



HAL
open science

Composition minéralogique de la phase argileuse des Terres noires de Limagne (Puy-de-Dôme). Le problème des liaisons argiles-matière organique

Michel Bornand, Jean Dejou, Michel Robert, Lucien Roger

► To cite this version:

Michel Bornand, Jean Dejou, Michel Robert, Lucien Roger. Composition minéralogique de la phase argileuse des Terres noires de Limagne (Puy-de-Dôme). Le problème des liaisons argiles-matière organique. *Agronomie*, 1984, 4 (1), pp.47-62. hal-00884611

HAL Id: hal-00884611

<https://hal.science/hal-00884611v1>

Submitted on 11 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Composition minéralogique de la phase argileuse des Terres noires de Limagne (Puy-de-Dôme). Le problème des liaisons argiles-matière organique

Michel BORNAND, Jean DEJOU (*), Michel ROBERT (**) & Lucien ROGER

I.N.R.A., Laboratoire de Recherches de la Chaire de Géologie-Science du Sol ENSA., 9, place Viala, F 34060 Montpellier Cedex

() I.N.R.A., Station d'Agronomie, Domaine de Mondésir, F 63039 Clermont-Ferrand Cedex*

*(**) I.N.R.A., Station de Science du Sol, Route de Saint-Cyr, F 78000 Versailles*

RÉSUMÉ

Les Terres noires de Limagne rassemblent des sols qui, sur le plan génétique, sont à rattacher aux chernozems, aux brunizems et aux vertisols. L'étude de la composition minéralogique de la phase argileuse de ces différents sols révèle la présence constante d'une smectite, qui devient largement dominante dans le faciès vertisolique. La diffraction des rayons X et les analyses thermiques révèlent que cette smectite présente des propriétés particulières qui sont à relier à l'existence d'un complexe smectite-matière organique. Après avoir essayé de caractériser ce complexe par différentes méthodes, des hypothèses sont avancées sur la localisation de la matière organique par rapport aux feuillets et aux tactoïdes des smectites.

Mots clés additionnels : *Vertisols, minéralogie, smectite, complexe smectite-matière organique, localisation matière organique/feuillets argileux.*

SUMMARY

Mineralogical composition of the clay fraction of the black soils of Limagne. The problem of clay-organic matter complex.

The black soils of Limagne (Terres Noires de Limagne Massif-Central-France) are classified as chernozems, brunizems and vertisols, according to French soil taxonomy. Study of the mineralogical composition of the clay fraction in these soils shows the constant presence of smectite, becoming widely prevalent in the vertisol soil facies. X-ray diffraction figures, as well as thermo-differential and thermo-ponderal analysis, showed special behaviour related to the presence of a smectite-organic matter complex. A characterization of the complex was made and a hypothesis is proposed on the localization of organic matter in relation to the layers and the tactoids.

Additional key words : *Vertisols, mineralogy, smectite - organic matter complex, localization of organic matter/clay layer.*

I. INTRODUCTION

Depuis COLLIER (1948) qui avait abordé l'étude de la composition minéralogique des « Terres noires » de Limagne d'Auvergne, très peu de travaux ont prolongé ces premières investigations. Dans la notice explicative de la carte des sols du Val d'Allier au 1/100 000^e, BORNAND *et al.* (1968) signalent que les cortèges argileux des Terres noires contiennent des illites ouvertes, des montmorillonites et des interstratifiés illite-montmorillonites ; mais ces résultats ont essentiellement un caractère qualitatif : les travaux entrepris alors n'avaient pas pour objectif de préciser la nature des constituants des phases fines, mais d'apporter quelques éléments nouveaux concernant la logique de distribution régionale des Terres noires, permettant ainsi de mieux

comprendre le mode de formation et de genèse de ces sols. L'étude qui suit se propose :

- de préciser la composition minéralogique de la fraction argileuse,
- et d'essayer de caractériser les liaisons pouvant exister entre ces minéraux argileux et la matière organique.

II. MATÉRIEL ÉTUDIÉ ET MÉTHODES UTILISÉES

A. Le contexte pédologique : les profils de référence

Pour cette étude, quelques profils ont été choisis qui se veulent représentatifs des principaux faciès de sols de cette région. En effet, les Terres noires se répartissent typique-

ment en une série de bassins recrusés dans les formations marneuses tertiaires remblayant le fossé d'effondrement limagnais. A l'intérieur de ces bassins, la cartographie pédologique (BORNAND *et al.*, 1968) a pu montrer que les sols ont une *distribution ordonnée et caractéristique, en relation avec les formes de paysages*; ils s'organisent en une séquence théorique interprétative représentée dans la figure 1.

Ainsi, 4 types de situations (I, II, III, IV) ont pu être définis par la combinaison de 3 paramètres du milieu naturel que l'on peut considérer comme déterminants :

- la *position géomorphologique* (environnement naturel),
- la *possibilité de drainage naturel* à laquelle sont liés une dynamique et un régime de l'eau particuliers,
- enfin, la composition de la *roche-mère*.

A chacune de ces situations s'associent des unités de sols (BORNAND *et al.*, 1975) qui possèdent des propriétés communes et certaines caractéristiques de différenciation.

1. Propriétés communes aux sols étudiés

Tous les sols noirs limagnais possèdent en commun les caractéristiques suivantes ;

- couleur foncée des horizons supérieurs (10 YR 2/1 à 10 YR 3/2),

- richesse en argile très accusée (environ 50 p. 100),
- taux élevé de matière organique (3 à 7 p. 100), réparti sur une épaisseur pouvant atteindre 1 m qui décroît progressivement avec la profondeur. On peut retrouver une teneur de 1,7 p. 100 de matière organique dans la fraction résiduelle de la marne après décarbonatation,
- capacité d'échange élevée (45 à 60 mcq/100 g de sol), entièrement saturée, même dans les sols décarbonatés avec comme cations échangeables 70 à 80 p. 100 de Ca^{2+} , 20 p. 100 de Mg^{2+} et 2 à 4 p. 100 de K^{+} .

2. Différenciations pédologiques observées

— En situation (I) se développent des sols argilo-limoneux calcaires, gris foncé, de profondeur moyenne de 80 cm, à structure grumeleuse en surface, à tendance prismatique dans l'horizon B, avec incorporation profonde de matière organique, liée à une excellente activité biologique sur l'ensemble du profil : il s'agit de *sols isohumiques calcaires* qu'on pourrait apparenter à des sols à *caractère chernozémique*.

— Aux situations (II) sont à associer des sols argileux, encore plus foncés, décalcarisés, à structure polyédrique anguleuse en surface et structure nettement prismatique dans l'horizon B ; il existe encore une incorporation profonde de la matière organique, mais l'activité biologique est

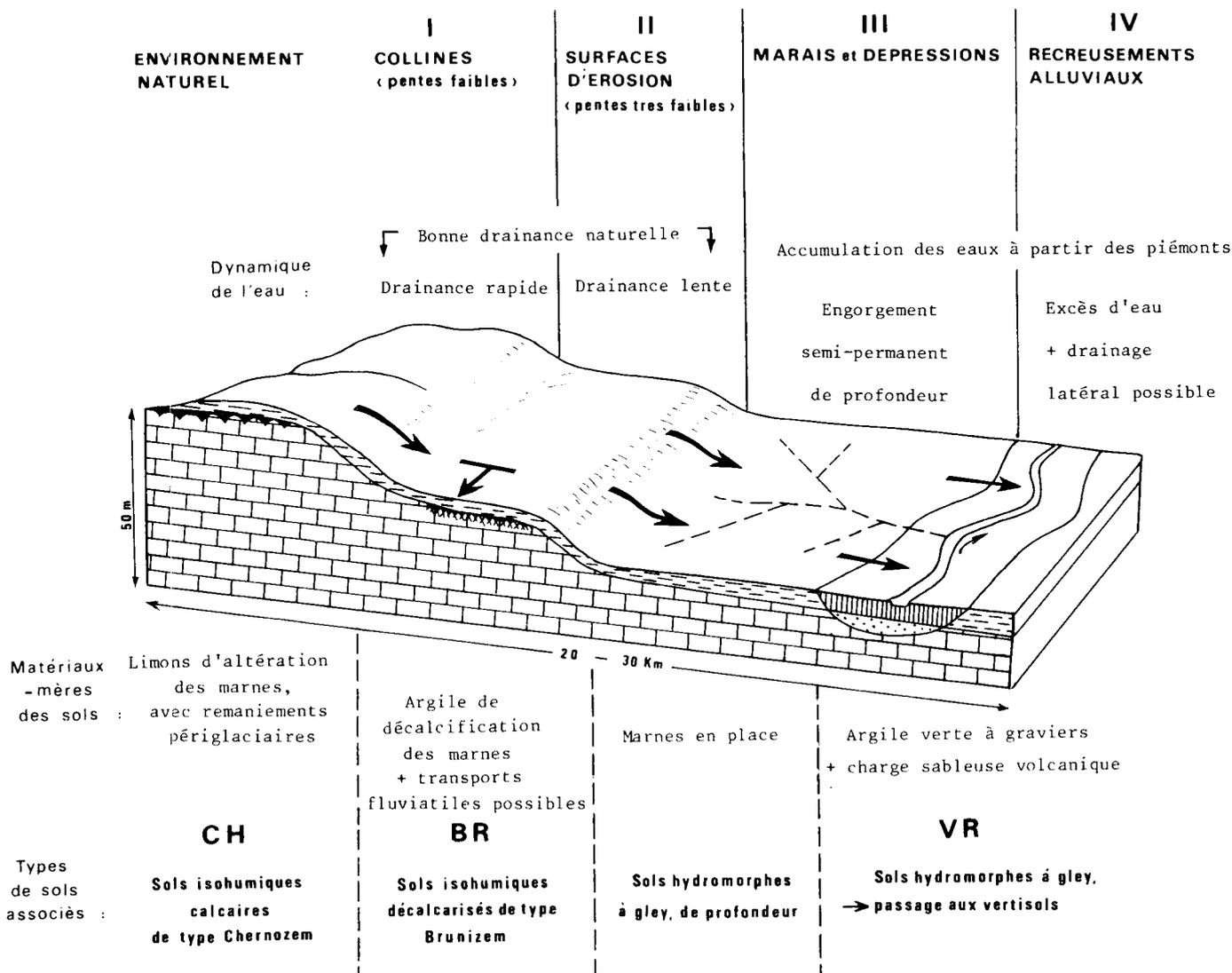


Figure 1

Principaux faciès de Terres noires limagnaises.

Main facies of the black soils of Limagne.

moins marquée ; la différenciation des carbonates est très accusée avec individualisation d'un horizon CCa de précipitation-redissolution de la calcite. La profondeur moyenne est souvent supérieure à 80 cm. Ces sols sont à rapprocher des *sols isohumiques du type brunizem*.

— Avec (III), on aborde les zones d'anciens marais assainis où se développent des sols de profondeur plus faible (50-60 cm). Ce sont encore des sols argileux, irrégulièrement calcaires, à structure massive à l'état humide, passant à une structure polyédrique fine à l'état sec. L'horizon-diagnostic est constitué par un gley gris verdâtre clair qui coïncide avec la zone supérieure d'altération des marnes : zone de fluctuation de la nappe où s'observent des concentrations diffuses de carbonate de calcium. Ces sols correspondent à des *sols hydromorphes à gley de profondeur*.

— Enfin, en (IV), se rencontrent les sols les plus argileux et les plus foncés, à structure massive à l'état humide, avec structure prismatique en B, où apparaissent d'importantes faces de glissement et fentes de retrait lors des étés secs. Ces sols correspondent encore à des *sols hydromorphes*, mais constituent des termes de passage net vers les vertisols. La tendance verticale ne s'extériorise qu'incomplètement sous le climat limagnais et ne se manifeste réellement que lors des périodes de sécheresse exceptionnelles et prolongées.

Trois profils ont été choisis pour intégrer ces principales tendances d'évolution pédologique ; dans la suite du travail nous avons convenu d'appeler (CH) le profil représentatif de la situation (I), BR celui de (II) et enfin VR celui de (IV). Ils sont respectivement localisés à Joze, Ennezat et Moulin d'eau (Commune de Riom).

B. Méthodes utilisées

Pour l'étude minéralogique proprement dite, on a principalement utilisé la diffractométrie X sur dépôts d'argiles orientées.

Afin de conserver aux composants de la fraction fine l'intégralité de leurs propriétés, la méthode de préparation a été quelque peu modifiée par rapport aux techniques

classiquement utilisées. Ainsi, aucun traitement à l'eau oxygénée n'a été pratiqué. Les produits sont donc « naturels », ce qui explique la mauvaise résolution des pics.

La terre fine (< 2 mm) a été décarbonatée par attaque à HClN à pH maintenu toujours supérieur à 3,5.

Après avoir été isolée par sédimentation à l'état Na⁺, la fraction argile a été soit saturée directement en Mg⁺⁺, soit traitée au citrate de sodium selon la méthode TAMURA (1957), préalablement à une saturation Mg⁺⁺. Rappelons que ce traitement a pour but d'extraire les ions Al et Fe présents sur les surfaces internes et externes qui peuvent servir de « ponts » entre l'argile et certains composés organiques (ROBERT & TESSIER, 1974).

On a également effectué de manière systématique sur la fraction < 2 μ des analyses thermiques différentielles et pondérales, des mesures, des surfaces totales, la détermination des teneurs en carbone (dosage automatique par coulométrie) et enfin des analyses chimiques totales.

En outre, un nombre plus restreint de déterminations ont été entreprises sur la phase inférieure à 0,2 μ (de plus grande pureté minéralogique) isolée par centrifugation.

Pour l'étude du complexe argile — matière organique on a fait appel au même ensemble de méthodes. Mais on a eu recours à un certain nombre de traitements complémentaires (attaque à l'eau oxygénée, traitement citrate) et c'est la comparaison des résultats avant et après traitements qui a servi de base essentielle aux interprétations qui sont proposées ci-après.

III. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE DES TERRES NOIRES (< 2 μ)

A. Minéralogie comparée des 3 catégories de sols étudiés

Les figures 2, 3 et 4 représentent de simples exemples destinés à illustrer les différences d'allure entre les courbes diffractométriques pour les 3 faciès de sols étudiés. Le tableau 1 présente une composition minéralogique appro-

TABLEAU 1

Minéralogie de la phase < 2 μ dans les 3 principaux faciès des Terres noires.
Mineralogy of the < 2 μ phase in the three principal facies of black soils.

Profils	Horizons et profondeurs (en cm)	Smectite	Illite ou argile micacée	Interst. Irrégul. 10-14A	Kaolinite	Plagioclases	Quartz
CH	1 - 0-30	++	+			+	+
	2 - 30-60	+	+			+	
	3 - 60-80	+	+	+		+	
	4 - 100-120	++	+			+	+
BR	1 - 0-20	+	+			+	
	2 - 25-45	++	+	+		+	
	3 - 50-70	++	+			+	
	4 - 95-110	+++	+		+	+	
VR	1 - 0-20	+++	+		+		
	2 - 25-40	+++	+		+		
	3 - 40-60	+++	+		+	+	
	4 - 70-90	++++	+		+	+	+

Interprétation : ++++ et +++ : très abondant.
++ : abondant.
+ : teneur moyenne à faible.

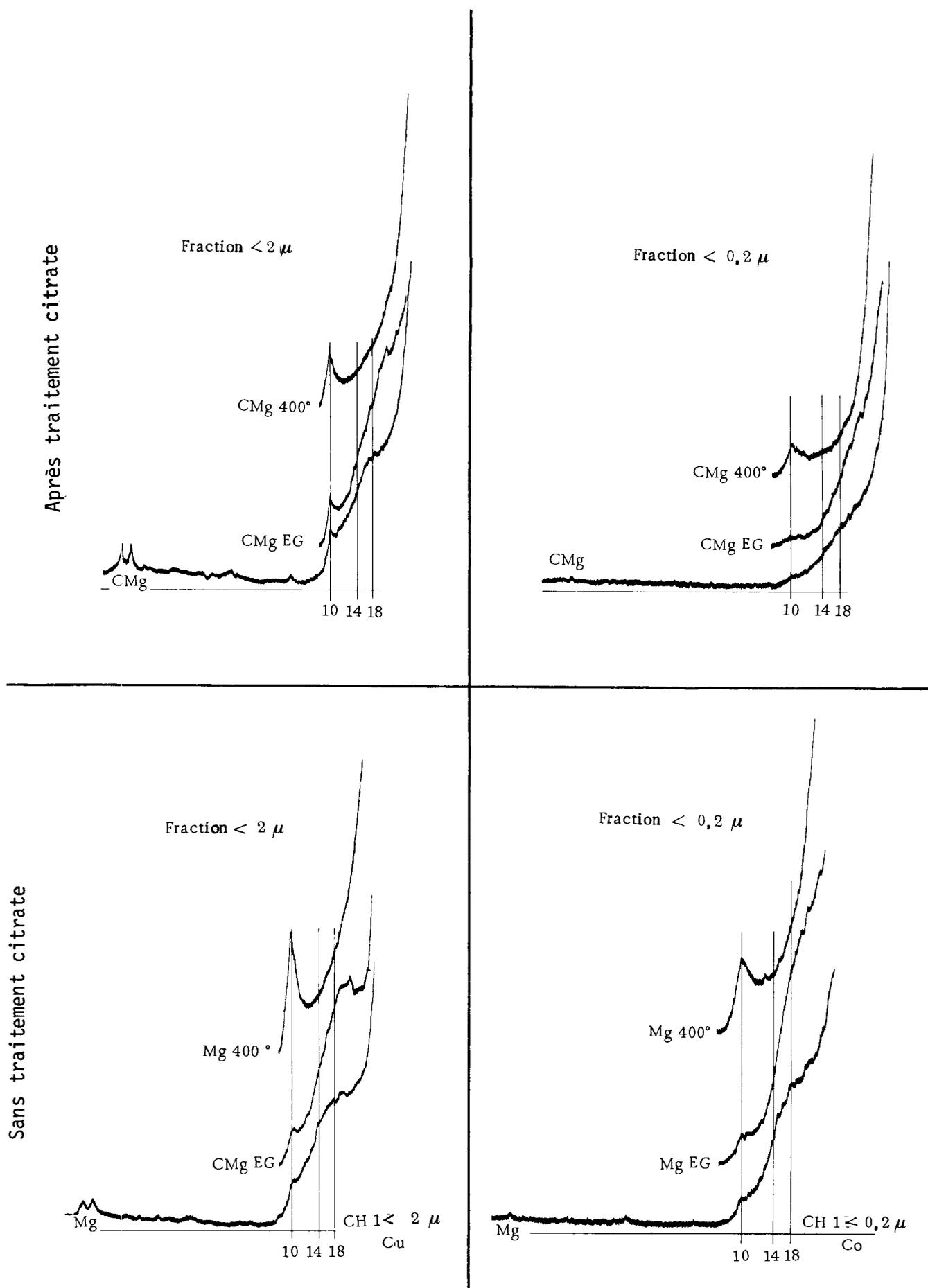
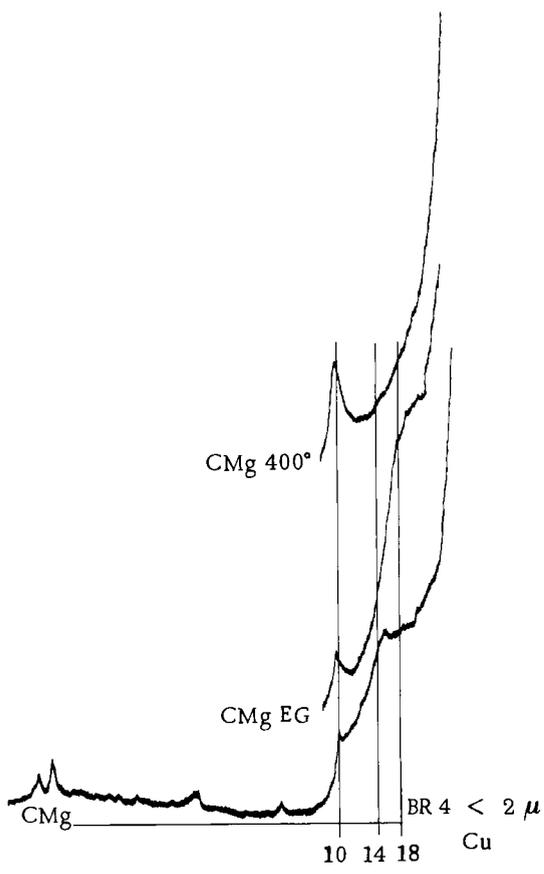
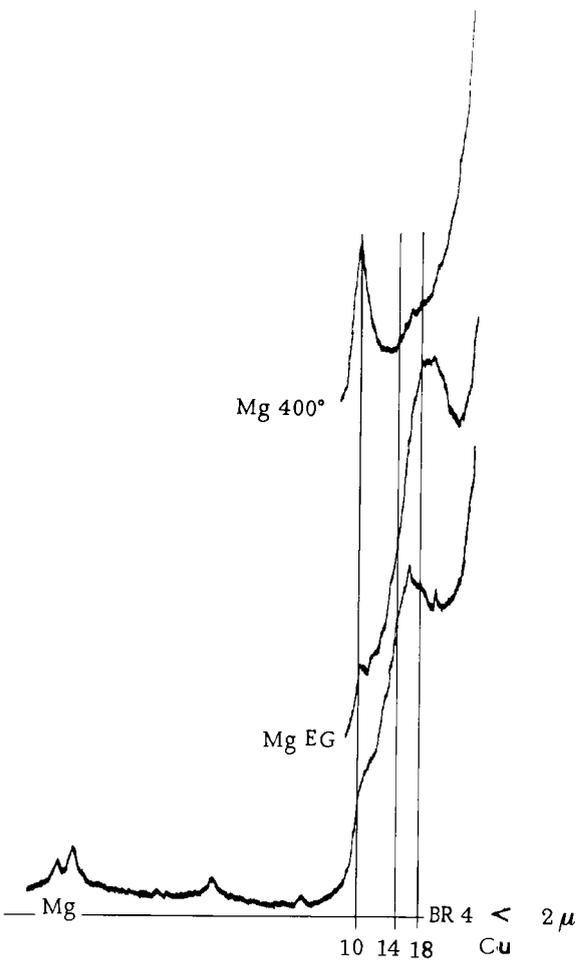
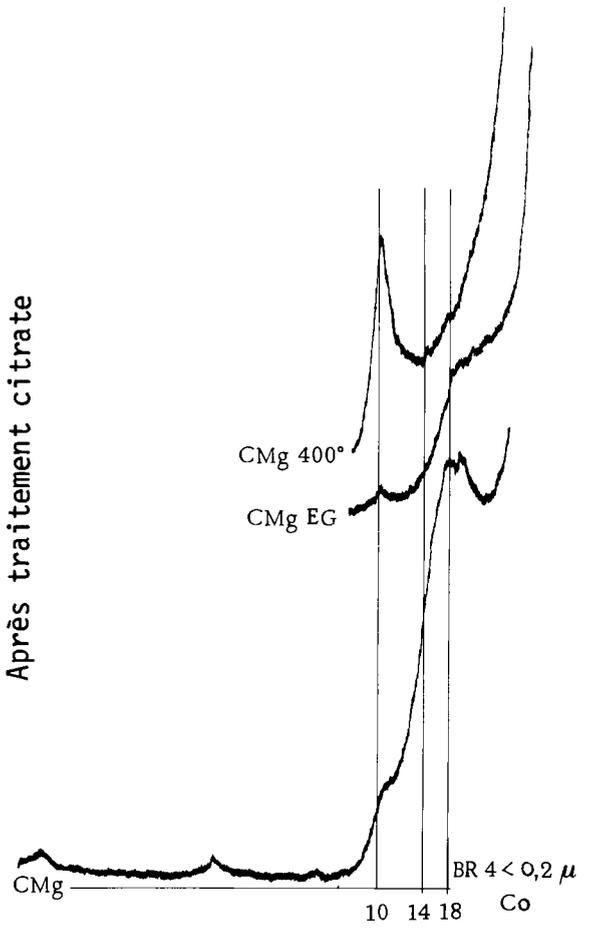


Figure 2
Exemple de diffractogramme X du profil CH (Horizon 1).

Example of the X-ray patterns example of the CH profile (Horizon 1).



Après traitement citrate



Sans traitement citrate

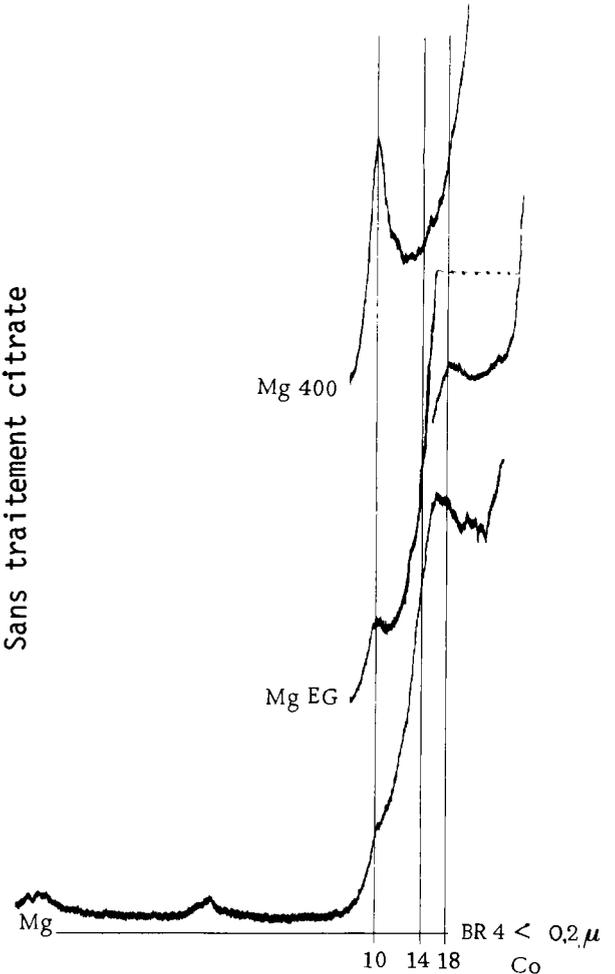
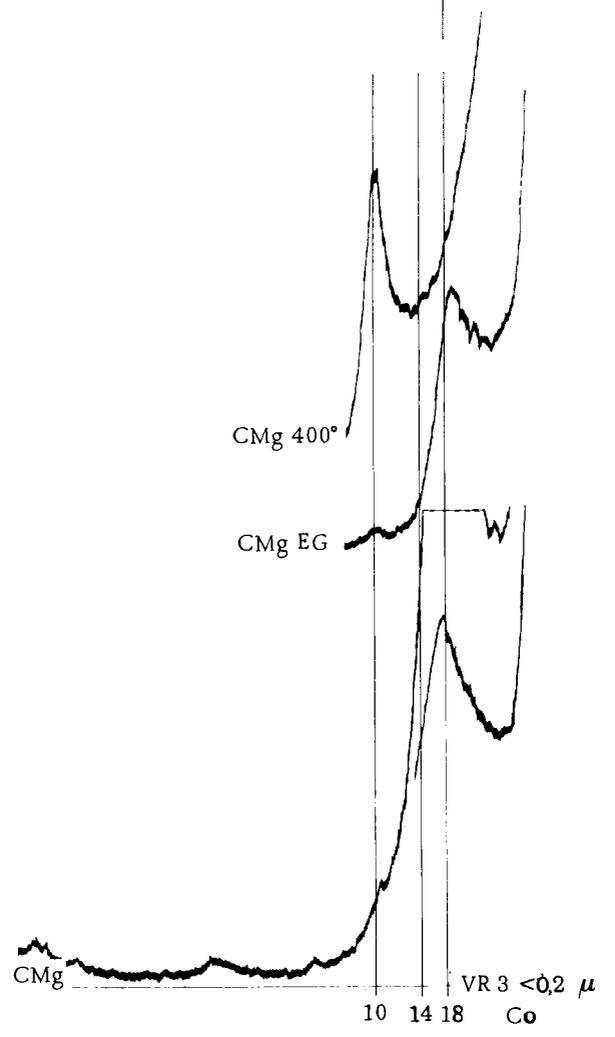
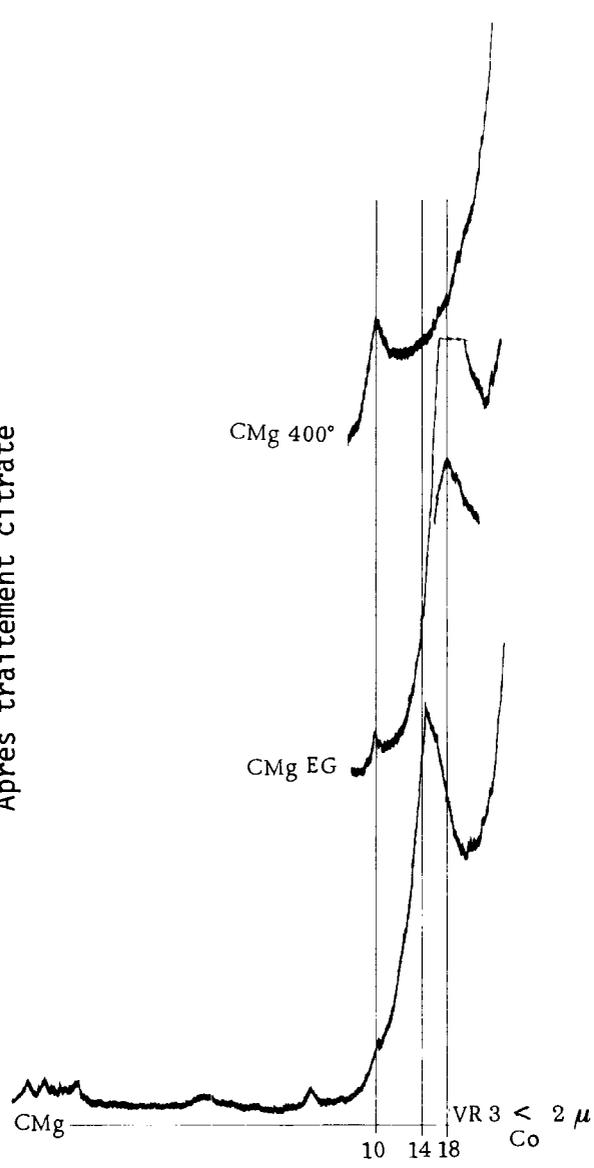


Figure 3
Exemple de diffractogramme X du profil BR (Horizon 4).

Example of the X-ray patterns example of the BR profile (Horizon 4).

Après traitement citrate



Sans traitement citrate

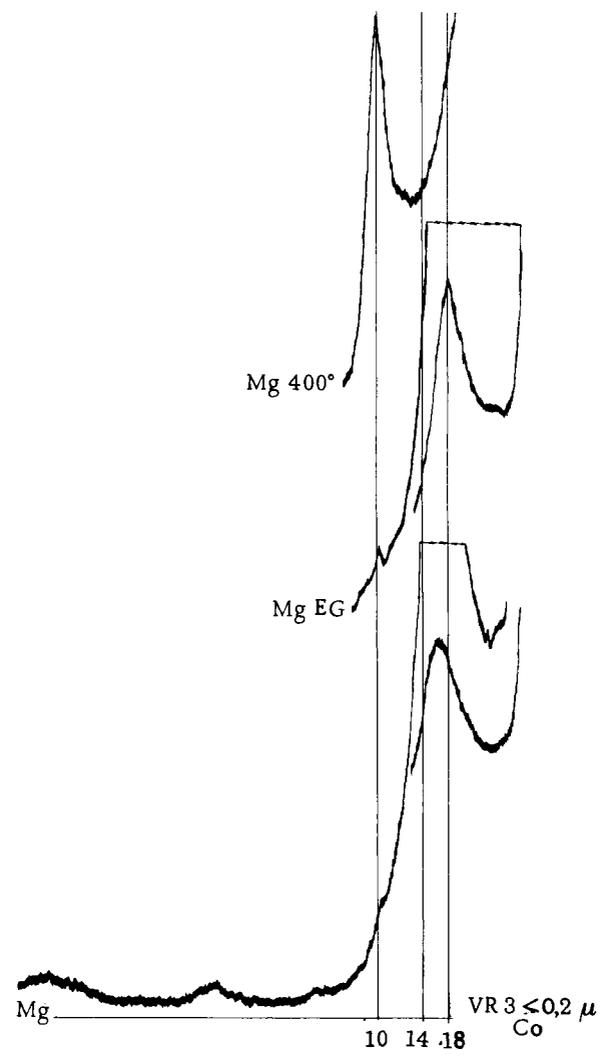
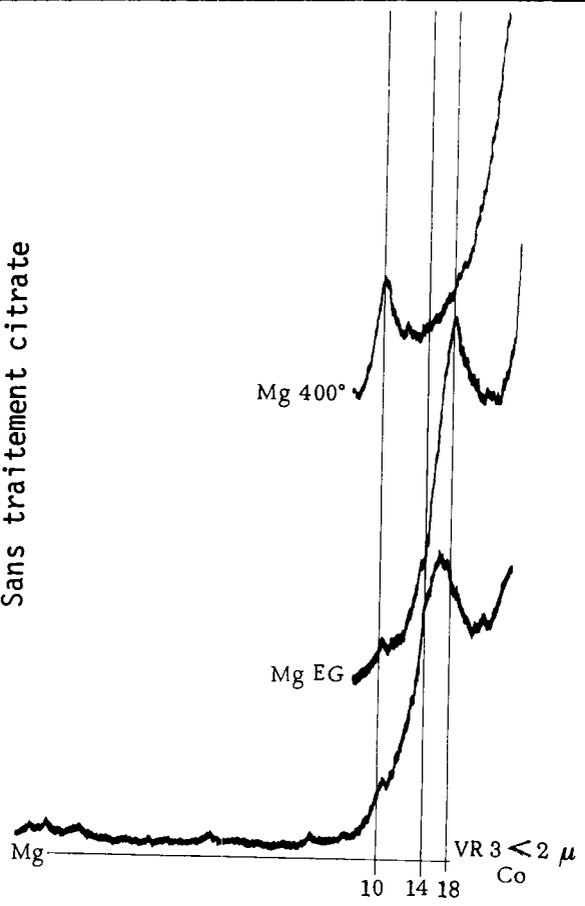


Figure 4
Exemple de diffractogramme X du profil VR (Horizon 3).

Example of the X-ray patterns example of the VR profile (Horizon 3).

chée de la phase argileuse. Par ailleurs, le tableau 5 permet de se rendre compte de la grande variabilité des diagrammes.

1. Sols chernozémiques (exemple profil CH)

A un minéral gonflant, d'espacement réticulaire toujours supérieur à 14 Å, sont associés une argile micacée et des plagioclases (3,23 Å). Le pic à 4,26 Å du quartz n'est pas visible dans les 2 horizons intermédiaires (CH2 et CH3), mais existe dans la marne et dans l'horizon de surface (CH1). La cristallinité des minéraux au (sens de CHAMLEY (1967)), appréciée par l'allure des pics, est mauvaise dans tous les horizons.

La première réflexion de *smectite* reste un peu plus importante que celle des autres minéraux.

2. Sols de type brunizem (exemple profil BR)

Tous les horizons contiennent un *minéral gonflant* dont l'espacement est toujours supérieur à 14 Å, une argile micacée et des traces de plagioclases. Le pic du quartz à 4,26 Å n'est pas visible. Seul, l'horizon de base contient de la kaolinite ; il se différencie aussi des horizons supérieurs par la grande amplitude du pic du minéral gonflant. La présence de chlorite est à exclure : après traitement Tamura au citrate trisodique, aucun pic supérieur à 10 Å ne subsiste quand l'échantillon a été chauffé à 400 °C. Mis à part le dernier horizon, la cristallinité de tous les minéraux est médiocre, en particulier pour l'argile gonflante. Mais, le pic de la smectite (entre 14 et 18 Å) reste toujours le plus important.

3. Sols vertiques (exemple profil VR)

On observe ici la présence largement dominante d'un minéral gonflant dont l'espacement est toujours à 14 Å, ainsi qu'une argile micacée associée à de la kaolinite. Des traces de plagioclases sont décelables dans les 2 horizons inférieurs. Le dernier horizon est le seul à contenir des traces de quartz (4,25 Å) et de chlorite ou pseudochlorite.

La *cristallinité* de tous les minéraux est bonne dans l'horizon inférieur (VR4), moyenne dans l'horizon VR3. Dans les 2 horizons supérieurs, elle est moyenne pour l'argile micacée et la kaolinite, médiocre pour la smectite. Le pic de la smectite est très intense dans l'horizon inférieur. Son amplitude décroît régulièrement de la base au sommet. Mais la smectite reste largement dominante dans l'horizon de surface.

B. Composition chimique totale

Les résultats consignés dans le tableau 2 révèlent une remarquable similitude dans la composition chimique des matériaux argileux étudiés, aussi bien à l'intérieur d'un même profil que pour les différentes catégories de sols étudiés. Les teneurs en SiO₂, Al₂O₃ sont voisines. Parmi les cations, les valeurs de Na₂O sont faibles, alors que MgO et K₂O sont les mieux représentés. Pour K₂O, on observe une diminution sensible des valeurs lorsqu'on passe du sol des types « chernozem » et « brunizem » (CH et BR) au vertisol (VR) : ce qui indique une diminution des teneurs en illite.

En outre, les valeurs élevées des rapports moléculaires SiO₂/Al₂O₃ et des surfaces totales confirment l'importance

TABLEAU 2

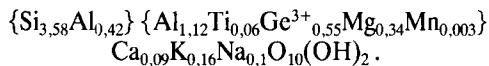
Analyse des phases < 2 μ des Terres noires de Limagne.
 Chemical analysis of the < 2 μ phases of Limagne black soils.
 Analyses minérales : F. CANTAGREL, S. COUTURIE, Labo. Géol. Clermont, 1978.
 Analyses carbone : Labo. Science du Sol, I.N.R.A., Montpellier.
 Surfaces : J. GUYOT, I.N.R.A. Dijon, 1978.

Echantillons	Profil CH			Profil BR				Profil VR			
	1 (0-30)	2 (30-60)	3 (60-80)	1 (0-20)	2 (25-45)	3 (50-70)	4 (95-110)	1 (0-20)	2 (25-40)	3 (40-60)	4 (70-90)
SiO ₂	47,80	46,70	45,90	48,80	48,90	47,80	48,70	44,80	47,70	46,20	47,20
Al ₂ O ₃	15,30	15,60	15,20	17,00	17,00	16,90	16,20	16,00	16,80	16,10	17,00
Fe ₂ O ₃	7,10	7,40	7,50	7,30	7,60	7,40	6,50	8,00	8,70	8,70	8,60
FeO	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces
TiO ₂	0,90	1,10	1,10	1,00	0,90	0,95	0,75	1,10	1,15	1,20	1,30
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0,07	0,10	0,07	0,10	0,10	0,07	0,05	0,08	0,06	0,04	0,04
CaO	1,10	1,10	1,30	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	1,35	1,30	1,40
MgO	3,90	3,90	4,00	2,80	3,00	3,20	4,10	2,70	2,90	2,75	2,90
K ₂ O	3,50	3,05	2,80	3,50	3,40	3,40	3,55	2,20	2,20	2,00	2,10
Na ₂ O	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35	0,45	0,45	0,35	0,35
H ₂ O ⁺	12,36	13,60	13,44	12,50	11,72	11,12	11,50	14,18	12,30	11,60	11,02
H ₂ O ⁻	7,32	7,84	7,48	6,42	5,72	7,80	5,50	7,82	6,24	8,62	6,94
Total	99,70	100,74	99,14	100,77	99,69	99,94	98,70	98,83	98,85	98,86	98,85
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ moléculaire	5,30	5,09	5,13	4,88	4,89	4,81	5,11	4,76	4,83	4,88	4,72
Carbone (%) (Doseur C)	2,10	2,29	2,20	2,05	1,37	1,00	1,12	3,65	2,08	1,56	1,59
Surfaces totales (m ² /g)	300	386	307	332	405	420	286	272	243	—	246

de ce minéral 2/1 expansible dans la phase < 2 μ des Terres noires. Par ailleurs, les résultats des analyses de carbone effectuées sur cette fraction inférieure à 2 μ montrent l'importance des teneurs en matière organique associée non seulement dans les horizons de surface, mais aussi dans les horizons profonds voisins de la roche-mère : ceci constitue bien une caractéristique fondamentale de ces matériaux argileux foncés.

C. Formule structurale approchée de la smectite des Terres noires

Afin de mieux caractériser la nature de la smectite existant au sein de la fraction argile, un essai de détermination de sa formule structurale a été tenté. Dans ce but, la fraction inférieure à 0,2 μ de l'échantillon VR4 (70-90 cm), plus pure que la fraction inférieure à 2 μ (pas de plagioclase, peu d'illite et kaolinite négligeable), a été extraite par centrifugation, selon le protocole de ROBERT & TESSIER (1974). Le calcul donne la composition suivante :



Il s'agit indiscutablement d'une smectite car la charge interfoliaire (+ 0,44) est bien comprise entre 0,2 et 0,6 (MERING & PÉDRO, 1969), ce qui équivaut à une capacité d'échange de 112 meq/100 g d'argile. Sur le plan cristallochimique, cette smectite est dioctaédrique, alumineuse et ferrière. Il y a une forte substitution de Si par Al en couche tétraédrique. De plus, le rapport $\frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{MgO} = 9,1$ est élevé (CHANTRET *et al.*, 1971).

Ces données indiquent la présence d'un minéral de type « beidellite » (WEAVER & POLLARD, 1973).

D. Particularités des argiles des Terres noires de Limagne Présence d'un complexe smectite - matière organique

L'étude minéralogique effectuée sur la fraction inférieure à 2 μ des Terres noires a permis de mettre en évidence que les cortèges argileux limagnais étaient avant tout caractérisés par la présence constante d'une smectite.

Les quantités non négligeables de carbone qui existent au sein de ces fractions argileuses, de même que les espaces réticulaires inhabituels de la smectite observés aux rayons X, permettent d'envisager la présence d'un complexe smectite-matière organique dont nous nous proposons maintenant d'étudier les caractéristiques essentielles.

IV. ÉTUDE DU COMPLEXE SMECTITE — MATIÈRE ORGANIQUE

A. Teneurs en carbone : répartition de la matière organique associée aux fractions argileuses

La destruction de la matière organique associée aux argiles des Terres noires s'avère très difficile. La technique classique qui utilise l'eau oxygénée à 20 vol. s'avère totalement inefficace et nous avons été conduits à utiliser un traitement beaucoup plus énergique à 100 vol. comprenant une attaque à froid pendant 12 h suivie d'une attaque à chaud sur bain de sable (60 à 80 °C) pendant 8 h, le tout répété 3 fois.

Cette technique s'est révélée efficace comme le montrent les résultats regroupés dans le tableau 4 :

— la couleur des échantillons s'est éclaircie considérablement,

— les dosages effectués indiquent qu'il existe peu de carbone à la suite des traitements (moins de 0,4 p. 100 selon la méthode de dosage du carbone, 0,7 p. 100 selon la méthode Anne) : 88 p. 100 du carbone a pu être détruit dans le cas le plus favorable, 82 p. 100 dans le cas le moins favorable.

Cette extrême difficulté de destruction de cette matière organique traduit soit l'existence de fortes liaisons entre matière organique et argile, soit un état particulier de cette matière organique ou alors son accessibilité réduite à H₂O₂.

Les résultats présentés dans les tableaux 3 et 4 fournissent les teneurs en carbone présentes au sein des différentes fractions argileuses étudiées (A < 2 μ , A < 0,2 μ et 0,2 < A < 2 μ).

On met clairement en évidence que la matière organique associée aux fractions argileuses des Terres noires se répartit de façon inégale sur les diverses fractions granulométriques des argiles (ANDERSON *et al.*, 1981) ; ceci est particulièrement net pour les termes les plus vertisoliques (VR1 à VR4), où une proportion quantitativement la plus importante est liée aux fractions argileuses les plus grossières (comprises entre 0,2 μ et 2 μ).

Une proportion plus faible, mais aussi plus énergiquement fixée, est liée aux fractions argileuses les plus fines où la smectite est mieux représentée.

Une question se pose : celle de savoir si c'est l'une et/ou l'autre de ces 2 fractions qui confère au complexe argileux limagnais ses propriétés particulières que nous pouvons essayer de détailler maintenant.

TABLEAU 3

*Teneurs en carbone (p. 100) de 2 fractions argileuses des Terres noires (fractions < 0,2 μ et fractions comprises entre 0,2 et 2 μ).
Carbon (per cent) of black soils in two clay fractions (< 0.2 μ and fractions including 0.2 to 2 μ).*

Ø de l'argile	Echantillons					
	CH1	BR1	BR4	VR1	VR3	VR4
A < 0,2	1,9	1,4	1,2	1,7	0,6	0,6
0,2 < A < 2	2,0	2,5	1,0	4,3	2,4	2,3

B. Particularités minéralogiques des complexes argileux limagnais : différences entre fractions argileuses fines et grossières

L'examen des diffractogrammes RX obtenus à la suite de divers traitements fait apparaître un certain nombre de particularités intéressantes concernant les espacements réticulaires des smectites de Limagne. Quelques-unes d'entre elles apparaissent déjà dans les figures 2, 3 et 4 ; mais pour avoir une idée plus globale, on a rassemblé celles qui nous paraissent les plus caractéristiques dans le tableau 5. Nous les schématisons, ci-après, en distinguant celles relatives aux fractions inférieures à 2 μ et celles relatives aux fractions inférieures à 0,2 μ .

TABLEAU 4

Teneurs en carbone (p. 100) et couleurs des argiles inférieures à 2 μ avant et après traitement à H₂O₂.
Carbon (per cent) and colours of clay fractions (< 2 μ) before and after H₂O₂ treatment.

Echantillons	Avant traitement à H ₂ O ₂				Après traitement à H ₂ O ₂			
	% de C		Couleurs		% de C		Couleurs	
	Doseur C	Anne	Munsell	en clair	Doseur C	Anne	Munsell	en clair
CH1	2,1	1,9	10 YR 5/2	brun grisâtre	0,3	0,4	10 YR 7/3	brun très pâle
BR1	2,1	1,8	2,5 Y 5/2	brun grisâtre	0,3	0,3	10 YR 7/2	gris clair
BR4	1,1	1,2	5 Y 6/2	gris olive clair	0,2	0,4	2,5 Y 7/2	gris clair
VR1	3,7	3,5	10 YR 4/2	brun grisâtre foncé	0,4	0,7	2,5 Y 7/2	gris clair
VR3	1,6	1,4	5 Y 4/1	gris foncé	0,2	0,5	2,5 Y 7/2	gris clair
VR4	1,6	1,4	5 Y 4/1	gris foncé	0,2	0,4	2,5 Y 7/2	gris clair

TABLEAU 5

Variations des espacements d001 apparents (en Å) du complexe smectite-matière organique identifié dans les Terres noires de Limagne.
d001 spacing variations (in Å) of the smectite-organic matter complex identified in the black soils of Limagne.

E/G = ethylene glycol.

	Argile Mg sans traitement citrate Na				Argile Mg après traitement citrate Na				
	E G	gflt Å	400 °C	E G	gflt Å	400 °C	E G	gflt Å	400 °C
CH1	< 2 μ	22	25	3	9,9	17	23	6	9,9
	< 0,2 μ	19	24 à 21	2 à 5	10,5 à 12,8	?	?	?	10,3-11,4
CH4	< 2 μ	17,1 à 15,3	18,3	1,2 à 3	10,1				
BR1	< 2 μ	20,5 à 12	28,5-15,5	?	10	17,4	24,4	7	10
	< 0,2 μ	18,3	20,5	2,2	10	17,7-25,6	17 à 50	?	10,3
BR4	< 2 μ	15,2-21	19,6	4,4	9,8-15,5	14,7-22	20	?	9,9
	< 0,2 μ	17	18,3	1,3	10	19,7	24	4,3	10,3
VR1	< 2 μ	15,5	19,7	4,2	17-10-17,5 - 17,5	15,5	19 à 28	?	10
	< 0,2 μ	17	18,3	1,3	10,2	20,1	17 à 25	?	10,3
VR4	< 2 μ	14,2				14,7	17,6	2,9	9,8-13,6
	< 0,2 μ	15	18	3	10	17,4	19,3	1,9	10,3-14,9

1. Fractions inférieures à 2 μ

a) Avant traitement au citrate trisodique

Après saturation Mg et pour une humidité relative voisine de 50 p. 100, d001 des smectites est habituellement voisin de 15 Å (maximum de 2 couches d'eau). Pour les smectites des Terres noires, sur des échantillons préparés de la même manière, on trouve des espacements réticulaires anormale-

ment élevés, dont certains atteignent 25 Å et 30 Å (BR2 et VR3).

Sur des smectites Ca ou Mg, pour atteindre de telles distances (21 Å pour 4 couches d'eau) (ROBERT, 1975), il faudrait une humidité supérieure à 98 p. 100, ce qui n'est pas le cas ici.

En se référant aux distances d001 des argiles Mg⁺⁺, on constate que les phénomènes d'expansion à l'éthylène-

glycol sont variables et, dans la plupart des cas, inférieurs (sauf pour VR1) à ceux observés pour une smectite, c'est-à-dire 3 Å environ. Toutefois, les distances réticulaires après expansion dépassent toujours 18 Å.

Après chauffage à 400 °C, la fermeture n'est complète que pour CH1, BR1 et BR3. Des espacements supérieurs à 10 Å sont constatés pour les autres échantillons.

b) Après traitement au citrate trisodique

Les distances d001 diminuent par rapport à celles observées avant le traitement et se situent autour de 16 Å. A noter deux exceptions : VR1 et VR4 qui conservent pratiquement la même distance inter-réticulaire.

L'éthylène glycol provoque un gonflement supérieur à ce qu'il était pour les échantillons non traités au citrate, sauf pour CH1, BR4, VR3 où il est variable.

Après chauffage à 400 °C, la fermeture est complète pour tous les échantillons sauf pour VR4 (qui contient de la chlorite ou pseudochlorite).

Après traitement au citrate, les espacements réticulaires des smectites des Terres noires tendent à se rapprocher de ceux d'une smectite classique. Le citrate trisodique paraît bien avoir « nettoyé », au moins partiellement, les espaces interfoliaires : il a ainsi permis à la smectite de mieux répondre au phénomène de gonflement provoqué par l'éthylène glycol.

2. Fraction < 0,2 μ

a) Avant traitement au citrate trisodique

Les espacements de base restent très voisins de ceux observés pour la fraction < 2 μ c'est-à-dire plus importants que ceux d'une smectite classique.

Par rapport aux espacements de base (Mg) l'éthylène glycol provoque des expansions moins importantes que celles observées pour la fraction < 2 μ. (Ces dernières étaient déjà plus faibles que celles d'une smectite classique.)

La tendance générale est une fermeture complète à 10 Å (sauf pour VR1 et CH1) après chauffage.

b) Après traitement au citrate trisodique

Les distances de base sont à la fois plus importantes que celles observées avant traitement au citrate et que celles de la fraction inférieure à 2 μ après traitement au citrate. Ce sont donc les plus grands espacements réticulaires de base que nous avons trouvés ici. Les expansions à l'éthylène glycol sont également plus importantes qu'avant le traitement au citrate (VR4 excepté).

Au chauffage, la smectite ne se ferme pas normalement à 10 Å mais reste toujours au moins à 10,3 Å.

D'une façon générale, le traitement au citrate a provoqué, sur les smectites inférieures à 0,2 μ, des réactions inverses de celles observées sur la fraction inférieure à 2 μ, comme si, au lieu d'avoir été « nettoyés », les espaces interfoliaires avaient adsorbé du citrate.

3. Conséquences

Des différences minéralogiques importantes apparaissent entre les fractions fines (< à 2 μ) et les fractions très fines (< à 0,2 μ). Ces résultats sont à rapprocher de ceux déjà signalés pour la matière organique sur ces mêmes fractions.

C. Résultats des analyses thermiques : hypothèses sur la localisation du carbone sur les argiles

1. Analyses thermiques différentielles (A.T.D.)

Ces analyses ont été effectuées pour l'essentiel sur les phases inférieures à 2 μ, avant et après traitement par H₂O₂. Quelques déterminations complémentaires ont également été faites sur les fractions plus fines, inférieures à 0,2 μ. Les diagrammes les plus représentatifs sont rassemblés dans la figure 5. Leur dépouillement révèle à la fois des caractéristiques communes et des différences que l'on peut schématiser comme suit.

a) Les caractéristiques communes à tous les thermogrammes

— Un grand crochet endothermique vers 130-135 °C, correspondant au départ de l'eau d'hydratation des minéraux 2/1 (smectite et illite).

— Un autre crochet endothermique vers 880-890 °C, correspondrait à un autre phénomène de déshydroxylation de la smectite (CHANTRET *et al.*, 1971).

— Un pic endothermique de plus faible intensité qui apparaît à une température variant entre 560 et 620 °C pouvant correspondre à la déshydroxylation de la smectite (CHANTRET *et al.*, 1971) et de la kaolinite quand celle-ci est présente : profil VR.

— Un pic exothermique qui apparaît vers 930-940 °C, correspondant à la recristallisation des oxydes dérivant à la fois de la smectite et de la kaolinite (CHANTRET *et al.*, 1971 ; VAN OLPHEN & FRIPIAT, 1979).

b) Les différences observées entre les argiles

Pour les 2 profils de nature isohumique (CH et BR), avant traitement à H₂O₂, on observe un seul crochet exothermique entre 300 et 600 °C. C'est, en général, un pic bien net et important qui se situe vers 330-350 °C. Il pourrait correspondre soit à la matière organique libre ou associée aux faces externes des argiles, soit peut être aux hydrates de fer (KODAMA & SCHNITZER, 1969 ; JAMBU *et al.*, 1975a et b ; MOINEREAU, 1977a et b ; ANDREUX, 1978).

Après traitement à H₂O₂ (destruction de 80 p. 100 de la matière organique présente au sein de cette fraction argileuse), le pic exothermique à 330-350 °C est considérablement réduit, confirmant bien son appartenance, au moins partielle, à la matière organique. De plus, ce pic se trouve déplacé vers des températures plus hautes : 380 °C pour BR1 avec possibilité de dédoublement à 450 °C pour CH1.

Pour le profil VR de nature vertisolique, on observe plusieurs crochets exothermiques entre 300 °C et 600 °C.

Avant traitement à H₂O₂, des différences apparaissent suivant les horizons du profil. En surface, dans le niveau VR1 (0-20 cm), le plus riche en matière organique, on observe un 2^e crochet exothermique vers 575 °C plus faible que celui à 340 °C, mais très net. Dans les horizons inférieurs où le taux de matière organique est moins élevé, on constate une chute d'intensité du pic fondamental qui apparaît vers 350 °C et un dédoublement en 2 pics exothermiques vers 420 °C et 470 °C (VR3). Pour l'horizon profond (VR4), seuls ces 2 derniers pics exothermiques sont conservés et apparaissent de façon nette.

Après traitement à H₂O₂, on assiste à une modification des diagrammes entre 300 et 500 °C, comme pour les sols du groupe précédent. Dans les horizons de surface VR1, les 2 pics exothermiques, initialement à 340 °C et 575 °C, se

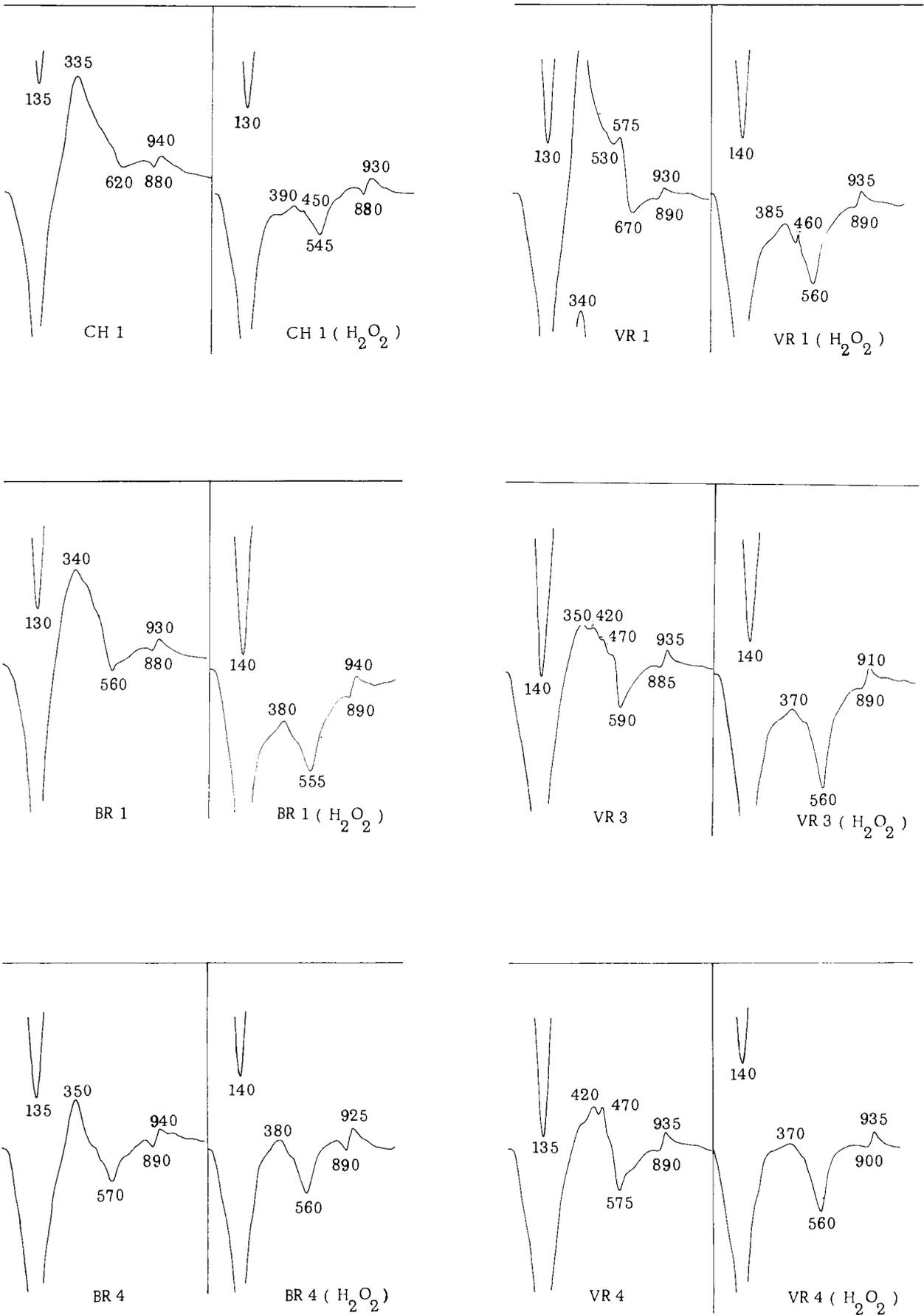


Figure 5
Analyses thermiques différentielles des phases argileuses inférieures à 2 μ des sols noirs limagnais.

Differential thermal analysis of <math>< 2 \mu</math> clays of Limagne black soils.

maintiennent mais sont considérablement atténués et déplacés vers 385 °C et 460 °C. Dans les horizons de profondeur VR3 et VR4, qui présentaient respectivement 3 et 2 crochets exothermiques entre 300 et 500 °C, il ne subsiste qu'un seul crochet décalé vers 370 °C.

c) Le cas des fractions argileuses plus fines (< à 0,2 μ)

Par rapport à la fraction inférieure à 2 μ, les thermogrammes des fractions fines présentent les différences suivantes :

— grande similitude des diagrammes entre eux : il n'y a plus de différence entre les sols isohumiques et les sols vertiques ;

— présence d'un seul crochet exothermique entre 250 °C et 600 °C (BR1 excepté) ;

— les crochets tant endothermiques qu'exothermiques se situent tous à des températures plus basses, sauf le 1^{er} pic endothermique qui se situe au même niveau que celui des fractions inférieures à 2 μ.

2. Analyses thermopondérales (A.T.P.)

Les A.T.P. ont également été réalisées sur les fractions inférieures à 2 μ avant et après traitement à H₂O₂ (fig. 6).

On constate une grande similitude d'allure de ces diagrammes qui confirment les résultats des études qualitatives aux rayons X et qui traduisent une composition minéralogique assez voisine pour les 3 profils étudiés.

On enregistre une perte d'eau considérable autour de 100-120 °C correspondant à la perte d'eau d'hydratation. La perte comprise entre 400 °C et 600 °C caractérise la smectite et la kaolinite ; la netteté de ce crochet est accrue dans les échantillons débarrassés de matière organique.

3. Conséquences de ces résultats

Les diagrammes obtenus ne permettent évidemment pas d'identifier complètement la nature du complexe smectite-matière organique des Terres noires de Limagne, mais ils mettent assez nettement en évidence 2 types de matières organiques qui se comportent de 2 façons bien différentes et dont il est possible de faire une estimation approximative. Le calcul montre que, pour les échantillons CH1 et BR1 (fig. 6), 80 à 90 p. 100 respectivement de la matière organique totale est consommée entre 100 °C et 400 °C et représente donc la *matière organique la plus facilement détruite* ; le reliquat, c'est-à-dire 20 à 10 p. 100, correspondrait à une *matière organique plus difficile à détruire* et sans doute aussi plus intimement liée.

Un certain nombre d'hypothèses peuvent être raisonnablement envisagées pour tenter d'expliquer ces différences de comportements thermiques observées.

La différenciation observée pourrait avoir pour origine des matières organiques de composition chimique différente ou de degré de polymérisation différent. Cette hypothèse irait, par exemple, dans le sens des résultats obtenus par ANDERSON *et al.* (1981) qui considèrent que l'on a, d'une part, une évolution des humus dans une séquence comparable de sols noirs et, d'autre part, que l'on peut avoir une localisation différente des composés organiques sur les argiles grossières (qui fixeraient davantage les acides humiques) et sur les argiles fines (qui fixeraient plutôt les composés de type fulvique).

Une autre hypothèse consiste, en suivant SCHNITZER & KODAMA (1971) à imaginer des *modes de localisation différents de la matière organique* par rapport aux feuillettes qui pourraient être soit de *type extrafoliaire*, soit de *type interfoliaire*.

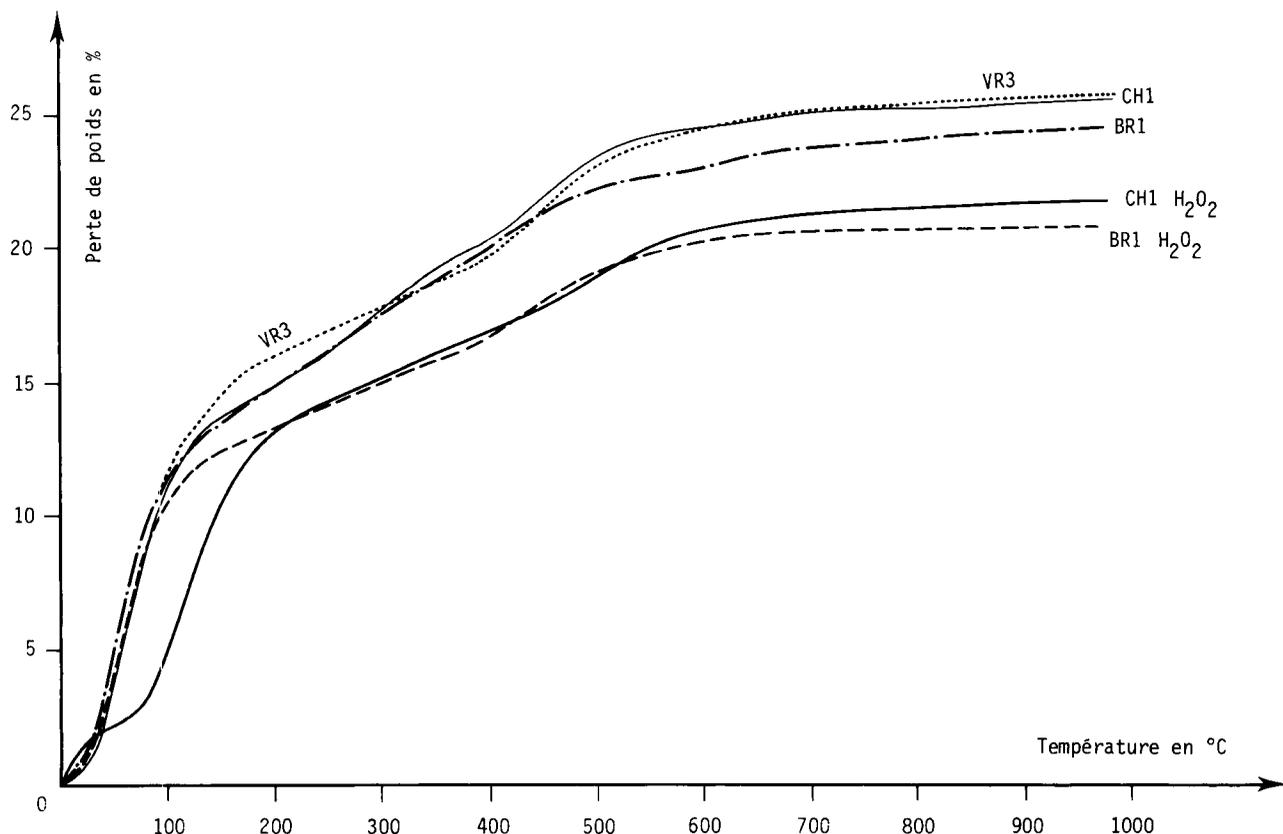


Figure 6
Exemples d'analyses thermopondérales des fractions < 2 μ.

Rappelons à ce sujet, que JAMBU *et al.* (1975a, b) expliquent les différences de température observées dans la combustion des composés organiques purs uniquement en faisant intervenir le degré de polymérisation ou le cation de liaison des réseaux (Al, Fe, Ca ou Na).

Dans le cas considéré des argiles noires de Limagne, on peut dire avec certitude que, soumettant des composés argileux saturés par un même cation à des traitements thermiques analogues, on voit apparaître des réactions différentes dues à la matière organique = pic exothermique de basse température et/ou de température plus élevée. Ces 2 types de matière organique induisent une modification des propriétés de gonflement des argiles (aux RX), ce qui laisse bien supposer une localisation différente des matières organiques par rapport à ces argiles.

V. DISCUSSION

Au terme de cette étude, il est nécessaire de voir dans quelle mesure les particularités de composition minéralogique notées pour les sols noirs limagnais s'appliquent aussi à d'autres sols noirs présentant un caractère vertique. Nous discuterons ensuite les interprétations que l'on peut proposer concernant le complexe smectite-matière organique.

A. Particularités minéralogiques des Terres noires : comparaison avec les sols vertiques

Dans les 3 catégories de sols noirs limagnais étudiés, les smectites sont toujours les argiles dominantes, mais leur pourcentage varie. C'est dans les sols chernozémiques que la proportion de minéral 2/1 est la plus faible. On assiste progressivement à une augmentation de la smectite dans les brunizems limagnais, mais c'est surtout dans les *sols limagnais présentant un caractère vertique net* que la proportion de smectite devient très forte. Et c'est surtout dans ce type de sol que les particularités minéralogiques liées à l'existence d'un complexe smectite-matière organique se manifestent le plus nettement.

Il semble que ces caractéristiques minéralogiques particulières ne sont pas spécifiques aux sols limagnais étudiés mais qu'elles s'appliquent aussi à d'autres sols noirs qui se rangent nettement dans la classe des vertisols.

C'est ainsi que, pour les vertisols marocains (cf. Etudes des Tirs et des Dess, FARAJ, 1975) et aussi pour les vertisols de Cuba (PANÈQUE, comm. pers.), on observe des caractéristiques tout à fait similaires à celles mises en évidence pour les sols noirs limagnais :

- les espacements réticulaires des argiles Mg se situent autour de 15,8 Å à 16 Å ;
- les gonflements à l'éthylène-glycol sont de l'ordre de 2 Å ;
- la fermeture n'est pas complète à 400 °C et il subsiste toujours des pics de faible intensité mal individualisés entre 10 et 14 Å avant traitement citrate.

Pour les vertisols de Cuba, ce n'est qu'après traitement citrate que les argiles acquièrent les caractéristiques RX tout à fait semblables à celles que nous venons de citer.

B. Liaisons smectite-matière organique dans les Terres noires de Limagne

Si l'on considère la littérature, un tel comportement « spécial » des smectites, lié à la présence de matière organique, s'observe dans 2 types de conditions pédologiques totalement différents.

En milieu acide, dans les podzols (SCHNITZER & KODAMA, 1971) ou dans les andosols (MOINEREAU, 1977a), des molécules organiques de relative petite taille (hydro-solubles ou acides fulviques) sont mobiles. Elles peuvent d'ailleurs être associées à des ions Al plus ou moins polymérisés qui, de toute manière en milieu acide, viennent saturer l'argile. Des études expérimentales, réalisées dans ces mêmes conditions sont venues confirmer les faits observés dans le milieu naturel et on constate en particulier que la pénétration des acides fulviques diminue lorsqu'on passe de pH 2,5 à pH 5 et qu'elle est sous la dépendance du cation saturant l'argile (aluminium).

Un autre cas est celui des sols saturés riches en calcium et en matière organique ou qui présentent un horizon de couleur noire du type épipédon mollique. Les sols les plus étudiés à ce sujet sont les vertisols. HESS & SCHOEN (1964) ont mis en évidence, dans les Tirs du Maroc, un comportement des smectites similaire à celui décrit précédemment, qui a été dénommé comportement vertisolique. MORRAS *et al.* (1980) constatent des faits analogues dans certains sols d'Argentine à caractère planosolique. Mais apparemment DUDAS & PAWLUK (1970) ne retrouvent pas ce type de comportement pour les smectites des chernozems du Canada où ils considèrent que la matière organique est localisée sur les surfaces externes. On peut rapprocher ce résultat de ceux obtenus dans la séquence des Terres noires de Limagne où le comportement spécial des smectites devient de plus en plus net lorsque l'on va des chernozems aux brunizems puis aux vertisols.

Dans tous les types de sols où ce comportement se manifeste, le pH est en général supérieur à 7 et HESS & SCHOEN (1964) invoquent un stade d'hydromorphie obligatoire pour favoriser la mobilité de la matière organique, son dépôt sur ou dans les smectites se faisant lors de la dessiccation. Dans la séquence « Terres noires », il faut noter que le stade hydromorphe existe justement entre le brunizem et le vertisol.

Un tel comportement pose différentes questions relatives à la localisation, à la nature de ces composés et aux conséquences sur les propriétés des sols.

En ce qui concerne les complexes smectite-composés fulviques formés en milieu acide, SCHNITZER & KODAMA (1967) ainsi que MOINEREAU (1977b) invoquent une localisation interfoliaire qui semble démontrée par la netteté des réflexions (001) obtenues et le comportement observé lors des différents traitements.

Par contre, les travaux expérimentaux réalisés par ANDREUX (1978) ont montré qu'en présence d'une montmorillonite calcique, la matière organique plus condensée est localisée en position extrafoliaire.

En employant d'autres composés plus simples (carbures aromatiques), PEZERAT & VALLET (1972) montrent cependant que l'on peut imaginer la pénétration interfoliaire de petites molécules qui viennent se polymériser entre les feuillets. Les ions Ca ou mieux Fe³⁺ ou Al³⁺ (enlevés justement par le traitement citrate) sont des cations qui catalysent cette réaction.

Un autre mécanisme peut être lui aussi invoqué, qui expliquerait la mauvaise qualité et la grande variation des pics de diffraction X obtenus aux petits angles. PEREZ RODRIGUEZ *et al.* (1977) ont réalisé des études sur les smectites des vertisols d'Andalousie (Espagne) en utilisant des ions-alkyl-ammonium ; ils ont comparé les résultats obtenus au comportement des complexes protéines-smectites. Pour eux les macromolécules peuvent se déposer sur les surfaces externes et être ancrées entre les feuillets sans occuper complètement tous les espaces interfoliaires. Cette

hypothèse aurait l'avantage de rendre compte de la mauvaise qualité des réflexions (001) obtenues aux petits angles.

Personnellement, nous retenons un peu cette idée qui coïncide mieux avec les données récentes obtenues, en microscopie électronique à transmission ou en diffusion aux petits angles, sur la structure des particules de smectites (TESSIER & PEDRO, 1981). Ainsi, on doit considérer que la pénétration de molécules organiques se fait en fonction d'une certaine dynamique des feuillets et des tactoïdes. On sait, par exemple, que les feuillets smectites saturés par Ca à l'état hydraté sont séparés par une distance de 10 Å (distance totale 20 Å) et que, si des ions Na⁺ sont présents, les distances peuvent s'accroître considérablement d'un facteur de 10 ou de 20. Il est probable que, dans ces conditions, la pénétration des molécules se présente de manière différente, le retour des smectites à 14 Å ou 15 Å se produisant seulement lors d'un séchage intense exceptionnel qui a peu de chance de se rencontrer dans les sols.

Il faut également envisager que le nombre de feuillets élémentaires au sein de la particule (tactoïde) peut lui aussi varier en fonction du cation saturant l'argile, de la dessiccation et aller de 1 ou 2 à plus de 40 (TESSIER & PÉDRO, 1981). Il est incontestable que, dans un tel système dynamique, il est beaucoup plus aisé de concevoir la pénétration, la polymérisation, voire même le « piégeage » (lors du séchage par exemple) des molécules organiques qui pourront d'ailleurs se fixer de manière désordonnée. Dans un tel système, la matière organique peut également se répartir à la fois au sein du tactoïde (surfaces internes) et à la surface de celui-ci (surface externe). La diffraction des rayons X va prendre en compte de manière statistique les différentes unités ainsi superposées ce qui explique les difficultés d'interprétation rencontrées.

La matière organique impliquée pourrait être aussi bien des acides humiques que des protéines ou même des polysaccharides (GREENLAND, 1956) dont une partie seulement pourrait avoir une véritable localisation interfoliaire.

La présence de ces macromolécules organiques va changer les propriétés des smectites. Les résultats récents obtenus expérimentalement (VICENTE & ROBERT, 1981) sur des associations smectite-acides humiques ou fulviques montrent que les propriétés du tactoïde rendu plus rigide

sont modifiées. On a une diminution de la microporosité et au contraire création d'une porosité plus grande de type fissure, qui déjà sur des smectites pures a tendance à se former au cours des cycles dessiccations/humectations (TESSIER *et al.*, 1980); ceci expliquerait l'ampleur des phénomènes observés dans les vertisols.

VI. CONCLUSION

Les Terres noires de Limagne montrent une relative diversité pédologique avec une séquence chernozem-brunizem-vertisol. Ils révèlent par contre une relative homogénéité au niveau de la composition minéralogique : le minéral prépondérant présent dans la fraction argile est une smectite de composition beidellitique associée (ou interstratifiée) à des minéraux illitiques. Déjà majoritaire dans le chernozem, la proportion de smectite augmente dans la séquence jusqu'au vertisol.

Parallèlement à cet accroissement, il est possible de mettre en évidence, à l'aide de la diffraction X ou des analyses thermiques, la présence d'un « complexe matière organique-argile » très stable. Une partie seulement de cette matière organique, plus abondante dans la fraction 0,2-2 μ, a une position externe par rapport aux tactoïdes ; par contre, on est amené à évoquer pour une autre partie, une localisation intratactoïde.

L'existence de tels complexes organiques apparaît très généralisée dans les sols riches en smectite présentant un horizon noir (épépédon mollique) et en particulier dans les vertisols. Il s'agit là de ce que HESS & SCHOEN (1964) ont dénommé « le comportement vertisolique ».

On peut déjà imaginer que la présence de ce complexe, en facilitant la rupture des tactoïdes de smectites, accroît l'intensité de la fissuration. Il serait cependant nécessaire de mieux cerner les modifications induites au niveau des propriétés physiques et chimiques des sols.

Reçu le 28 janvier 1982.

Accepté le 11 août 1983.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Anderson D. W., Saggart S., Bettany J. R., Stewart J. W. B., 1981. Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 767-772.
- Andreux F., 1978. *Etude des étapes initiales de la stabilisation physicochimique et biologique d'acides humiques modèles*. Thèse Univ. Nancy, 174 p.
- Bornand M., Callot G., Favrot J. C., Servat E., 1968. Les sols du Val d'Allier. Notice explicative de la carte pédologique au 1/100 000^e. *Chap. Sols Isohumiques*, p. 67-86. I.N.R.A., Montpellier.
- Bornand M., Dejou J., Servat J., 1975. Les Terres noires de Limagne ; leurs différents faciès et leur place dans la classification française des sols. *C.R. Acad. Sci.*, **281**, Série D, n° 22, 1689-1692.
- Chamley H., 1967. Possibilités d'utilisation de la cristallinité d'un minéral argileux (illite) comme témoin climatique dans les sédiments récents. *C.R. Acad. Sci., Paris*, **265**, 184-187.
- Chantret F., Desprairies A., Douillet P., Jacob C., Steinberg M., Trauth N., 1971. Révision critique de l'utilisation des méthodes thermiques en sédimentologie ; cas des smectites (montmorillonites). *Bull. Groupe Fr. Argiles*, **23**, 141-172.
- Collier D., 1948. *Contribution à l'étude des Terres noires de la Limagne d'Auvergne. Constitution et genèse*. Thèse Fac. Sci. Univ. Clermont-Ferrand, 89 p.
- Dudas M. J., Pawluk S., 1970. Naturally occurring organo-clay complexes of orthic black chernozems. *Geoderma*, **2**, 5-17.
- Farraj H., 1975. Aménagement hydro-agricole de la plaine du Gharb. Etude des sols de Merja, rive droite du Sebou. *Ronéo. Minist. Agric. et de la Réforme Agraire*, 64 p.
- Greenland D. J., 1956. The adsorption of sugar by montmorillonite. *J. Soil Sci.*, **7**, 329-334.
- Hess U., Schoen U., 1964. Tirsification et classification des vertisols. *Al Awamia*, **13**, 41-42.
- Jambu P., Dupuis Thérèse, Garais M., 1975a. Caractérisation par analyse thermique différentielle des complexes métalliques fulviques et humiques. I. Caractérisation des complexes préparés au laboratoire. *J. Thermal Analysis*, **8**, 87-97.
- Jambu P., Dupuis Thérèse, Garais M., 1975b. Caractérisation par analyse thermique différentielle des complexes métalliques fulviques et humiques. II. Essai d'application aux complexes organo-métalliques naturels. *J. Thermal Analysis*, **8**, 231-237.

- Kodama H., Schnitzer M.**, 1969. Thermal analysis of a fulvic acid - montmorillonite complex. *Proc. Int-clay Conf. Tokyo, Japan*, **1**, 765-774.
- Mering J., Pedro G.**, 1969. Discussion à propos de critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bull. Groupe Fr. Argiles*, **21**, 1-30.
- Moinereau J.**, 1977a. Adsorption des composés humiques par une montmorillonite H^+ , Al^{3+} . Présence des smectites à couches interfoliaires organo-minérales dans les andosols. *Clay Miner.*, **12**, 75-82.
- Moinereau J.**, 1977b. *Altération des roches, formation et évolution des sols sur basalte, sous climat tempéré humide (Velay-Vivarais-Coiron)*. Thèse Univ. Sci. et Tech. Montpellier, 139 p., + 30 p. annexes.
- Morras H., Robert M., Bocquier G.**, 1980. Posible localisation interfoliar de compuestos organicos y efecto de los tratamientos para su eliminacion en arcillos expandibles de suelos molicos. *IX Reunion Argentina de la Ciencia del suelo Parana*, 1177-1183.
- Perez Rodriguez J. L., Weiss A., Lagaly G.**, 1977. A natural clay organic complex from Andalusian black earth. *Clay Miner.*, **25**, 243-251.
- Pezerat H., Vallet M.**, 1972. Formation de polymère inséré dans les couches interfoliaires de phyllites gonflantes. *Proc. Int. Clay Conf., Madrid*, 683-691.
- Robert M.**, 1975. Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide de rayons X. Problèmes particuliers posés par les minéraux argileux les plus fréquents dans les sols des régions tempérées. *Ann. agron.*, **26** (4), 363-399.
- Robert M., Tessier D.**, 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann. agron.*, **25** (6), 859-882.
- Schnitzer M., Kodama H.**, 1967. Reactions between a podzol fulvic acid and Na-montmorillonite. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **31**, 5, 632-636.
- Schnitzer M., Kodama H.**, 1971. Evidence for interlamellar adsorption of organic matter by clay in a podzol clay. *Can. J. Soil Sci.*, **51**, 509-512.
- Tessier D., Pedro G.**, 1981. Electron microscopy study of the tactoids of Na smectites prepared at various pressures. *Int. Clay Conf., Bologne*, 177-185 Elsevier.
- Tessier D., Pedro G., Camara L.**, 1980. Sur le comportement hydrique et l'évolution de l'organisation des argiles (kaolinites et smectites) au cours de la dessiccation et de la réhumectation. *C.R. Acad. Sci., Ser. D*, **290**, 1169-1172.
- Van Olphen H., Fripiat J. J.**, 1979. *Data handbook for clay materials and other non metallic minerals*. Pergamon Press, 346 p.
- Vicente M. A., Robert M.**, 1981. Rôles des acides fulviques et humiques dans la micro-agrégation des particules argileuses. *C.R. Acad. Sci., Paris*, **292**, **2**, 1161-1166.
- Weaver C. E., Pollard L. D.**, 1973. The chemistry of clay minerals. *Developments in sedimentology n° 15*, Elsevier, Amsterdam, 213 p.