE 1 : MATERIEL D'ETUDE | 7 |
| I Choix du matériel | 7 |
| 1 Sélection des minéraux | 7 |
| a Les macromicas b Les minéraux argileux | 7 8 |
| 2 Conditionnement des minéraux dans les sachets | 8 |
| 3 Choix des stations | 9 |
| II Expériences in situ | 10 |
| 1 Mise en place des sachets de minéraux | 10 |
| a Les macromicas (biotites b Les minéraux argileux | 10 10 |
| 2 Durée des expériences | 10 |
| III Caractérisation des sols des stations expérimentales | 11 |
| 1 Caractérisations chimiques | 11 |
| 2 Hydrochimie des humus | 12 |
| a Prélèvement des échantillons et extraction des solutions b Purification des eaux et dosage des éléments | 12 13 |
| CHAPITRE II : METHODES D'ETUDE | 17 |
|] Etudes minéralogiques et géochimiques | 17 |
| 1 Les rayons X | 17 |
| a. - Les macronicas b. - Les minéraux argileux | 17 17 |

Pages

| 2 Analyse des éléments totaux | 18 |
|---|----|
| 3 Mcroanalyse électronique | 18 |
| 4 Spectroscopie infra-rouge | 18 |
| II La capacité d'échange cationique | 18 |
| III La dissolution sélective de Si, Al, Fe | 19 |
| 1 Les macronicas | 19 |
| 2 Les minéraux argileux | 19 |
| ${ m IV.}	ext{-}$ Observations microscopiques et macroscopiques | 19 |
| 1. – Les macronicas | 19 |
| 2 Les minéraux argileux | 19 |

DEUXIEME PARTIE : EVOLUTION DES MACROMICAS

Parabiotite (biotite du granite de Senones) Micas-vermiculites (biotites de l'arène d'hohrodberg)

| INTRODUCTION | 23 |
|--|----------------|
| <u>CHAPITRE III</u> : EVOLUTION DE LA PARABIOTITE | 27 |
| I Les résultats | 27 |
| 1 Evolution granulométrique | 27 |
| 2 Evolution cristallochimique | 29 |
| a Diffraction des rayons X et géochimie b Mcroanalyses électroniques C Spectroscopie, infra-rouge : occupation des | 29 35 |
| sites octaédriques | 36 |
| 3 Evolution des propriétés de surface | 39 |
| a La capacité d'échange cationique b Etat de l'eau c Dissolution sélective des éléments (Fe, Al, Si) | 39 42 44 |
| par le citrate-dicardonate-ditmonite | 52 |
| 1 Mécanismes d'évolution | 52 |
| 2 Rôle des milieux | 53 |
| CHAPITRE IV : EVOLUTION DES MICAS-VERMICULITES | 57 |
| I Résultats | 57 |
| 1. – Evolution granulornétrique | 57 |

| ² Evolution cristallochimique | 58 |
|---|----------|
| a Caractérisation du nélange argileux initial : mica-vermiculite témoin b Evolutions comparées dans les différents milioux | 58 60 |
| | 00 |
| 3 Capacité d'échange cationique | 61 |
| 4 Eléments libres | 61 |
| II Discussion et conclusion | 64 |
| 1 Evolution différentielle des micas-vermiculites | |
| en fonction des milieux | 64 |
| 2 Comparaison parabiotites-micas-vermiculites | 65 |

69

TROISIEME PARTIE : EVOLUTION DES MINERAUX ARGILEUX

INTRODUCTION

| I Cristallochimie | 70 |
|--|-------------------------|
| 1 Minéraux trioctaédriques et chloriteux | 70 |
| a Minéraux initiaux extraits de l'horizon (argile du Keuper, d'un pélosol brunifié b Minéraux placés sous les humus des stati expérimentales | 2, 70 i ons 71 |
| 2 Minéraux argileux dioctaédriques ferromagnés ou alumineux de matériaux acides | i ens 73 |
| a Granite à biotite (Hohrodberg) b Grès internédiaire triasique (Haut-Jacqu | 73 ies) 75 |
| 3 Minéral dioctaédrique de référence : Illite Fithian | de 77 |
| II Capacité d'échange cationique | 79 |
| III Eléments extractibles par le citrate-bicarbonat dithionite | e- 82 |
| IV Discussion et conclusion | 86 |

CONCLUSIONS GENERALES

Bi bl i ographi e

Annexes

INTRODUCTION

Sous l'influence des agents atmosphériques et de la biosphère, les roches et leurs minéraux constitutifs subissent des transformations allant du maintien de la structure initiale (héritage),à la formation de nouvelles espèces minérales tout à fait différentes (transformation et néoformation). Ceci est la résultante de la combinaison de plusieurs facteurs, biochimiques et climatiques.

Les conditions d'existence des minéraux dans la pédosphère obéissent à des lois régies par les facteurs bioclimatiques des milieux de genèse. Si l'on considère en outre le facteur "temps", on peut dire qu'aucun minéral supergène n'est formé de manière définitive.

Suivant la nature du milieu, les mécanismes mis en jeu et les processus d'altération seront différents. Ainsi, en milieu acide peu agressif, l'altération sera caractérisée essentiellement par des échanges qui conduisent progressivement à la transformation des minéraux. Par contre, en présence de milieux très acides et complexants, on observera des transformations très profondes, parfois accompagnées de dégradation du minéral par acido-complexolyse (SOUCHIER, 1971 ; GUILLET et al., 1975 ; DUCHAUFOUR, 1977 ; FEDOROFF, 197.7; PEDRO et al., 1978; PEDRO, 1979). Le mode d'action des différents composés organiques susceptibles d'intervenir au cours de l'altération a bien été illustré par de nombreuses études au laboratoire (ROBERT, 1970 ; ROBERT et RAZZAGHE, 1974 ; VICENTE et ROBERT, 1975 ; BERTHELIN, 1976 ; RAZZAGHE, 1976 ; ROBERT et RAZZAGHE, 1979 ; ROBERT et al., 1979). Mais ces études expérimentales font intervenir des acides à des concentrations qui sont rarement celles que l'on trouve dans la nature, et des niveaux d'activité microbienne plus élevés que ceux que l'on mesure dans les litières, les horizons organiques et les rhizosphères. Toutefois, elles permettent de mieux saisir le rôle de ces produits d'origine microbienne ou végétale, et les mécanismes chimiques, biochimiques ou microbiens impliqués dans l'altération des minéraux. Ces composés et cette activité microbienne, directe ou indirecte, assurent non seulement la libération de certains éléments tels que K+, Mg²⁺, Fe²⁺ et A1³⁺ par échange, grâce à l'introduction dans les espaces interfoliaires, des protons H⁺ fournis par leurs fonctions acides, mais assurent aussi la mobilisation de ces éléments sous forme de complexes organo-métalliques, grâce au pouvoir complexant de certaines substances (BRUCKERT, 1970 ;

VEDY, 1973 ; DUCHAUFOUR, 1977 ; BERTHELIN et BELGY, 1979 ; MANGENOT et TOUTAIN, 1980).

Des études décrivant l'évolution des minéraux à partir d'observations d'échantillons prélevés dans les profils de sols en place ne peuvent être que globales, et ne permettent pas de mieux distinguer le rôle de ces différents facteurs. Pourtant, l'étude de l'influence de ces facteurs est fondamentale, non seulement pour améliorer nos connaissances des processus pédogénétiques, mais aussi pour une meilleure gestion des sols et des massifs forestiers. En effet, suite aux travaux de BRETHES (1973), BRETHES et NYS (1975), BONNEAU et al. (1970, 1979), qui ont mis en évidence, sur roches-mères acides variées,des bilans d'altération nettement déficitaires, en particulier pour le potassium, et seulement sous certaines espèces résineuses (épicéa, pin Laricio), il paraît important de connaître, en fonction du milieu et du type de minéral, source de potassium mais aussi de Mg, Ca, etc., le rôle de l'association végétale dans ces processus d'altération, qui contrôlent le fonctionnement des cycles biogéochimiques et par là, la pédogénèse et la fertilité des sols.

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de l'altération de minéraux tests dans divers écosystèmes forestiers.

Pour effectuer ce travail, en cherchant surtout à déterminer l'influence du milieu sur les transformations de minéraux tests placés in situ, on a fait appel à un dispositif expérimental qui permet de suivre l'évolution de ces minéraux en fonction du temps et dans divers horizons de quelques principaux types de sols acides.

Les minéraux choisis, de granulométrie bien définie (minéraux argileux <u>sensu lato</u>, biotite, **orthose**) sont placés dans des sachets de tissus synthétiques peu biodégradables, dont les pores sont rigoureusement calibrés et permettent les échanges avec le milieu ambiant. Ces sachets ont été introduits dans des horizons caractéristiques de sol en équilibre avec des écosystèmes forestiers typiques des Vosges montagnardes cristallines ou gréseuses.

Les premiers dispositifs ont été mis en place dès l'automne 1974 pour les minéraux argileux, et dès l'automne 1976, pour la biotite et l'orthose. Une troisième série d'expérimentation beaucoup plus importante, et qui rentre dans le cadre d'une action pluridisciplinaire du Piren-Forêt, "Influence de la monoculture des résineux et alternatives possibles", a été mise en place dans de nombreuses régions (Massif Central, Normandie, Morvan, Pays de la Loire, Bassin Parisien, Ardennes, Lorraine) grâce à une collaboration I.N.R.A.-C.N.R.S. Ces dernières expériences, qui utilisent quatre minéraux tests (vermiculite, phlogopite, microcline, labrador) ne pourront être valablement exploitées que dans les prochaines années.

Dans ce mémoire, nous ne présenterons que les résultats concernant les minéraux micacés des première et seconde expérimentations, les feldspaths n'ayant pas subi d'altération significative.

2

PREMIÈRE PARTIE

MATERIEL ET METHODES

-

CHAPITRE I

MATÉRIEL D'ÉTUDE

CHAPITRE 1

MATÉRIEL D'ÉTUDE

1. - CHOIX DU MATERIEL

Pour percevoir les modalités d'action du milieu ambiant dans lequel ont été placés les minéraux phylliteux choisis, nous les avons mis dans des sachets à pores calibrés, qui permettent à la fois les échanges avec l'environnement, et leur récupération en fin d'expériences. Les sachets ont été placés dans des horizons caractéristiques de sols en équilibre avec des écosystèmes forestiers typiques des Vosges montagnardes cristallines ou gréseuses.

1.- Sélection des minéraux

NOUS ne présenterons, dans ce travail, que les résultats concernant les minéraux micacés, compte tenu d'une part de leur sensibilité à l'altération, qui peut être perceptible en un temps relativement court, et d'autre part, du rôle qu'ils exercent sur les propriétés des sols. Il se trouve aussi que ces minéraux ont fait l'objet de nombreux travaux, aussi bien au laboratoire que sur le terrain, qui ont **permis** une meilleure connaissance de leurs mécanismes d'évolution. Il s'agit de micas primaires potassiques et ferromagnésiens, et des minéraux argileux des sols (fraction inférieure à 2µm).

a.- Les macromicas

Ce sont des biotites de deux origines différentes :

" l'une est extraite d'une roche saine du granite calco-alcalin de Senones décrit par STUSSI (1960) et que nous désignerons dans notre mémoire comme biotite du granite. Comme nous le verrons (Chapitre III), il s'agit d'une PARABIOTITE ;

- l'autre biotite provient d'une arène du **granite** de Gumsbach, prélevée de l'horizon C du sol brun acide **d'Hohrodberg.** Cette arène est constituée de débris de roche très fortement altérée (SOUCHIER, **1971).** Cette **biotite** est composée de micas ouverts et de minéraux expansibles.

Après broyage de la roche et des blocs de l'arène, lavage à l'eau distillée et ultrasonication, les macromicas ont été séparés magnétiquement (Séparateur Carpco et Forrer, C.R.P.G.), jusqu'à l'obtention d'une phase minérale pure, exempte de tectosilicates. Les grains de biotite incorporés dans les sachets ont été calibrés entre 100 et 200 µm par tamisage humide (cf. Méthode de préparation des minéraux, en annexe 1).

b.- Les minéraux argileux (< 2 μm)

Il s'agit de la fraction fine argileuse séparée des horizons C de deux sols bruns acides et d'un pélosol, après dispersions successives dans l'eau distillée, et siphonnage d'une suspension stable jusqu'à épuisement complet (BERTHELIN, 1976).

On distingue les minéraux argileux :

- d'un sol brun acidε sur granite, principalement constitués d'un mélange d'illites, d'interstratifiés 10-14 chlorites,10-14 vermiculites et vermiculites-chlorites alumineuses, extraites de l'horizon C du sol brun acide d'Hohrodberg (BERTHELIN, 1976);

- d'un sol brun acide sur grès triasique : cette population argileuse extraite de l'horizon C est constituée en majorité d'illites dioctaédriques et d'oxydes de fer (Haut-Jacques) (BERTHELIN, 1976);

- d'un pélosol brunifié développé sur marne du Keuper (Badménilau-Bois : NGUYEN KHA, 1973) : la fraction argileuse extraite de l'horizon C est constituée d'argiles 2/1 et 2/2 trioctaédriques magnésiennes (corrensite).

En outre, nous avons testé une argile pure, <u>l'illite n° 3.5 de</u> Fithian, Illinois (Word's **laboratory**, New York).

Toutes ces argiles on t été décrites en détail par BERTHELIN (1976) et dans le mémoire de D.E.A. (SADIO, 1980).

2.- Conditionnement des minéraux dans les sachets

Ces minéraux ont été incorporés dans des sachets de 5 cm sur 10 cm, confectionnés au laboratoire à partir d'une toile à bluter en polyamide pour les macromicas, et à partir de membranes en acropor, constitué d'un copolymère d'acrylonitrile, de P.V.C. et de nylon pour les argiles. Ces tissus se sont avérés imputrescibles. Néanmoins, dans le sol brun acide d'Housseras, la très forte activité biologique du milieu et la durée de l'expérience (5 ans) ont entraîné une légère corrosion de la surface extérieure des sachets en acropor. Compte tenu des tailles des minéraux, deux mailles différentes ont été utilisées: 20 µm pour les macromicas (toile â bluter) et 0,8 µm pour les argiles (acropor (cf, Annexe I).

(4) 短期的 计环境性 化脱脂酸化的

Chaque sachet contenait 500 mg de minéral. Cependant, ceux destinés à suivre l'évolution des macromicas contenaient. en plus des 500 mg de biotite, 500 mg de quartz de même granulométrie. Cette présence de quartz s'est révélée être un sérieux handicap, puisqu'elle nuit à la précision des analyses et rend impossible l'appréciation des variations de silice. L'ajout de quartz, considéré comme étalon interne, est en soi judicieux, mais il aurait fallu l'introduire dans une granulométrie très supérieure à celle des macromicas. Un simple tamisage aurait alors suffi pour séparer le quartz des micas, dont l'analyse aurait été nettement plus significative. C'est ce qui a été fait dans la troisième série d'expériences récemment placées dans nos stations, et qui feront l'objet d'études ultérieures.

Quoi qu'il en soit, tous les résultats exprimés seront à comparer $_{\rm 3WX}$ analyses réalisées sur le mélange initial "Mica + Quartz" conservé au laboratoire comme témoin.

3.- Choix des stations

Des placettes expérimentales ont été sélectionnées dans des sols acides des Vosges, sur la base de trois critères : conditions climatiques quasi identiques, types de peuplements forestiers, types d'humus et de pédogénèse différents. Ainsi a-t-on cherché à couvrir la plus large gamme des écosystèmes naturels communs dans les Vosges montagnardes inférieures et moyennes.

Le Tableau 1 résume les caractéristiques des stations. Ceci nous a conduits à choisir dans les <u>Vosges montagnardes moyennes</u> (St-Staël, région deSenones), cinq sites d'expériences pour les macromicas (biotites):

- <u>Pessière, Sapinière, Hêtraie</u>, dans le massif forestier du Bois d'Harcotte,

- Sapinière à Myrtille et Hêtraie à Fétuque, au lieu-dit "La Lune".

Deux autres stations ont été choisies dans les <u>Vosqes montagnardes</u> <u>inférieures</u>, pour suivre l'évolution des minéraux argileux : il s'agit d'une <u>Pineraie à Callune</u> (Biffontaine) et d'une Hêtraie-Sapinière (Housseras).

Tableau I.- Situation géographique et pédologique des stations expérimentales

| Maneraux Frister | Peuplements et vegétation caracteristiques | Localisation | Roche-Mère | Précipitation' et ^{7°} noyennes annuelles | Type de sols et humus |
|---------------------|--|--|--|--|---|
| s . | Pessière (plantations anciennes): 30005 (community planter) | Bois d'Harcotte | Granite | | Sol brum acide à moder C/N = 15,0 |
| | Sapinière | Altitude : 720 a | de | | Sol brun acide à moder C/N = 14,80 |
| romitas biotite: | Hêtraie Alealait | Vosges nontagnardes noyennes | Fouday | 1 460mm/an | Sol brun acide à mull acide C/N = 14,5 |
| | Sapinière a Myrti lle | Lieudit La Lune Altitude : 790 m | Grani te | 8°5 | Sol ocre podzolique à mor C/N = 18,3 |
| | Hétraie à Fetuque | vosges nontagnardes noyennes | du Champ du Feu | | Sol brun acide à mull acide C/N = 15,6 |
| Nineraux | Pineraje à Cal lune | Biffontaine Altitude : 520 m Vosges mont. inf. | Grès vosgier. (Trias inférieur) rennnié en surface | 1080 mm/an 8°8 | Podzol humo-ferrugineux à mor C/N = 30 |
| argi leux | H ētraie-Sapini ēre Fastura sylvation | Housseras Altitude : 300 M Vosges nont. inf. | Grès triasicue intermédiaire | 1 160 mm/an 8°8 | Sol brun acide à mull acide C/N = 15 |

II.- EXPERIENCES IN SITU

1.- Mise en place des sachets de minéraux

a.- Les macromicas, (Biotites)

Les macromicas ont été placés dans les horizons humifères des sols bruns acides, qui supportent des peuplements forestiers dont l'abondante litière est génératrice d'humus de type moder ou mull : il s'agit d'une pessière, d'une sapinière et d'une hêtraie (Tableau I).

Pour tester un éventuel effet des plantes caractéristiques de la strate herbacée, mais aussi et surtout, l'influence de leur rhizosphère, nous avons aussi déposé des sachets contenant ces mêmes minéraux dans des humus oligotrophes de myrtille (mor) et de fétuque (mull).

Dans les trois premiers sites, les macromicas ont été déposés à trois niveaux : sous l'humus, c'est-à--dire à l'interface entre la couche humifère et la matière organo-minérale ; à 15 cm, ce qui correspond aux horizons de transition A_1B ou B des sols bruns acides ; à 80 cm, dans les horizons C.

Dans tous les sites, et à tous les niveaux, on a fait cinq à six répétitions par minéral. Dans les sites à myrtille et à fétuque, les sachets ont été placés uniquement dans les horizons humifères de surface.

b.- Les minéraux argileux

Ils ont éti placés sous le mor d'un podzol humo-ferrugineux de dégradation, développé sur grès vosgien (Trias inférieur), et sous le mull acide du sol brun acide d'Housseras, développé sur getriasique intermédiaire (Tableau I). On a fait trois à quatre répétitions par minéral dans chaque station.

Remarque : La maille très petite des sachets utilisés ne manquera pas d'avoir un caractère plus ou moins sé lectif vis-d-vis de l. 'action des organismes du sol . Un te l matérie l ne permet pas d'intégrer 7 'action mécanique de la pédofaune, qui peut jouer un rôle très important dans 'le brassage des particules du sol et la formation des humus (BRUN, 1977) . Néanmoins, cette action peut se faire en partie par l'intermédiaire des produits du métabolisme. D'ailleurs, sur la surface extérieure des sachets, on peut observer des dépôts de boulettes fécales. L'observation microscopique permet aussi de constater que des filaments mycéliens pénètrent à travers les micropores de la toile à bluter, mais aussi, et sans doute par des points de décollage, dans ies sachets en acropor.

2.- Durée des expériences

Les macromicas ont été déposés sur le terrain en octobre 1976 et janvier 1977. La collecte a eu lieu au début du mois de décembre 1980 pour la première série, et en mars 1981 pour la seconde. On suivra donc une évolution correspondant **à 4** ans d'altération expérimentale in situ.

10

Quant aux minéraux argi leux, ils constituent la première phase de ces nouvelles méthodes d'études de l'altération expérimentale in situ de minérauxsilicatés, utilisant les dispositifs décrits. La mise en place des sachets de minéraux a eu lieu en octobre 1974. Le prélèvement a été effectué en décembre 1979, soit après 5 ans. Gamme on le voit, la durée de cette première expérience est relativement plus longue que celle avec les macromicas.

III.- CARACTERISATION DES SOLS DES STATIONS EXPERIMENTALES

Pour comprendre les altérations différentielles des minéraux dans les sols des écosystèmes retenus, il paraît indispensable de connaître les caractéristiques de chaque sol. Nous nous limiterons aux caractérisations chimiques et hydrochimiques des horizons humifères des sols de ces stations.

1.- Caractérisations chimiques

Les caractéristiques des horizons humifères des stations expérimentales sont résumées dans le tableau II. Les résultats concernant les échantillons 1285/1 et 1286/1 sont extraits de la thèse de BOUDOU (1977), complétés par BONNE (1981) et BARTOLI (1981).

Tableau II.- Caractéristiques des horizons humifères de surface des stations

| Stations | Horizons | рH | | Argiles | Matière organique | | | |
|----------------------|----------------------------------|-----|-----|---------|-------------------|------|------|--|
| | (rei. crb) | Eau | кс1 | (*) | C * | N* | C/N | |
| Pessière | Horizon A _l 1890/1 | 3,9 | 3,8 | 18,0 | 6,0 | 0,4 | 15 | |
| Sapinière | Horizon A1 1891/1 | 4,0 | 3,7 | 21,6 | 7,4 | 0,5 | 14,8 | |
| Hêtraie | Herizon A1 1892/1 | 4,3 | 3,9 | 22,4 | 5,8 | 0,4 | 14,5 | |
| Sapinière à Myrtille | Horizon A _O 1893/1 | 3,5 | 3,0 | 15,5 | 12,8 | 0,7 | 18,3 | |
| Hêtraie à Fêtuque | Horizon Al 1894/1 | 3,6 | 3,4 | 16,8 | 9,8 | 0,63 | 15,6 | |
| Pineraie à Callune | Horizon Al 1286/1 | 3,8 | 3,4 | 7,3 | 1,5 | 0,05 | 30 | |
| Sapiniëre-Hêtraie | Horizon Al 1285/1 | 4,6 | 4,1 | 3,0 | 1,5 | 0,1 | 15 | |

^{*} Dosage du carbone et de l'azote totaux au C-H-N

| | | Ba et T | ses éc ã pH 7 | hangea (m.e. | bles /100 g |) | | E et | lément T'au | s écha pH du | ngeable sol (m | s (KC1 N) .e./100 g) | | Elême (Meh | nts lib ra-Jack | res %。 son) |
|--------|-----|------------|------------------|-----------------|----------------|---------|------|---------|----------------|-----------------|-------------------|-------------------------|-----------|---------------|--------------------|----------------|
| | Ca | Mg | ĸ | S | т | 100 S/T | A1 | H+ | Fe | Mn | τ' | 100 S/T' | 100 A1/T' | Al | Fe | Si |
| 1890/1 | 0,7 | 0,21 | 0,27 | 1,18 | 27 | 4,37 | 7,1 | 0,44 | 0,07 | 0,07 | 8,86 | 13,34 | 80,14 | 7,2 | 13,2 | 2,0 |
| 1891/1 | 0,7 | 0,28 | 0,29 | 1,27 | 25,5 | 4,98 | 7,3 | 0,3 | 0,07 | 0,12 | 9,06 | 14,02 | 80,6 | 7,4 | 13,4 | 1,2 |
| 1892/1 | 0,5 | 0,24 | 0,23 | 0,97 | 25,0 | 3,9 | 7,1 | 0,2 | 0,0 | 0,06 | 8,33 | 11,6 | 85,2 | 7,4 | 13,4 | 1,2 |
| 1893/1 | 1,9 | 0,56 | 0,44 | 2,9 | 28 | 10,4 | 6,4 | 1,7 | 0,5 | 0,2 | 11,7 | 24,8 | 54,7 | 2,2 | 10,6 | 1,0 |
| 1894/1 | 0,8 | 0,47 | 0,48 | 1,75 | 27,4 | 6,4 | 7,6 | 0,8 | 0,4 | 0,1 | 10,65 | 16,4 | 71,4 | 3,4 | 12,2 | 1,2 |
| 1286/1 | 0,1 | 0,07 | 0,08 | 0,25 | 6,9 | 43 | 0,75 | 0,73 | 0,12 | tr. | 1,75 | 14,3 | 42,9 | 0,5 | 0,8 | 0,5 |
| 1285/1 | 0,3 | 0,09 | 0,13 | 0,52 | 8,5 | 6 | 1,77 | 0,29 | 0,0 | 0,69 | 3,27 | 15,9 | 54,1 | 1,3 | 3,2 | 0,3 |

Les résultats présentés dans le tableau II révèlent le caractère très acide des horizons humifères des stations expérimentales, souligné par des valeurs de pH très basses, oscillant entre pH 3 (sol ocre podzolïque : horizon A_0 , 1893/1) et pH 4,1 (sol. brun acide sous sapinière-hêtraie : horizon A1, 1285/1). A ces pH acides, correspondent de fortes teneurs en carbone total, plus importantes sous la myrtille (12,8 %) et sous la fétuque (9,8 X). Signalons que les sols de ces deux stations sont mal drainés, et présentent une hydromorphie temporaire hivernale, ce qui aurait pour conséquence le blocage momentané du carbone, par ralentissement de la biodégradation. D'après BOUDOU (1977), dans le podzol de Biffontaine (1286) et le sol brun acide d'Housseras (1285), le carbone serait essentiellement bloqué dans les horizons humifères A_0 , où l'on observe respectivement des teneurs de 24,4 % et 16,6 % de carbone total.

Les horizons ainsi analysés paraissent très désaturés et pauvres en bases. Toutefois, le calcium se révèle être plus mobilisé dans l'horizon A, du sol ocre podzolique que dans les autres sols. La très faible capacité d'échange cationique totale des sols développés sur des matériaux gréseux, par rapport à ceux formés sur des roches-mères granitiques, 'ient à la pauvreté de ceux-ci en minéraux altérables.

L'aluminium échangeable intervient pour plus de 43 % dans le complexe d'échange. 11 faut aussi noter l'importance de Mn²⁺ dans le sol brun acide développé sur grès triasique, sous la sapinière-bêtraie. Cela traduit l'influence de la végétation, car, comme l'ont montré de nombreux auteurs (VEDY, 1973 ; VEDY et al., 1980 ; MANGENOT et TOUTAIN, 1980). la litière de sapin serait génératrice de manganèse, qui s'accumule préférentiellement dans les horizons de surface de ces sol-s.

2.- Hydrochimie des humus

Les solutions des échantillons des cinq premières stations ont été extraites des horizons humifères par centrifugation, et- celles des échantillons 1286/1 et 1285/1, recueillies dans des dispositifs lysimétriques installés sur le terrain. Dans ce dernier cas, les résultats sont empruntés à BONNE (1981).

a.- Prélèvement des échantillons et extraction des solutions

Les horizons humifères ont été échantillonnés en novembre 1981, au moment où le sol était à sa capacité au champ, Après dégagement de la litière, on a prélevé seulement la couche organique humifiée pour les sols à moder et mor, et La couche organo-minérale de surface des horizons A1 des sols bruns acides à mull.

Les humus sont placés dans des pots métalliques à fond perforé, qui sont eux-mêmes encastrés dans un grand tube en acier inoxydable, qui collecte les solutions. L'extraction dure 25 à 30 minutes à 4 000 t/mn, et nécessite une grande quantité d'échantillons pour que le volume de solution recueilli satisfasse les besoins analytiques. Cette technique se prêterait mal aux sols ayant des teneurs élevées en argiles. Il se produit un tassement, qui nuit au rendement d'extraction. Certains auteurs (OLIVIER, 1979 ; BONNE, 1981) préfèrent utiliser la presse Richards, qui, semble.-t-il, améliore les rendements. Les solutions extraites par centrifugation concernent les eaux gravitaires et une partie des eaux capillaires (porosité de 0,2 à 8 µm, pF 2,7 à 4). Les taux d'extraction figurant sur le tableau III sont peu différents d'un échantillon à l'autre.

| Stations | Horizons (réf. CPB) | Taux d'humidité initiale (%) | Taux d'hunidité résiduelle (%) | Taux d'extraction (%) |
|----------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Pessière | Horizon A <u>1</u> 1890/1 | 35,5 | 16,7 | 16,8 |
| Sapiini ère e | Horizon A <u>1</u> 1891/1 | 50 | 36,8 | 13,2 |
| Hêtraie | Horizon A <u>1</u> 1892/1 | 43,4 | 30,9 | 12,5 |
| Nyrtiill e | Horizon A _O 1893/1 | 46,5 | 29,3 | 17,2 |
| Fétuque | Horizon A ₁ 1894/1 | 31,8 | 16,8 | 15, 0 |

| Tabl eau | III | Taux | d'extractio | n des | solutions | (en | % | lu so |)]) |
|----------|-----|------|-------------|-------|-----------|-----|---|-------|-------------|
|----------|-----|------|-------------|-------|-----------|-----|---|-------|-------------|

b.- Purification des eaux et dosage des éléments (Tableau IV)

Chaque solution a été soumise à deux filtrations successives à l'aide de filtres microporeux de 2 et $0,05~\mu m$. La filtration se fait sous pression d'azote, de manière à éviter l'autoxydation des composés organiques en solution.

Sur chaque solution filtrée, nous avons dosé le carbone organique au Carmhograph sur une aliquote de 5 ml de solution, et après évaporation sur une plaque chauffante. L'azote organique et ions NH_4^+ sont dosés après minéralisation (Kjeldahl) et distillation de NH_3 par entraînement à la vapeur d'eau. Les ions NH_4^+ ont été dosés après distillation directe en présence d'un tampon borax (pH 8,8).

Les cations ont été dosés directement sur chaque solution par absorption atomique (AA_6) dans la gamme eau.

L'acidité titrable des solutions a été mesurée par titration **poten**tiométrique, à l'aide d'une solution de **NaOH 0,01N**, jusqu'à pH **8,4 (JEANROY** et ROUILLER, 1981).

Sauf pour **celles extraites** du mull sous **fétuque**, les pH des solutions sont sensiblement inférieurs au pH-eau des humus correspondants.

Les teneurs en carbone varient de 11,4 mg/l pour le mull de la hêtraie à 57,6 mg/l pour le mor du podzol sous pineraie à callune. Les teneurs les plus élevées concernent les humus de type mor (Pineraie à Callune et Sapinière à myrtille) et le moder de la pessière. Selon BOUDOU (1977) et BONNE (1981), les composés organiques hydrosolubles extraits des mor seraient des des polycondensats dont l'encombrement moléculaire paraîtrait bien plus élevé que ceux extraits des humus de type mull.

L'acidité titrable, appelée par certains auteurs (VEDY, 1973) acidité libre, est un paramètre dont il faut tenir compte pour expliquer les processus d'altération par acido-complexolyse. Cette acidité recouvre les groupements carboxyliques libres, et tout ou partie de l'aluminium des solutions, qui sera hydrolysé lors de la titration potentiométrique (pH 8,4). Si l'on se réfère à la valeur correspondant à l'acidité titrable moins Al hydrosoluble (exprimée en m.e./l), on observe que les solutions extraites du moder de la pessière, du mor du podzol de la pineraie et du sol ocre podzolique sous myrtille sont les mieux dotées en groupements acides carboxyliques.

Dans tous les écosystèmes, les charges cationiques sont dominées par l'ion NH_4^+ . Vient ensuite l'aluminium, remarquable surtout dans les solutions issues du moder de la pessière et du mull acide de la sapinière-hêtraie. L'abondance relative des cations basiques se classe par ordre décroissant : $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Mn^{2+}$. Il faut aussi noter que dans les solutions du mull de la sapinière-hêtraie, Mn^{2+} est, après Ca^{2+} , le cati on basique dominant.

Pour les stations du Bois d'Harcotte (Pessière, sapinière et hêtraie) et du lieu-dit La Lune (myrtille et fétuque), on peut considérer que la charge cationique est faible en comparaison de celle de la sapinière-hêtraie (station d'Housseras). Cela peut s'expliquer par la période à laquelle les prélèvements ont été faits. On sait en effet, grâce aux récoltes saisonnières effectuées par VEDY (1973) et BONNE (1981), que les solutions du sol sont soumises à des phases de dilution et concentration ionique. La période automnale (octobre) au cours de laquelle nous avons prélevé les échantillons correspond sans doute à une période de dilution ionique.

| Tableau IV | Hydrochimie des humus des stations expérimentales. Les valeurs de |
|------------|--|
| | l'avant-dernière colonne correspondent à la différence de l'acidi- |
| | té titrable et de l'aluminium hydrosoluble exprime en rn.e./l. |

| Ecosystèmes | nН | Co.* | No * | | Ca | tions h | | Ac. titi (m.e., | S bases | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|-------|---------|-------|--------------------|---------|-------|------------------|--------|------|------|
| (références) | P.1. | mg/l | mg/1 | Si | Al | Fe | Mn | Са | Mg | ĸ | NH4 ⁺ | pH 8,4 | - A1 | |
| Pessière (1890/1) | 3,5 | 30 | 7,84 | 0,04 | 0,18 | C,002 | 0,019 | 0,095 | 0,071 | 0,031 | 0,21 | 1,2 | 0,66 | 0,61 |
| Sapinière (1891/1) | 3,97 | 18 | 5,32 | 0,01 | 0,08 | 0,0 | 0,008 | 0,041 | 0,024 | 0.013 | 0.24 | 0.45 | 0,21 | 0.40 |
| Hêtraie (1892/1) | 4,0 | 11,4 | 6,16 | 0,01 | 0,033 | 0,0 | 0,013 | 0,058 | 0,029 | 0.023 | 0,25 | 0.41 | 0,31 | 0,47 |
| Myrtille (1893/1) | 3,65 | 40 | 4,48 | 0,01 | 0,065 | 0,001 | 0,013 | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0.18 | 0,88 | 0,68 | 0,33 |
| Fëtuque (1894/1) | 3,75 | 25,7 | 5,94 | 0,01 | C,067 | 0,0 | 0,013 | 0,068 | 0.042 | 0.01 | 0,28 | 0,62 | 0 4 | 0,54 |
| Pineraie (1286/1) | 3,53 | 57,6 | 2,38 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,0 | 0,03 | 0,02 | 0.09 | C,28 | 0,92 | 0,74 | 0,47 |
| Sapinière-Hêtraie (1285/1) | 4,14 | 22,8 | 4,76 | 0,04 | 0,19 | 0,0 | 0,09 | 0,25 | 0,03 | 0.05 | 0.12 | 0.78 | 0,21 | 0,91 |

 $\mathbf{f} C_0 \cdot N_0 = \mathbf{Carbone} \text{ organique, Azote } \text{ organique + } NH_4^+$

CHAPITRE II

MÉTHODES D'ÉTUDES

CHAPITRE !CI

MÉTHODES D'ÉTUDES

La transformation des minéraux sera étudiée d'une part à l'aide des **méthodes** classiques d'analyses chimiques utilisées au Centre de Pédologie Biologique, et d'autre part, à l'aide de techniques plus sophistiquées : Infra-Rouge, microscope électronique à balayage, diffraction des R.X., mises à notre disposition au Centre de Pédologie ou par d'autres organismes (Université de Nancy 1, C.R.P.G.).

I.- ETUDES MINERALOGIQUES ET GEOCHIMIQUES

Ces études portent essentiellement sur la diffraction des R.X., l'analyse totale chimique et l'évolution des éléments structuraux par **micro**analyse électronique et spectrométrie infra-rouge,

1.- Les rayons X

a.- Les macromicas

La composition minéralogique des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudres. Chaque échantillon a été divisé en trois parties : une partie analysée sous sa forme brute (sans saturation spécifique), une autre saturée au KC1, et la troisième, saturée au MgC12. Sur les échantillons bruts et saturés KC1, un seul passage normal a été effectué, et sur ceux saturés MgC12, un passage normal et un test de chauffage à 550°C ont été réalisés.

b.- Les minéraux arnileux

L'identification des différentes espèces minérales a été effectuée à partir des lames minces d'argiles saturées $MgCl_2$. Chaque échantillon a subi une analyse normale (température ambiante), un test de gonflement (EG) et des tests de chauffage à 110°, 250°, 350° -t 550°C.

2.- Analyse des éléments totaux

Nous avons employé la méthode de "la perle", basée sur la mise en solution solide, par fusion à 1 100°C, au métaborate de strontion, suivie d'une dissolution dans une solution nitrique (l ml de HNO_3 65 % pour 100 ml d'eua) (JEANROY, 1974). Les éléments totaux sont dosés par absorption atomique (Techtron AA6) et exprimés sous forme d'oxydes.

3.-Microanalyse électronique

Cette étude a été effectuée seulement sur la parabiotite et le mica-vermiculite, placés sous la myrtille. A partir d'une lame mince de biotite, des analyses ponctuelles out été faites sur différentes parties des grains de minéraux. Ainsi, on a pu analyser la partie centrale et les bords latéraux des particules de biotite. Les analyses obtenues au coeur (partie centrale = plan ab) peuvent servir de référence à celles des bords latéraux.

Les résultats se révèlent très aléatoires pour les micas-vermiculites extraits de l'arène granitique. Cela tient plus à leur évolution pédologique dans l'arène qu'à celle subie au cours des expériences.

4. - Spectroscopie infra-rouge

Pour connaître l'occupation octaédrique des deux bioti tes de référence et de quelques échantillons, nous avons effectué des spectres infra-rouge sur des pastilles d'une prise d'essai. de 200 mg de KBr, additionnées de 5 ou 10 mg de minéraux broyés modérément. Cette technique semble délicate à utiliser, comme dans notre cas, lorsque les échant.3 l lons sont constitués de particules grossières, qui entraînent une diffusion de la lumière.

II .- LA CAPACITE D' ECHANGE CATIONIQUE

L'utilisation d'électrolytes neutres (NaCl N et NH₄Cl N) dans des rapports de 500 mg de minéraux pour 25 ml de réactif, nous a permis de mesurer la capacité d'échange cationique au pH des échantillons.

Après échange par agitation douce (3 heure) et centri fugation (Weraus) pendant 10 mn à 4 000 t/mm, 1 a solution surnageante est collectée. On y dose directement, par absorption atomique, $A1^{3+}$, Fe^{2+} et Mn²⁺. Les bases échangeables sont dosées après traitement au strontium (5 ml. de surnageant + 5 ml Sr 0,6 X). Par titration potentiomét rique, on dose les protons échangeables à l'aide d'une solution de NaOH 0,01 N jusqu'à pH 8,4.

III.- LA DISSOLUTION SELECTIVE DE Si, Al et Fe

1.- Les macromicas

Des tests de dissolution des amorphes ont été pratiqués avec le réactif de Tamm (acide oxalique + oxalate NH4).Comme il fallait s'y attendre, ce réactif acide dissout partiellement les minéraux, y compris les témoins. Ces résultats ont donc été écartés comme le sont ceux obtenus avec l'EDTA-Na4. Ce réactif alcalin dissout ordinairement le fer amorphe minéral et les complexes organiques du fer (JEANROY et GUILLET, 1981). Le manque de significativité des résultats les rend difficilement interprétables.

En fin de compte, seules les valeurs obtenues par le réactif "citrate-bicarbonate-dithionite-Na" (MEHRA et JACKSON, 1960) seront discutées. Comme ce réactif a été utilisé après extraction des éléments échangeables (voir Schéma 1), les valeurs d'Al dosées concernent uniquement l'aluminium amorphe, et celles du fer se rapportent aux formes libres (amorphes t cristallines éventuelles).

2.- Les minéraux argileux

Les très faibles quantités de minéraux dont nous disposions nous ont contraints à procéder à des dissolutions **"en** cascade", effectuées sur une même prise d'essai. Le protocole analytique est résumé dans le schéma 2.

IV. - OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET MACROSCOPIQUES

1.- Les macromicas

Les observations microscopiques effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) ont porté essentiellement sur l'aspect morphologique des biotites, l'état des feuillets constitutifs et la mise en évidence de la présence éventuelle de microorganismes colonisant les minéraux.

2.- Les minéraux argileux

Sur la surface extérieure et intérieure des sachets de minéraux prélevés dans les sites expérimentaux (Housseras et Biffontaine), nous avons effectué quelques observations macroscopiques au binoculaire et au microscope électronique. Ceci nous a permis de mettre en évidence la présence de traces d'animaux (boulettes fécales de Collemboles et Enchytraéides sur la surface extérieure des sachets), et d'observer des microorganismes (filaments **mycéliens)** à l'extérieur et à l'intérieur des sachets.

<u>Remarque</u>: Les schémas 1 et 2 résument les protocoles analytiques et insistent sur l'ordre des opérations effectuées "en cascade".







<u>schema 2</u> : protocole analytique des mineraux ARGILEUX

DEUXIÈME PARTIE

EVOLUTION DES MACROMICAS

- PARABIOTITE (BIOTITE DU GRANITE DE SENONES)
- MICAS-VERMICULITES (BIOTITE DE L'ARÈNE D'HOHRODBERG)

ÉVOLUTION DES MACROMICAS

INTRODUCTION

Dans la première partie, **nous** avons insisté sur les facteurs importants du milieu, qui peuvent avoir une signification particulière sur l'évolution des minéraux.

Afin de connaître l'action spécifique de chaque écosystème, nous allons étudier l'évolution d'une biotite saine (parabiotite), extraite du granite calco-alcalin de Senones, et d'une biotite évoluée (mica-vermiculite), extraite de l'arène du sol brun acide **d'Hohrodberg.**

La différence essentielle entre les stations expérimentales concerne les humus, dont l'acidité organique devrait jouer un rôle important à l'égard du processus d'altération.

La parabiotite est un mica trioctaédrique ferromagnésien, tandis que le mica-vermiculite est majoritairement dioctaédrique, avec une occupation oc-taédrique dominée par le fer ferrique (Fe³⁺). Cette occupation octaédrique devrait conférer aux deux micas un comportement différent au cours de l'altération.

CHAPITRE III

المراجعين المراجعين ومقرح والتراجع والمراجع

......

ÉVOLUTION DE LA PARABIOTITE

-

- -

CHAPITRE III

ÉVOLUTION DE LA PARABIOTITE

I - LES RESULTATS

Les résultats dont nous rendons compte ici concernent **principale**mert les échantillons placés sous les humus des stations expérimentales. Du fait de leur évolution très peu significative, les échantillons placés dans les horizons de profondeur ne seront pris en compte que dans l'étude de la capacité d'échange cationique et de la dissolution sélective des éléments Fe, Al et Si, afin de mettre en évidence la dynamique pédogénétique propre à chaque type de sol.

L'évolution des micas placés dans les stations expérimentales sera caractérisée par référence aux échantillons témoins initiaux, à travers trois aspects différents : granulométrie, cristallochimie et propriétés de surface.

1.- Evolutiongranulométrique

Compte tenu du fait que le matériau initial avait une granulométrie comprise entre 100 et 200 μ , il s'avèrait intéressant de connaître l'effet des actions mécaniques ou physiques sur la fragmentation des biotites. Les résultats de la figure 1 ont été obtenus par tamisage à sec des échantillons, à l'aide de deux tamis de 100 et 50μ superposés. Chaque fraction est ramenée en pour cent de la masse minérale initiale (1 g) introduite dans les sachets. Le déficit pondéral que l'on remarque, pourrait s'expliquer en partie par une récupération assez difficile des fines particules, qui se fixent sur les parois des sachets, et d'autre part, par l'élimination hors du sachet, des constituants hydrosolubles libérés lors de l'altération.

11 apparaît tout d'abord que, par rapport au témoin, les minéraux ont subi une fragmentation, qui est plus intense sous **l'humus** de la pessière que dans les autres stations expérimentales, où elle n'est guère différente d'un milieu à l'autre. Les photos 3 et 4 de la planche 1 illustrent bien cette microdivision. Sur la photo 3 de la parabiotite de la pessière, on remarque des microfissures assez nettes.



Fractions



₩igure <u>1</u>.- Granulométrie des Parabiotites

Les valeurs des fractions sont exprimées en pour cent de poids sec du mica (1 g) introduit dans le sachet.

La division des minéraux est un phénomène assez courant, qui s'installe dès les premiers stades de l'altération. Elle peut conduire à des processus très importants, tels que i'arènisation , qui résulte de la désagrégation des granites (GAC, 1968 ; TARDY, 1969 ; :ROBERT, 1970). Elle est sans doute provoquée par l'action des agents climatiques, comme Les variations de température, et surtout la recristallisntion des lames d'eau et des sels dissous confinés dans les fissures et les plans de clivage des macromicas (MILLOT, (1979). Selon AUROUSSEAU (1976), la pédoturbation peut aussi entraîner la fragmentation des minéraux, comme l'a très bien montré RAFIDISON (1982) pour les vers de terre.

Les expériences de ROBERT (1970) utilisant de l'eau oxygénée (H_2O_2) , montrent que la fragmentation et la désagrégation de la biotite par exfoliation répond à un processus uniquement mécanique , puisque le minéral conserve ses caractères morphologiques et optiques, sans modifications chimiques et structurales. Nous verrons ultérieurement que les minéraux placés sous des humus ont subi des altérations chimiques notables. On peut donc constater avec AUROUSSEAU (1977) et COLLIER (1951, 1961), que la division prépare et stimule l'altération des minéraux,. et que ces deux processus se renforcent mutuellement.

2.- Evolution cristal'lochimique

Cette étude s'appuie sur la diffraction des rayons X, la géochimie à l'échelle du cristallite, les microanalyses électroniques et la spectroscopie infra-rouge. Les observations micromorphologiques au microscope électronique à balayage interviendront, selon le cas, pour renforcer les résultats.

a.- Diffraction des rayons X et géochimie

- La parabiotite témoin

Rappelons que nous désignons sous le terme de parabiotite témoin, l'échantillon de référence, qui a été gardé au laboratoire.

Les diagrammes de la figure 2 montrent dans le plan (001) une réflexion principale à 10 Å, quel que soit le cation saturant (K ou Mg) et correspondent au mica. Une raie de très faible intensité, à 14 Å, accompagnée de son harmonique à 7,1 Å, révèle la présence de feuillets de chlorite, Le test de chauffage à 550°C reste sans mcdification sur le minéral. On pœut constater avec SEDDOH (1973) qu'il s'agit bien d'une biotite ouverte, qui conserve encore tous ses caractères de mica sain, dont l'équidistance principale basale est à 10 Å, et qu'il appelle PARABIOTITE. Certains auteurs (GRUNER, 1934 ; RUTHRUFF, 1941 ; BROWN, 1961 ; CAILLERE et HENIN, 1963) lui ont donné le nom d'hydrobiotite, mais ce terme peut prêter à confusion, comme l'a d'ailleurs remarqué SEDDOH (1973) pour qui, à ce stade, la biotite reste sans changement important de structure, alors que pour les autres auteurs, il s'agit d'un interstratifié mica-vermiculite (10-14 V) vers lequel la biotite évolue, pour donner la vermiculite.

Mais la présence d'une chlorite héritée montre bien qu'il s'agi: d'une **biotite** partiellement et très faiblement chloritisée. Des observations au microscope électronique à balayage ont permis de mettre en évidence des placages d'oxydes de fer sur la surface des cristaux, peu nombreux en comparaison des échantillons placés dans les stations (Photo 1, planche I).

La chloritisation des feuillets de biotite dans les roches-mères saines est un phénomène assez couramment observé dans ie milieu naturel, et intervient dès les étapes initiales de l'altération (MEILHAC, 1970 ; AUROUS-SEAU, 1976).

Les dosages de Fe2O3 et FeO (Tableau V) montrent quelle fer du réseau cristallin est majoritairement ferreux (14, 35 % de FeO contre 2,13 %de Fe2O3). Le spectre infra-rouge (cf. Figure 3) réalisé sur la parabiotite témoin, séparée des grains de quartz, souligne assez nettement le caractère ferreux du fer octaédrique. Cette parabiotite a conservé son caractère de mica trioctaédrique. Ceci nous conduit à calculer sa formule structurale à partir de l'analyse chimique totale effectuée sur l'échantillon séparé du quartz.

| Si02* | A1203 | Fe ₂ 03 | Fe0 | Mn0 | Mg0 | CaO | Na ₂ 0 | K20 | Ti02 | Total | pF |
|-------------------------|-------------------------------|----------------------|--|---|---|--|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 37,5 | 12,9 | 2,13 | 14,35 | 0,27 | 13,4 | 0,45 | 0,12 | 8,7 | 3,0 | 94,14 | 5,86 |
| Formul par de | e struc e mi-mail] | turale l e | ^{Ca} 0,03 ^{(A1} 1,1 | ^K 0,85 ^N 2 ^{Si} 2,8 | ^a 0,02 ⁽ 8 ⁾⁰ 10 ⁽ | ^{A1} 0,02 OH) ₂ | ³⁺ F ^e 0,12 | Fe ²⁺ 6,9 | 2 ^{Mg} 1,5 | 4 ^{Mn} 0,01 | ц., ₁₇) |

Tableau V.- Analyse chimique et formule structurale de la parabiotite témoin

★ Eléments en % d'oxydes

<u>N.B.</u> Les teneurs sont exprimées en % du témoin séparé du quartz. La formule structurale a été calculée par demi-maille sur la base de onze atomesd'oxygène.

<u>Evolution de s</u> échantillons placés sous les humus des s CT-tions expérimentales

+ Evolution de la parabiotite placée sous le moder de la pessière

Les diffractogrammes de la figure 2 montrent, comme dans le témoin, des équidistances principales de la biotite à 10 Å et de la chlorite à 14 Å. Mais, par rapport au témoin, la saturation Mg souligne l'importance de l'ouverture de la parabiotite, manifestée par un pic à 11,8 A associé au pic 3 10 Å. Cette ouverture est même perceptible sur l'échantillon brut (non saturé K+ ou Mg²⁺). Elle se traduit par l'élargissement de la base du pic à 10 Å, dont la valeur de l'angle θ mesuré au 1/5 de la hauteur est de 0,72° contre 0,30° pour le témoin. Ceci serait la conséquence de 1' introduction dans les espaces interfoliaires, de cations plus hydratés ,qui échangent le potassium. La fermeture à 10 II, provoquée par la Saturat:ion K, et le test de chauffage à 550°C montrent bien qu'au cours de l'altération sur le terrain, le minéral a évolué vers un interstratifié irrégulier mica-vermiculite. En outre, sur le même diagramme de l'échantillon saturé K, on constate 1. 'exi stence d'un pic bien résolu à 12 Å, correspondant à une interstratification vers des édifices irréguliers micas-chlorites. La chlorite initiale ne semble pas avoir subi de changement notable : le pic à 13,8 Å du di ffractogramme de l'échantiilon chauffé à 550°C est à peu près identique à celui du témoin.

L'analyse chimique totale confirme les évolutions minéralogiques observées. Le tableau VI en donne les résultats : éléments fotaux, bilans des pertes occasionnées au cours de l'altération et rapports moléculaires.

La parabiotite placée sous l'humus de la pessière a subi, par rapport au témoin, des pertes importantes en K20 et Fe203:

- la perte en K₂O (35,4 %) rend en effet compte de l'ouverture des feuillets et de la formation d'interstratifiés micas-vermiculites (10-14 V). Avec une telle perte, ROBERT (1970,1971) observe dans ses expériences, la formation de minéraux avec des pics bien nets à 12 Å.

- la perte en fer (31,8 W), bien plus significative que celle du magnésium et de l'aluminium (respectivement. 10 et 8,5 %), confirme que l'altération du mica a porté essentiellement sur les couches octaédriques.

| | A1203 | | Fe203 | | MgO | | K20 | | Fealla | KaQ | ΜαΟ | Fe202 | FeedbatMad | |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|-------|-------|-------|------------|--|
| Echantillons | Total Bilan | | Total | Bilan | Total | Bilan | [ota] | Fotal Bilan | | 11203 | Ã1203 | K20 | K20 | |
| Téndin | 71 | | 91 | | 70 | | 41 | _ | 0,82 | 0,63 | 2,51 | 1,30 | 5,31 | |
| Pessière | 65 | • 8,5 | 62 | -31,8 | 63 | -10 | 26,5 | -35,4 | 0,60 | 0,44 | 2,47 | 1,36 | 6,93 | |
| Sapinière | 71 | 0 | 90 | • 1,0 | 69 | - 1,4 | 30 | -26,8 | 0,81 | 0,46 | 2,48 | 1,76 | 7,10 | |
| Hêtraie | 71 | 0 | 89 | - 2,2 | 68 | - 2,8 | 32 | -21,9 | 0,80 | 0,49 | 2,44 | 1,63 | 6,62 | |
| Myrtille | 66 | - 7,0 | 85 | - 6,6 | 65 | - 7,1 | 33 | -19,5 | 0,82 | 0,54 | 2,51 | 1,52 | 6,14 | |
| Fétuque | 68 | • 4,2 | 87 | - 4,4 | 68 | - 2,8 | 39 | - 4,9 | 0.82 | 0,62 | 2,55 | 1,32 | 5,4 | |

<u>Tableau VI</u>.- Teneurs en éléments A , Fe, Mg et K (exprinées en % d'oxydes) des parabiotites, et taux de variations par rapport au témoin' ("bilan").

N.B. Nous n'avons porté ici que les éléments majeurs utiles aux rapports dont nous avons suivi les variations. La silice ne figure donc pas dans ce tableau. Les teneurs sont exprimées en % de l'échantillon témoin (biotite + quartz), de ce fait, elles sont sous-estimées de moitié.

On verra ultérieurement, grâce aux études par spectroscopie infrarouge, qu'au cours de l'altération de la parabiotite, le fer des octaèdres a subi une importante oxydation. Comme l'ont observé beaucoup d'auteurs (BARSHAD, 1948 ; ROBERT et PEDRO, 1968a et b ; ROBERT, 1968, 1971 ; FARMER et al., 1971 ; GILKES et YOUNG, 1974 ; DOUGLAS, 1977), l'oxydation du fer ferreux (Fe²⁺) en fer ferrique (Fe³⁺) peut s'accompagner de son expulsion hors des octaèdres, et surtout d'une élimination concomitante du potassium interfoliaire.

La diminution des rapports $Fe_2O_3/A1_2O_3$ et $K_2O/A1_2O_3$ par rapport au témoin, montre qu'il y a eu effectivement une perte sélective de fer et de potassium. La presque identité des rapports Fe_2O_3/K_2O de la parabiotite de la pessière et du témoin suggère une solubilisation et élimination congruente de ces deux éléments.

Il faut être conscient que les pertes d'éléments surtout fortes pour le fer et le potassium, correspondent à leur élimination hors des sachets. Mais l'expulsion des éléments hors du réseau cristallin ne se traduit pas

Le fer est exprimé en Fe₂O₃ alors que l'on suit qu'il est surtout ferreux dans la parabi oti te. Alors que le dosagt: de FeO a été effectué dans le témoin, il n'a pu être réalisé dans les échantillons altérés, en raison de la présence dans ceux-ci de matière organique, qui ne permet pas d'obtenir des résultats précis par la chimie classique, à cause de son pouvoir réducteur vis-à-vis du fer ferrique(BLOOMFIELD, 1968).

forcément, comme on le verra ultérieurement à propos des extractions des phases amorphes, par une élimination hors des sachets, mais aussi par une redistribution de certains éléments dans les espaces interfoliaires, ou à la surface du minéral.

En résumé, nous dirons que sous l'humus de litières d'aiguilles d'épicéa caractérisé par une très forte acidité, la parabictite évolue par élimination sélective du potassium interfoliaire et du fer octaédrique, et par perte secondaire de magnésium et d'aluminium vers des édifices interstratifiés irréguliers micas-vermiculites (10-14V) et micus-chlorites (10-14C).

+ Evolution de la parabiotite sous le mor de la Myrti l le

Les diffractogrammes de la figure 2 s'apparentent avec ceux de la parabiotite placée sous la pessière. L'ouver ture des feuillets micacés est nettement perçue, avec un élargissement plus important de la base du pic à lO Å dont l'angle θ au l/5 de la hauteur est de 0.36° par rapport à celui du témoin, qui n'est que de 0.30° , soit une augmentation de la base.

Comme précédemment, on observe donc la format lon d'interstratifiés micas-vermiculites, qui se manifeste par un étalement du pic jusqu'à 11,6 Å sur le diffractogramme de l 'éc mantillon sature e Mg. Cen éd mices collapsent en presque totalité à 10 Å lorsqu'ils sont sature K. Out re la chlorite, présente dans le témoin, ne subsiste lors du traitement K qu'une très faible raie à 12,7 Å déjà présente dans le témoin, et qui révèle la présence d'interstratifiés <u>micas-chlorites</u>, beaucoup moins bien exprimés que dans le cas de la pessière.

Comme l'indiquent les valeurs du tableau VI, l'évolution de la parabiotite vers des interstratifiés irréguliers micas-vermiculites s'explique là encore par <u>une perte notable de K20 (19,5 %</u>) et secondaire de MgO (7,1 %), Al₂O₃ (7,0 %) et Fe₂O₃ (6,6 %). Le seul rapport significatif est celui de K₂O/Al₂O₃, qui illustre <u>une perte sélective du potassium</u>. Il faut aussi remarquer que dans ce site, les pertes de K₂O et Fe₂O₃ observées sont nettement inférieures à celles obtenues sous la pessière. L'alumini um, le magnésium et le fer sont éliminés de façon congruente, car les rapports moléculaires sont identiques à ceux du témoin.

Dans l'ensemble, l'altération de la parabiotite sous l'influence de l'humus de myrtille, se manifeste par le processus de <u>vermiculitisation</u>. Le mica tend vers des édifices interstratifiés irrégulière micas-vermiculites par élimination préférentielle de polossium, et occondaire du fer, magnésium et aluminium.

- Evolution de la parabiotite dans les autres stations

. Sapinière : L'étude aux rayons X (figure 2) mon tre une équidistance principale du mica maintenue à 10 Å, accompagnée d'une dissymétrie du pic vers les petits angles : ainsi, apparaît un élargissement de la base du pic à 10 Å dont l'angle θ au l/5 de la hauteur est égal à 0,70°. Ceci correspondrait à un début d'expression d'un interstratifié mica-vermiculite (10-14V). La réflexion du pic à 14 Å caractérisant la chlorite n'a apparemment subi aucune modification.

Comme l'indiquent les valeurs du tableau VI, ce début d'interstratification micas-vermiculites correspond exclusivement à une perte de K20 (de l'ordre de 27 %). En effet, les autres éléments, tels que Fe203 et MgO, et surtout Al203, ne semblent pas avoir été significativement éliminés. Parmi les rapports moléculaires, seuls ceux qui impliquent le potassium et le fer (K20/Al203 et Fe203/Al203) montrent des variations par rapport au témoin.

En résumé, la seule évolution perceptible sous l'humus d'aiguilles de sapin, est une interstratification commençante vers Zes édifices irréguliers micas-vemiculi tes:, consécutive à une élimination de potassium.

. <u>Hêtraie</u> : La seule évolution significative que laisse voir le diffractogramme de la figure 2, est l'élargissement de la base du pic à 10 Å, dont l'angle θ au 1/5 de la hauteur est de 0,52° contre 0,30° pour le témoin. Par rapport au témoin, les raies caractérisant le mica et la chlorite restent sans modification notable. Néanmoins, on remarque une légère ouverture de la raie à 10 Å.

L'évolution géochimique se traduit par une perte de K20 (21,9%), suivie de celle de Mg0 (2,8%) et Fe2O3 (2,2%). La presque identité des rapports moléculaires Mg0/Al₂O₃ et Fe₂O₃/Al₂O₃ (tableau VI) montre que ces éléments sont éliminés à la même vitesse.

Dans l'ensemble, il n'y a. pas eu de changement notable. La seule évolution sensible est un début d'évolution vers des édifices interstratifiés micas-vermiculites par élimination préférentielle du potassium interfoliaire. Cette évolution rappelle celle observée sous la sapinière. L'aluminium se maintient dans ces deux sites, alors qu'il avait subi des variations dans le cas de la parabiotite de la pessière.

, <u>Fétuque</u> : Le diagramme de rayons X de la figure 2 ne laisse guère voir de différences significatives par rapport à celui du témoin. L'équidistance du mica reste à 10 Å, et celle de chlorite à 14 Å. Les résultats de l'analyse to-tale chimique (tableau VI) montrent en effet de très faibles variations des éléments, avec seulement une perte de 4,9 % de K20, 4,4 % de Fe203, 4,2 % de Al₂O₃ et 2,8 % de MgO. L'identité des rapports moléculaires par rapport à ceux, du témoin montre que les éléments sont très peu mobilisés.

En résumé, nous dirons que l'altération de la parabiotite sous le mull acide de fétuque n'a conduit à aucune évolution significative. La ressemblance du diagramme de rayons X de la parabiotite dans ce milieu avec celui du témoin montre que tout se passe comme si le mineral avait trouvé des <u>conditions plus stables avec l'environnement ionique</u>, empêchant toute évolution notable.





(

(

(

Tous les spectres présentent des traces d'am-

Į.

(

(

t

34

b.- Microanalyses électroniques

Cette étude concerne uniquement la parabiotite placée sous Myrtille. Dans une lame mince polie, huit cristaux de parabiotite ont été sélectionnés au hasard. Tous présentent des sections perpendiculaires au plan de clivage. Pour apprécier et mesurer les teneurs et les pertes en éléments, qui logiquement, concernent les faces latérales (SAWHNEY et VOIGT, 1969), nous avons procédé sur chaque biotite à deux analyses ponctuelles : l'une au coeur du cristal (partie centrale) supposé sain (notée A, B,..., sur le tableau VII, et l'autre sur les bordures latérales (notées A', B'...).

Tableau VII.- Microanalyses des parties centrales (A, B, ...) et des bords latéraux (A', B', ...) de la parabiotite placée sous myrtille (en %)

| ی محمد دید. این دید ا | 1 | | | 2 | 3 | | 1 | | | 5 10 10 1 5 10 | | 6 | | 7 | | 6 | Moyenne · Ecart-Type | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|----------------------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-----------------------------------|--------------|--|
| i lements | A | A' | В | в | С | C' | 0 | D | t t | ٤' | F | ٢' | G | 4 | н | Η' | x · · · | x' ' ' | |
| \$102 | 36,25 | 36,98 | 38,5 | 36,98 | 37.59 | 37,75 | 38,33 | \$7.90 | 37.22 | 36.5 | 28,91 | 39,10 | 37,70 | 33.36 | 38,43 | 38,49 | 38,1F + 0.42 | 37,88 · 0,97 | |
| A1203 | 14.02 | 13.6 | 13,98 | 13,57 | 14 33 | 14.99 | 13,80 | 14.0 | 13.38 | 13.5 | 13,81 | 14,09 | 14,62 | <u>)</u> 4.62 | 13,68 | 14,35 | 13,9% + 0.36 | 14,13 • 0,45 | |
| FpS, | 16,16 | 16,14 | 15,35 | 14.55 | 15.47 | 16,12 | 14,88 | 13.87 | 15,72 | 35,6° | 16,01 | 15,55 | 16.71 | 13.61 | 15,45 | 14,82 | $I^{\mu}_{\mu} J_{\nu} = 0$, set | en,29 + 0,15 | |
| Mn 5 | 0,45 | 0,51 | C,17 | 0,25 | 0,46 | 0,26 | 0.28 | 0.0 | 0,37 | 0,24 | 0,49 | 0,28 | 0,34 | 0,00 | 0,10 | 0,26 | 0,33 + 0,13 | 0,22 + 0,15 | |
| MgG | 13,19 | 12,56 | 13,52 | 13.34 | 12,70 | 13,60 | 14,62 | 14,57 | 13,82 | 12,47 | 14,14 | 14,41 | 14,36 | 13,97 | 13,87 | 13,19 | 13,72 + 0,58 | 13,51 - 0,73 | |
| Ca0 | 0.02 | 0,00 | 0,05 | 0,29 | 0,09 | 0,05 | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,0) | 0,00 | 0,05 | 0,07 | 0,03 | 0,05 | 0,00 | 0,03 · 0,02 | 0,07 + 0,03 | |
| Na20 | 0,03 | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,07 | 0,03 | 0,09 | 0,03 | 0,00 | 80,0 | 0,02 | 0,07 | 0,10 | 0,08 | 0,04 - 0,02 | 0,04 - 0,02 | |
| K20 | 9,18 | 9,13 | 9,62 | 8.27 | 8,75 | 7,71 | 9,23 | 7,41 | 9,26 | 8,00 | 9,74 | 8,53 | 8,94 | 9,02 | 9,79 | 9,10 | 9,18 : 0,33 | 8,39 · 0,61 | |
| Tioz | 3,47 | 3,59 | 3,28 | 3,28 | 3,62 | 3,50 | 2,84 | 2,98 | 3,08 | 3,67 | 3,47 | 2,93 | 3,06 | 3,26 | 3,53 | 4,39 | 3,29 - 0,25 | 3,37 + 0,43 | |
| H20 | 5,23 | 7,41 | 5,36 | 9,38 | 6,85 | 5,96 | 5,82 | 8,91 | 6,41 | 10,01 | 3,88 | 4,96 | 4,1 | 4,02 | 6,01 | 5,21 | 5.4 -1,38 | 6,99 • 1,8 | |

Formule structurale (coeur) :

^(Na-Ca) $0,01^{K}0,88^{(A1)}0,10^{Fe}_{0,12}^{III}^{Fe}_{0,87}^{Mg}1,56^{Mn}0,02^{Ti}0,16^{(A1)}(A1,13^{Si}2,87)0_{10}(OH)_{2}$

<u>N.B.</u> : Pour le calcul de la formule structurale, la distribution Fe^{II} et Fe^{III} tient compte de l'analyse chimique du tableau V. Elle a été calculée par demi-maille sur la base de onze atomes d'oxygène.

Les résultats montrent :

(1) des variations chimiques individuelle; entre les particules analysées. Ainsi, pour ne s'en tenir qu'au coeur des minéraux et à l'analyse de FeO, les variations vont de 14,88 à 16,71 %.

(2) Si l'on considère les écarts-types qui accompagnent les moyennes, on constate qu'ils sont systématiquement supérieurs aux bords des minéraux. Cette plus grande dispersion analytique des bords latéraux s'explique par leur hétérogénéité, sans douce liée au mouvement de matière différent selon le minéral et le point d'analyse.
(3) Le potassium est le seul élément qui offre des valeurs différentes, d'ailleurs peu significatives, vue le nombre d'analyses, entre les bords et le coeur des cristaux. La plus faible valeur moyenne des bords vient confirmer le bilan des analyses chimiques. La perte en potassium se localise sur les bordures latérales des parabiotites, qui tendent vers des minéraux interstratifiés micasvermiculites (Mi-V), dont la diffractions des rayons X a rendu compte. La comparaison des pertes en K₂O déduites des analyses chimiques totales (19,5 %) avec celles trouvées par la microsonde (7,9 \pm 2,8 %) montre bien le caractère aléatoire de cette dernière méthode. Toutefois, les deux formables structurales calculées à partir des résultats d'analyse totale et de ceux de la microanalyse se rapprochent. Les images X (Planche TI), réalisées out une section polie de la parabiotite, rendent bien compte de la libération de pitcasite interforliaire des bords latéraux des lamelles.

c.- Spectroscopie infraronge . occupation des sites octaédriques

Cette étude st ructurale noncerne doubte ditetée moin, et les parabiotites placées sous l'huger doubte d'un polite d'un subla Myrtille (Figure 3)Les échentillo, a sub-lord d'un de la transfer tri paramagné tique,

Rappelons que l'absorption moléculaire a lieu lorrque les radiations infra-rouges excitent les vibrations entre les accmes ou groupes d'atomes existant au sein d'une molécule ou d'un crital.

Dans le cadre de notre travail, l'infra-rouge était une des techniques spectroscopiques utilisables afin de connaître avec précision, d'une part l'occupation octaédrique des biotites avant et après leur séjour dans les sols, et d'autre part, leur réactivité de surface (cf. Paragraphe "Itat de l'eau"). Afin de travailler de façon semi-quantitative, les spectres out été enregistrés en absorbance (application de la loi de Beer-Lambert aux colides) sur des pastilles de KBr (5 à 10 mg de biotites pour 200 mg de KBr).

Dans les silicates en couches, les fréquences des vibrations de valence et de déformation du groupe hydroxyle, essentiel lement local isées sur le proton, apportent des renseignements sur la nature des cont i ons octaédriques auxquels sont directement coordonnés les OH et les autres i ons situés dans l'environnement immédiat du proton (FARMER et al., 1967). Les bandes de vibrations d'allongement des OH octaédriques se situent entre 3 700 et 3 500 cm⁻¹ (FARMER, 1974). L'étude de l'occupation des sites octaédriques a été réalisée après chauffage des pastilles KBr à 200°C (Figure 3B).

- Parabiotite témoin

La résolution des bandes essentiellement situées entre 3 690 et 3 590 cm⁻¹ (figure 3Ba) attribuables respectivement aux vibrations d'allongement des groupes (Mg²⁺, Fe²⁺, ...OH) et (Fe²⁺, Fe²⁺, ...OH), avec des traces de Al³⁺, atteste bien qu'il s'agit d'un mica trioctaédrique (FARMER et al., 1967, 1971 ; WHITE, 1971 ; WHITE et al., 1977). L'apparition d'une bande de faible intensité, située à 3 560 cm⁻¹, caractérisant les groupes Fe³⁺, Fe³⁺, ...OH (WHITE, 1971 ; FARMER et al., 1967) met en évidence la présence de fer ferrique en quantité moindre.



<u>Figure 3,</u>-Comparaison des spectres I.R. des parabiotites témoins et des parabiotites altérées en micas-vermiculites sous les humus de la pessière et de la myrtille. Occupation octaédrique : a. Parabiotite témoin. b. Parabiotite altérée en micas-vermiculites sous pessière. c. Parabiotite altérée en micas-vermiculites sous myrtille.

- La parabiotite de la <u>pessière et de la myrtille altérée en micas-</u> vermiculites (figure 3 Bbc)

La diminution de la bande située à 3 690 cm⁻¹ des groupes Mg^{2+} , Fe²⁺, ...OH et l'apparition de bande intense à 3 560 cm⁻¹ des groupes Fe³⁺, Fe³⁺, ...OH, qui n'existait qu'à l'état. de trace dans le témoin, montre que le fer octaédrique des échantillons ayant évolué sous les humus des sols de ces deux stations, a subi une très importante oxydation.

La spectroscopie infra-rouge permet aussi de mesurer l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique,, et l'évolution de la biotite trioctaédrique en un minéral en majeure partit!, ou totalement, dioctaédrique (FARMER et al., 1971). L'analyse semi-quantitative de la bande de vibration des groupes+, Fe³⁺, ...OH à 3 560 cm⁻¹ a pu être effectuée à l'aide d'une nontronite, considérée comme étalon. Du fait de::; prob'lèmes de diffusion de la lumière rencontrés au cours de l'opération, nous avons pris soin de nous référer à la bande de vibration principale des liaisons Si-O-Si du réseau à près de 1 000 cm⁻¹. Cette analyse semi-quantitative nous a. ainsi. conduits à estimer la teneur en fer ferrique octaédrique, notamment dans le cas des biotites placées dans les sols.

| Tableau | VIII | Analyse | semi-quant | itative du | ı fer fe r | rique (| Fe ³⁺) o | ctaédri | que |
|---------|------|--------------------------------|--|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|------------------|-------------|
| | | par spe tronite férieure | ctroscopie 1909/7(C.P à 0,1μ). | infra-rou B.) conte | ge (étalo enant 118 | onnage ð 3%, de f | i l'aide ⁻ e ³⁺ , fi | de la raction | non- in- |

| Febentillong | Fe ₂ 03 (%°) | | | | |
|-----------------------|--|--------|--|--|--|
| Echantmons | Fe ₂ O ₃ (% ₀) Infra-rouge Chimi 20 21,3 e 90 - e 60 - | Chimie | | | |
| Parabiotite^ témoin | 20 | 21,3 | | | |
| Parabiotite Pessi ère | 90 | - | | | |
| Parabiotite Myrtille | 60 | - | | | |

Les résultats du tableau VIII montrent que l'on trouve approximativement les mêmes quantités de fer ferrique dans le témoin par les deux méthodes utilisées, et que le fer octaédrique est essentiellement ferreux. Par contre, la parabiotite ayant évolué en micas-vermiculites sous l'humus de la pessière paraît avoir été plus oxydée que celle placée sous la myrtille. Ces résultats, quoique semi-quantitatifs, peuvent compléter les analyses du fer total et permettre de calculer les formules structurales des É!chantillons placés dans les sols.

L'intensité élevée de la bande de vibration d'allongement des groupes Fe³⁺, Fe³⁺, ...OH à 3560 cm⁻¹ indique qu'une augmentation de lacunes a eu lieu pendant l'oxydation. De telles lacunes peuvent être prévues lorsque trois ions ferreux adjacents dans la couche octaédrique sont oxydés en ions ferriques. La charge positive se trouvant localement en excès, rendrait. ce groupement instable et conduirait à la migration d'un ion Eerrique, provenant de la couche octaédrique, vers 1 'espace inter-couche , où il seraît emprisonné sous forme d'oxyde ferrique hydraté, facilement solubilisable (FARMER et al., 1967, 1971).

| Tableau IX | Formules structurales et composition | (%) | des | biotites | altérées |
|------------|--------------------------------------|-----|-----|----------|----------|
| | sous pessière et myrtille. | | | | |
| | | | | | |

| Echantillon | Si02 | A1203 | Fe203 | FeO | MhO | Mg0 | Ca0 | Na20 | K20 | Ti02 | Total | рF |
|---|--------------------------|--|--|--|----------------------|-------|---|---|---|------|-------|-------|
| Pessière (1) | 37 | 13 | 9 | 7,54 | 0,25 | 13 | 0,41 | 0,1 | 7,5 | 3,1 | 90,9 | 9,1 i |
| Myrtille (2) | 37 | 13 | 6 | 10,64 | 0,26 | 13 | 0,49 | 0,1 | 8,0 | 3,1 | 91,59 | 8,41 |
| Formules structurales par demi-nmille | (1) C ((2) C (| ^a 0,03 ^K 0 ^{A1} 1,15 ^S ^a 0,03 ^K ^{A1} 1,14 ^S | ,73 ^{Na} 0, ⁱ 2,85 ⁾⁰ 0,79 ^{Na} 0 ⁱ 2,85 ⁾⁰ | 01 ^{(A1} 0, 10 ^(OH) 2 ,01 ^{(A1} 0 10 ^(OH) 2 | 02 ^{FeII} , | II Fe | I 49 ^{Mg} 1,49 ^{Mg} 11 _M g 0,69 g | ,5 ^{Mn} 0, 1,51 ^{Mn} | 01 ^{Ti} 0 0,01 ^T | | | |

N.B. Les teneurs en Fe0 sont déduites du fer total de l'analyse chimique effectuée sur des échantillons de biotites séparées du quartz. Les formules structurales ont été calculées par demi-maille sur la base de onze atomes d'oxygène.

3.- Evolution des propriétés de surface

Cette **étude** concerne principalement l'évolution et la composition du cortège ionique (capacité d'échange cationique), l'état de l'eau et la dissolution différentielle des éléments Fe, Al, Si. Elle prend aussi en compte les échantillons placés dans les horizons de profondeur (15 et 80 cm).

a.- La capacité d'échange cationique

Les résultats qui rendent compte de l'évolution de la capacité d'échange sont donnés dans l'annexe II.

| Tableau X | Teneurs | en | carbone | organi que | total | des | parabiotites | (exprimées |
|-----------|---------------|-----|---------|------------|-------|-----|--------------|------------|
| | en %). | Tén | oin :<< | 0,01 - | | | - | - |

| Niveaux d'insertion | Pessière | Sapinière | Hêtraie | Myrtille | Fétuque |
|---------------------|----------|-----------|---------|----------|---------|
| Sous l'humus | 0,41 | 0,28 | 0,35 | 0,6 | 0,45 |
| Profondeur 15 cm | 0,11 | 0,10 | 0,32 | - | - |
| Profondeur 80 cm | 0,06 | 0,04 | 0,08 | - | - |

Les résultats représentés sur la figure 4a montrent une nette augmentation de la capacité d'échange cationique des parabiotites placées sous les humus par rapport au témoin, quelle que soit la station. Mais c'est dans la pessière, la sapinière et sous myrtille qu'elle est surt out importante.

Cette augmentation de l a capacité d'échange cationique peut s'expliquer par l'intervention conjuguée de deux facteurs :

- d'une part, il pourrait s'agir de la matière organique fixée sur les mineraux, qui interviendrait par les protons H+ libérés lors de la dissociation des groupements carboxyliques des composés organiques hydrosolubles (KUELLAN et al., 1967; BOISSEZON, 1977; ROUILLER et al., 1980). Mais il faut bien observer que les teneurs en carbone organique de nos échantilions sont très faibles, et ne discriminent pas **vraiment** les gains de la capacité d'échange, variables selon les stations (Tableau X).

- d'autre par le processus de vermiculitisation de la parabiotite conduit au développement de no iveaux sites d'échange : de:; cat ions hydroso lubles et échangeables se sont subst itués au potassium interfoliaire des micas, Deux exemples montrent clairement l'importance de ce phénomène d'altération qui relie perte en K20 et capacité d'échange. Ainsi, la parabiotitc de la fétuque a subi un faible gain de la capacité d'échange, qui s'explique par sa très faible évolution cristallochimique. La sensible inso lubi lisation des composés organiques n'a eu guère de conséquence sur ?a CEC. Réciproquement, les parabiotites de la pessière et de la sapinière, qui ont perdu beaucoup de potassium (tableau V) ont subi un fort gain de la capacité d'échange cationique. Les transformations survenues dans le réseau au cours de l'altération des biotites se traduisent par la création de charges dans les espaces inter-couches et à la surface des feuillets (CHAUSSIDON, 1979). Il en résulte une adsorption de composés organiques à la surface des minéraux, et l "introduction de cations hydratés dans les espaces interfoliaires (ROSS, 1975; FANNING et. al., 1977); LAGALY, 1980 ; JONES, 1981) . Le processus de vermicul etisation des micas. caractérisée par l'échange du potassium interfoliaire par des ions plus hydratss, s'accompagne de ce fait d'une augmentation de la capacite d'échange cationique (MOKMA et al., 1970 ; FANNING et al., 1977) ,

Au cours de 1 'atération commençante des minéraux tests, l'aluminium est devenu l'élément échangeable majoritaire du complexe absorbant : Al³⁺ échangeable représente plus de 48 % de la valeur de T pour 'parabiotite de la sapinière et de la myrtille, 53 % pour la Cétuque e la pessière, et 59 % dans la hêtraie. Cet aluminium et les protons expliquent que les pH d'équilibre des solutions salines d'échange soient inférieurs à 4. En effet, dans les mi lieux acides, ayant des pH bas, ces 'deux éléments sont responsables de l'acidité d'échange (JUSTE, 1966 ; CHAUSSIDON, 1979 ; ROUILLER et ai., 1930), comme nous le constatons d'ailleurs dans le tableau 2 de 1 'annexe II. L'aluminium échangeable joue un rôle important dans la compensation des charge::, compte tenu des teneurs très faibles des bases échangeables (ESPIAU et PEDEO, 1980).

Dans tous les **Système:s**, le taux de saturation en cations basiques est inférieur à 40 %, et correspond parfaitement au caractère très désaturé des sols des stations expérimentales. Dans la pessière et la sapinière, le potassium domine le magnésium et le calcium. Sous fétuque, K⁺ et Ca²⁺ s'équilibrent. Pour la parabiotite sous la myrtille, le calcium e st très largement dominant, et évoque ainsi la part importante **qu'il**. prend dans le taux de sam turation (tab leau 2, annexe II).



Figure 4.- Capacité d'echange cationique et composition du complexe absorbant T = témpin ; P = Pessière ; S = Sapinière ; H = Hêtraie ;

M = **Myrtille** ; **F** = Fétuque.

En conclusion, nous dirons que l'évolution des parabiotites placées sous les humus conduit à une augmentation de leur capacité d'échange cationique due à la libération des ions K⁺ et substitution dans les espaces interfoliaires de cations hydratés. Schématiquement, on peut dire que le processus de vermiculitisation, même commençante, s'accompagne d'une augmentation des sites d'échanges. Il est très probable que l'aluminium, qui vient saturer les sites d'échange, provienne en majeure partie du cortège ionique des solutions acides des sols qui ont baigne les sachets de minéraux.

Les minéraux placés en profondeur ont une capacité d'échange totale qui s'est peu modifiée par rapport aux témoins, sauf sous la hêtraie, à 15 cm, où un gain appréciable est noté. Ici, la somme des bases l'emporte sur l'aluminium échangeable, qui est même absent sous pessière, à 80 cm.

b.- Etat de l'eau

Afin de connaître la réactivité des surface suite aux transformations intervenues au cours de l'altération des micas sous les humus des stations expérimentales, nous avons effectué, à l'aide de la spectroscopie infra-rouge, une étude de l'état: de l'eau sur des échantillons triés de la parabiotite de la pessière et de la myrtille,

Rappelons que les bandes de vibrations d'allongement des molécules d'eau se situent entre 3 500 et 3 200 cm⁻¹, alors que celles des vibrations de déformation de l'eau se situent entre 3 650 et l 630 cm⁻¹.

A température ambiante (Figure 3A), on différencie deux types d'eau (FARMER, 1978) :

- l'eau libre, essentiellement associée aux cations échangeables (bandes centrées à 3 450-3 420 cm^{-1}),

- les deux premières couches d'eau très orientées et fortement liées entre elles et aux surfaces du minéral par des liaisons hydrogènes, dont la structure est proche de celle de la glace (épaulement à 3 240-3 220 cm⁻¹).

L'étude des pastille de KBr, avant et après chauffage à 200° C, permet de mesurer de façon semi-quantitative ces deux types d'eau (Figure 5). En effet, après chauffage à 200° C, la bande à 3 450-3 420 cm⁻¹ diminue très fortement et se déplace à 3 240-3 360 cm⁻¹. Ceci démontre que l'eau la plus libre a été éliminée, mais qu'il en subsiste une petite partie, plus fortement "agrégée" par liaisons hydrogènes (FARMER, 1978). C'est ainsi qu'on observe que les bandes à 3 240-3 220 cm' des vibrations d'allongement de l'eau très liée aux surfaces subsistent.

On peut donc schématiquement assimiler l'eau libérée lors du chauf-, fage des pastilles biotite-KBr à 200° C à l'eau libre, associée aux calions échangeables, et l'eau résiduelle à 200° C à l'eau liée aux surfaces (figure 5).

L'étude semi-quantitative de ces deux types d'eau a été effectuée à l'aide de la mesure d'absorbance (cm/mg de mica) dans la bande de vibration de déformation de l'eau à 1 630 cm⁻¹) :

• teneur en eau totale de l'échantillon, à température ambiante (loi de Beer-Lambert, appliquée aux solides),

 teneur relative d'eau résiduelle, essentiellement liée aux surfaces après chauffage à 200°C.

La différence entre les mesures relatives d'eau totale et d'eau liée aux surface permet d'apprécier l'eau libre associée aux cations échangeables (Figure 6). Ces mesures approximatives nous permettent de suivre l'évolution de l'état de l'eau de la parabiotite au cours de l'altération.

On peut tout d'abord observer qu'il y a près de trois fois plus d'eau totale par unité de poids sur les parabiotites ayant évolué dans les humus des sols, que sur la biotite témoin. Cette augmentation d'eau totale résulte d'un double effet :



43

Etat de l'eau dans les biotites (inspiré de FARMER, 1978 et CASES Figure et al., 1981) : (1) Surface-gènes du réseau tétracoordonné) - (2) Deux prenières couches d'eau à très fortes liaisons hydrogènes et à structure de la glace - (3) Ca-

tions échangeables hydratés : eau peu organisée et "libre".

Absorbance (cm/mg de mica) 0,8-0,6 0,4 0,2 0

Eau libre associée aux cotions echangeables hydratés

Eau liée aux structures

Figure 6.- Mesures semi-quantitatives des types d'eau :

- eau totale : mesurée à température ambiante (Fig. 3A) et constituée d'eau libre et d'eau liée,

- eau liée : eau résiduelle mesurée après chauffage des pastilles biotite t KBr à 200°C

 eau libre : eau libérée lors du chauffage à 200°C et calculée par différence entre l'eau totale et l'eau liée.

Les absorbances ont été mesurées à 1 630 cm⁻¹.

Μ

P

Т

- l'augmentation très sensible de l'eau libre (près de 4 à 5 fois plus dans les sols que dans le témoin), effectivement corrélable à celle de la capacité d'échange cationique, du fait de la perte du potassium interfoliaire (§ 3.a., figure 4).

- l'augmentation plus modérée de l'eau liée aux surfaces (près de deux fois plus dans les sols que dans le témoin), confirmant l'augmentation des surfaces spécifiques des parabiotites, du fait de leur microdivision (6 l, figure 1).

L'évolution de l'état de l'eau est plus ou moins prononcée selon le type de sol. Ainsi, la quantité d'eau libre associée aux cations échangeables est 30 % plus importante dans le cas de la pessière où, effectivement, la vermiculitisation est plus marquée.

c – Dissolution sélective des éléments (Fe, Al, Si) par le ci-* trate-bicarbonate-dithionite (MEHRA et JACKSON, 1960)

Rappelons que ce réactif a été utilisé après que 'l'échange NaCl N ait été effectué. Les résultats, reportés sur la figure 7 se réfèrent donc :

à l'aluminium et au silicium non cristallins d'une part,
au fer amorphe et/ou aux hydroxydes ferriques cryptocristallins d'autre part.

-. <u>Le fer</u>

Les graphiques de la figure 7 montrent que toutes les parabiotites placées dans les stations expérimentales présentent <u>plus de fer libre que la parabiotite témoin</u>. Mais trois écosystèmes se distinguent par leur teneur relativement plus élevée en fer libre : il s'agit de la pessière et des stations à myrtille et à fétuque. Nous devons rappeler que les pertes en fer enregistrées au cours de l'altération ont été plus importantes sous pessière. Au cours de l'altération, la quasi totalité du fer exsudé des octaèdres est entraînée progressivement hors des sachets, sous le flux des composés organiques hydrosolubles qui percolent les minéraux. Les acides organiques simples extraient assez facilement le fer des octaèdres (DEJOU et al., 1977 ; RAZZAGHE et ROBERT, 1979 ; ROBERT et al., 1979). En même temps, une autre partie, mais cette fois minoritaire, vient s'organiser à la surface externe des feuillets micacés sous forme d'amas d'oxydes amorphes et peut-être microcristallins (0JANUGA, 1973 ; SEDDOH, 1973 ; JOHNSON et CHING-HWAN YEH, 19 74), que le CBD pourrait dissoudre et qui sont mis en évidence au'microscope électronique à balayage (photos 3 et 4, planche II).

Pour les deux autres milieux, le fer exsudé est moins évacué hors des sachets. Il est possible que la parabiotite placée dans les <u>horizons profonds</u> de la pessière ait subi une évolution comparable, mais plus ménagée. Des formes libres du fer ont pu prendre naissance, mais le milieu non lessivant et peu organique ne provoque pas leur exportation hors des sachets, puisque, en définitive , la composition chimique de ces parabiotites ne diffère pas de celle des témoins.





N.B. : les barres verticales qui épaulent les colonnes de l'aluminium amorphe se rapportent à l'aluminium échangeable exprimé en %. T = témoin, P = pessière, S = sapinière, H = hêtraie, M = myrtille, F = fétuque

- L'aluminium

La comparaison entre les formes échangeables (NaCl N) et amorphes (C.B.D.) de l'aluminium en fonction de la profondeur, est intéressante : <u>sous les humus</u>, l'aluminium échangeable est supérieur à l'aluminium amorphe, notamment dans la pessière, sous la myrtille et la fétuque (Fig. 7), alors qu'en profondeur, l'aluminium amorphe est majoritaire dans la pessière. Dans les horizons de surface, caractérisés par une acidité organique élevée, l'aluminium, sous forme échangeable A1³⁺, constitue le premier terme des produits d'altération (LEFEBVRE-DROUET et MERIAUX, 1963 ; JUSTE, 1966 ; DUCHAU-FOUR, 1970 ; SOUCHIER, 1971 ; VEDY, 1973). Dans les horizons de profondeur, l'aluminium peut avoir évolue **ver**s des formes polymérisées simples ou com-

plexées avec les composés organiques, et que nous désignons sous le terme d'aluminium amorphe. La formation d'aluminium amorphe dans les horizons profonds de la pessière s'accompagne d'une diminution de la capacité d'échange cationique, et d'une évolution cristallochimique très peu significative des parabioti tes. Dans ces horizons, notamment sous pessière à 80 cm, il est possible que <u>les sachets jouent le rôle de piège pour les polymères d'aluminium</u> transportés par des eaux gravitaires, et qui viennent se fixer sur les surfaces en les protégeant contre toute transformation notable (DELVIGNE, 1965 ; THOMASSIN <u>et al.</u>, 1982). Cette explication est justifiée par le gain d'Al₂O₃ par rapport au témoin (cf. Analyse chimique total en annexe II) .

- Le silicium

Dans les horizons de surface, la seule évolution signifi-. cative est la nette dissolution de la silice des parabiotites de la pessière et sous myrtille. En effet, c'est dans ces deux stations que la parabiotite a subi l'altération la plus sensible. Si. 1 'on suppose que le quartz du mélange est sans influence sur La dissolution de la silice. le réactif C.B.D. utilisé <u>solubilise de façon stoechiométrique la parabiotite de référence (Si/Al</u> du réseau = 2,5 et Si/Al de l'extrait = 2.4). Par contre-. pour les échantillons ayant évolué sous pessière et myrtille; les extraits 'C.B.D. ont des rapports Si/Al respectivement égaux à 1,5 et 1,4. En admettant que le réactif C.B.D. dissout la frange amorphe et donne des indices de la solubilité potentielle dans le milieu naturel, on peut donc dire que le mode de dissolution des parabiotites placées dans les deux stations est non stoechiométrique, l'aluminium étant solubilisé plus rapidement que le silicium, ce qui a été démontré expérimentalement par ROBEKT et al. (1979).

Au. cont raire, dans 'les horizons profonds, notamment sous pessière, le rapport Si/Al des extraits proche de 1 pourrait s'expliquer par la formation et l'adsorption sur les surfaces, de silice-aluminates non cristallins, de type allophane, fréquemment, détectés dans les sols bruns acides et dans les podzols (TAIT et al., 1978). Ces composés amorphes, chargés positivement au pH du sol (WADA, 1977) seraient responsables de la réduction de la capacité d'échange apparente, décelée sous pessière (cf. Fig. 4).

Dans l'ensemble, comme le montrent les rapports du tableau XI, le mode de dissolution mise en jeu lors de l'altération des parabiotites est de type non congruent, avec l'ordre de libération des éléments Fe > Al >> Si.

| Milieu | Fe | Al | S | i | Fe/A1 | Fe/Si | Si/Al |
|-------------|-----|------|----|-----|-------|-------|-------|
| Pessière | 2,3 | 0,9 | 0 | ,05 | 2,3 | 46 | 0,05 |
| Sapi ni ère | 0,3 | 0,13 | ≃0 | | 2,3 | • | - |
| Hêtraie | 0,4 | 0,2 | 5 | ≃0 | 1,6 | _ _ | - |
| Myrtille | 2,9 | 0,9 | 0 | ,10 | 3,2 | 29 | 0,11 |
| Fétuque | 1,5 | 0,85 | 0 | ,03 | 1,8 | 50 | 0,04 |

| Tableau XI | Eléments | extraits | (en | % de | l'élément | tatal) | après | soustraction |
|------------|-----------|-----------|-------|--------|------------------|--------|-------|--------------|
| | de l'exti | rait de 🖂 | échai | ntillo | n témin . | | - | |

Le fer a été 1,8 à 3 fois plus solubilisé que l'aluminium et 19 à 50 fois plus que le silicium. Le silicium reste l'élément le moins solubilisé. Les milieux pessière, sapinière et myrtille se sont montrés sélectifs vis-à-vis de la solubilisation du fer. Cette dissolution non stoechiométrique des éléments semble être la règle quand des solutions d'acides organiques attaquent des minéraux phylliteux trioctaédriques ferrifères (JACKSON et al., 1973; ROBERT et al., 1979 ; RAZZAGHE et ROBERT, 1979; TOURAY, 1980).

PLANCHE I

OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES PARABIOTITES ALTEREES EN MICAS-VERMICULITES SOUS LES HUMUS

- <u>Photo 1</u> : Parabiotite témpin. La photo montre des feuillets de biotite saine, dépourvue d'enrobements et présentant des surfaces et des bords assez nets. Peu d'oxydes de fer.
- <u>Photo 2</u> : Parabiotite témpin. Paquets de feuillets macrocristallins
- <u>Photo 3</u> : Parabiotite altérée en micas-verniculites sous le moder de la pessière. Les feuillets sont nettement microdivisés. On observe des microfissurations et des revêtements, qui correspondent à des oxydes de fer, et sans doute aussi, à des enrobements organo-minéraux. On distingue aussi quelques bactéries, en particulier sur la partie droite de la photo.
- Photo 4: Parabiotite altérée en micas-vermiculites sous le mor de myrtille.On remarque une exfoliation des plans basaux et des dépôts d'oxyde:.de fer sur la face interne du feuillet.
- <u>Photo 5</u>: Parabiotite altérée en micas-vermiculites sous le mor de myrtille. On peut remarquer une destruction très nette des feuillets, qui sont pris en masse. On note aussi la présence de microorganismes (amibes, filaments mycéliens, bactéries plus ou moins enrobées).

2

Photo 6 : Parabiotite très peu altérée sous le mull de fétuque. Aspect très énoussé des feuillets, qui nontrent un écartement.







PLANCHE II

IMAGES X DE Fe et K DE LA PARABIOTITE ALTEREE EN MICA-VERMICULITE SOUS LE MOR DE LA MYRTILLE

<u>Photo 1</u> : Cristal de parabiotite altérée en micas-vermiculites sous le mor de myrtille.

1

-

~

- Photo 2 : Image X de la répartition de fer sur le cristal.
- Photo 3 : Image X de la répartition de potassium sur le cristal.
- Photo 4 : Perte de potassium





II.- DISCUSSION ET CONCLUSION

1.- Mécanismes d'évolution

Nous avons vu qu'au cours de leur séjour dans le sol les biotites placées sous les humus des stations expérimentales ont évolué vers des édifices interstratifiés de types micas-vermiculites et micas-chlorites. Notre étude permet de confirmer et de préciser les transformations, bien connues, au moins du point de vue théorique, qui aboutissent à cette vermiculitisation des parabiotites, caractérisée par deux aspects principaux, en fait presque simultanés:

(1) l'ouverture des feuillets, résultant de l'introduction dans les espaces interfoliaires de cations plus hydratés, qui s'échangent avec le potassium, dont les liaisons avec les feuillets se trouvent affaiblies et facilement rompues par les attaques des agents d'altération (BARSHAD, 1948 ; BAS-SET, 1960 : RAUSSEL-COLOM et al., 1965 ; WILSON, 1967 ; WELLS et NORRISH, 1968; WEED et al., 1969; ROBERT, 1970; FANNING et al., 1977; MUXART et BIROT, 1977; NEWMAN, 1969; SCOTT et SMITH, 1977). L'écartement des feuillets peut aussi être provoqué par l'action des acides organiques non complexants, dont la dissociation très rapide fournit des protons H+, qui pénètrent dans les feuillets et expulsent le potassium (RAUSSEL-COLOM et al., 1965 ; RAZZAGHE et ROBERT, 1979; ROBERT et al., 1979 ; VICENTE et ROBERT, 1981). Au fur et à mesure que le potassium est expulsé hors du réseau, les parabiotites se transforment en minéraux plus expansibles, de type vermiculites (GASTUCHE, 1963 ; WILSON, 1966,1967, et 1970 ; ROBERT, 1971 ; TOMITA et DOZONO, 1972 ; GILKES, 1973). Ainsi, l'altération plus sensible de la parabiotite placée sous pessière vers des interstratifiés micas-vermiculites se justifie-t-elle par une très forte extraction du potassium.

(2) En même temps que le potassium est expulsé du réseau, le fer ferreux des octaèdres est oxydé (RO:BERT et PEDRO, 1969 ; ROBERT, 1970 ; IS-MAIL, 1970 ;FARMER et al., 1971;NORRISH, 1973;GILKES et YOUNG, ¹974), comme nous l'avons démontré à l'aide des spectres infra-rouges sur les parabiotites altérées en micas-vermiculites, sous les humus de la pessière et de myrtille. Cette oxydation du fer ferreux dans les octaèdres crée une augla mentation de charges positives, qui entraînent un déséquilibre dans le réseau, dont la réponse est l'expulsion des cations compensateurs de charges. Cela se traduit aussi par une déshydroxylation des groupements hydroxyles structuraux des octaèdres (FARMER et al., 1971 ; ROBERT, 1971 ; WEY et LEDRED, 1972 ; DOUGLAS, 1977), et par l'expulsion du fer lorsque le processus devient plus important (SEGALEN, 1966 ; FARMER et al., 1971). Le potassium est expulsé abondamment des espaces interfoliaires, comme nous l'avons constaté dans la parabiotite de la pessière et sous myrtille. Du point de vue des mécanismes, certains auteurs, tels que GRUNER (1934), FOSTER (1963) et BOETTCHER (1966) pensent que c'est l'oxydation du fer ferreux qui est à l'origine de l'expulsion du potassium, et compense de ce fait, plus ou moins totalement, les pertes de charges dues au départ des ions K+. Mais les travaux expérimentaux de ROBERT (1970) ont montré que l'oxydation du fer ferreux a été invoquée à tort comme facteur primaire de l'expulsion du potassium interfoliaire. Celle-ci ne serait qu'une conséquence ; les deux phénomènes ont lieu de manière concomitante au cours de l'altération de la biotite.

Lorsque le processus se prolonge, <u>le nombre de sitesoctaédriques</u> <u>occupés</u> (six octaèdres) <u>diminue et on tend ainsi vers une structure</u> <u>dioc-</u> <u>taédrique</u>, où <u>seuls</u> <u>quatre octaèdres sont occupés</u>. <u>Il</u> s'ensuit une augmentation des sites vacants, et un changement d'orientation des OH vers les sites non occupés, alors qu'ils étaient orientés vers le potassium interfoliaire dans le cas de la structure trioctaédrique (JUO et WHITE, 1969 ; FARMER et al., 1971 ; <u>GILKES</u> et al., 1973 ; <u>GILKES</u> et YOUNG, 1974 ; <u>SAWHNEY</u>, 1977).

Tout ce que nous pouvons dire, dans le cadre de notre étude, c'est que *les* parabiotites placées sous *les numus* des stations ont évolué vers des interstratifiés micas-vermiculites par perte prépondérante de potassium, et secondaire de fer et de magnésium. Nous remarquons avec GAC (1968), que ce sont ces trois éléments qui caractérisent l'évolution des parabiotites. De plus, l'évolution des parabiotites a été très fortement influencée par la station et le type d'écosystème considéré.

2.- Rôle des milieux

L'influence des types d'humus sur l'évolution des parabiotites nous conduit à étudier le comportement des éléments libérés dans les horizons des sols.

Les pertes sensibles de Fe203 (tableau VI) d'une part, et les teneurs très faibles des extraits CBD d'autre part (tableau XI), montrent que les milieux pessière, myrtille et **fétuque** ont été très lessivants vis-à-vis du fer. En réalité, le devenir du fer sorti des cavités octaédriques suit trois voies possibles : (a) une partie s'est sans doute organisée avec Al dans les espaces interfoliaires, expliquant ainsi la formation d'édifices micas-chlorites, décelables en diffraction des rayons X; (b) une fraction s'est strictement redistribuée à la surface des **cristallites**, formant des amas d'hydroxydes (MEILHAC, 1976; SEDDOH, 1973), observables au microscope électronique à balayage (photo 4, **plache** II) ; (c) une autre fraction est éliminée hors des sachets : cette fraction est amplement prépondérante par rapport à la **précédente**, et constitue sans doute la plus **grande** part du fer exsudé des réseaux.

Le fait essentiel est que l'altération correspond surtout à une solubilisation et Zixiviation du fer extrait des octaèdres, plutôt qu'à une précipitation et réorganisation sur les surfaces. 11 est certain que la présence de composés organiques hydrosolubles complexants privilégie le transport du fer sous forme de complexes organo-métalliques (SEGALEN, 1973; GUILLET et al., 1975; DUCHAUFOUR, 1976).

La mobilisation du fer des parabiotites placées sous l'humus de la pessière et de la myrtille est tout à fait explicable par l'acidité développée par les solutions orgnaiques, qui ont percolé sur ces minéraux. Ce sont en effet les solutions de ces deux miliuex (cf. tableau IV), qui sont les mieux pourvues en carbone organique, et dont l'acidité carboxylique titrable est la plus forte.

Dans nos conditions d'expériences, il ne nous a pas été possible d'aboutir à la formation de vermiculites typiques. L'évolution se situe dans les premières étapes de la vermiculitisation des biotites. Cela résulte essentiellement du caractère très ménagé et progressif de ce type d'altération caractéristique de climat tempéré (CAMEZ, 1962 ; TARDY, 1969). En climat tropical sec, l'altération de la biotite s'arrête à la formation de minéraux de type montmorillonites, mais lorsque les conditions deviennent plus humides, on obtient des kaolinites et des hydroxydes de fer, parfois par l'intermédiaire de la chlorite (LAJOINIE et BONIFAS, 1961 ; PAQUET, 1969 ; TARDY, 1969 ; TARDY et al., 1970 ; OJANUGA, 1973 ; VERHEYE, 1974 ; SOUSA et ESWARAN, 1975). L'altération de la biotite sous climat chaud et humide de type méditerranéen se situe entre l'altération tempérée et l'altération tropicale humide, et aboutit à la formation de minéraux allant des montmorillonites aux kaolinites (PENVEN et al., 1981).

Dans des milieux organiques très acides complexants (cas des podzols), l'acidocomplexolyse due à l'action combinée d'acides simples et d'acides complexants, provoque la destruction du réseau silicaté (PEDRO, 1979 ; ROBERT et al., 1979) et conduit à la formation d'argiles gonflantes (smectites) et vermiculites-montmorillonites (V-M) (TARDY, 1969 ; ISMAIL, 1970 ; SOUCHIER, 1971 ; FEDOROFF et al., 1977).

Soulignons enfin que l'altération de la parabiotite a été très ménagée dans les horizons profonds, notamment sous **pessière**. La formation de l'aluminium amorphe dans les horizon:; profonds apparaît comme le traceur de la dynamique de la pédogénèse **profonde** des sols bruns acides, où l'altération reste donc très faible par rapport à celle qui a eu lieu sous les humus.



SCHEMA 3.- Evolution générale des parabiotites placées dans les humus.

CHAPITRE IV

ÉVOLUTION DES MICAS-VERMICULITES

CHAF'ITRE IV

ÉVOLUTION DES MICAS-VERMICULITES

I.- RESULTATS

Nous nous intéresserons essentiellement aux échantillons placés sous les humus des stations expérimentales, et suivrons l'évolution des micasvermiculites sur les critères granulométrie, diffraction des rayons X, analyses chimiques et capacités d'échange. L'étude ne portera que très accessoirement sur les échantillons de profondeur.



Figure 8.- Granulometrie des micas vermiculites

Mis à part les échantillons placés sous les humus de la pessière et de la sapinière, plus microfragmentés que dans les autres stations, on ne remarque guère de différences très significatives entre les stations. Cette microdivision, du même ordre que ce lle observée pour les parabiotites, est engendrée par les mêmes facteurs que précédemment, mais on peut penser que la microfragmentation de ces minéraux préaltérés n'aura pas d'effet stimulant aussi important vis-à-vis de l'altération que dans le cas de la parabiotite, où la microf issurat ion assez ne tte observée au microscope électroni que à balayage (photos 3 et 4, planche II) s' accompagne de transformations notables des feuillets de micas.

2.- Evolution cristallochimique des micas-vermiculites

a.- <u>Caractérisat ion du mélange acgileux ini tial</u> : <u>mica-vermicu-</u> lite témoin

Nous appelons micas-vermiculites, les phyllites extraites de l'arène de l'horizon C du sol brun acide d'Hohrodberg.

Les diagrammes de la figure 9 montrent un pic principal centré sur 10,5 Å, et une réf lexion à 14 Å, caractérisant la présence de la chlorite. Le test Mg dilate le diffractogramme vers les petits angles, et met ainsi en évidence la présence d'interstratifiés micas-vermiculites. Au chauffage à 550°C, la majorité des édifices collapsent à 10 Å. Outre la chlorite, il reste à la base principale, un bombement attribuable à des interstratifiés micas-chlorites (Mi-C) et/ou vermiculites-chlorites (J 4V-14C).

Le test de saturation K provoque également un fort collapse à 10 Å des interstratifiés micas-vermiculites. Toutefois, la fermeture est incomplète et rend compte de la présente d'une interstratification à base de feuillets de chlori tes.

L'analyse chimique (tableau XII) témoigne de l'importance du fer ferrique (Fe³⁺). Les teneurs en potassium, hien plus basses que celles de la parabiotite étudiée précédemment, sont celles classiquement observées dans les édifices vermiculi tiques résultant de l'ouverture des biotites.

Tableau XII.- Géochimie des micas-vermiculi tes . Teneurs en éléments exprinées en ‰ d'oxydes

| SiO2 | A1203 | Fe203 | Fe0 | Mn0 | MgO | Ca0 | Na ₂ 0 | К ₂ 0 | TiO2 | Total |
|------|-------|-------|------|-----|-----|-----|-------------------|------------------|------|-------|
| 385 | 175 | 125,4 | 19,9 | 1,7 | 100 | 5,5 | 0,5 | 55 | 29 | 901,8 |

En conclusion, ces macromicas isolés de l'arène sont composés essentiellement d'interstratifiés micas-vermiculites, et secondairement, <u>d'édi</u>fices interstratifiés mi cas-chlorites et chlorites.



)

•

)

.

)

Figure 9.- Diffractogrammes des Rayons X des micas-vermiculites.

| Tableau XIII | Teneurs en élém | ents | n a jeurs | (expri <i>n</i> ées | en | %° d' oxyde | s) des | mi- |
|--------------|-------------------|------|------------------|---------------------|-----|-------------|---------|-----|
| | cas-vermiculites, | et | taux de | variations | par | rapport a | a témi: | n. |

| | A12 | 03 | - Fe ₂ | 03 | Mg | 0 | к | 20 | Fealla | Kon | MaQ | Fealla | FeallatMar |
|--------------|-------|---------------------|-------------------|--------------|-------|---------------------|-------|--------------|--------|-------|-------|--------|------------|
| Echantillons | Total | Bilan (%) | Total | Bilan (%) | Total | Bilan (%) | Total | Bilan (%) | A1203 | A1203 | A1203 | K203 | K20 |
| Téndi n | 92 | | 78 | | 54 | | 26 | | 0,54 | 0,31 | 1.5 | 1,76 | 6,64 |
| Pessière | 90 | - 2,2 | 76 | -2,6 | 52 | -3,7 | 24,5 | • 5,0 | 0,54 | 0,3 | 1,47 | 1,82 | 6,81 |
| Sapi ni ère | 83 | • 9,8 | 71 | -9,0 | 49 | -9,3 | 21,5 | -17,3 | 0,55 | 0,3 | 1,51 | 1,94 | 7,3 |
| Hêtraie | 92 | 0 | 78 | 0 | 54 | 0 | 26 | 0 | 0,54 | 0,31 | 1,5 | 1,76 | 6,64 |
| Myrtille | a 2 | -10,9 | 71 | -9,0 | 49 | -9,3 | 25 | - 3,8 | 0,55 | 0,33 | 1,51 | 1,67 | 6,30 |
| Fétuque | 82 | -10,9 | 71 | -9,0 | 51 | -5,6 | 25 | • 3,8 | 0,55 | 0,33 | 1,6 | 1,67 | 6,46 |

<u>N.B.</u> Nous n'avons porté ici que les éléments majeurs utiles aux rapports dont nous avons suivi les variations. La silice ne figure donc pas dans ce tableau. Les teneurs sont **exprimées** en **%**, de l'échantillon témoin (biotite + quartz), de ce fait, elles sont sous-estimées de moitié.

Les diffractogrammes de rayons X (Fig. 9) et les variations géochimiques (tab. XIII) montrent que les évolutions différentielles restent ténues par rapport au témoin, et que les divergences ainsi enregistrées entre les différents milieux sont nettement moins accusées et, de ce fait, moins clairement interprétables que les variations observées avec les parabiotites (cf. Tableaux VI et XIII),

- <u>Sous la hêtraie</u> : De tous les milieux étudiés, les micas-vermiculites de la hêtraie sont les seuls à n'avoir subi aucune évolution cristallochimique (figure 9).

- Dans les trois milieux sapinière, myrtille, fétuque, les résultats géochimiques sont très voisins pour les variations des trois éléments Al203, Fe203, MgO : pertes relatives voisines de 10 % par rapport au témoin, et dont les rapports interéléments, MgO/Al203 et Fe203/Al203 effectivement proches de la dissolution congruente. Pour le potassium, contrairement aux résultats des parabiotites, la perte reste bien inférieure au pourcentage enregistré, sauf sous sapinière, où la perte dépasse 15 %. Corrélativement à ces variations géochimiques, on n'enregistre qu'une très faible modification des spectres de diffraction, par rapport au témoin. Tout se passe comme si les transformations limitées pour ces trois milieux, avaient porté préférentiellement sur les édifices interstratifiés chloritiques (10-14 C) et 14V-14C), entraînant des pertes appréciables en MgO, Fe203, mais aussi en Al203. - <u>Sous le moder de la pessière</u> : Des transformations minimes, telles que le renforcement des édifices à 12 Å (test du chauffage), semblent concerner d'une façon discrète les interstratifiés chloritiques (14V-14C), comme c'était le cas dans les milieux précédents. Cependant, les variations géochimiques sont beaucoup moins marquées, et en gros, les pertes relatives trois fois moins importantes que précédemment, pour A1₂O₃, Fe2O3 et MgO, et comparables pour le potassium.

Les micas-vermiculites s'avèrent donc moins sensibles à l'altération que le stade parabiotite, et notamment dans le milieu réputé le plus agressif, à savoir la pessière. L'effet des différents milieux reste significatif par rapport au témoin (sauf pour la hêtraie), mais peu différentiel d'un milieu à l'autre, ce qui peut paraître traduire le fait que ces minéraux sont proches des minéraux argileux réellement observés dans ces milieux.

3.- Capacité d'échange cationique (Tableau XIV)

| Niveau d'insertion | Té no i n | Pessière | Sapi ni ère | Hêtraie | Myrtille | Fétuque |
|----------------------|------------------|----------|-------------|---------|----------|---------|
| Sous l' hum s | 0,01 | 0,4 | 0,26 | 0,3 | 0,3 | 0,43 |
| à 15 cm | id | 0,17 | 0,22 | 0,2 | | |
| à 80 cm | id | 0,12 | 0,12 | 0,2 | | |

<u>Tableau XIV</u>.- Teneursen carbone organique total des micas-vermiculites (exprinées en %₀).

Comme pour la parabiotite, on observe une augmentation nette de la CEC, notamment dans la pessière, la sapinière, la hêtraie et la myrtille, par rapport au témoin (Figure 10).

De la même manière, le taux de matière organique augmente, mais sans différence significative d'un milieu à l'autre. Pour les parabiotites, nous avions attribué la variation de la CEC à l'ouverture des micas. Ici, on peut penser que, si la fication de la matière organique peut intervenir dans le processus, c'est plutôt l'altération discrète des feuillets brucitiques de la pessière et de la myrtille, et la perte de potassium notamment dans la sapinière, qui expliquerait cette augmentation.

Notons que le taux de saturation (tableau II, annexe II) varie de 10 à 37 % en passant de la pessière à la **fétuque**, avec prédominance de l'ion A1³⁺ sur les **cations** alcalins et alcalino-terreux, parmi lesquels le calcium est le principal élément.



<u>Figure 10</u>.- Capacité d'échange cationique et composition du complexe absorbant.

4.- Eléments libres (extraction Mehra-Jackson : figure 11)

Les quantités extraites d'aluminium et de silicium sont peu significatives et ne discriminent pas les argiles placées sous les humus de 1 'échantillon témoin.

Le bilan des pertes de fer (tableau XV) dont nous avons parlé précédemment, n'est pas nettement corrélé avec le taux de fer libre.

- <u>pour la hêtraie</u>- : pertes nul les en fer (et, en tous éléments) ; le taux de fer libre est peu différent de (celui. du témoin, confirmant donc une altération très faible.

- pour la sapinière, myrtille et fétuque, où les pertes étaient identiques, on observe que 1 'altération est, soit essentiellement soustractive, dans la sapinière, pour le fer comme pour le potassium, soit soustractive et redistributive dans lamyrtille et la <u>fétuque</u>, qui donnent des résultats très voisins des pertes de fer libre.

• <u>pour la pessière</u>, où, sans qu'on puisse l'expliquer clairement, la perte de fer était forte, l'altération est essentiellement redistributive.



<u>Figure 11.-</u> Eléments libres Fe, Al et Si, extraits par le citrate-bicarbonate-dithionite (Mehra-Jackson).

Tableau XV.- Bilan de Fe₂0 des micas-vermiculites, exprimé en mg/g de matériel. Les chiffres entre parenthèses sont les rapports (en %) de fer redistribué à l'état libre et du fer exporté sur le fer initial des réseaux cristallins (75,5 %₀)

| | Total | Libre | Réseaux silicatés | Exporté | |
|-------------|-------|-------------|--------------------------|---------|--|
| Témi n | 78 | 2,5- | 75,5 | | |
| Pessière | 76 | 8,3 (7,7) | 67,6 | 2 (2,6) | |
| Sapi ni ère | 71 | 2,9 (0,5) | 68,1 | 7 (9,3) | |
| Hêtraie | 78 | 3,1 (0,8) | 74,9 | 0 (0) | |
| Myrtille | 71 | 9,7 (9,5) | 61,3 | 7 (9,3) | |
| Fétuque | 71 | 10,3 (10,3) | 60,7 | 7 (9,3) | |

<u>N.B.</u> : Le fer total exsudé des octaédres s'obtient par addition du fer libre et du fer exporté.

II." DISCUSSION et CONCLUSION

Le protoco e expérimental a permis deux ordres de comparaison :

- le comportement différentiel des micas-vermiculites des différents milieux,

- la comparaison micas-vermiculites - parabiotites, qui permet d'aborder plus fondamentalement les mécanismes de 1 'altération.

1.- L'évolution différentielle des micas-vermiculites en fonction des milieux aboutit à des résultats dont l'interprétation n'est pas toujours claire-' ment établie, à la fois du fait des différences assez ténues, et d'une altération généralement très ménagée, dont Les tests de diffraction des rayons X ne rendent pratiquement pas compte,

A défaut des tests de diffractions, pratiquement inopérants, seules les analyses chimiques ont permis de suivre l'altération ménagée des micas-vermiculites, notamment pour le comportement des deux éléments cardinaux, <u>potassiuu</u> et fer.

Dans l'humus de la hêtraie, où l'effet rhizosphérique est faible, l'altération n'est marquée que par une faible exsudation du fer à l'état libre, sans élimination. La sapinière, par contre, se révèle comme un milieu nettement lessivant et soustractif, simultanément pour le potassium et le fer.

La pessière suit une évolution du même style pour ces deux éléments mais beaucoup plus discrète, et marquée essentiellement par la différenciation sur place du fer exsudédes octaèdres à l'état d'amas de fer ferrique fixés sur les surfaces.

Deux milieux enfin, myrtille et **fétuque**, sans doute à forte activité rhizosphérique, ne sont réellement soustractifs que pour le fer : l'altération conserve le potassium des micas, sans doute à tendance dioctaédrique, et provoque par contre l'exsudation hors des réseaux vermiculitiques, du fer, pour moitié simplement redistribué, et pour moitié éliminé.

Pour apporter des explications à ces évolutions ménagées différentielles, il aurait fallu connaître au cours de l'expérience, les paramètres suivants, caractéristiques des milieux :

 hydrodynamique, c'est-à-dire régime saisonnier de confinement et de lixiviation dans les différents humus,

 potentiel chimique dans les solutions de percolation : les quelques données recueillies (Tableau IV) ne sont absolument pas significatives ;
rythme de développement microbien, qui pourrait être specifique des stations.

2. - Comparaison parabiotites-micas-vermiculites

Le fait essentiel est la comparaison entre les parabiotites, très rapidement affectées par l'altération, et l'évolution très faible des micas-vermiculites, à couche octaédrique essentiellement ferrique, que nous venons de décrire.

Avec des variations certes incontestables d'un écosystème à l'autre, notre expérience souligne bien <u>le caractère particulièrement stable des micas</u> <u>dioctaédriques vi-à-vis de l'altération biochimique (MASON et al., 1967;</u> <u>LOUGHNAN, 1969 ; SOUCHIER, 1971 ; FANNING et al., 1977 ; MUXART et BIROT,</u> 1977 ; ROBERT et VENEAU, 1979). En effet, <u>les biotites très oxydées manifes-</u> tent une grande résistance à l'altération (GILKES et YOUNG, 1974 ; IVARSON et al., 1978 ; TARZI et PROTZ, 1979).

De nombreux travaux expérimentaux (BARSHAD et KISHK, 1968 ; ROBERT et PEDRO, 1969 ; FARMER <u>et al.</u>, 1971 ; GILKES et <u>al.</u>, 1973 ; ROSS et RICH, 1974) ont montré que la présence de fer **essentiellement** ferrique dans les cavités octaédriques, rend difficile l'extraction du potassium interfoliaire. C'est manifestement ce qui s'est produit dans nos conditions expérimentales : les pertes de **K20** sont généralement faibles, à l'exception de la sapinière. Lorsque l'oxydation du fer ferreux précède l'expulsion du potassium, comme c'est le cas ici, l'évolution des micas se trouve ainsi profondément affectée, le processus de vermiculitisation devenant difficile à réaliser. C'est ce qui explique la plus grande stabilité des micas-vermiculites par rapport aux **para**biotites, dans lesquelles les deux processus, oxydation de FeII et expulsion partielle de K, ont eu lieu simultanément, Cette résistance à l'expulsion de K s'expliquerait par le changement d'orientation des protons des hydroxyles structuraux : perpendiculaires au plan des cations interfoliaires dans les structures trioctaédriques, mais parallèles dans les structures dioctaédriques (BASSET, 1960 ; JUO et WRITE, 1969 ; WEY et LEDRED , 1972 ; FANNING et al., 1977 ; SAWHNEY, 1977 ; TARZI et PROTZ, 1979).

~

TROISIÈME PARTIE

EVOLUTION DES MINERAUX ARGILEUX

ÉVOLUTION DES MINÉRAUX ARGILEUX

INTRODUCTION

Nous venons d'étudier, dans les chapitres III et IV, l'altération différentielle de micas de grande taille, placés sous des écosystèmes forestiers très peu contrastés.

Dans cette troisième partie, nous allons aborder l'étude de l'évolution de minéraux argileux inférieurs à 2μ , placés sous des humus de deux écosystèmes très fortement contrastés : podzol et sol brun acide.

Les argiles ou mélanges phylliteux étudiés sont les suivants :

(1) <u>Des minéraux trioctaédriques riches en magnésium</u>, extraits d'un pélosol du Keuper lorrain ;

(2) Des minéraux dioctaédriques ferromagnésiens ou alumineux ;

(3) Une illite dioctaédrique de référence (illite de Fithian), archétype des minéraux phylliteux difficilement altérables.

Parmi l'ensemble des tests que nous avons effectués pour étudier l'évolution de ces minéraux, nous ne présenterons que les résultats de diffraction des rayons X et des analyses chimiques qui permettent de distinguer des différences sensibles entre minéraux et stations.

I.- CRISTALLOCHIMIE

1.- Minéraux trioctaédriques et chloriteux

a.- Minéraux initiaux extraits de l'horizon C, argile du Keuper, d'un pélosol brunifié (Bois de St-Pierre : Figure 12)



<u>Figure 12</u>. - Diffractogrammes des Rayons X des minéraux argileux du pélosol brunifié.

Il s'agit d'un mélange très complexe, composé d'illites (pic à 10 Å), de vermiculites fermant à 10 Å au chauffage à 110° C, de traces de chlorites (pic à 14 Å au chauffage à 550° C) et d'une série d'interstratifiés :

- Illites-vermiculites.

- interstratifiésplus ou moins réguliers, à base de feuillets chloriteux, dont la présence remarquable d'illites-chlorites, vermiculites-chlorites, et surtout de chlorites-smectites, gonflant à 16 Å à l'éthylène glycol, et qui manifestent à 550°C un comportement évoquant celui de la corrensite (pic à 12 Å) (LUCAS, 1962 ; BERTHELIN, 1976).

b.- <u>Minéraux placés sous les humus des stations expérimentales</u> (Tableau XVI)

<u>Tableau XVI</u>.- Teneurs en éléments majeurs (% d'oxydes) et rapports moléculaires des argiles du Keuper.

Teneurs en éléments majeurs

| | Si 02 | | Al 203 | | Fe203 | | Mg0 | | K20 | |
|----------|-------|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan |
| Réf. | 445 | | 190 | - | 71 | -10 | 84 | - | 48 | - |
| Podzol | 450 | t 1,1 | 200 | t 5,3 | 68 | - 4,2 | 58 | - 31 | 52 | + 8,3 |
| S. B. A. | 450 | t 1,1 | 200 | t 5,3 | 71 | 0 | 82 | - 2,4 | 46 | - 4,2 |

Total : en $\%_{\circ}$ - Bilan : en % - S. B. A. = sol brun acide

Rapports moléculaires

| | SiO2/A12O3 | SiO2/Fe2O3 | Si02/ Kg 0 S | 5i02/ Ng 0 1 | MgO/Fe2O3 Mg | 0+Fe203/K20 |
|----------|------------|------------|---------------------|-----------------------|----------------|-------------|
| Réf. | 4 | 16,7 | 14,6 | 3,5 | 4,7 | 5,0 |
| Podzo1 | 3,8 | 17,6 | 13,6 | 5,2 | . 3,4 | 3,4 |
| S. B. A. | 3,8 | 16,9 | 15,4 | 3,7 | 4,6 | 5,2 |

- Sous le mor **du** podzol, la comparaison des diffractogrammes de rayons X (Fig. 12) montre que l'altération aboutit à des transformations qui se traduisent par une atténuation du pic à 14 Å et un gonflement modéré à 16 Å à l'éthylène-glycol. Mais les faits essentiels sont de deux ordres :

(1) Comme en témoigne la notable réduction du pic à 12 Å au chauffage à 550°C, la corrensite s'est fortement transformée. Comme elle est constituée à l'origine d'édifices de grande taille, il est vraisemblable que sa transformation s'accompagne d'une division des particules, qui tend à donner naissance à des minéraux très fins, dont l'appréciation quantitative est sousestimée par le test de gonflement à l'éthylène-glycol (CAILLIER, 1977).

Les analyses chimiques confirment cette interprétation, puisque les pertes de MgO (- 31 %) et de Fe₂O₃ (- 4,2 %) sont tout à fait remarquables. Ce sont donc les feuillets brucitiques des minéraux chloriteux qui ont été <u>préférentiellement dissous</u>. En effet, les minéraux chloriteux se révèlent très vulnérables dans les horizons superficiels des sols organiques et acides (CAMEZ, 1962 ; LUCAS, 1962). Les couches magnésiennes interfoliaires sont détruites par les acides organiques hydrosolubles : il en résulte une division des feuillets et une libération concomitante de magnésium.

(2) Le développement d'interstratifiés illites-vermiculites et/ou illites-montmorillonites peut s'expliquer de deux façons :

- il pourrait s'agir, là encore, d'une dissolution des feuillets brucitiques des interstratifiés illites-chlorites (I-C),

• une seconde origine, d'ailleurs compatible avec l'hypothèse précédente, s'appuie sur le gain en potassium (+8,3%) (tableau XVI). Il est possible d'imaginer un processus de rétrogradation potassique dans les espaces interfoliaires des vermiculites (SGHWEDER72). En effet, le potassium est l'ëlément prépondérant des solutions extraites de l'horizon Al de ce podzol (cf. tableau IV, chapitre I). Le rapport des concentrations K/Ca égal à 3 concorderait avec les constatations de SAHWNEY (1970), selon lesquelles une valeur très élevée de ce rapport favorise la fixation du potassium dans les espaces interfoliaires des vermiculites. Cette hypothèse contribuerait à expliquer la faible intensité du pic à 14 Å à la température ambiante.

Enfin et surtout, nous pensons qu'en fait les gains observés de potassium, d'aluminium et de silicium résultent d'un <u>enrichissement relatif</u> <u>en minéraux potassiques par disparition préférentielle des minéraux magné-</u> siens. La transformation des illites-chlorites en illites-vermiculites nous paraît vraisemblable, et rend mieux compte de l'abondante perte de magnésium, En effet, les expériences de BERTHELIN (1976), étudiant l'altération de ces minéraux par des microorganismes, ont mis en évidence la destruction des minéraux chloriteux, qui se traduit par une forte solubilisation de Fe et Mg.

- Sous *le mull* **du** *sol* **brun** *acide*, le point remarquable est le déplacement du pic des illites à 10,5 A. Il y a donc eu, au cours du séjour dans le mull, ouverture des illites et légère vermiculitisation par perte de K₂O (- 4,2 %).

Comme les tests de gonflement à l'éthylène-glycol et de chauffage à $550^{\circ}C$ ne diffèrent pas de ceux des témoins, <u>l'altération n'a donc pratique-</u> ment pas affecté les interstratifiés gonflants, comme ce fut le cas dans le podzol. Les pertes très modérées de MgO (-2,4 %) confirment que les minéraux ferromagnésiens ont été préservés de l'altération. Ainsi, dans le sol brun acide, l'altération se révèle très ménagée, et conduit essentiellement à une vermiculitisation des illites **par** perte de potassium.
En conclusion, les transformations notées dans cette expérience confirment les résultats de NGUYEN KHA et al. (1975). Sous le mor du podzol, la destruction des feuillets brucitiques des interstratifiés est le fait majeur, alors que sous le mull du sol brun acide, seuls les minéraux potassiques ont été faiblement transformés.

2.- Minéraux argileux dioctaédriques ferromagnésiens ou alumineux de matériaux acides

Nous avons extrait la fraction inférieure à 2μ de l'horizon C de deux sols bruns acides développés sur deux matériaux très différents : (1) une arène granitique (granite leucocrate de Gunsbach, Hohrodberg) ; (2) matériau d'altération (horizon **C)** d'un grès intermédiaire triasique (Col du Haut-Jacques).

a.- Granite à biotite (Hohrodberg)

- Minéraux initiaux (Figure 13)



<u>Figure 13</u>.- Diffractogrammes des rayons X des minéraux argileux du granite (Hohrodberg).

Les minéraux initiaux sont constitués en majorité de v<u>ermiculites,</u> d'<u>interstratifiés vermiculites-chlorites</u> et de <u>chlorites</u>. Ils comprennent **se**condairement des <u>interstratifiés-réguliers</u> illites-vermiculites (pic à 12 A, fig. 13) et enfin, <u>des traces d'illites et de kaolinites</u>.

- Evolution cristallochimique des minéraux placég_sous_les humus_des stations expérimentales (Tableau XVII)

Les teneurs en éléments majeurs et les rapports moléculaires qui permettent de voir l'évolution des minéraux sont présentés dans le tableau XVII.

<u>Tableau XVII</u>.- Teneurs en éléments (en % d'oxydes) et rapports moléculaires des argiles d'Hohrodberg.

| | Si | 0 ₂ | A12 | 03 | Fe ₂ | 03 | Mg | 0 | K2 | 0 |
|--------|-------|----------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| | Total | Bilan. | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan |
| Réf. | 400 | - | 235 | | 120 | - | 40 | - | 29 | - |
| Podzo1 | 410 | + 2,5 | 230 | - 2,1 | 103 | -14,2 | 32 | -20 | 30 | t 3,4 |
| S.B.A. | 410 | + 2,5 | 230 | - 2,1 | 120 | 0 | 37 | - 7,5 | 28 | - 3,4 |

eneurs en éléments majeurs

Total en $\%_{\circ}$ - Bilan en % - S. B. A. = sol brun acide

| Rapports | mol | écula | ai res | 5 | | |
|----------|---------|-------|--------|---------|---|--|
| | | | | | | |
| | - · · ~ | / # 7 | ~ | • • • • | / | |

| | Si02/A1203 | Si02/Fe203 | SiO2/MgO | Si02/K20 | Mg0/Fe203 | Mg0+Fe203/K20 |
|----------|------------|------------|----------|----------|-----------|---------------|
| Réf. | 2,9 | 8.9 | 6,7 | 21,7 | 1,3 | 5,7 |
| Podzol | 3 | 10,6 | 8,6 | 21,5 | 1,2 | 4,5 |
| S. B. A. | 3 | 9,1 | 7,4 | 23 | 1,2 | 5,6 |

- sous le mor du podzol

Le test de chauffage à 250°C révèle l'existence d'un pic à 13,8 Å, beaucoup plus fin et aigu que celui du témoin. En outre, on observe un accroissement remarquable du pic à 10 Å. L'ensemble de ces observations suggère une évolution des intergrades Vermiculites-chlorites vers des vermiculites qui, à 250°C, collapsent bien à 10 Å. On aurait donc une dissolution préférentielle des hydroxy-cations des espaces interfoliaires.

Chimiquement, l'altération se marque (tableau XVII) par une importante perte de Mg0 (- 20 %) et de Fe2O3 (- 14,2 %). Alors que A12O3 n'a été que faiblement éliminé, le silicium et le potassium enregistrent de faibles gains (+ 2,5 % et + 3,4 % respectivement). Les seuls rapports chimiques qui divergent des témoins sont ceux qui impliquent le fer et le magnésium.

Le gain relativement modeste de K20 peut laisser croire à une rétrogradation de K dans les vermiculites, mais en conclusion, le fait important est la vulnérabilité des intergrades vermiculite-chlorite et la dissolution de leurs feuillets brucitiques et vraisemblablement aussi, ferriques.

- Sous le mull du sol brun acide

Le diffractogramme des argiles saturées Mg, obtenu à température ambiante, diffère de celui du témoin par la hauteur du pic à 14 Å, et surtout par une meilleure résolution du pic d'interstratifiés illite-vermiculite à 10,5 Å, qui accompagne celui à 12 Å présent dans le témoin. Le test de chauffage à 250°C provoque une fermeture progressive des feuillets de 14 vers 10 Å, se manifestant par une succession de pics que l'on ne perçoit pas dans le témoin. On pourrait interpréter ces variations par rapport au témoin, comme l'indice d'une légère ouverture des illites et de modifications survenues dans les feuillets brucitiques des vermiculites-chlorites. Les pertes de K20 () 3,4 %) et de Mg0 (- 7,5 %) confirment cette vermiculitisation des illites et l'altération préférentielle des édifices interstratifiés vermiculites-chlorites.

Cette altération est donc nettement plus ménagée que dans le mor du podzol, qui a provoqué la destruction préférentielle des feuillets brucitiques, avec des pertes relatives trois fois plus intenses en MgO (- 20 %) et Fe2O3 (- 14,2 %).

b.- Grès intermédiaire triasique (Haut-Jacques)

- <u>Minéraux</u> initiaux (Figure 14)

Les argiles issues du grès intermédiaire triasique du Haut-Jacques dérivent principalement d'édifices micacés. On note :

des illites dioctaédriques, amplement majoritaires et bien définies par un pic à 10 Å ;

- des interstratifiés illites-vermiculites, difficilement rétractables à 10 Å au chauffage à 250°C. La permanence, à cette température, de pics secondaires à 10,6, 11,7 et 12,6 Å, suggère aussi l'existence d'interstratifiés illites-chlorites.

- les chlorites sont rares, mais la kaolinite est présente.

Les oxydes de fer sont relativement abondants : il s'agit principalement d'hématite.

- Evolution cristallochimique des minéraux placés sous les humus des stations expérimentales (tableau XVIII)

- Sous le mor du podzol

Sur le diffractogramme de rayons X obtenu après chauffage à 250°C (Figure 14), on observe un affinement du pic à 10 Å et <u>une quasi disparition</u> des interstratifiés initiaux illites-chlorites détectés par les pics secondaires à 10,5 et 12,6 Å.



Figure 14. - Diffractogrammesdes rayons X des minéraux argileux du grès intermédiaire triasique (Haut-Jacques).

Cette évolution significative est confirmée par les pertes de Mg0 (- 9,1 %) et de Fe2O3 (- 6,1 %) (tableau XVIII) qui, avec un rapport Mg0/Fe2O3 très proche de celui du témoin, suggère aussi une dissolution préférentielle et élimination congruente des deux éléments constitutifs des feuillets brucitiques (Fe et Mg) de ces interstratifiés illites-chlorites, ainsi préférentiellement dissous.

L'absence de perte de K_20 indique qu'en milieu organique acide, les minéraux dioctaédriques potassiques. sont plus stables que les édifices ferromagnésiens chloriteux (ROBERT et VENEAU, 1979). Cela recoupe de façon remarquable les analyses minéralogiques des sols podzolisés (SOUCHIER, 1971 ; ROBIN et al., 1981).

| | Si | 02 | AT20 |)3 | Fe ₂ | 03 | Mg | 0 | K2 | 20 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan |
| Réf. | 430 | - | 250 | - | 98 | - | 22 | - | 47 | |
| Podzol | 425 | -1,16 | 250 | 0 | 92 | -6,12 | 20 | - 9,1 | 47 | 0 |
| S.B.A. | 410 | -4,65 | 240 | - 4 | 91 | -7,14 | 21 | - 4,8 | 44 | - 6,4 |

Teneurs en éléments majeurs

Total en $\%_{\circ}$ - Bilan en % - S. B. A. = sol brun acide

Rapports moléculaires

| | Si02/A1203 | Si | 02/Fe203 | Si02/ Kg 0 | Si02/ Ma 0 | Mg0/Fe203 | Mg0+Fe203/K20 |
|----------|------------|----|----------|-------------------|-------------------|-----------|---------------|
| Réf. | 2,9 | | 11,7 | 14,4 | 13, 0 | 0,9 | 2,3 |
| Podzol | 2,9 | | 12,3 | 14,2 | 14,2 | 0,9 | 2,2 |
| S. B. A. | 2,9 | 1 | 12 | 14,6 | 13,1 | 0,9 | 2,3 |

- Sous le mull du sol brun acide (Fig. 14 et Tab. XVIII)

L'altération, moins différentielle et plus ménagée, est donc peu significative sur les diffractogrammes de rayons X, et se traduit par des pertes concomitantes de tous les éléments, y compris la silice (Fe203 : -7,1 %; Mg0 : -4,8%; $A1_{2}O_{3}$: -4%; SiO_{2} : -4,6%), qui paraissent indiquer une dissolution ménagée des ilots brucitiques des interstratifiés illites-chlorites, et leur vermiculitisation.

3.- Minéral dioctaédrique de référence : Illite de Fithian

Il s'agit d'une illite dioctaédrique comme le révèle la formule structurale, construite après déduction du fer libre extrait au C.B.D. Elle présente des traces d'interstratifiés illites-vermiculites, qui collapsent à 10 Å au chauffage à 250°C.

Tableau XIX. - Teneurs en éléments (exprinées en % d'oxydes,) et formule structurale de l'illite de référence

| Si 02 | A1203 | Fe203 | Mh0 | MgO | Ca0 | Na20 | K20 | Ti 02 | Total | pF |
|--|---|---|---------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 48 , 0 | 24, 0 | 5,6 | 0,07 | 2,4 | 0,95 | 0,2 | 5,5 | 1,2 | 88,2 | 11,2 |
| Formul ^{Ca} 0,0 | l e stru 7 ^K 0,50 ^N | cturale ^a 0,02 ^{(A} | ¹ 1,45 ^{F6} | e ^{III} 0,30 | ^{Mg} 0,25 | ^{Ti} 0,06 |) (a1 ₀ | ,57 ^{Si} 3 | ,43)0 ₁₀ | (OH) ₂ |
| N.B. La teneur en Fe0 est négligeable. | | | | | | | | | | |

| | Si | 07 | A1 | 203 | Fe | 203 | М | g0 | K | 20 |
|----------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Total | Bilan | Total | Bilan i | Total | Bilan | Total | Bilan | Total | Bilan |
| Réf. | 480 | - | 240 | - | 64 | 44 | 24 | - | 55 | - |
| Podzol | 475 | -1,04 | 240 | 0 | 56 | -12,5 | 20 | -16,7 | 53 | - 3,6 |
| S. B. A. | 475 | -1,04 | 245 | + 2,1 | 64 | 0 | 23 . | -42 | 55 | 0 |

Teneurs en éléments majeurs : total en $\%_{o}$, bilan en %

| | Si02/A1203 | Si02/Fe203 | SiO2/MgO | Si02/K20 | Mg0/Fe203 | Mg0+Fe203/K20 |
|----------|------------|------------|----------|----------|-----------|---------------|
| Réf. | 3,4 | 20,0 | 13,4 | 13,7 | 1,5 | 1,7 |
| Podzol | 3,4 | 22,6 | 15,9 | 14,1 | 1,4 | 1,5 |
| S. B. A. | 3,3 | 19,7 | 13,8 | 13,6 | 1,4 | 1,7 |

Rapports moléculaires



Figure 15.- Diffractogrammes des rayons X de l'illite de Fithian

- Evolution sous le mor de podzol

On observe sur le diffractogramme des rayons X (Figure 15) une apparente ouverture de l'illite. Cette vermiculitisation s'accompagne de pertes faibles en potassium, mais beaucoup plus sensibles en magnésium et en fer.

- Evolution sous le mull du sol brun. acide

On ne note pratiquement aucune évolution. Ce minéral dioctaédrique est parfaitement stable en conditions organiques peu acides.

II.- CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (Figure 16)

Le séjour sur le terrain aboutit à distinguer trois cas de figure :

(1) un gain notable de capacité d'échange cationique est observé pour les minéraux argileux illitiques dioctaédriques du grès ;

(2) une quasi identité de la CEC avec le témoin pour les argiles vermiculitiques du granite ;

(3) une notable réduction de la CEC pour les argiles chloritiques du pélosol et de l'illite de Fithian.

Dans tous les cas, nous n'observons aucune variation significative des CEC entre les argiles ayant séjourné dans le podzol et le sol brun acide.

Pour tenter d'interpréter les variations de la CEC, il est nécessaire de se référer à la fois aux teneurs en matières organiques des argiles (tableau XXI) et aux évolutions cristallochimiques qui viennent d'être décrites. Ainsi, pour les argiles du grès, le gain de capacité d'échange s'explique de deux façons dans le cas du podzol : notable accumulation de matière organique, et évolution d'illites-chlorites vers des illites-vermiculites. Dans le sol brun acide, le processus de vermiculitisation par perte de potassium semble être le facteur prépondérant.

Pour les argiles vermiculitiques du granite d'hohrodberg, des processus semblables à ceux que nous venons de décrire précédemment sont probables, sans entraîner d'augmentation nette de la CEC d'un matériau initial déj à en majorité vermiculitique.

En ce qui concerne l'illite de Fithian, et surtout les argiles du pélosol, la réduction des capacités d'échange est difficile à expliquer. Deux hypothèses sont envisageables :

(1) il pourrait se produire, au sein des structures, une oxydation du fer ferreux, et maintien de Fe^{III} à l'intérieur du réseau. On aboutirait ainsi à une réduction des charges négatives nettes des argiles. Cette hypothèse s'appliquerait aux minéraux du sol brun acide.



Figure 16. - Capacité d'échange cationique et composition du complexe absorbant.





Figure 16.- Capacité d'échange cationique et composition du complexe absorbant.

(2) Un enrichissement en minéraux potassiques \hat{a} faible CEC, dû à la concentration relative des *il*l*ites* ou à une rétrogradation du potassium dans les interstratifiés vermiculitiques, expliquerait la réduction de CEC des minéraux du podzol.

Parmi les **cations** du complexe absorbant, l'aluminium échangeable devient l'élément prépondérant: et peut saturer jusqu'à près de 90 % (tableau 5 annexe II) les sites d'échange. La répartition des bases échangeables, du manganèse et du fer, livre de:; enseignements intéressants concernant à la fois les caractéristiques hydrochiruiques des deux milieux brunifiés et podzolique, et l'altération différentielle des minéraux.

Dans le sol **brunifié**, comme le calcium et le manganèse sont fortement recyclés par la végétation (BOUDOU, 1977 ; GUILLET et al,, 1981), ces éléments divalents dominent très largement le magnésium échangeable. La faible quantité de magnésium et l'absence de fer échangeable témoignent de la faible agressivité des solutions organiques.

Ce n'est plus le ca:; dans le podzol. En effet, la présence de fer échangeable et la **prédominance** de Mg^{2+} sur $(a^{2+}$ est tout à fait symbolique du **rôle** agressif que joue la **matière** organique à l'égard des structures cristallines (CAILLIER, 1977; ESPIAU, 1979). Le cas des argiles du pélosolest tout à fait exemplaire. En rappelant que l'altération a porté essentiellement sur la dissolution préférentielle des feuillets brucitiques, on observe que le magnésium échangeable est la base dominante et se révèle comme le traceur des modifications cristallochimiques majeures.

| Tableau XXI Teneurs en carbone organique des minéraux argileux (en | n %o |) |
|--|------|---|
|--|------|---|

| | Pélosol | Granite | Grès trias. | Illite |
|----------------|---------|---------|-------------|--------|
| Référence | 10 | 10 | 10 | 8 |
| Podzol | 21 | 23 | 18 | 27 |
| Sol brun acide | 12 | 12 | 10,1 | 15 |

III. - ELEMENTS EXTRACTIBLES PAR LE CITRATE-BICARBONATE-DITHIONITE (Fig. 17)

Les quantités d'aluminium extraites sont relativement faibles, de l'ordre de 2,5 %, et ne permettent pas de saisir de **différence** entre les minéraux placés sous les humus et les **témoins.** Le silicium s'avère faiblement solubilisé pour les échantillons ayant séjourné sur le terrain. L'interprétation qualitative de ces données est difficile.

Le fer libre, peu abondant dans les argiles du pélosol et l'illite de Fithian,n'a apparemment pas évolué au cours du séjour sur le terrain. Par contre, c'est dans les minéraux où le fer libre est initialement abondant, que l'on perçoit des différences significatives : il s'agit essentiellement de l'argile de l'arène d'Hohrodberg (présence de goethite et hématite) et de l'argile du Haut-Jacques (Hématite).

On peut suivre, sur le tableau XXII, le comportement du fer des argiles du granite, les argiles du grès donnant une évolution comparable.

<u>Tableau XXII</u>.- Bilan de Fe203 des minéraux argileux du granite (Hohrodberg) expriné en mg/g de matériel. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux gains (+) ou pertes (-) de fer libre, exprinés en % du fer libre initial et aux pertes du fer structural en % du fer initial silicaté.

| | Total | Libre (C.B.D) | R éseau silicaté | Exporté |
|----------------|-------|---------------|-------------------------|---------|
| Référence | 120 | 48,6 | 71,4 | |
| Podzol | 103 | 43,5 (- 10,5) | 59,5 (- 16,7) | 14,2 |
| Sol brun acide | 120 | 54,9 (t 12,9) | 65,1 (- 8,8) | 0 |

Dans le podzol, l'altération a été nettement soustractive, les pertes atteignant 14,2 % du fer total. Une partie (10,5 %) du fer libre initial a été dissoute et éliminée hors des sachets, en même temps que le fer exsudé des réseaux silicatés (16,7 %).

Ainsi, dans ce milieu organique très agressif, l'altération est non seulement soustractive, mais aussi non redistributive.

Par contre, dans le sol brun acide, l'altération conduit à une exsudation modérée du fer des réseaux silicatés (8,8 %), qui s'est <u>intégralement</u> redistribué sur les minéraux, sans soustraction hors du milieu.



minéraux_argileux_du granite (Hohrodberg)

<u>Figure 17</u>.- Eléments libres Fe, Al, Si, extraits par le citrate-bicarbonatedithionite (Mehra-Jackson).

~

)



minéraux argileux du grès triasique (Haut-Jacques)



Illite de Fithian

<u>Figure 17</u>.- Eléments libres Al, Fe, Si, extraits par le citrate-bicarbonatedi thioni te (Mehra-Jackson).

IV. - DISCUSSION ET CONCLUSION-

L'altération des minéraux argileux met en jeu plusieurs mécanismes, qui sont le reflet des facteurs des milieux d' évolution. La charge en composés organiques complexants et acides des solutions du sol et le cycle **biogéo**chimique des éléments jouent, à cet égard, un grand rôle.

En milieu brunifiant, à eaux gravitaires peu complexantes (BOUDOU, 1977), l'évolution cristallochimique se traduit par des transformations légères, Elle se manifeste essentiellement par un processus de vermiculitisation des illites et des interstratifiés illites-vermiculites (I-V). Les minéraux, spécialement ferromagnésiens, s'altèrent par une acidolyse stricte, qui a pour conséquence une élimination modérée non seulement de potassium, mais aussi de magnésium et de fer.

L'illite de Fithian, alumineuse et dioctaédrique, n'a pratiquement pas subi d'altération. Le cycle biogéochimique assure un apport continu en bases (cf. Chapitre 1, tableaux II et IV), dont les plus importantes sont les cations divalents Ca^{2+} et Mn^{2+} , que l'on retrouve avec l'aluminium sur la capacité d'échange cationique des argiles, Dans les sols brunifiés sur grès, il est bien possible que les concentrations en Ca^{2+} et Mn^{2+} des solutions du sol facilitent l'expulsion du potassium lors de l'altération acidolytique.

Dans les sols bruns acides, dont l'acidité est essentiellement contrôlée par l'aluminium, l'altération des minéraux micacés et chloritiques conduit, par un simple échange d'ions, à la formation de vermiculites et de minéraux interstratifiés micas-vermiculites, et d'intergrades chlorites-vermiculites (BLUM, 1976 ; SCHWERTMANN, 1976 ; ESPIAU, 1978).

En milieu podzolique, la très forte acidité des composés organiques hydrosolubles complexants provoque une altération par acidocomplexolyse, qui conduit à la destruction des minéraux (SEDDOH et PEDRO, 1974 ; ESPIAU, 1978 ; PEDRO <u>et al.</u>, 1978 ; PEDRO, 1979). Des expériences de laboratoire simulant la **podzolisation (BERTHELIN, 1976 ; RAZZAGHE, 1976 ; BERTHELIN et BELGY, 1979 ;** ROBERT et al., 1979 ; RAZZAGHE et **ROBERT, 1979**) ont montré que dans ces conditions, -résultante principale de l'altération est la dissolution des minéraux chloriteux et ferromagnésiens. La pédogénèse complexante et chéluviante conduit à des destructions de minéraux et au transport des éléments (ESPIAU, 1978). Cette destruction est due à la très forte acidité protonique du milieu. Les échanges entre les protons <u>nés</u> de la dissociation des composés organiques et les cations des réseaux cristallins provoquent tout spécialement *la dissolution brutale des feuillets brucitiques* (SEDDOH et PEDRO, 1974 ; BERTHELIN, 1976 ; SCHNITZER <u>et al.</u>, 1977) et *l'élimination sélective du magnésium et du fer*.

Il est bien connu (SCHWERTMANN, 1976 ; BLUM, 1976 ; ESPIAU, 1978 ; PEDRO et al., 1978 ; ROBIN, 1979) que les chlorites ferromagnésiennes subissent, dans les horizons organiquesdes sols très acides, une dissolution quasitotale. Selon les données expérimentales (HERBILLON et MAKUMBI, 1972 ; VICENTE et ROBERT, 1981), il est prouvé qu'elles peuvent se détruire sans subir de transformations autres que celles qui conduisent à leur microdivision. Dans nos modèles expérimentaux, la notable perte de Mg et Fe milite plutôt en faveur d'une dissolution préférentielle des feuillets brucitiques qu'à une destruction congruente des interstratifiés **à** base de chlorites, notamment pour les argiles ferromagnésiennes sédimentaires du Keuper.

En conclusion, l'altération différentielle des minéraux argileux est conditionnée par la structure cristallochimique des édifices (2/1 ou 2/2) et surtout par la composition octaédrique. Ainsi, Zes phyllites dioctaédriques alumineuses et potassiques sont de loin beaucoup plus résistantes à l'altération que les argiles trioctaédriques ferromagnésiennes.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail nous a permis d'étudier l'altération différentielle de minéraux phylliteux de différentes tailles : macromicas (biotites) et minéraux argileux de sols. Les résultats expérimentaux livrent deux sortes d'enseignement concernant :

- les mécanismes d'altération qui président à l'évolution des minéraux phylliteux en milieu organique acide.

• les spécificités des écosystèmes sur les modalités de transformation des minéraux.

I. - ALTERATION DIFFERENTIELLE DES MINERAUX

Bien que les macrophyllites aient été placées dans des stations différentes de celles qui ont abrité les minéraux argileux, les conditions d'acidité comparables permettent de saisir des analogies de comportement géochimique. Ainsi, les pertes de matière, **révélatrices** des transformations, nous permettent d'établir une séquence d'altérabilité des minéraux, basée essentiellement sur la composition octaédrique. Nous distinguons deux groupes :

1.- Les minéraux trioctaédriques

11 s'agit de la parabiotite, qui est l'exemple type d'un mica sain ferromagnésien, et des minéraux argileux du Keuper, essentiellement **fer**romagnésiens aussi.

- La parabiotite : Les premiers stades de l'altération se caractérisent par la microdivision des bordures des macrofeuillets, une desquamation et un écartement des feuillets. Son évolution vers des minéraux de taille plus fine et expansibles s'effectue par un double processus : extraction du potassium interfoliaire et oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . La transformation en mica-vermiculite de la parabiotite se caractérise par une soustraction des ions K⁺ interfoliaires et des cations octaédriques, et constitue la première étape d'évolution vers des minéraux plus expansibles, de type vermiculite (LUCAS, 1962).

Le mécanisme général de cette évolution est celui des transformations par échange d'ions entre la structure phylliteuse et l'environnement ionique du milieu extérieur. Le processus de vermiculitisation est accompagné de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} , qui a lieu généralement dans la nature, en milieu aéré (HENIN et CAILLERE, 1953 ; MORTLAND et al., 1961). Ce processus aboutit à des modifications dans la structure : le mica, initialement trioctaédrique, évolue vers un minéral dioctaédrique. L'évolution se traduit par *l'expulsion de magnésium et de fer ferrique*, qui ost soit totalement évacué du système en présence de milieu complexant et chélatant, soit précipité et immobilisé sous forme d'hydroxydes de fer à la surface des feuillets et dans les plans de clivage. La formation de dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur les cristaux est une des caractéristiques principales de l'altération naissante des micas, riches en fer (DE LA ROCHE et al., 1966 ; SEDDOH et PEDRO, 1974). Une partie du fer transite avec le magnésium, et sans doute l'aluminium, dans les espaces interfoliaires , pour former des intergrades micas-vermiculites (10Mi-14C).

Mais le fait géochimique majeur **spécifique**, autre l'expulsion du potassium, est la solubilisation du fer et de l'aluminium. Ceci traduit l'action spécifique des milieux organiques les plus acides et les plus complexants sous végétation fortement **acidifiante** (épicéa, myrtille). Cette altération biochimique de minéraux primaires se traduit par l'augmentation sensible de la CEC, immédiatement dominée par Les ions alumineux,

Globalement, l'ensemble de ces phénomènes, qui affecte très sensiblement la structure des minéraux micacéc trioctaédriques, directement hérités de l'arénisation, peut être rapproché des pédogénèses initiales en climat acidifiant.

- Les minéraux argileux du Keuper, à dominante d'interstratifiés chloritiques magnésiens, représentent, parleur état de division, un autre modèle d'altération des minéraux trioctaédriques, qui occasionne à la fois des pertes plus sensibles pour certains éléments comme le magnésium, des feuillets brucitiques, et en même temps, une dissolution plus éloignée que précédemment du mode congruent , puisque la teneur relative en aluminium, par exemple, tend à augmenter, Ces minéraux fins et magnésiens sont donc très sensibles à l'altération, et ce d'autant plus qu'on les soumet à des conditions de milieu plus lessivant pour les bases et la silice, comme le démontre la comparaison podzol-sol brun.

Ces conclusions rejoignent celles de nombreux auteurs sur la sensibilité différentielle des minéraux chloriteux (JACKSON, 1968 ; TARDY, 1969 ; ZYRIN et al., 1974 ; WADA et al., 1976 ; ROSS et al., 1982). D'ailleurs, ils disparaissent très rapidement du mélange phylliteux hérité des roches-mères, dans les pédogénèses organiques acides, à la fois de par leur sensibilité différentielle, et par leurs très faibles teneurs sur les matériaux susceptibles d'engendrer le processus de la podzolisation. Il sont beaucoup mieux représentes et relativement stables en milieu brunifiant, d'ailleurs caractéristiques des matériaux calco-alcalins, qui livrent , par rétrodiagénèse et héritage, une fraction chloriteuse souvent abondante (SOUCHIER, 1971 ; BRETHES, 1973). 2.- Les minéraux à tendance dioctaédrique ont été testés dans plusieurs modèles.

a.- L'évolution des minéraux grossiers "micas-vermiculites", dans les milieux agressifs organiques acides est nettement moins intense que celle des parabiotites dont ils proviennent, au moins pour une part. Au cours de cette phase d'altération, qu'on pourrait donc considérer comme secondaire et postérieure à celle des minéraux de type parabiotite, le phénomène principal n'est plus la perte en potassium, mais l'extraction partielle du fer Fe^{3+} des réseaux, qui se solde finalement par un indice d'altération globale du fer de l'ordre de 20 %, pour moitié soustrait définitivement du milieu, et pour moitié simplement redistribué sous forme d'amas d'oxyhydroxydes exsudés des phyllites. Si on compare cette évolution à la déferrification oxydative des parabiotites, de l'ordre de 32 % (dans les mêmes conditions de milieu acide), on est amené à admettre une mobilité nettement moins marquée, et à moins grande distance, du fer exsudé de ces micas-vermiculites. En même temps, nous insistons à nouveau sur la faible perte en potassium, qui paraît donc freinée par les minéraux trioctaédriques.

b.- La comparaison entre trois fractions argileuses fines, composées de phyllites essentiellement 'dioctaédriques, permet de tester la sensibilité relative, à l'état finement divisé et en milieu acidifiant, de minéraux représentant soit un pôle ferromagnésien, ou au contraire le pôle **alumi**no-ferrique. Les uns et les autres sont beaucoup plus stables que les argiles **chloritiques** du Keuper, soumises aux mêmes conditions de milieu.

Cependant, les argiles de l'arène granitique - vermiculites et interstratifiés ferromagnésiens - subissent une soustraction sensible en magnésium et fer, tandis que la teneur relative en potassium en légère augmentation confirme la résistance des minéraux illitiques dioctaédriques.

Cette résistance est soulignée par le comportement passif à l'altération, de l'argile extraite du **matériau** d'altération du grès, qui contient une forte proportion de séricite.

L'argile de Fithian, qui n'a subi aucune préaltération, a un comportement intermédiaire, mais atteste cependant d'une indéniable stabilité à l'altération **acidifiante**.

Les différents modèles de micas primaires, ou de fractions argileuses plus ou moins complexes extraites des roches-mères des sols, montrent que *les transformations des minéraux* dans *la nature sont non seulement conditionnées par la structure, comme le définissait GOLDICH (19381, mais surtout par <i>l'occupation octaédrique*. Ainsi, les minéraux dioctaédriques apparaissent les plus stables, alors que les minéraux trioctaédriques sont très vite altérés. La taille des minéraux joue, à cet égard, un rôle peu important. Les macrophyllites et les minéraux argileux de composition octaédrique semblable manifestent la même sensibilité à l'altération. Les minéraux argileux **trioc**tédriques ferromagnésiens subissent des transformations essentiellement par dégradation, alors que les macromicas se transforment par un double processus caractérisé par un échange d'ions et l'oxydation du fer ferreux des octaédres. Le comportement est différent entre les milieux brunifiés, caractérisés par des mécanismes de soustraction **ménagée**, et les milieux podzoliques, très agressifs, caractérisés par des destructions de minéraux, sous l'action de composés **organiques** acide-complexants, à faible poids moléculaire (VICENTE et ROBERT, 1981; BONNE, 1981).

Les transformations d'argiles, même minimes, provoquées en un temps relativement court dans des milieux d'agréssivité variée, montrent que dans la nature, l'équilibre entre Z-es silicates et leur environnement ionique peut être significativement modifié par des changements biogéochimiques liés aux écosystèmes. Dès que les conditions sont perturbées, le minéral subit à nouveau des dégradations ou réajustements d'importance variable. La formation de minéraux interstratifiés montre que l'altération ne se fait pas par passage brutal: d'un type de structure à un autre, mais plutôt par étapes successives d'équilibres partiels (HELGESON, 1968) et qui jalonnent l'évolution des minéraux phylliteux dans les climats tempérés (LUCAS, 1962; TARDY, 1969).

II.- INFLUENCE DES ECOSYSTEMES DANS L'ALTERATION DES MINERAUX PHYLLITEUX

| | | r | 1 | | ···· | 1 |
|-------|-----|----------|----------|-----------|---------|---------|
| | | Pessière | Myrtille | Sapinière | Hêtraie | Fétuque |
| Koli | (1) | 35,4 | 19,5 | 26,8 | 21,9 | 4,9 |
| K20 | (2) | 5 | 3,8 | 17,3 | 0 | 3,8 |
| Faclo | (1) | 31,8 | 6,6 | 1,0 | 2,2 | 4,4 |
| regog | (2) | 2,6 | 9 | 9 | 0 | 9 |
| MaQ | (1) | 10 | 7,1 | 1,4 | 2,8 | 2,8 |
| myU | (2) | 3,7 | 9,3 | 9,3 | 0 | 5,6 |
| A1-00 | (1) | 8,5 | 7,0 | 0 | 0 | 4,2 |
| A1203 | (2) | 2,2 | 10,9 | 9,8 | 0 | 10,9 |

Tableau XXIII.- Altération différentielle des rnacromicas : bilan des pertesapparentes en % de l'élément initial

(1) Parabiotite - (2) Micas-vermiculites

L'action des végétaux sur la mobilisat on des éléments minéraux libérés au cours de l'altération se manifeste différemment suivant le type de minéral.

Pour la parabiotite, modèle du minéral primaire simplement hérité, quelle que soit la station considérée, <u>le potassium</u> est l'élément le plus mobilisé. L'action de la végétation se classe dans l'ordre décroissant :

Epicéa > Sapin > Hêtre > Myrtille >> Fétuque

La solubilisation ménagée observée sous **fétuque** est peut-être due au fonctionnement du cycle biogéochimique, qui recharge le milieu en calcium, magnésium et potassium produits par la litière. Le calcium et le magnésium se retrouvent partiellement fixés sur la capacité d'échange. L'abondance de ces deux **cations** dans les solutions au contact de ces minéraux maintient un niveau d'acidité modérée, qui ne permet pas l'expulsion du potassium interfoliaire.

A l'exception de la pessière, où la mobilisation est très nettement la plus forte, surtout pour le fer, le fer et le magnésium sont solubilisés de manière sensiblement congruente dans les autres stations, sans que l'on puisse attribuer de signification certaine aux variations stationnelles observées.

L'aluminium n'est apparemment exporté que dans trois stations, avec l'ordre d'élimination décroissant : Pessière > Myrtille 3 Fétuque. C'est dans ces trois stations que les acidités et les teneurs en carbone des solutions sont les plus fortes. Les exportations d'aluminium peuvent être du même ordre de grandeur que celles du magnésium. C'est encore la pessière qui est la plus soustractive.

Il convient donc de souligner, en résumé, que c'est le moder de la pessière, à C/N élevé, qui entraîne une forte acidité des solutions du sol (tableau IV), et de ce fait, est de loin le plus agressif, favorisant ainsi l'élimination préférentielle de K et Fe, et secondairement Mg'et Al.

Ces solubilisations sont à relier aux transformations minéralogiques : vermiculitisation et chloritisation alumineuse sous pessière, vermiculitisation de la parabiotite sous myrtille, à peine engagée sous sapinière et hêtraie, et négligeable sous fétuque.

Pour les micas-vermiculites, l'effet différentiel des stations est beaucoup plus difficile à interpréter, si ce n'est que la hêtraie est le milieu le moins lessivant. La durée de l'expérience n'est ici pas suffisante, eu égard à la stabilité plus marquée des micas dioctaédriques, pour qu'on enregistre des évolutions stationnelles significativement différentes.

Les minéraux phylliteux de la fraction fine extraite des différents matériaux – argiles du pélosol, arène de granite, matériau gréseux, illite de Fithian – ont été soumis à l'action d'un humus de type mull (Sol brun acide sous tapis de **fétuque**) et un humus de type mor (podzol sous pineraie à callune et myrtille). Seule, l'argile **trioctaédrique** extraite du pélosol, de loin la plus altérable, permet de différencier nettement les deux stations : podzolisation commençante sous le mor, qui provoque la dissolution rapide des feuillets brucitiques ; vermiculitisation modérée aux premiers stades de la brunification sous le mull.

Les évolutions différentielles comparées podzol-sol brun sont fortement atténuées quand on passe du pôle trioctaédrique magnésien aux vermiculites de l'arène granitique, et enfin au pôle illitique dioctaédrique des argiles du grès, qui résistent remarquablement à l'effet fortement lessivant et amorphisant du milieu podzol.

Au total, l'ensemble de ces modèles expérimentaux, qui consistent à insérer dans des humus de sols acides, des minéraux-tests, s'est révélé être un outil efficace de mesure de l'altération différentielle des minéraux phylliteux. La mise en place de minéraux-tests incorporés dans des sachets de matériaux imputrescibles poreux, sous des humus acides, apparaît comme un bon moyen d'appréciation de l'action du milieu, humus et rhizosphère, sur la transformation des minéraux.

Les parois poreuses, de l'ordre de 20μ pour les macromicas et $0,8\mu$ pour les argiles fines, ne font pas obstacle aux échanges entre le minéral et les solutions qui les percolent, comme il. aurait été tentant de l'imaginer. Le dispositif intègre parfaitement bien tous les facteurs biochimiques et même physiques, qui entrent en jeu au cours de l'altération.

Les résultats essentiels ont été o'btenus, soit avec des micas primaires, soit avec des fractions d'argiles fines, et ont souligné, dans les conditions expérimentales, la fragilité des minéraux trioctaédriques soumis à des environnements lessivants,, dominés par une géochimie organique acide. Sans douepourrait-on suivre avec plus de détails, les nuances des évolutions différentielles des minéraux, et ce, jusqu'aux termes accomplis de la podzolisation, par des protocoles plus longs et plus répétitifs.

BIBLIOGRAPHIE]

AUROUSSEAU (P.), 1976 - Morphologie et genèse des sols sur granite du Morvan. Thèse Doct. Ing., Univ. Rennes, Sci. Terre, 210 p. BARSHAD (I.), 1948 - Vermiculite and its relation to biotite. Ann. Min. 33..., 655-678. BARSHAD (I.) et KISHK (F.M.), 1968 - Oxydation of ferrous iron in vermiculite and biotite alters fixation and replacéability of potassium. Science, 162 **(3860)**, 1401–1402. BARTOLI (F.), 1981 - Le cycle biogéochimique du silicium sur roche acide. Application à deux écosystèmes forestiers tempérés (Vosges). Thèse Doct. Etat Univ. Nancy 1, 188 p. BASSET (W.A.), 1960 - Role of hydroxyl orientation in mica alteration. Bull. Geol. Soc. Amer., 71, 449-456. BERTHELIN (J.), 1976 - Etude expérimentale des mécanismes d'altération des minéraux par des microorganismes hétérotrophes. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I, 198 p. BERTHELIN (J.) et **BELGY** (G.), **1979** - Microbial degradation of phyllosilicates during simulated podzolization. Geoderma, 21, 297-310. BLOOMFIELD (C.), 1968 - The effect of organic matter on the determination of ferrous iron in soils and rocks. Rothamsted Exp. Stn. Pt. 1, 63-81. BLUM (W.), 1976 - Bildung Sekundärer Al-(Fe') chlorite. Zeitsch. Pflanzenern. Bodenkde, 1, 107-125. BOETTCHER (A.L.), 1966 - Vermiculite, hydrobiotite and biotite in the rainy creek igneous complex near Libby, Montana. Clay Miner., 6, 283-296. BOISSEZON (P. de), 1977 - Essai de détermination du rôle des matières organiques dans la capacité d'échange des sols ferrallitiques. Bull. A.F.E.S., Science du sol, 2, 61-67. BONNE (Martine), 1981 - Variations saisonnières des éléments en solution dans les eaux de gravité et les eaux capillaires de trois sols acides de Lorraine. Thèse Doct. 3ème Cycle (Pédologie), Univ. Nancy 1, 69 p. BONNEAU (M.), BRETHES (A.), NYS (C.) et SOUCHIER (B), 1976 - Influence d'une plantation d'épicéas sur un'sol du Massif Central. Lejeunia, Rev. de Bot., Liège, Nlle série n° 82, 1-14. BONNEAU (M.), BRETHES (A.), LELONG (F.), LEVY (G.), NYS (C.) et SOUCHIER (B.), 1979 - Effets de boisements résineux purs sur l'évolution de le rertilité du sol. Rev. Forest. Fr., XXXI (3), 198-207. BOUDOU (J.P.), 1977 - Etude comparée des constituants organiques de l'eau de

gravité de deux écosystèmes forestiers des Basses-Vosges gréseuses triasiques.

Thèse Doct. 3ème Cycle (Pédologie), Univ. Nancy I, 64 p.

BRETHES (A.), 1973 - Mode d'altération et de différenciation pédogénétique sur leucogranites du massif du Morvan. Comparaison avec le massif vosgien. Thèse Doct. 3ème Cycle (Pédologie) Univ. Nancy I, 97 p. BRETHES (A.) et NYS (C.), 1975 - Effet des résineux sur la fertilité des sols. Difficultés des recherches et premiers résultats. Bull. A.F.E.S. Science du sol, 1, 3-18. BROWN (G.), 1961 - The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Soc. London Pub. BRUCKERT (S.), 1970 - Influence des composés organiques solubles sur la pédogénèse en milieu acide. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy 1. Ann. Agron., 21 (4), 421-452 et 21 (6), 725-758. BRUN (J.J.), 1977 - Etude de quelques humus forestiers aérés acides de l'Est de la France. Critères analytiques. Classification morphogénétique. Thèse 3ème Cycle (Pédologie), Univ. Nancy I, 118 p. CAILLERE (S.) et HENIN (S.), 1963 - Minéralogie des argiles. Masson & Cie, Paris Pub. CAILLIER (M.), 1977 - Etude chronoséquentielle des sols sur terrasses alluviales de la Moselle. Genèse et évolution des sols lessivés glossiques. Thèse 3ème Cycle (Pédologie), Univ. Nancy I, 88 p. CAMEZ (Th.), 1962 - Etudes sur l'évolution des minéraux argileux dans les sols des régions tempérées. Thèse Doct. Etat, Univ. Strasbourg. Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr. nº 20. CASES (J.M.), DELON (J.F.), FRANCOIS (M.) et MERCIER (R.), 1981 - Organisation de l'eau dans les milieux poreux ou concentrés en solides. C.R. DGRST action concertée : "Valorisation des ressources du sous-sol", 151 p. CHAUSSIDON (J.), 1979 - Complexe absorbant. Capacité d'échange. In : Pédologie. Tome II - Constituants et Propriétés. Bonneau M. et Souchier B. éd. Masson & Cie, Paris, Pub,, 333-352. COLLIER (D.), 1951 - Contribution à l'étude de l'altération des granites. Bull. A.F.E.S., Science du sol, 23, 1-12. COLLIER (D.), 1961 - Mise au point sur les processus de l'altération des granites en pays tempérés. Ann. Agron., 12, 273-331. DEJOU (J.), GUYOT (J.), ROBERT (M.) et PEDRO (G.), 1977 - Evolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées. I.N.R.A. Paris, 464 p. DELVIGNE (J.), 1965 - Pédogénèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Dunod, Paris, Pub., 177 p. DOUGLAS (L.A.), 1977 - Vermiculites. In : Minerals in soil environments. Dixon J.B. et Weed S.B. ed. - Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, Publ. 259-292 . DUCHAUFOUR (Ph.), 1970 - Précis de Pédologie (3ème édition). Masson & Cie, Paris, Publ., 776 p. DUCHAUFOUR (Ph.), 1976 - Dynamics of organic matter in soils of temperate regions : its action on pedogenesis. Geoderma, 15, 31-40.

DUCHAUFOUR (Ph.) et SOUCHIER (B.), 1977 - Pédologie. Tome 1 : Pédogénèse et classification des sols. Masson & Cie, Pub., Paris, 477 p.

DUCHAUFOUR (Ph.) et **SOUCHIER** (B.), 1978 - Role of iron and **clay** in genesis of acid soils under a humid, temperate **climate**. Geoderma, **20**, 15-26.

ESPIAU (P.), 1978 - Etude d'une série de sols de l'étage montagnard corse : contribution à la minéralogie des argiles et de l'acidité d'échange à l'interprétation de la pédogénèse. Bull. A.F.E.S., Science du sol, n° 3.

ESPIAU (P.) et PEDRO (G.), 1980 - Caractérisation du complexe d'échange des sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat tempéré. Ann. Agron., 31 (14), 363-383.

FANNING (D.S.) et KERAMIDAS (V.Z.), 1977 - Micas. In : Minerals in soi.1 environments. Dixon J.B. et Weed S.B. ed. Soil Sci. Soc. Amer. Publ., Madison Wisconsin, 195-258.

FARMER (V.G.), RUSSELL(J.D.), .AHLRICHS (J.L.) et VELDE (B.), 1967 - Vibrations du groupe hydroxyle dans les silicates en couches. Bull. Groupe fr. Argiles, 19 (2), 5-10.

FARMER (V.C.)et wILson (M.J.), 1970 - Expérimental conversion of biotite to hydrobiotite. Nature, London, 226 (5248), 841-842.

FARMER (V.C.), RUSSELL (J.D.), McHARDY(W.J.), NEWMAN (A.C.D.), AHLRICHS (J.L.) et RIMSAITE (J.Y.H.), 1971 - Evidence of loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. Min. Manag., 38, 121-137.

FARMER (V.C.), 1974 - The layer silicates. In : The infrared spectra of minerals. Miner. Soc. London, Chap. 15, 331-363.

FARMER (V.C.), 1978 - Water on particle surfaces. The chemistry of soil constituents. Greenland & Hayes, John Wiley & Sons, 405-448.

FEDOROFF (N.), DE KIMPE (C.R.) et **BOURBEAU** (G.), 1977 - L'altération des minéraux primaires en milieu podzolique en France atlantique et au Québec. Catena, **4**, 29-40.

FOSTER (M.D.), 1963 - Interprétation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. Clays & clay miner., 10th Nat. Conf., 1961, 70-89.

GAC (J.Y.), 1968 - Les altérations de quelques roches cristallines des Vosges. Etude minéralogique et géochimique. Thèse 3ème Cycle, Univ. Strasbourg, 77 p.

GASTUCHE (M.C.), 1963 - Kinetics of acid dissolution of biotite. Proc. Int. Clay Conf. Stockholm, 1, 67-83.

GILKES (R.J.), 1973 - The alteration products of K-depleted oxybiotite. Clays clay miner,, 21, 303-313.

GILKES (R.J.), YOUNG (R.C.) et QUIRK (J.P.), 1973 - Artificial weathering of oxidized biotite : I. Potassium removal by sodium chloride and sodium tetraphenilboran solutions. <u>Soil Sci. Soc. Amer. Proc.</u>, 37, 25-28.

GILKES (RK.J.) et YOUNG (R.C.), 1974 - Artificial weathering of oxidized biotite : IV. The inhibitory effect of potassium on dissolution rate. <u>Soil Sci.</u> Soc. Amer. Proc., <u>38</u> (3), 529-532.

GOLDICH (S.S.), 1938 - A study in rock-weathering. J. Geol., 46, 17-23.

GRUNER (J.W.), 1934 - The structure of vermiculite and their collapse by dehydratation. Amer. Min,, 19, 557-5'75.

GUILLET (B.), ROUILLER (J.) et **SOUCHIER** (B.), 1975 - **Podzolization** and clay migration in spodosols of Eastern France. Geoderma, 14, 223-245.

GUILLET (B.), ROUILLER (J.) et VEDY (J.C.), 1981 - Dispersion et migration de minéraux argileux dans les podzols. Contribution des composés organiques associés, leur rôle sur les formes et l'état de l'aluminium. In : <u>C.R.</u> Coll. Intern. C.N.R.S. 303 "Migrations organo-minérales dans les **sols** tempérés", Nancy, Sept. 1979, 49-56.

HELGESON (H.C.), 1968 - Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. 1. Thermodynamic relations. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 853-877.

HENIN (S.) et CAILLERE (S.), 1953 - Sur l'évolution de la phlogopite à Madagascar. In : C.R. **19ème** Congr. **Géol.** Inter-n, Algé, 1952, 18, 137-147.

HERBILLON (A.J.) et MAKUMBI (M.N.), 1975 - Weathering of chlorite in a soi.1 derived from a chlorite schist under humid tropical conditions. <u>Geoderma</u>, 13. 556-572.

ISMAIL (F.T.), 1970 - Biotite weathering and clay formation in arid and humid regions, California. Soil Science, 109 (4), 257-260.

IVARSON (K.C.), ROSS (G.J.) et MILES (N.M.), 1978 - Alterations of micas and feldspars during microbial formation of basic ferric sulfates in the laboratory. Soil Sci. Soc. Amer. J., <u>42</u> (3), 518-525.

JACKSON (M.L.), 1968 - Weathering of primary and secondary minerals in soils. In : C.R. 9th Intern. Cong. Soil Sci., Adelaïde, IV, 281-292.

JACKSON (M.L.), LEE (S.Y.), BROWN (S.L.), SACHS (I.B.) et SYERS (J.K.), 1973 -Scanning electron microscopy of hydrous metal oxide crusts intercalated in naturally weathered micaceous vermiculite. <u>Soil Sci. Soc. Amer. Proc.</u>, <u>37</u> (1), 127-131.

JEANROY (E.), 1974 - Analyse totale par spectrométrie d'absorption atomique, des roches, sols, minerais, ciments, après fusion au métaborate de strontium. Analusis, 2, 703-712.

JEANROY (E.) et GUILLET (B.), 1981 - The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. <u>Geoderma</u>, <u>26</u> (1-2), 95-105.

JOHNSON (L.J.) et CHING HWAN YEH, 1974 - Removal of iron oxides and amorphous material from soil clays. Treatment sequence effect. Soil Sci. Soc. Amer. Prcc. 38 (6), 977-980.

JONES (A.A.), 1981 - Charges on the surfaces of two chlorites. Clay minerals, 16, 747-759.

JUO (A.S.R.) et WHITE (J.L.), 1969 - Orientation of the dipole moments of hydroxyl groups in oxidized and. unoxidized biotite. Science, 165, 804-805.

JUSTE (C.), 1966 - Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium dans les sols acides du sud-ouest atlantique. Application à leur mise en valeur. Thèse Doct. Ing. Fac. Sci. Nancy. <u>Ann. Agron.</u>, <u>17</u> (2), 157-187 et <u>17</u> (3), 251-341. KODAMA (H.) et SCHNITZER (M.), 1973 - Dissolution of chlorite minerals by fulvic acids. Can. J. Soil Sci., 53, 240-243.

LAGALY (G.), 1981 - Characterization of clays by organic compounds. Clay Miner., <u>16</u>, 1-21.

LAJOINIE (J.P.) et BONIFAS (M.), 1961 - Les dolérites du Konkouré et leur altération latéritique (Guinée occidentale, Afrique). Bull. B.R.G.M., 2, 1-34.

LEFEBVRE-DROUET (E.) et MERIAUX (S.), 1963 - Bilans des cations échangeables en sols lessivés. Ann. Agron., 14 (3), 239-260.

LOUGHNAN (F.C.), 1969 - Chemical weathering of the silicate minerals. Amer. Elsevier Publ. Co. Inc., New York.

LUCAS (J.), 1962 - La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du trias. 'Thèse **Doct.** Etat. <u>Mém. n° 23 Bull.</u> Serv. Carte Géol. Als. Lorr., Strasbourg.

MACEWAN (D.M.C.), 1954 - Cardenite, a trioctahedral montmorillonoid derived from biotite. Clay Miner. Bull., 2, 120-126.

MANGENOT (F.) et TOUTAIN (F.), 1980 - Les litières. In : Actualités d'écologie forestiere. Sol, flore, faune. P. Pesson ed. Gauthier-Villars Publ., 3-59.

MASON (B.) et BERRY (L.G.), 1967 - Elements of mineralogy. J. Gilluly et A.O. Woodfort ed., W.H. Freeman & Co., San Francisco, Publ.

MEHRA (O.P.) et JACKSON (M.L.), 1960 - Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays clay miner., 7, 317-327.

MEILHAC (A.), 1970 - Origine et évolution des minéraux phylliteux dans les altérations des granites en pays tempérés. Bilan minéralogique et géochimique sur deux massifs des Vosges. Thèse 3ème Cycle, Fac. Sci. Strasbourg, 70 p.

MILLOT (G.), 1964 - Géologie des argiles. Altérations, sédimentologie, géochimie. Masson & Cie, Paris, Publ., 499 p.

MILLOT (G.), 1979 - Les argiles. In : Pour la Science, 20, 61-73.

MOKMA (D.L.), SYERS (J.K.) et JACKSON (M.L.), 1970 - Cation exchange capacity and weathering of muscovite macroflakes. <u>Soil Sci. Soc. Amer. Proc.</u>, <u>34</u> (1), 146-150.

MORTLAND (M.M.) et LAWTON (K.), 1961 - Relationships particle size and potassium release from biotite and its analogues. <u>Soil Sci. Soc. Amer. Proc.</u>, <u>25</u> (6), 473-476.

MUMBRUN (L.E. de), 1963 - Conversion of mica to vermiculite by potassium removal. Soil Science, 96, 275-276.

MUXART (T.) et BIROT (P.), 1977 – L'altération météorique des roches. Public. Département de Géographie Université de Paris-Sorbonne n° 4, Paris.

NEWMAN (A.C.D.), 1969 - Cation exchange properties of micas. 1. The relation between mica composition and potassium exchange in solution of different pH. J. Soil Science, 20, 357-373.

NGUYEN KHA, 1973 - Recherches sur l'évolution des sols à texture argileuse en conditions tempérées et tropicales. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy 1, 157 p.

NGUYEN KHA et PAQUET (Hélène), 1975 - Mécanismes d'évolution et de redistribution des minéraux argileux dans les pélosols. Sci. Géol. Bull., 28 (1), 15-28. NORRISH (K.), 1973 - Factors in the weathering of mica to vermiculite. J.M. Serratosa et al. ed. Proc. Int. Clay Conf., Madrid 1972, CSIC Madrid. OJANUGA (A.G.), 1973 - Weathering of biotite in soils of a humid tropical climate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37 (4), 63-65. OLIVIER (Th.), 1979 - Extraction des eaux capillaires : méthodologies d'extraction et analyses des solutions obtenues,, D.E.A. Agro-Eco-Pédologie, Univ. Nancy 1, 34 p. PAQUET (Hélène), 1969 - Evolution géochimique des minéraux argileux dans l'altération et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. Thèse Doct. Etat, Univ. Strasbourg, 348 p. PEDRO (G.), JAMAGNE (M.) et BEGON (J.C.), 1978 - Two routes in genesis of strongly differentiated acid soils under humid, cool temperate conditions. Geoderma, <u>20</u>, **173-189**. PEDRO (G.), 1979 - Les conditions de formation des constituants secondaires. In : Pédologie. Tome II. Constituants et propriétés des sols. M. Bonneau et B. Souchier ed., Masson & Cie, ' Paris, Publ., 58-72. PENVEN (M.J.), FEDOROFF (N. et ROBERT (M.), 1981 - Altération météorique des biotites en Algérie. Géoderma, 26, 287-309. RAFIDISON (Z.), 1982 - Rôle de la faune dans l'humification : transformations des feuilles de hêtre par un ver anécique (Nicodrilus velox). Thèse 3ème cycle, Univ. Nancy 1. RAUSSEL-COLOM (J.A.), SWEATMAN (T.R.), WELLS (C.B.) et NORRISH (R.), 1965 . Studies in the artificial weathering of mica. Experimental pedology, In : Proc. 11th Easter Sch. Agr. Sci., Univ. Nottingham, 40-72. RAZZAGHE-KARIMI (M.H.), 1976 - Contribution à l'étude expérimentale des phénomènes d'altération en milieu (organique acide. Application à l'évolution des micas et phyllosilicates 2/1. Thèse Doct. Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris VI, 222 p. RAZZAGHE-KARIMI (M.H.) et ROBERT (M.), 1979 - Géochimie des éléments majeurs des micas en milieu organique : mécanismes de l'altération des silicates. Ann. Agron., 30 (6), 493-512. ROBERT (M.) et PEDRO (G.), 1968a - Etude expérimentale de l'évolution des biotites par oxydation au cours du chauffage; constitutions des oxybiotites. C.R. Acad. Sci. Paris, 267, 1677-1680. ROBERT (M.) et PEDRO (G.), 1968b - Influence de l'oxydation thermique des biotites sur l'extraction-du potassium (vermiculitisation). C.R. Acad. Sci. Paris, 267, 1805-1087. ROBERT (M.), 1968 - Etude expérimentale sur les processus de vermiculitisation des micas trioctaédriques : bilan de l'évolution et conditions de genèse des vermiculites. Bull. Gr. Fr. Argiles, 20, 153-171. ROBERT (M.) et PEDRO (G.), 1969 - Etude des relations entre les phénomènes d'oxydation et l'aptitude à l'ouverture dans les micas trioctaédriques. In : Proc. Int. ClayConf. Japan, 455-472.

ROBERT (M.), 1970 - Etude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse Doct. Etat, Fac. Sci. Paris, 194 _D.

ROBERT (M.), 1971 - Etude expérimentale de l'évolution des micas (biotites). 1. Les apsects du processus de vermiculitisation. Ann. Agron.22 (1), 43-93.

ROBERT (M.) et BARSHAD (I.), 1972 - Sur les propriétés et la détermination des minéraux argileux 2/1 expansibles (vermiculites-smectites). C.R. Acad. Sci. Paris, 275, 1463-1465.

ROBERT (M.), RAZZAGHE-KARIMI (M.K.), VICENTE (M.A.) et VENEAU (G.), 1979 - Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. Bull. AFES. Science du sol, 2-3, 153-174.

ROBERT (M.) et RAZZAGHE-KARIMI (M.K.), 1974 – Evolution des micas trioctaédriques en présence d'acides organiques. Bull. Gr. Fr. Argiles, 24, 307-317.

ROBERT (M.) et VENEAU (G.), 1978 - Stabilité des minéraux phylliteux 2/1 en conditions acides. Rôle de la composition octaédrique. In : Proc. 6th Int. Clay Conf. Oxford. Mortland M.M. et Farmer V.G. ed., Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 385-394.

ROBIN (Anne-Marie), 1979 - Genèse et évolution des sols podzolisés sur affleurements sableux du Bassin Parísien. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I, 173 p.

ROBIN (Anne-Marie), GUILLET (B.) et DE CONINCK (F.), 1981 - Genèse et évolution des sols podzolisés sur affleurementssableux du Bassin Parisien. 1. Rôle du matériau. Bull. A.F.E.S., Science du sol, 4, 314-329.

ROCHE (H. de la), 1966 - Données géochimiques sur les premiers stades de l'altération dans le massif granitique de Saint-Renan (Finistère). C.R. Acad.Sci. Paris, 262, 2409-2412.

ROSS (G.J.) et RICH (C.I.), 1974 - Effect of oxidation and reduction on potassium exchange of biotite. Clays clay miner,, 22, 355-360.

ROSS (G.J.), 1975 - Experimental alteration of chlorites into vermiculites by chemical oxidation. Nature, London, 255, 133-134.

ROSS (G.J.), WANG (C.), OZKAN (A.I.) et REES (H.W.), 1982 - Weathering of chlorite and mica in a New Brunswick podzol developed on Till derived from chlorite-mica schist. Geoderma, 27, 255-267.

ROUILLER (J.) et JEANROY (E.), 1980 - Techniques de laboratoire. Analyse minérale. Note technique n° 33 (fiches techniques) du C.P.B. Nancy.

ROUILLER (J.), GUILLET (B.) et **BRUCKERT** (S.), 1980 - Cations echangeables et acidités de surface. Bull. A.F.E.S., Science du sol, 2, 161-174.

RUELLAN (A.) et DELETANG (J.), 1967 - Les phénomènes d'echange de cations et d'anions dans les sols. Document ORSTOM - Initiations-Documentations techniques n° 5, 123 p.

RUTHRUFF (R.F.), 1941 - Vermiculite and hydrobiotite. Amer. Miner., 26, 478-484.

SADIO (S.), 1980 - Altération de minéraux argileux dans un sol brun acide et dans un podzol. Approche expérimentale in <u>situ</u> : Housseras et Biffontaine (Vosges). D.E.A. Agro-Eco-Pédologie, Univ. Nancy 1, 26 p.

SAWHNEY (B.L.), 1970 - Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. Clays clay Miner., 18, 47-52.

SAWHNEY (B.L.), 1977 - Interstratification in layer silicates. In : Minerals in soil environments. Dixon J.B. et Weed S.B. ed., Soil Sci. Soc. Amer. Publ. Wisconsin, USA, 405-434.

SAWHNEY (B.L.) et VOIGT (G.H.), 1969 - Chemical and biological weathering in vermiculite from Transwaal. Soi.1 Sci. Soc. Amer. Proc., 93 (4),625-629.

SCHNITZER (M.) et KODAMA (H.), 1977 - Reactions of minerals with soil humic substances. In : Minerals in soil environements. Dixon J.B. et Weed S.B. ed. Soil Sci. Soc. Amer. Publ., Madison, Wisconsin, 741-770.

SCHWEDER (P.), 1972 - The effect of long-term application of potassium fertilizer on the clay content of soil. <u>Archiv.f. Acker. Pflanzenbau Bodenkde</u>, <u>15</u> (12, 1007-1015. (Soils & Fertil., <u>35</u>(5), n° 3795, p. 514).

SCHWERTMANN (U.), 1976 - Die Vermitterung mafischer Chlorite. Zeitsch. Pflanzener. Bodenkde, 1 (1), 27-36.

SCOTT (A.D.) et SMITH (S.J.), 3966 - Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium. Clays clay Miner., '14, 69-81.

SEDDOH (F.), 1973 - Altération des roches cristallines du Morvan. Thèse Doct. Etat, Dijon, 377 p.

SEDDOH (F.) et PEDRO (G.), 1974 - Caractérisation des différents stades de transformation des biotites et biotites chloritiques dans les arènes granitiques du Morvan. <u>Bull. Gr. Fr, Argiles</u>, <u>26</u>, 107-125.

SEGALEN (P.), 1966 - Altération des minéraux primaires. Synthèses des minéraus secondaires au cours de la ferrallitisation. <u>Cah. ORSTOM, Pédologie</u>, <u>IV</u> (4), 5-13.

SEGALEN (P.), 1973 - L'aluminium dans les sols. Document ORSTOM, Initiations-Documentations techniques n° 22, 281 p.

SOUCHIER (B.), 1971 - Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). Thèse **Doct.** Etat, Univ. Nancy 1, 134 p.

SOUSA (E.C.) et ESWARAN (H.), 1975 - Altération of micas in the saprolithe of a profile from Angola. A morphological study. Pédologie, <u>Gand</u>, <u>25</u> (2), 71-79.

STUSSI (J.M.), 1960 - Radioactivité des roches du bassin versant et des sables de la rivière Grandrupt (Vosges), Thèse 3ème Cycle, Univ. Nancy 1, 120 p.

TAIT (J.M.), YOSHINAGA (N.) et MITCHELL (B.D.), 1978 - The occurence of imogolite in some scottish soils, <u>Soil Sci. Pl. Nutr.</u>, <u>24</u> (1), 145-151.

TARDY (Y.), 1969 - Géochimie des altérations. Etude des **arèn**es et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse Des Mat, Univ. Strasbourg, **199** p.

TARDY (Y.), PAQUET (Hélène) et: MILLOT (G.), 1970 - Trois mode: de genèse des montmorillonites dans les altérations et les sols. Bull. Gr. Fr. Argiles, 22, 69-77.

TARZI (J.G.) et PROTZ (R.), 1979 – Increased selectivity of naturally weathered biotites for potassium. Soil Sci. Soc. Amer. J., 43, 188-191.

THOMASSIN (J.H.), SCHEPER (S.), BAILLIF (P.), TOURAY (J.C.) et NAUDIN (F.), 1982 - Amorphisation de surface. Etude du comportement de l'aluminium lors de l'interaction H_2O -verre : apport de la spectrométrie XPS et de la sonde ionique. (sous presse).

TOMITA (K.) et DOZONO (M.), 1972 - Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron. Clays Clay miner., 20, 225-231.

TOLJRAY (J.C.), 1980 - La dissolution des minéraux. Aspects cinétiques. Masson & Cie, Paris, 109 p.

VEDY (J.C.), 1973 - Relations entre le cycle biogéochimique des cations et l'humification en milieu acide. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy 1, 116 p.

VEDY (J.C.), ROUILLER (J.) et MERLET (D.), 1980 - Les solutions du sol dans deux écosystèmes des Basses-Vosges gréseuses triasiques. Mém. hors série n° 11 Soc. Géol. Fr., 127-134.

VERHEYE (W.), 1974 - Nature and evolution of soils developed on the granite **complex** in the subhumid tropics (Ivory Coast). 1. Morphology and classification. Pédologie, <u>G</u>and, 2<u>4</u> (3), 266-282.

VICENTE-HERNANDEZ (M.A.) et ROBERT (M.), 1975 - Transformation profonde des micas sous l'action de l'acide galacturonique. Problèmes des smectites des podzols. C.R. Acad. Sci. Paris, **281D**, 523-526.

VICENTE-HERNANDEZ (M.A.) et ROBERT (M.), 1981 – Rôle des acides fulviques et humiques dans les premiers stades de l'altération des micas, In : Coll. Inter. n° 303 C.N.R.S. "Migrations organo-minérales dans les sols tempérés", Nancy Sept. 1979, 305-312.

WADA (K.), 1977 - Allophane and imogolite. In : Minerals in soil environments. Dixon J.B. et Weed S.B. Ed,, Soil Sci. Soc. Amer. Publ. Madison, Wisconsin, 603-638.

WADA (K.) et SCHIN ICHIRO WADA, 1976 - Clay mineralogy of the B horizons of two hydrandepts, a torrox and humitropept in Hawaii. <u>Geoderma</u>, 16 (2), 139-157.

WEED (S.B.), DAVEY (C.B.) et COOK (M.G.), 1969 - Weathering of mica by fungi. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33 (5), 702-706.

WELLS (C.B.) et NORRISH (K.), 1968 - Accelerated rates of release of interlayer potassium from mica. Trans, 9th Int. Cong. Soil Sci., Adélaïde, <u>Soil Science</u>, <u>11</u>, 683-694.

WEY (R.) et LEDRED (R.), 1972 - Vermiculite et vermiculitisation. Bull. Gr. fr. Argiles, XXIV, 111-134.

WHITE (J.L.), 1971 - Interpretation of infrared spectra of soil minerals. <u>Soil</u> Science, 112, 22-31.

WHITE (J.L.), 1977 - Preparatiop of **specimens** for infrared analysis. In : Minerals in soil environments. **Dixon** J.B. et Weed S.B. ed., **Soil Sci. Soc. Amer.** Publ., Madison, Wisconsin, 847-868.

WILSON (M.J.), 1966 - The weathering of biotite in some Aberdeenshire soils. Min. Manag., 35, 1080-1093.

WILSON (M.J.), 1967 - The clay mineralogy of some soils derived from a biotite-rich quartz-gabbro in the strathdon **area**, Aberdeenshire. <u>Clay miner.</u>, <u>7</u>, 91-100.

WILSON (M.J.), 1970 - A study of weathering in a soil derived from a biotitehornblende rock. I. Weathering of biotite. Clays clay Miner., 8, 291-303.

ZYRIN (N.G.), GANA (L.I.), SOKOLOVA (T.A.) et GUSEVA (M.I.), 1974 - Clay minerals in yellow-podzolic soils of Western Georgia. <u>Geoderma</u>, 12 (1/2), 63-69.

ANNEXE I

4 M

.....

I.- PREPARATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL : LES SACHETS

Les sachets sont fabriqués **à** partir d'une toile à bluter en polyamide, ou de membranes en acropor, constitué d'un copolymère d'acrylonitrile de P.V.C. et de nylon. Ce matériau existe dans le commerce; on peut se le procurer chez U.G.B., Panissières (42). Il existe plusieurs mailles.

Sur la longueur totale de la toile, on découpe des bandes de 10 cm de large. La bande est ensuite soudée sur **toute** sa longueur, de façon à obtenir une nouvelle bande de 5 cm de large. La fermeture se réalise à l'aide d'un fer à souder.

Dans le sens de la largeur, cette fois, on soude le bord inférieur des sachets en espaçant les traits de soudures de 11 cm. Le sachets ne sont découpés qu'après qu'ils aient été soudés.

Une fois les minéraux incorporés dans les sachets, ceux-ci sont définitivement fermés sur le bord supérieur, toujours à l'aide du fer à souder.

En fin d'opération, on obtiendra un sachet de 10 cm de long sur 5 cm de large.

II.- PREPARATION DES MINERAUX EN VUE D'ETUDES EXPERIMENTALES

1.- Minéraux primaires

Les minéraux primaires sont prélevés des roches-mères de sols.

- Broyage et tamisage à sec : on recueille les différentes fractions, plus particulièrement celles qui sont comprises entre 100 et 200µ. Différentes fractions, peuvent être choisies.

- Lavage à l'eau déminéralisée, sur tamis de 100μ , pour éliminer les particules fines, puis séchage à l'air (ou à l'étuve à température maximum de 30° C). Le tout est ensuite homogénéisé.

- Traitement ultrasons (OMRON Tateisi Electronics CQ Japan) : dans des **béchers** de 250 ml, on pèse 30 à 50 g de minéraux broyés secs. On fait deux lavages, suivis d'une décantation de 2 minutes à l'eau minéralisée, puis traitement ultrasons réglé à 70 volts pendant 1 minute, décantation pendant 2 minutes. Deux lavages, une décantation de 2 mn. Ultrasonication à 70 volts pendant 1 minute, puis, à nouveau, 5 à 6 lavages, suivis de décantations de 2 minutes chacunes jusqu'à obtention d'un liquide clair. Séchage à l'air (ou à 30°C à l'étuve) pendant deux à trois jours. Faire un ultime tamisage à sec, sur tamis de 100µ.

 $\underline{\text{N.B.}}$ En principe, il faut toujours effectuer un dernier tamisage par vo **i**e humide.

<u>Séparation des minéraux</u> : On peut procéder à un tri paramagnétique (Carpco Forrer) pour séparer les minéraux.

2.- Minéraux argileux

Les échantillons sont extraits des horizons C des arènes de sols.

Ils doivent subir les traitements suivants :

- Broyage et/ou tamisage à sec à l'aide d'un tamis de 50 μ

– Dispersion dans de 'L'eau distillée de la fraction inférieure à 50μ dans des allonges de 1 litre.

- Les argiles (fraction inférieure à 2 μ) sont recueillies par siphonnage.

- Agitation de l'échantillon de 1 1 de suspension et siphonnage après 24 heures, jusqu'à 30 cm de profondeur

- Récupération de la totalité des argiles par siphonnages répétés, jusqu'à épuisement total, c'est-à-dire jusqu'au moment où on ne distingue plus de suspension dans l'eau distillée. Les argiles sont recueillies dans des pots de centrifugeuse de 1 1.

- Centrifugation et récupération du culot. On peut faire deux à trois lavages à l'eau distillée, avec mise en suspension après chaque lavage.

- Les argiles $(0-2\mu)$ ainsi recueillies seront ensuite séchées dans une étuve à 60°C ou à l'air libre.

N.B. : On peut rendre les argiles homoioniques en faisant une saturation à l'aide de cation quelconque, Le cation saturant ne devra pas être un handicap pour la suite du travail. La saturation tient compte de la capacité d'échange cationique de l'argile considérée.

Les pesées seront fonction des études ou objectifs visés.

ANNEXE II

$\label{eq:composition} \frac{\textbf{Tableau I}}{\textbf{vermiculites (Bio. error of the second seco$

| Echantillons | Si02 | A1203 | Fe203 | Mn0 | Mg0 | Ca0 | Na20 | K20 | Ti02 | Total |
|---|---|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--|--|--------------------------------------|--|--|
| Bio. y Téndin Bio. ar. téndin | 705 715 | 71 92 | 91 78 | 1,3 0,9 | 70 54 | 2,8 3,0 | 0,6 0,1 | 41 26 | 16 16 | 998,7 985 |
| Pessière Bio. y A ₀ Bio. ar. A, Bio. y 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. y 80 cm Bio. ar. 80 cm | 610 700 680 700 700 700 700 | 65 90 74 90 73 92 | 62 76 95 75 90 75 | 1,1 0,8 1,3 0,8 1,2 0,8 | 63 52 73 51 66 50 | 2,3 1,9 3,1 2,2 2,6 2,2 | 0,5 0,1 0,8 0,3 0,7 0,2 | 26,5 24,5 42 24 39 26 | 16 16 16 16 16 16 | 926,4 961,3 995,2 959,3 988,5 962,2 |
| Sapinière Bio. y A ₀ Bio. ar. A ₀ Bio. y 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. y 80 cm Bio. ar. 80 cm | 690 710 695 700 685 690 | 71 83 75 92 75 91 | 90 71 92 75 92 75 | 1,3 0,8 1,3 0,8 1,3 0,8 | 69 49 72 50 72 52 | 3,1 1,4 3,1 2,3 2,8 2,0 | 0,6 0,2 0,8 0,2 0,8 0,2 | 30 21,5 41 23 40,5 24 | 16 16 16 16 16 16 | 971 996 996,2 956,2 985,4 951 |
| Hêtraie Bio. y A ₀ Bio. ar. A ₀ Bio. y 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. y 80 cm Bio. ar. 80 cm | 710 680 710 700 690 690 | 71 92 70 89 74 91 | 89 78 86 73 95 75 | 1,2 0,9 1,2 0,8 1,3 0,9 | 68 54 67 52 73 52 | 3,0 2,4 2,8 2,3 2,9 2,6 | 1,0 0,5 1,0 0,5 1,0 0,5 | 32 26 38 24 43 26 | 16 16 16 16 16 16 | 991,2 954,3 992 957,6 996,2 996 |
| Myrtille Bio. y A _o Bio. ar. A _o | 700 710 | 66 82 | 85 71 | 1,2 0,8 | 65 49 | 3,0 1,8 | 1,0 0,6 | 33 25 | 15 15 | 969,2 995,2 |
| Fétuque Bio. y A ₀ Bio. ar. A ₀ | 700 705 | 68 82 | 87 71 | 1,3 0,9 | 68 51 | 3,1 1,9 | 1,C 0,6 | 39 25 | 15 15 | 982,4 995,9 |

2 B
$\label{eq:ableau II} \begin{array}{cccc} \textbf{Tableau II} & \textbf{-} & \textbf{Capacité} & \textbf{d'échange} & \textbf{cationique} & \textbf{et} & \textbf{composition} & \textbf{du} & \textbf{complexe} & \textbf{absorbant} & \textbf{des} & \textbf{parabiotites} & (\texttt{Bio.}_{\gamma}) & \textbf{et} & \textbf{des} & \textbf{micas-vermiculites} & (\textbf{Bio. ar.}) & \textbf{des} & \textbf{d$

| Echantillons | рН | Acidité d'échange | | FE | Mh | Bases échangeables et C.E.C. (m.e./100 g) | | | | | | 100 ^S | 100 ^{A1} |
|---|--|---|---|---|---|--|---|---|---|--|--|--|----------------------------------|
| | | A13+ | | m.e. | /100g | Ca | Mg | ľ | Na | S | Ţ | T | T |
| Bio. , Témpin Bio. ar. Témpin | 6,56 6,42 | 0,0 0,0 | 0.0 0.0 | 0,0 0,0 | 0,0 0.07 | 0,45 2,8 | 0,61 1,43 | 2,0 0.21 | 0,22 0,17 | 3,28 4,61 | 3.28 3,68 | 10C) 95) | - |
| Pessière Bio. (A ₀ Bio. ar. A, Bio. γ 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. γ 80 cm Bio. ar. 80 cm | 3,6 3,7 4,2 4,0 4,1 3,9 | 5.6 5.6 1.1 3.3 0.0 3.0 | 1,3 1,5 0,5 0,6 0,0 0.0 | 0,3 0,0 0,04 0,0 0,0 0,0 | 0,03 0,05 0.01 0,01 0.01 0,02 | 0,15 0,1 0,0 0,0 0,0 0,0 | 0,71 0,2 0,11 0,04 0,07 0,07 | 1,3 0,18 1,2 0,13 1.2 0,1 | 1,2 0,26 0,7 0,65 0.52 0,56 | 3,36 0,74 2,01 0,82 1,79 0,75 | 10.59 8,0 3,6 4,73 1,8 3,75 | 3 2 91 56 17 9 4 20 | 53 71 31 70 80 |
| Sapinière Bio. y A, Bio. y 15 cm Bio. dr. 15 cm Bio. y 80 cm Bio. ar. 80 cm | 3,6 3,6 4,3 4,0 4,2 4,0 | 5,6 6,7 1,1 3,3 0,4 3,3 | 1,6 2.4 0,0 0,6 0,0 0,0 | 0,6 0,0 0,14 0,0 0,0 0,0 | 0,05 0,05 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 | 0.45 0,45 0,15 0,15 0,1 0,2 | 0,7 0,33 0,18 0,08 0,1 0,06 | 2.26 0,3 0,52 0,13 1,7 0,16 | 0.47 0,26 0,4 0,26 0,17 0,09 | 3,88 1,34 1,25 0,62 2,07 0,51 | 11.73 10,49 2,5 4,52 2,5 3,81 | 33 13 50 14 83 13 | 48 64 44 73 16 87 |
| Hêtraie Bio. y A, Bio. ar. A ₀ Bio. γ 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. γ 80 cm Bio. ar. 80 cm | 3,8 3,9 4,2 4,1 4,4 4,0 | 4,4 5,6 2,22 3,3 1,1 3,3 | 0,4 0,6 0,08 0,1 0,0 0,0 | 0,07 0,00 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 | 0.0 0,08 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 | 0,5 0,45 1,6 0,25 0.25 0,3 | 0,35 0,9 0.16 0.12 0,15 0,2 | 0.86 0.55 0,6 0,34 0.57 0.34 | 0,9 1,0 0,4 0,13 0,43 0,4 | 2,61 2,9 2,8 0.84 1,4 1,24 | 7,48 9,18 5.86 4,24 2,5 4,3 | 35 32 55 35 55 3 55 3 | 59 61 44 78 44 77 |
| Myrtille Bio. γ A ₀ Bio. ar. A ₀ | 3,7 3,8 | 4,4 4,4 | 1.4 1,4 | 0,07 0,0 | 0,08 | 1,7 0,75 | 0,52 0,2 | 0,6 0,10 | 0,4 0,13 | 3,22 1,18 | 9,17' 7,05 | 35 17 | 48 |
| Fétuque Bio. γ Α ₀ Bio. ar. Α ₀ | 4,0 3,9 | 2,22 3,3 | 0,3 0,3 | 0,0 0,0 | 0,1 0.17 | 0,55 1,35 | 0,4 0,44 | 0,52 0.23 | 0,22 0.17 | 1,69 2.19 | 4,31. 5,96i | 39 37 | 52 55 |

| | | Si % | | | Al %o | | Fe %。 | | | |
|--|---|---|--|---|--|---|---|--|---|--|
| Echantillons | Oxalate pH3 | EDTA-Na4 0,1M | C.B.D. (MJ) | Oxalate pH3 | IDTA- Na4 0,1M | C.B.D. (MJ) | Oxalate pH3 | EDTA-Na4 0,1M | C. B. D. (MJ) | |
| Pessière Biotite y A, Biotite ar. A ₀ Biotite γ 15 cm Biotite ar. 15 cm Biotite ar. 80 cm | 0,29 0,1 0,4 0,15 0,5 0,2 | 0,1 0,2 0,3 0,2 0,3 0,3 | 0,4 0,4 0,4 1,2 0,8 0,8 | 0,55 0,45 0,6 0,55 0,85 0,85 | 0,2 0,6 0,7 1,4 1,0 | 0,4 0,4 0,4 0,8 0,8 1,2 | 1,05 0,55 0,8 0,55 0,8 0,55 | 0,6 0,2 0,4 0,5 0,5 0,5 | 1,2 5,8 0,8 5,8 1,2 5,8 | |
| Sapinière- Bio. y A ₀ Bio. ar. A ₀ Bio. y 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. y 80 cm Bio. ar. 80 cm | 0,25 0,15 0,3 0,15 0,45 0,15 | 0,4 0,5 0,2 0,3 0,3 0,2 | 0,15 0,15 0,15 0,15 0,2 0,1 | 0,5 0,45 0,65 0,8 0,65 0,65 | 0,2 0,5 0,6 1,2 0,8 1,3 | 0,15 0,25 0,25 0,4 0,25 0,35 | 1,2 0.6 0,6 0,5 0,5 0,5 | 0,5 0,3 0,3 0,4 0,4 0,5 | 0.5 2,0 0,3 2,35 0,40 1,15 | |
| Hêtraie Bio. y A ₀ Bio. ar. A ₀ Bio. y 15 cm Bio. ar. 15 cm Bio. y 80 cm Bio. ar. 80 cm | 0,35 0,15 0,35 0,1 0,45 0,2 | ?, . 0,2 0,2 0,3 0,3 | 0,2 0,15 0,2 0,1 0,1 0,1 | 0,5 0,3 0,75 0,75 0,6 0,7 | 0,3 0,6 0,7 0,9 0,7 1,3 | 0,2 0,3 0,2 0,35 0,25 0,35 | 1,75 0,35 0,95 0,6 0,65 0,65 | 0,5 0,3 0,7 0,3 0,4 0,5 | 0,55 2,25 0,45 2,15 0,40 2,3 | |
| Myrtille Bio. y A ₀ Bio. ar. A ₀ | 0,3 0,15 | 0,4 0,5 | 0,6 0,8 | 0,45 0,55 | 0,2 0,5 | 0,4 0,8 | 1,3 0,6 | 0,7 0,3 | 2,0 6,8 | |
| Fétuque Bio. y A, Bio. ar. A _O | 0,15 0,1 | 0,3 0,4 | 0,0 0,8 | 0,3 0,55 | 0,2 0,4 | 0,4 0,8 | 0,75 0,55 | 0,4 0,2 | | |
| Bio. y témbin Bio. ar. témbin | 0,5 0,1 | 0,3 0,2 | 0,25 0,2 | 0,4 0,3 | 0,4 0,8 | 0,1 0,2 | 0,65 0,35 | 0,30 0,2 | | |

-

,a 🏊

-

| Station | M i néraux | Si 02 | A1203 | Fe203 | MhO | Mg0 | Ca0 | Na20 | K20 | Ti 02 | pF | Total |
|----------------|---|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
| Références | Pélosol Hohrodberg Haut-Jacques Illite | 445 400 430 480 | 190 235 250 240 | 71 120 98 64 | 0,4 3,2 0,8 0,7 | 84 40 22 24 | 11,5 5,5 0,4 9,5 | 2 6.5 1' 2 | 48 29 47 55 | 12 13 8 12 | 136 132 125 112 | 999 984 982 999 |
| Podzol | Pélosol | 450 | 200 | 68 | 0,3 | 58 | 0,2 | 1.5 | 52 | 12 | 148 | 990 |
| | Hohrodberg | 410 | 230 | 103 | 0,8 | 32 | 0,9 | 7,5 | 30 | 13 | 155 | 982 |
| | Haut-Jacques | 425 | 250 | 92 | 0,4 | 20 | 0,1 | 1 | 47 | 8 | 152 | 996 |
| | Illite | 475 | 240 | 56 | 0,2 | 20 | 0,5 | 2 | 53 | 12 | 140 | 999 |
| Sol brun acide | Pélosol | 450 | 200 | 71 | 0,6 | 82 | 095 | 1,5 | 46 | 12 | 136 | 999 |
| | Hohrodberg | 410 | 230 | 120 | 2,9 | 37 | 3,4 | 7,5 | 28 | 13 | 141 | 993 |
| | Haut-Jacques | 410 | 240 | 91 | 0,7 | 21 | 0,2 | 1 | 44 | 8 | 171 | 987 |
| | Illite | 475 | 245 | 64 | 0,5 | 23 | 0,4 | 2 | 55 | 12 | 136 | 999 |

 $\label{eq:loss} \frac{\text{Tableau IV}}{en}. \mbox{-} Composition \ chimique \ des \ minéraux \ argileux. \ Eléments \ exprimés \ en \ \%_{\circ} \ d' \ oxydes.$

| Station | PH | Acidité d'échange | | Fe Mri | | | Bases échangeables | | | | | 1005 | 10041 | |
|----------------|---|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| | | | A1 | H+ | | | Ca | Mg | K | NH4 | S | T | T | T |
| Références | Pélosol Hohrodberg Haut-Jacques Illite | 697 4,23 4,53 7,10 | 0,0 0,0 9,9 0,0 | 0,0 1,8 5,8 0,0 | 0,0 0,0 0,14 0,0 | 0,12 0,17 0,22 0,14 | 28 12 1,5 20 | 4,12 4,28 0,33 2,3 | 1,4 0,9 0,7 2,3 | 093 0,8 0,9 0,4 | 33,8 18,0 3,4 25,0 | 33,9 20,0 12,7 25,1 | 99,7 90,0 26,7 99,4 | 0,0 0,0 70,1 0,0 |
| Podzol | Pélosol Hohrodberg Haut-Jacques Illite | 3,42 3,48 3,31 3,47 | 19,00 17,8 17,8 13,3 | 1,52 1,0 1,92 1,3 | 0,22 0,43 0,3 0,07 | 0,02 0,04 0,02 0.03 | 1,6 0,7 0,6 1.1 | 4,46 1,22 0,86 1,4 | 1,03 0,4 0,8 1,3 | 0,1 0,13 0,1 0,3 | 7,2 2,5 2,4 4,1 | 28,0 21,7 22,4 18,8 | 25,7 11,5 10,7 21,8 | 67,9 82,0 79,5 70,7 |
| Sol brun acide | Pélosol Hohrodberg Haut-Jacques Illite | 4,12 4,15 4,15 4,15 4,15 | 24,4 20 20 17,8 | 0,64 0,32 0,48 0,48 | 0,0 0,0 0,0 0,0 | 0,46 0,54 0,41 0,41 | 1,7 0,8 0,6 0,8 | 1,1 0,33 0,15 0,35 | 0,7 0,4 0,5 1,1 | 0,6 0,3 0,4 0,3 | 4,1 1,8 1,7 2,6 | 29,6 22,7 22,5 21,2 | 14,0 8,0 7,6 12,3 | 82,4 88,1 88,9 84,0 |

| Tableau VI | Elé | nents | "oxydes" | des | mi néraux | argi l eux | extraits | par | le | réactif |
|------------|-----|--------|----------|--------|------------------|------------|----------|-----|----|---------|
| | de | Mehra- | Jackson | (C. B. | D .) | | | | | |

| 64-49 | M - énour | C: ^{0/} | | _A1 | _ Fe | | | |
|-----------------------|------------------|-------------------------|-----|-----------|------------|-----------|--|--|
| Station | MI neraux | 31 //o | %0 | m.e./100g | % o | m.e./100g | | |
| <u>Références</u> | Pélosol | 0,0 | 2,4 | 27 | 4 | 14 | | |
| | Hohrodberg | 0,0 | 4,0 | 44 | 34 | 120 | | |
| | Haut-Jacques | 0,0 | 3,2 | 36 | 25 | 89 | | |
| | Illite | 0,0 | 2,4 | 27 | 5,6 | 20 | | |
| <u>Podzol</u> | Pélosol | 4,0 | 1,2 | 13 | 4 | 14 | | |
| | Hohrodberg | 2,4 | 2,4 | 27 | 344 | 109 | | |
| | Haut-Jacques | 2,4 | 1,6 | 18 | 32 | 115 | | |
| | Illite | 1,6 | 1,2 | 13 | 3, 2 | 12 | | |
| <u>Sol brun acide</u> | Pélosol | 3,2 | 1,6 | 18 | 3,2 | 11,5 | | |
| | Hohrodberg | 2,4 | 3,2 | 36 | 38,4 | 138 | | |
| | Haut-Jacques | 1,6 | 2,4 | 27 | 32,8 | 118 | | |
| | Illite | 2,4 | 1,6 | 18 | 2,8 | 10 | | |

NOM DE L'ETUDIANT : Syaka SADIO

NATURE DE LA THESE : Doctorat Ingénieur en Agro-Eco-Pédologie

- W, APPROUVE
- ET' PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le - 2 JUIL 1982 ~ 687

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY 1,

