Les minéraux-test, une approche expérimentale *in situ* de l'altération biologique et du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Effets des types de sols et des essences feuillues et résineuses

J Ranger ^{1*}, M Robert ², P Bonnaud ¹, C Nys ¹

Avec la collaboration de L Gelhaye, D Gelhaye

¹ INRA CRF Nancy, Station de recherches sur le sol, la microbiologie et la nutrition
des arbres forestiers, Champenoux, 54280 Seichamps;

² INRA CRA Versailles, Station de science du sol, 78000 Versailles, France

(Reçu le 14 février 1990; accepté le 28 septembre 1990)

Résumé — Les modifications du fonctionnement des sols forestiers, liées au changement des pratiques sylvicoles, sont étudiées par une méthode expérimentale *in situ*. Cette méthode utilise l'évolution d'un minéral-test inséré dans les sols, comme indicateur des conditions environnementales des sols.

Les mécanismes de fonctionnement actuel des sols sont identifiés par référence aux données théoriques, obtenues au laboratoire sur le même minéral.

Un minéral interstratifié complexe contenant de la vermiculite a été utilisé dans cette expérience. Ce minéral inséré dans les différents horizons de sols acides est étudié après 3 ans de contact. Sur ces sols sont implantées plusieurs essences forestières dont on pourra comparer les effets. Le minéral est analysé quant à son évolution physico-chimique, chimique et minéralogique en comparaison avec la vermiculite témoin non altérée.

Les résultats permettent de caractériser les effets des types de sol et des essences. Par exemple, dans le sol brun acide le minéral test est rapidement et fortement désaturé; l'Al fixé est rapidement hydroxylé. L'introduction de conifères et en particulier d'épicéa commun, produit une acidification qui se traduit par une augmentation de l'Al fixé et une hydroxylation intense. Dans le podzol où une quantité supérieure d'Al peut être observée, on ne constate jamais une hydroxylation semblable à celle des sols bruns, l'épicéa produit le même effet relatif que dans le sol brun acide.

Au plan des mécanismes, l'acidolyse est le mécanisme typique de fonctionnement des sols bruns, alors que l'acidocomplexolyse caractérise les sols podzoliques. L'effet des essences sur ces mécanismes peut également être défini; l'étude de la dynamique de l'aluminium et de l'évolution minéralogique de la vermiculite, permet de mettre en évidence le phénomène d'acidification des sols liée à l'introduction de l'épicéa commun, et ceci quelque soit le type de sol; une forte interaction existe avec le milieu qui détermine les traits majeurs de la pédogenèse.

Le traitement statistique des données permet de visualiser ces différents effets et de classer les essences selon leur action sur le fonctionnement des sols.

Cette méthode, compte tenu de la référence expérimentale unique, et des références théoriques existantes, permet de comparer des situations variées et d'identifier les mécanismes de fonctionnement de sols, ce que n'autorise aucune autre méthode simple.

* Correspondance et tirés à part

Les fonctionnements mis en évidence correspondent à des spéciations différentes de l'aluminium et des autres cations du complexe d'échange, et par là même, à divers effets sur la nutrition et la croissance des végétaux.

essences forestières / fonctionnement des sols / altération / vermiculite / dynamique de l'aluminium / spéciation de l'aluminium

Summary — Effect of some tree forest species on soils, studied by an *In situ* experimental method. *The changes in forest soil function due to silvicultural modifications were studied by an in situ experimental method. This method used the evolution of a test-mineral as an indicator of change in the physico-chemical environment of the soil.*

The processes operating in the soil can be identified with reference to laboratory data obtained on the same mineral.

After 3 years in acidic soils, the test-mineral (an interstratified mineral containing vermiculite) was studied; CEC, exchangeable and non exchangeable elements, mineralogy (XRD traces), and compared with the control.

The results showed that if the chemical data and the mineralogy are studied, one can characterize the effects of soil types, soil horizons and forest species. In the acid brown soils the test mineral is highly desaturated while exchangeable acidity increases. In this soil, Al is rapidly hydroxylated. The change of forest species (spruce versus mixed broadleaved) produces an important mobilization of Al and forms a more shable Al intergrade. In the podzol, the quantity of Al is greater than in the acid brown soil but the formation of a very stable Al intergrade mineral was not observed. The change of forest species (spruce versus beech) tends to produce the same relative effect as observed in the acid brown soil.

The processes of soil function can be defined as follows:

- *acidolysis is the processes which discriminates the function of acid brown soils;*
- *acido-complexolysis characterizes the A₁, A₂ horizons of the podzolic soils.*

We can identify the mechanisms involved in the effect of species on soil function; for example the spruce increases acidity which mobilizes more Al and which tends to form a more stable Al integrate than the broadleaved species; there is a strong interaction between soil and species. Statistical analyses show the level of significance of the effects (soils, species) and allow a clear visualization of the results. This method with its unique experimental reference allows us to compare numerous situations and to characterize the mechanisms of soil function in relation to soil type and species.

The different processes of soil function that we have recognized, correspond to very different aluminium speciation and cation distribution on the CEC, and consequently to different behaviour for the nutrition and the development of forest species.

forest tree species / soil function / weathering / vermiculite / aluminium dynamics / aluminium speciation

INTRODUCTION

Le fonctionnement d'un sol est habituellement déduit des observations morphologiques et des analyses de sa phase solide. Ces analyses permettent de chiffrer des indices comme la migration des colloïdes organiques ou minéraux, la redistribution des sesquioxides de fer ou d'aluminium (Souchier, 1971) ou de révéler des mécanismes de la pédogenèse : smectite de

dégradation caractérisant la podzolisation ou intergrades alumineux typiques de la brunification acide (Righi *et al*, 1988).

La pédogenèse est en général ancienne sous nos climats et ces méthodes ne permettent pas de faire la part entre les phénomènes passés et actuels.

L'approche quantitative des bilans de matière (Nys, 1987) ne donne pas accès aux mécanismes. L'étude des phases du sol les plus réactives (argiles fines) n'a pas

donné, avec les méthodes disponibles, de résultats très pertinents concernant l'évolution récente liée aux essences forestières, car les minéraux étudiés ont longuement évolué dans le sol et n'ont plus qu'une réactivité limitée. L'étude du complexe adsorbant peut cependant être un précieux indicateur (Espiau et Pedro, 1989).

Pour étudier les mécanismes de fonctionnement des sols, il faut coupler les analyses de la phase solide à des analyses des solutions du sol, généralement étudiées par des méthodes lysimétriques (Driscoll *et al*, 1985; Mulder, 1988; Hauss et Wright, 1986; Probst *et al*, 1990). Cette dernière méthode a été appliquée à l'étude de l'influence de la sylviculture sur les sols (Nilghard, 1971; Bergvist, 1986; Nys, 1987). Elle est cependant beaucoup trop lourde pour être appliquée à l'étude générale des interactions sol-végétation.

Ces différentes raisons nous ont amené à opter pour une méthode expérimentale *in situ* se fondant sur l'évolution de minéraux fortement réactifs et donc susceptibles d'évoluer suffisamment rapidement pour que le test puisse caractériser le fonctionnement du milieu.

Cette méthode, dite des minéraux-test, a été appliquée initialement par Sadio (1982) pour mesurer l'altération des minéraux primaires du sol. Les résultats obtenus ont permis de déterminer les minéraux les plus réactifs *ie* les phyllosilicates trioctaédriques de type vermiculite, en particulier (Ranger et Robert, 1985; Robert et Ranger, 1986; Ranger *et al*, 1986; Hatton *et al*, 1987). La vermiculite se comporte comme puits et source vis-à-vis d'éléments caractéristiques de la pédogenèse; de plus, la valeur relativement forte de sa CEC (capacité d'échange cationique) permet de suivre expérimentalement les variations du taux de saturation et la nature des cations constituant le complexe d'échange. L'étude de ce minéral en conditions contrô-

lées (Razzaghe-Karimi, 1976; Robert *et al*, 1979) permet d'établir une référence précise servant à identifier les mécanismes de fonctionnement de sols.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

La méthode des minéraux-test consiste à insérer un minéral dans le sol, et à le retirer après un contact plus ou moins long.

Les résultats présentés ici ont été obtenus avec une vermiculite commerciale provenant du Kenya.

La vermiculite du Kenya est un minéral complexe comprenant des feuillets de mica, de pseudo-chlorite (c'est une vermiculite magnésienne dont la couche interfoliaire est un hydroxyde de magnésium relativement organisé) et de vermiculite, organisés en séquences de mica d'interstratifié mica-pseudo-chlorite et de vermiculite.

La saturation par le calcium suffit à désorganiser la couche pseudobrucitique, conduisant à un minéral de type mica - mica vermiculite - vermiculite. La figure 1 résume les principales caractéristiques du minéral après conditionnement.

- La faible CEC indique une proportion non majoritaire des feuillets de vermiculite ($\approx 50\%$).

- Le taux de K_2O de l'analyse totale atteste de l'abondance du mica, celui de MgO du caractère trioctaédrique du minéral.

Le minéral de taille centimétrique est purifié, réduit par broyage, tamisage et lavage successifs à une dimension comprise entre 100 et 200 μm . Trois grammes de ce minéral et 1 g de quartz (250-400 μm) sont insérés dans un sachet polyamide inerte (Nytrel II) de porosité 20 μm et de dimension interne 5 x 10 cm.

Ces sachets sont installés dans le sol, horizontalement à partir de fosses pédologiques que l'on rebouche en respectant les horizons. Dans cette expérience, ils ont été installés à des profondeurs systématiques : 5 cm, 15 cm et 40 cm sous la litière correspondant aux horizons A_{11} , A_{12} , B, (B) ou Bh/Bs selon les types de sol.

Il s'agit uniquement de sols acides allant du sol brun lessivé au podzol typique. L'expérience

Fig 1. Caractéristiques générales de la vermiculite du Kenya.

a été installée fin 1980 et a duré 3 ans. La carte (fig 2) localise les sites. Quelques détails concernant le contexte écologique et les caractéristiques des sols sont consignés dans le tableau I. L'organigramme du tableau II résume les principales étapes analytiques permettant de caractériser l'évolution des minéraux.

ALTÉRATION BIOCHIMIQUE DE LA VERMICULITE : IDENTIFICATION DES MÉCANISMES

Une typologie schématique des principaux environnements physico-chimiques acides

Fig 2. Localisation géographique des sites.

peut être réalisée grâce aux travaux expérimentaux de : Robert, 1970; Huang et Keller, 1970; Razzaghe-Karimi, 1976; Vicente et Robert, 1979 et Robert *et al*, 1979). Les résultats ont été obtenus à partir de percolations de solutions d'acides organiques de faible poids moléculaire et de concentration variée sur des minéraux trioctaédriques (dont les vermiculites). La figure 3 synthétise les résultats des expériences

réalisées par Robert *et al*, 1979. Trois types de milieux se distinguent. Pour des concentrations d'acide ($\text{pH} < 2,5$), élevées par référence au milieu naturel, quelque soit le type d'acide utilisé, les minéraux sont détruits par acidolyse forte. Pour des concentrations d'acide plus faibles ($\approx 10^{-3}$ N) conduisant en fonction des acides à des pH compris entre 3 et 5, on observe deux cas de figure :

Tableau I. Données écologiques et analytiques concernant les sites étudiés.

Localisation	type de sol CPCS 1967	roche mère	N° carte	pluvio mètre	altitude	végétation	type d'humus	C%	A _i pH	Arg%	B pH	Arg%
Ardennes	sol brun acide	limon sableux	3	1100	390	chêne+hêtre épicéa	mull acide mull-moder	8,3 12,0	4,0 3,8	12,0 10,4	4,4 4,2	13,1 13,3
Normandie	sol brun lessivé	limon éolien	6	780	200	chêne hêtre épicéa douglas mélèze épicéa + hêtre douglas + hêtre	mull acide mull morder moder moder moder moder-mull moder mull	1,9 2,4 5,3 3,2 3,8 1,6 1,8	4,0 3,8 3,7 4,1 3,9 3,9 3,9	18,0 18,5 18,0 16,5 18,5 18,0 18,0	4,3 4,4 4,3 4,4 4,4 4,4 4,4	17,0 18,0 16,0 15,0 19,0 17,0 17,0
Argonne	podzol	gaize	1	790	280	hêtre épicéa	mor mor	9,8 2,0	3,6 3,2	11,5 10,0	3,4 3,5	13,0 13,0
Bassin parisien	sol podzolique hydromorphe	sables et argiles de Sologne	9	600	130	chêne pin sylvestre pin syl + chêne	mull acide moder moder	1,4 4,2 0,9	4,5 4,1 4,6	8,0 6,0 9,0	4,7 4,6 5,0	26,0 20,0 19

Sologne	sol podzolique	sables et argiles de Sologne	7	690	140	chêne + chataignier pin sylvestre dense pin sylvestre clair	mull acide moder moder moder	1,7	4,3	3,6	4,8	5,0
Morvan	sol brun acide	arène granitique cryoturbée	8	1200	600	hêtre + chêne épicéa douglas hêtre + épicéa	mull acide moder mull moder mull moder mull	9,8 11,0 9,6 8,1	4,0 4,0 4,5 4,0	17,0 17,0 17,0 17,0	4,3 4,2 4,5 4,4	13,0 13,0 13,0 13,0
Massif	sol brun acide humifère	arène granitique	2	1130	600	épicéa dense épicéa clair	moder moder	9,0 8,0	4,6 4,7	22,0 2,0	4,9 5,0	15,0 15,0
Central	sol podzolique humifère	arène granitique	10	1400	950	lande à callune épicéa	moder mor	7,3 13,6	4,1 3,8	20,0 20,0	4,3 4,3	13,0 13,0
	sol brun acide humifère	arène granitique	4	1400	650	épicéa fertilisé épicéa témoin hêtre	moder moder moder	6,6 6,2 7,0	5,1 4,8 5,0	12,0 12,0 13,0	5,10 5,0 5,0	14,0 14,0 15,0
Vosges	sol brun ocreux	limon sableux	5	950	350	hêtre fertilisé hêtre témoin	mull acide mull moder	3,2 2,3	4,5 4,6	11,0 14,0	4,50 4,70	13,5 17,0

Tableau II. Organigramme des analyses effectuées pour l'étude de la vermiculite.

Retrait de l'échantillon du sol	
Echantillon humide pour observation	Echantillon séché à 35°C (séparation du quartz par tri magnétique)
<ul style="list-style-type: none"> – Observation au microscope optique – Observation au microscope électronique à balayage 	<ul style="list-style-type: none"> – RX sur échantillon brut – Analyse totale (Jeanroy, 1974) – Carbone total – Eléments échangeables, puis RX (sat K) (Rouiller <i>et al</i>, 1980) – Eléments libres, puis RX (sat K) (CBD; Mehra et Jackson, 1960; tricitrate; Tamura, 1958) – Liaison organo-minérale de Al et Fe puis RX (sat K) (Mc Keague et Schuppli, 1982) – Eléments amorphes, puis RX (sat K) (Tamm, 1922)

– certains acides à pK_c élevé ($pK_c > 5$) entraînent une destruction du minéral par acidocomplexolyse; il existe une gradation allant de l'acide complexant (acide galacturonique) pouvant conduire aux smectites de transformation, jusqu'aux complexants forts qui détruisent les minéraux;

– les acides à $pK_c < 5$ n'entraînent qu'une transformation par acidolyse faible. L'action des protons est de même type que dans le cas précédent, mais aucun re-

lais de transport pour l'aluminium extrait du réseau n'est assuré par l'anion complexant. L'aluminium n'est pas évacué du système, mais s'accumule en zone interfoliaire où il évolue par hydroxylation et polymérisation (formation de vermiculite aluminieuse).

Ce schéma simplifié ne prend pas en compte toutes les conditions expérimentales (vitesse de percolation, mélange d'acides dans l'espace ou dans le temps)

Fig 3. Référence théorique de l'évolution de la vermiculite.

ainsi que toutes les concentrations acides pouvant conduire à des situations intermédiaires. Goh et Huang (1984) montrent, par exemple, que la complexation de l'Al dépend du rapport citrate/Al; Vincente et Robert (1979) montrent que la concentration en acide fulvique peut conduire à des systèmes différents. L'interprétation des résultats issus des milieux naturels est plus complexe que celle du schéma théorique qui doit sans cesse être amélioré.

La couche interfoliaire des vermiculites à forte CEC représente une interface minéral-solution du sol dont la composition permet de caractériser le milieu d'altération : en système acide, le minéral se désature et les éléments extraits du réseau, tel l' Al^{3+} , se maintiennent en zone interfoliaire tant que celle-ci n'est pas saturée; en système complexant, ce sont les cations peu complexables qui se maintiennent sur le complexe absorbant.

Ces données théoriques servent de base à l'interprétation des évolutions obtenues *in situ* avec les minéraux-test; elles permettent d'identifier les mécanismes de fonctionnement des sols et dépassent ainsi le simple test comparatif.

CARACTÉRISATION DE L'ÉVOLUTION DES MINÉRAUX-TEST *IN SITU*

Evolution géochimique

La capacité d'échange cationique est une donnée synthétique dont les variations sont en relation directe avec l'évolution minéralogique caractérisant le fonctionnement du sol. Ce paramètre est cependant très global de sorte que deux valeurs identiques peuvent avoir des origines très différentes; ce n'est que l'examen de la garniture ionique qui permet de conclure définitivement.

Dans cette expérience la CEC du minéral, initialement d'environ 55 meq/100 g, est fortement modifiée après le séjour dans les sols; les valeurs extrêmes vont de 10 à 60 meq/100 g (valeurs non présentées dans le détail, le tableau III donne l'évolution moyenne de l'échantillon total). Quelques conclusions se dégagent :
 – La CEC diminue en moyenne plus fortement dans les sols bruns que dans les sols de la série podzolique. La variabilité entre les horizons de ces mêmes sols bruns est

Tableau III. Evolution de la garniture ionique du minéral-test après 3 ans de contact dans les sols; données pour l'échantillon total (en meq/100 g). m = moyenne; x = écart type.

	Litière		A11		A12		B		témoin
	m	x	m	x	m	x	m	x	
Acidité d'ech.	7,46	3,49	10,47	2,76	8,33	4,03	5,34	3,28	0
Al^{3+} ech.	3,14	2,79	3,99	1,71	3,56	2,62	1,83	1,54	0
Ca^{2+} ech.	30,25	11,99	17,71	10,44	21,25	16,14	31,40	15,58	54,60
Mg^{2+} ech.	8,86	3,15	4,37	2,32	3,16	2,41	2,90	1,82	0,70
Mn^{2+} ech.	1,64	1,27	0,70	0,60	0,40	0,30	0,50	0,60	0
CEC	48,2	9,5	33,0	9,0	33,0	15,40	40,20	13,60	55,80

plus grande que dans la série podzolique. Les échantillons issus des sols à pH > 5 peuvent également montrer cette tendance car ils évoluent faiblement.

— Les résineux, et en particulier l'épicéa commun, concourent à une baisse plus grande de la CEC par rapport aux feuillus situés dans les mêmes conditions.

Ces deux points avaient déjà été observés dans une expérience préliminaire (Ranger et Robert, 1985).

La garniture ionique de l'espace interfoliaire a été largement modifiée après 3 années de contact dans les sols acides; ceci est très net quand on compare les valeurs moyennes par horizon sur l'ensemble des échantillons étudiés (120), au témoin, représentant la saturation initiale de ces minéraux (tableau III).

On établit des relations statistiques entre les divers paramètres physico-chimiques simples mesurés sur le minéral, de façon à préciser les mécanismes intervenant dans son évolution.

La désaturation et l'apparition concomitante d'acidité d'échange sont clairement mises en évidence par les relations entre acidité d'échange et calcium échangé (Ca_{ech}) ($r = -0,862$, $n = 120$) et entre acidité d'échange et saturation en bases échangeables ($r = -0,790$, $n = 120$), l'ion calcium saturant initialement le minéral domine toujours la garniture ionique totale ($r = 0,926$, $n = 120$, pour la relation $\text{CEC}-\text{Ca}_{\text{ech}}$); bien que quantitativement inférieure à celle du Ca, la participation de l'acidité d'échange est constante ($r = -0,632$ entre CEC et acidité).

Le pH du minéral, 7,2 à l'origine, a été notablement modifié; cette mesure simple renseigne sur l'évolution du minéral, comme le montre la forte liaison entre le pH et les éléments échangeables :

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} : \text{acidité d'échange } r &= -0,797, \\ \text{Al}^{3+}_{\text{ech}} r &= -0,744; \\ \text{H}^+ r &= -0,734; \text{Ca}^{2+}_{\text{ech}} r &= +0,649 \end{aligned}$$

Parmi ces relations, celle qui concerne l'aluminium échangeable est la plus importante (fig 4). Elle montre que tant que le pH d'équilibre avec le sol n'atteint pas 5,5, la fixation d' Al^{3+} n'est pas possible. La fixation semble ensuite linéaire jusqu'à pH 4,3 puis elle croît très rapidement; Juste (1965) avait fait la même observation dans son étude sur les sols des landes de Gascogne. La variabilité montre que l'effet des horizons, des sols, des espèces, d'où proviennent les échantillons est à considérer. De façon réciproque, la liaison entre le $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ du minéral et le Ca_{ech} montre les mêmes points singuliers avec une désaturation acide mais également une complexation forte. Malgré la forte acidité, le cation le moins complexable dans cette gamme de pH (Ca ou Mg) sature la CEC.

Le magnésium, pratiquement absent du témoin, augmente nettement sous les litières en liaison avec le cycle biologique, et dans les sols de la série podzolique où il s'accumule compte tenu de sa faible aptitude à la complexation (dans les conditions expérimentales).

Nous avons sélectionné dans la figure 5 quelques exemples représentatifs de l'effet du type de sol, de l'horizon et de l'espèce

Fig 4. Relation entre le pH du minéral et l'Al échangeable, après 3 ans de contact dans les sols.

Fig 5. Effet du type de sol, de l'horizon et de l'essence sur la garniture cationique de la vermiculite.

végétale, sur la CEC et les cations échangeables. Ces trois effets sont très significatifs et en forte interaction.

– Quelque soit la station, l'effet horizon est le plus marqué opposant la litière au reste du profil.

– L'effet type de sol est important, mais en forte interaction avec celui de la végétation : dans le sol brun acide des Ardennes, l'effet épicéa est nettement marqué par la forte désaturation et la forte diminution de la CEC à horizon comparable; dans le podzol où l'on rencontre les mêmes espèces, on a la même dynamique relative entre les feuillus et l'épicéa, avec cependant un maintien de la CEC beaucoup plus net. L'apparition du Mg échangeable dans les échantillons issus des horizons organo-minéraux et minéraux du podzol montre que la désaturation acide n'intervient pas seule, mais que l'aptitude à la complexation des éléments est également en cause dans ce type de sol. L'élément le moins complexable par les anions organiques se maintient dans l'espace interfoliaire.

L'augmentation de l'Al échangeable sous épicéa est importante quelque que soit le type de sol.

Dans le sol podzologique la dynamique des éléments est intermédiaire entre sol brun acide et podzol. On note une inversion en ce qui concerne l'effet des espèces : les feuillus dans cette station se rapprochent des épicéas du sol brun acide et le pin sylvestre se rapproche du feuillu sur podzol. Tout se passe comme si le pin sylvestre (l'épicéa n'existe pas dans cette station) accentuait la podzolisation, celle-ci s'interprétant par un approfondissement du profil pédologique.

La discrimination des effets des sols et des espèces est déjà grande à cette échelle, elle sera formalisée *in fine* par les tests statistiques.

Évolution minéralogique

L'évolution minéralogique étudiée par la diffraction des rayons X complète les résultats de l'évolution de la CEC.

Les résultats sont basés sur le comportement des pics à 14 Å de la vermiculite et du pic à 12 Å de l'interstratifié mica/vermiculite, qui reviennent vers 10 Å après saturation par le potassium : c'est effectivement le comportement du minéral initial (10,5 Å au traitement K et 10,1 Å après traitement thermique à 200 °C).

Après séjour dans le sol on constate que pour tous les échantillons issus des litières ce comportement n'est guère modifié.

Le comportement des échantillons placés dans les horizons organo-minéraux A_{11} et A_{12} s'est par contre fortement modifié.

– Dans les sols bruns, quelle que soit l'espèce, le traitement au K ne provoque pas de fermeture des feuillets qui restent bloqués vers 12 Å pour l'interstratifié (de 11,6 à 12,3 Å) et vers 14 Å pour la vermiculite (de 13,8 à 14 Å). Le chauffage à 200 °C accentue cette fermeture et provoque une migration des pics vers 11 Å.

– Dans le sol podzologique les échantillons du A_{11} se ferment à 11 Å et ceux de l'horizon A_{12} sont bloqués à 11,7 et 13,7 Å.

En ce qui concerne l'horizon B, le blocage de la vermiculite est général quelque soit le type de sol (pic entre 11 et 12 Å et entre 13,5 et 14 Å). Seuls les sols pour lesquels le pH est supérieur à 5,5 ne montrent pas d'évolution minéralogique notable.

Le comportement des échantillons issus des horizons B (structuraux, texturaux ou spodiques) est comparable. L'hypothèse d'un blocage des sites d'échange par l'aluminium nous conduit à effectuer des ex-

tractions chimiques sélectives, couplées à une investigation minéralogique.

Les éléments extraits par le KCl sont considérés comme étant facilement échangeables et ne participent donc pas à ce blocage (Rouiller *et al.*, 1980).

Les extractions suivantes permettent de suivre la dynamique de Si, Al et Fe; elles ne sont pas réalisées en séquence, mais à partir du minéral séché à 40 °C, afin d'éliminer l'effet propre des réactifs sur l'évolution du minéral :

- l'extraction au pyrophosphate de Na (Mc Keague *et al.*, 1971) donne les éléments liés à la matière organique (éléments notés El_{PYRO});

- l'extraction avec le tampon oxalique à pH = 3 (Tamm, 1922) donne les fractions amorphes (éléments notés El_{OX});

- l'extraction citrate-bicarbonate-dithionite (CBD, Mehra et Jackson 1960 (éléments notés El_{CBD}), et l'extraction au tricitrate de Na, Tamura 1957, (éléments notés El_{TRI}) donne les éléments libres.

Ces extractions sont ici classées par ordre d'efficacité croissante (Jeanroy, 1983).

Les résultats de ces différents traitements chimiques et minéralogiques sont présentés dans la figure 6.

Quelque soit la méthode utilisée, c'est l'aluminium qui discrimine un effet horizon avec des valeurs maximum dans les extraits du A_{11} et du A_{12} ; le type de sol interagit largement. Le fer est peu discriminant et tend à isoler les litières des autres horizons. C'est donc l'aluminium qui semble en cause dans le blocage de la CEC. On peut mettre en évidence une relation statistique négative significative entre Al_{TRI} et CEC ($r = -0,743$, $n = 120$). L'intervention de l'Al dans le blocage de la CEC est d'ailleurs très connue en sol acide (Jackson 1962, 1963; Hsu, 1977; Barnhisel, 1977).

Il est indispensable de séparer l'effet du type de sol dans ces liaisons obtenues sur

l'ensemble des échantillons. Par exemple, la liaison Al_{TRI} -pH du minéral, non présentée ici ($r = -0,441$ pour 120 données) montre que la loi valable pour les sols bruns et les sols podzoliques est inapplicable au podzol, et qu'en outre le taux d' Al_{TRI} ne varie pas de façon simple avec le type de sol; il est même parmi les valeurs les plus élevées dans le podzol.

En rapprochant ces résultats de ceux obtenus avec l' Al^{3+} échangeable, on s'aperçoit que le rapport Al_{TRI}/Al^{3+}_{ECH} varie considérablement avec le type de sol. Ce rapport est beaucoup plus élevé dans les sols bruns que dans les sols podzoliques : le degré d'hydroxylation et de polymérisation de l'Al interfoliaire est donc beaucoup plus fort dans les sols bruns.

Le test minéralogique effectué après l'extraction au tricitrate et saturation K des échantillons donne les résultats suivants.

- Dans les sols bruns, quand le blocage existe (A_{11} , A_{12} , B) le retour au comportement initial est amélioré sans que la fermeture ne soit complète : pic à 11,3 – 11,4 Å dans le cas général (quelques échantillons issus des horizons B ferment dès 10,6 Å). Seul le chauffage à 400 °C permet une fermeture à 10 Å.

- Dans le podzol, tous les échantillons issus des horizons A_{11} et A_{12} ferment entre 10,3 et 10,7 Å. Les horizons B_h/B_s ont un comportement intermédiaire entre horizon B de sol brun et A de podzol (fermeture à 10,8 Å).

- Les échantillons provenant des horizons du sol podzolique ont un comportement intermédiaire entre ceux du sol brun et ceux du podzol.

L'ensemble de ces résultats montre que l' Al_{TRI} n'a pas du tout la même signification pour les différents types de sol.

Les résultats du test Mehra-Jackson (CBD) sont intéressants dans la mesure où ce réactif peu spécifique de l'Al conduit

Fig 6. Spéciation de l'Al sur le minéral test après 3 ans de contact dans les sols.

à un taux d'extraction d'Al identique dans tous les sols et par ailleurs plus faible que l'extraction au tricitrate (il s'agit des valeurs nettes, obtenues en déduisant des valeurs brutes de l'extraction les valeurs de l'extrait KCl; les valeurs brutes sont présentées sur la figure 6). Le test de minéralogie montre, par contre, que cette extraction suffit dans les podzols pour destabiliser l'Al interfoliaire et provoquer la fermeture à 10,4 Å dans les horizons A₁₁ et A₁₂, alors que dans les sols bruns cette extraction est totalement inefficace.

Le couplage géochimie-minéralogie est donc nécessaire pour mettre en évidence les évolutions différentielles du minéral en fonction des paramètres sols et essences forestières.

Dans le sol brun acide des Ardennes, l'aluminisation du réseau est importante, l'Al est difficile à destabiliser. La substitution d'espèce a un effet spectaculaire en augmentant, dès la surface du sol, la quantité d'Al extrait par les différents réactifs. En surface, cet accroissement de la quantité d'Al extrait ne conduit pas à une intensification de la fixation (test RX) ce qui n'est pas le cas en profondeur A₁₂ et B.

Les extraits Al_{PYRO} sont faibles, l'aluminium amorphe Al_{OX} est le plus souvent inférieur à l'Al_{CBD}.

Dans le podzol, outre le fort taux d'Al extrait par tous les réactifs et sa relative labilité (Al³⁺_{ECH} majoritaire) on constate comme dans le sol brun acide un effet spectaculaire de l'épicéa qui mobilise des quantités très importantes d'Al sur tout le profil. La faiblesse de l'Al_{PYRO} montre que la phase organo-minérale n'est pas majoritaire dans ce type de sol. L'Al_{OX} peut dépasser en valeur absolue l'Al_{CBD} traduisant ainsi la présence d'une liaison minérale de l'Al. Le contrôle minéralogique montre ceci très nettement dans l'échantillon prélevé dans l'horizon A₁₂ du podzol sous épicéa;

l'extrait Al_{OX} est très supérieur à l'extrait Al_{CBD}, avec, par contre, la fermeture aux RX nettement plus mauvaise après extraction au tampon oxalique (après le même traitement K). Celui-ci n'extrait pas la phase hydroxylée destabilisée par le réactif CBD et par le tricitrate. Cette phase alumineuse est située en position externe sur les feuillets de vermiculite, et ne produit ainsi aucune réaction minéralogique. Il pourrait s'agir de composés de type protoïmogolite identifiés par Tait *et al*, 1978 et Wang *et al*, 1986; les analyses du silicium ne confirment cependant pas l'existence de cette protoïmogolite, car Si_{OX} << Si_{CBD} (Farmer, 1979).

Dans le sol podzolique (où l'épicéa est absent) on constate un effet sol entre les deux cas précédents : stabilité assez limitée des intergrades alumineux et présence en position externe d'un composé minéral instable qui pourrait être proche de la protoïmogolite. Ces deux caractères lui donnent une filiation podzolique incontestable. A l'inverse de l'épicéa, le pin sylvestre qui n'entraîne pas d'augmentation spectaculaire de la quantité d'Al, induit dans les échantillons provenant des horizons A₁₂ et B_h/B_s une stabilité plus faible que les feuillets pour les composés Al interfoliaires.

Identification des mécanismes de fonctionnement des sols : rôle des essences forestières

Les références expérimentales décrites dans le paragraphe *Altération biochimique de la vermiculite* permettent d'interpréter les résultats en termes de mécanismes de fonctionnement des sols en liaison avec l'essence présente. La figure 7 schématise les résultats obtenus *in situ*.

Dans le contexte acide des sols étudiés, à un pH < pK_a de l'Al, les deux systèmes, acide et, acide et complexant, sont identi-

Fig 7. Synthèse de l'évolution du minéral dans différents types de sols.

fiables. La garniture ionique de l'espace interfoliaire, la spéciation de l'Al couplée à l'analyse minéralogique permettent cette identification.

En système acide, correspondant typiquement aux horizons organo-minéraux des sols bruns (A_{11} , A_{12}) et aux horizons minéraux (B), l'acidité domine : elle entraîne une désaturation du minéral et un confinement du milieu vis-à-vis de l'aluminium (provenant du minéral lui-même, c'est l'exoaluminisation, et/ou du milieu, c'est l'endoaluminisation définies par Hettier et Tardy, 1969); ce dernier évolue rapidement par hydroxylation et polymérisation pour former une véritable vermiculite alumineuse très stable après un contact du minéral de 3 ans seulement dans ces milieux.

En présence d'agents complexants de l'aluminium ($pK_c > 5$) celui-ci a tendance à moins s'accumuler dans l'espace interfoliaire et à ne pas y évoluer par hydroxylation. Les cations peu complexables s'y maintiennent (Ca et Mg) malgré l'acidité du milieu. Le cas des minéraux-test issus des litières (quel que soit le type de sol) correspond parfaitement à ce mécanisme d'acido-complexolyse. Les échantillons provenant des horizons organo-minéraux des podzols se rattachent également à ce cas.

Toutefois la présence d'un intergrade Al, certes instable, fait penser à un système intermédiaire. Ce dernier se rencontre le plus nettement dans les horizons B_{11}/B_S du sol podzolique; le mélange d'acides organiques, complexants ou non, leur concentration, l'acidité minérale éventuelle et/ou les phases saisonnières compliquent le système de référence.

La substitution d'espèces forestières produit des modifications sensibles du fonctionnement des sols que la méthode expérimentale permet de bien mettre en évidence.

L'exemple de l'épicéa est le plus typique. Dans les deux stations extrêmes, cette espèce produit toujours une désaturation et une fixation d'Al plus importante que le feuillu substitué. L'hydroxylation de l'Al est relativement plus forte que sous feuillu dans les deux situations (si on en juge par la stabilité de l'intergrade) : en se rapportant au schéma théorique, cela signifie que cette espèce agit par l'intermédiaire d'une acidité organique faible ou même d'une acidité minérale; le pouvoir complexant des matières organiques sous épicéa serait peu élevé et le piégeage des dépôts secs acides ou générateurs d'acidité, caractéristiques de cette espèce, pourrait apparaître à ce niveau. La présence d'Al dans les échantillons issus des litières montre que cette espèce recycle bien cet élément.

Le pin sylvestre à l'inverse semble agir par une augmentation du pouvoir complexant, ne provoquant ni une fixation interne d'Al sur le minéral ni une évolution vers des composés insolubles.

APPLICATION DE LA MÉTHODE À LA RÉALISATION D'UN TEST

L'ensemble des mesures effectuées sur les minéraux-test permet une approche statistique de l'effet des principaux paramètres à tester : le type de sol et l'espèce forestière. L'effet propre de ces paramètres devrait pouvoir être traité statistiquement dans un plan expérimental orthogonal où toute espèce serait présente dans chaque type de sol, et où plusieurs répétitions seraient effectuées.

L'intervention dans le milieu naturel ne permet pas, dans la majorité des cas, de mettre en place ce plan expérimental idéal. Le traitement statistique des données consiste en une analyse de variance à deux facteurs contrôlés (sol et espèce) en

modèle non orthogonal, suivi d'une analyse factorielle discriminante (AFD) effectuée à partir du modèle global de l'analyse de variance.

Ce test statistique permet une visualisation des positions relatives des points expérimentaux dans le plan d'axes significatifs auxquels sont corrélées des variables initiales.

Ces traitements de données ont été effectués en prenant en compte tout ou partie des horizons de sol, afin de mieux cerner l'effet espèce dans la mesure où il serait plus important en surface que sur le profil total.

Les résultats de l'analyse de variance montrent que l'effet type de sol est très important, toutes les variables concernant l'évolution de la zone interfoliaire sont concernées; l'effet espèce, plus ténu, apparaît plus clairement sur les échantillons issus des horizons superficiels; des variables importantes telles l'aluminium échangeable, le calcium échangeable ou l'acidité d'échange participent à la discrimination de cet effet.

L'ensemble des analyses factorielles discriminantes (AFD) correspondant aux différents horizons considérés, conduit à des figures comparables. Le plan des deux premiers axes significatifs de l'AFD prenant en compte le profil total entraîne une discrimination assez nette des types de sol (fig 8) sur l'axe I; le podzol est opposé aux sols bruns (lessivés et acides), les sols podzoliques ont une position intermédiaire plus proche des sols bruns. L'axe II participe à la discrimination d'un effet espèce déterminé par la position relative moyenne des espèces introduites épicéa-douglas-pin sylvestre par rapport à l'espèce feuillue autochtone. La position des peuplements mixtes semble plus liée à l'espèce résineuse qu'à l'espèce feuillue du mélange.

Les variables corrélées aux axes, Mg_{ech} , Al_{ech} pour l'axe I, Al_{TRI} , H^+_{ech} , Ca_{ech} pour l'axe II ont permis de définir les mécanismes de fonctionnement des différents milieux. L'étude préalable de ces mécanismes permet de comprendre l'effet des paramètres sol et espèce végétale. Seule l'analyse séparée des répétitions mises en place, permettrait un analyse de l'effet réel des sols et des essences et de leur interaction éventuelle; au plan matériel, la charge analytique n'est pas supportable (seuls des tests de variabilité ont été effectués).

CONCLUSION

Les premiers résultats de Sadio (1982) montrent que les phyllosilicates trioctaédriques et particulièrement la vermiculite sont les minéraux les plus réactifs dans l'environnement acide des sols. La composition du feuillet, mais aussi l'existence d'un espace interfoliaire réactif (forte CEC) font que ce minéral se comporte à la fois comme puits (échange d'ions) et comme source d'éléments (dissolution); une des difficultés dans les expériences *in situ* est de quantifier ces deux fonctions.

L'étude des solutions du sol par une méthode simple à mettre en œuvre (utilisation des résines échangeuses d'ions) devrait nous apporter quelques éléments de réponse, au moins sur le plan qualitatif.

Par souci de simplification nous n'avons présenté que les résultats d'une expérience *in situ* utilisant la vermiculite du Kenya. Plusieurs autres expérimentations utilisant les vermiculites-test ont fait l'objet de publications (Ranger et Robert, 1985; Ranger *et al*, 1986; Bonnaud *et al*, 1985; Hatton *et al*, 1987).

Les résultats obtenus permettent, en référence aux expérimentations en condi-

Fig 8. Analyse factorielle discriminante montrant l'effet du type de sol et de l'essence (horizons : li-tière, -5 cm, -15 cm, -40 cm; variables : éléments totaux, libres et échangeables) (légende voir figure 2).

tions contrôlées, d'accéder aux mécanismes de fonctionnement des sols qui ne concordent pas toujours avec ceux de la pédologie descriptive. L'effet des traitements sylvicoles et particulièrement des substitutions d'espèce peut être abordé par cette méthode.

Dans la mesure où le contrôle minéralogique est effectué, la CEC, sa garniture ionique, la spéciation de l'aluminium (en sol acide) caractérisent le fonctionnement des sols. L'effet des espèces par le recyclage

biologique qui leur est propre et la qualité de leur humus est facilement qualifiable. L'acidification des sols liée à l'introduction de l'épicéa commun a pu être démontrée.

L'effet d'une espèce végétale dépend du sol sur lequel elle se développe. Cette approche expérimentale permet, dans la mesure où les situations existent sur le terrain, de réaliser rapidement un test comparatif simple, la référence expérimentale étant unique. Les résultats du test sont statistiquement visualisés, ce qui met en évi-

dence l'effet des paramètres type de sol – espèce forestière – traitement sylvicole dans les dispositifs équilibrés. Ayant préalablement déterminé les mécanismes impliqués dans l'évolution des minéraux, en terme de fonctionnement des sols, on peut interpréter les résultats du test statistique.

L'effet observé est un effet cumulé, d'autres résultats tendant à montrer que l'on peut, par cette méthode, caractériser les fonctionnements saisonniers (Dambrine et al, 1989; Ranger et al, 1990 à paraître).

Les potentialités de cette méthode font qu'elle est maintenant largement diffusée par des études très variées de fonctionnement dans divers types de sols (sols salés, sols ferrallitiques, différenciation podzols, latosols en climat tropical, sols sulfatés acides) ou des études d'influences externes sur le fonctionnement des sols (sylviculture, apports externes). Cette méthode devrait permettre d'une part de prévoir les risques de toxicité aluminique (mise en cause, par exemple, dans le dépérissement des forêts), et d'autre part, de prévoir l'état des réserves, en particulier celles du complexe adsorbant. En dessous d'un pH = 5,5, là où les risques de phytotoxicité de l'Al existent, plusieurs cas se distinguent : celui où l' Al^{3+} est abondant et pour lequel c'est le rapport entre Al^{3+} et Ca ou Mg qui détermine la phytotoxicité, et celui où l'Al, bien qu'abondant, est présent sous forme hydroxylée, donc non phytotoxique. Dans les sols bruns acides à réserves en alcalino-terreux, la toxicité de l'Al est réduite par l'hydroxylation et n'apparaît que lorsque l'acidification réduit fortement les réserves en Ca et Mg qui sont alors remplacés par l'Al; dans les podzols où l'Al est complexé, sa phytotoxicité serait plus limitée.

L'étude approfondie de la dynamique des échanges ioniques sol-solution devrait apporter des éléments de réponse à ces différentes questions.

RÉFÉRENCES

- Barnishel RI (1977) Chlorite and hydroxyl-interlayered vermiculite and smectite. In: *Minerals in Soil Environments* (Dinauer, éd) Soil Science Society of America, 331-350
- Bergvist B (1986) Metal fluxes in spruce of beech forest ecosystems of South Sweden. Doctoral dissertation 1 vol, University of Lund, 88 p
- Bonnaud P, Hatton A, Nys C, Ranger J, Robert M (1985) Soil physico-chemical studied by the *in situ* weathering of an introduced primary mineral. Colloque IUFRO Birmensdorf (Switzerland), sept 85
- CPCS (1967) *Classification française des sols*. Pédologie ENSA Grignon, 50 p
- Dambrine C, Robert M, Ranger J (1989) La podzolisation à l'étage subalpin : un processus typiquement hivernal. *CR Acad Sci Paris Sér II* 308, 1797-1802
- Driscoll C, Van Breemen N, Mulder I (1985) Aluminium chemistry in a forested spodosol. *Soil Sci Soc Am J* 49, 437-444
- Espiau P, Pedro G (1989) Caractérisation du complexe adsorbant des sols acides : capacité d'échange effective et taux d'acidité échangeable. (Amiet Y, éd) CR colloque Caen 1987, AFES-Chambre Agriculture Basse Normandie 129-153
- Farmer VC (1979) Possible roles of mobile hydroxyaluminium orthosilicate complex (protoimogolite) and other hydroxyaluminium, and hydroxy iron species in podzolisation. Colloque Migrations organominérales en sols tempérés, Nancy 4-7 sept, 278-279
- Goh TB, Huang EM (1984) Formation of hydroxy-Al montmorillonite complexes as influenced by citric acid. *Can J Soil Sci* 64, 411-421
- Hatton A, Ranger J, Robert M, Nys C, Bonnaud P (1987) Weathering of a mica introduced into four acid forest soils. *J Soil Science* 38, 179-190
- Hauhs M, Wright RF (1986) Relationships between forest decline and soil and water acidification in Scandinavia and Northern Germany. Proceedings of Mid South Symposium on acid deposition, Little Rock AR, April 15-26
- Hetier JM, Tardy Y (1969) Présence de vermiculite Al montmorillonite Al et chlorite Al et leur

- répartition dans quelques sols des Vosges. *CR Acad Sci Paris* 268, 259-261
- Huang WH, Keller WD (1970) Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: simulated first stage weathering of mineral surfaces. *Am Min* 55, 2076-2094
- Hsu, PA HO (1977) Aluminium hydroxydes and oxyhydroxydes. In: *Minerals in Soil Environments* (Denauer, ed) Publ Soil Sci Soc of America, 99-138
- Jackson ML (1962) Interlayering of expandable layer silicates in soils chemical weathering. *Clays Clay min* 11, 29-46
- Jackson ML (1963) Aluminium bonding in soils; a unifying principle in soil science. *Soil Sci Soc Am Proc* 27, 1-10
- Jeanroy E (1983) Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Évaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mossbauer. Thèse Nancy, 168 p
- Juste Ch (1965) Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium en sol acide du Sud-Ouest Atlantique : application à leur mise en valeur. Thèse Nancy, 150 p
- Mc Keague JA, Bridon JE, Miles NM (1971) Differentiation of forms of extractable Iron and Aluminium in Soils. *Soil Sci Soc Am Proc* 35, 33-38
- Mehra OP, Jackson ML (1960) Iron oxyde removal from soils and clays by a dithionite-citrate system with sodium bicarbonate. *Clays Clay min*, 7th Conf Pergamon Press NY 317-327
- Nilghard (1971) Pedological influence of spruce planted on former beech forest soil in Scanis south Sweden. *Oikos* 22, 302-304
- Nys C (1987) Fonctionnement du sol dans un écosystème forestier : étude des modifications dues aux substitutions d'une plantation d'épicéas commun (*Picea abies* Karst) à une forêt feuillue mélangée des Ardennes. Thèse Nancy I, 207 p
- Mulder I (1988) Impact of acid atmospheric deposition on soils field monitoring and Aluminium chemistry. Thesis Wageningen, The Netherlands, 163 p
- Probst A, Dambrine E, Viville D, Fritz B (1990) Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif-France) *J Hydrol* 2 (à paraître)
- Ranger J, Robert M (1985) Caractérisation du fonctionnement physicochimique des sols forestiers par une approche expérimentale utilisant l'évolution de minéraux primaires. *Agro-nomie* 5, 157-158
- Ranger J, Robert M, Berthelin J, Nys C (1986) Utilisation de la méthode des minéraux tests pour la connaissance du fonctionnement actuel des sols forestiers. *Sci Sol* 2, 183-199
- Ranger J, Dambrine E, Righi D, Robert M, Felix C (1990) *In situ* characterization of current soil forming processes by the mean of the mineral bags and the resin bags technique. *Geoderma* (à paraître)
- Razzaghe-Harimi MH (1976) Contribution à l'étude expérimentale des phénomènes d'altération en milieu organique. Application à l'évolution des micas et phyllosilicates 2/1. Thèse Paris VI, 222 p
- Righi D, Ranger J, Robert M (1988) Clay minerals as indicators of some soil forming processes. *Bull Min* 3, 189-208
- Righi D, Ranger J, Robert M, Felix C (1987) The *in situ* weathering of a test mineral introduced in a podzol (haplaquod) and a hydromorphic soil (haplaquat) compared to the soil clay minerals evolution. 8th Int Cong of Envir Biogeochemistry, Nancy, Sept 1987
- Robert M (1970) Étude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. *Ann Agron (Paris)* 21, 777- 817 et 22, 43-93
- Robert M, Ranger J (1986) An *in situ* experimental study of the aluminium dynamics in acidic soils. Congrès ISS Hambourg, 11-20 août 1986
- Robert M, Razzaghe-Karimi MH, Vincente MA, Veneau G (1979) Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Sci Sol* 2-3, 154-174
- Rouiller J, Guillet B, Bruckert S (1980) Cations échangeables acides et acidité de surface. *Sci Sol* 2, 161-178
- Sadio S (1982) Altération expérimentale des phyllosilicates-tests sous végétations forestières acidifiantes. Thèse Nancy I, 95 p
- Souchier B (1971) Évolution des sols sur roche cristalline à l'étage montagnard (Vosges). Thèse Nancy 130 p

- Tait JM, Yoshinaga N, Mitchell BD (1978) The occurrence of imogilite in some Scottish soils. *Soil Sci Plant Nutr* 24, 145-151
- Tamm O (1922) Um best äming ow de oorganiska Komponenterna i markens gelcomplex. *Medd Statens Skogsforskanst* 19, 385-404
- Tamura T (1957) Identification of the 14 Å clay mineral component. *Am Min* 42, 107-110
- Vincente MA, Robert M (1979) Rôle des acides fulviques et humiques dans les stades de l'altération des micas. Colloque Migration organominérale, Nancy, 4-7 sept 305-312
- Wang C, Mc Keague JA, Kodoma H (1986) Pedogenetic imogilite and soil environments: case study of spodosols in Quebec (Canada) *Soil Sci Soc Am J* 150, 711-718