

Les inter-actions bio-organo-argileuses et la stabilisation du carbone dans les sols

Aperçu historique

C. Feller^(1*), et C. Chenu⁽²⁾

- 1) IRD, UMR Eco&Sols (Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des Sols & des Agroécosystèmes), Montpellier (SupAgro-CIRAD-INRA-IRD), France
- 2) AgroParisTech, UMR Bioemco (Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux), Grignon, France

* : Auteur correspondant : Christian.Feller@ird.fr

RÉSUMÉ

La perception que les argiles du sol pourraient protéger la matière organique, ou au moins modifier les propriétés des argiles, est déjà émise au cours du XIX^e siècle. On aboutira ainsi, en France, vers 1930 au concept de complexe argilo-humique. Mais c'est dans la deuxième moitié du XX^e siècle que des recherches morphologiques et quantitatives se développent pour préciser la nature et les propriétés des associations organo-argileuses. L'incidence du « biologique », conduisant à l'étude d'inter-actions bio-organo-argileuses, sera prise en compte surtout à partir des années 1980. C'est l'évolution de ces connaissances du début du XIX^e siècle à nos jours qui est relatée ici en insistant sur la vision actuelle des processus permettant la stabilisation de carbone dans le sol.

Mots clés

Sol, matière organique, association bio-organo-argileuse, stabilisation du carbone, protection du carbone, historique.

SUMMARY**BIO-ORGANO-CLAY INTER-ACTIONS AND CARBON STABILIZATION IN SOILS : A HISTORICAL APPROACH**

Perceptions of the protection of organic matter (OM) by soil clays or/and the effect of OM on clay properties were already present during the 19th century. It will lead in France (ca. 1930) to the concept of "clay-humus complex". It is during the 2nd half of 20th century that morphological and quantitative research will be developed to identify the nature and properties of organo-clay complexes. The importance of biological soil processes, largely studied from the years 1980', will lead to the study of bio-organo-clay inter-actions. In this overview, this history is related from the 19th century to nowadays with a focus on the present view of processes leading to the stabilization of carbon in soils.

Key-words

Soil, organic matter, bio-organo-clay complexes, C stabilization, C protection, historical concepts.

RESUMEN**LAS INTERACCIONES BIO-ÓRGANO-ARCILLOSAS Y LA ESTABILIZACIÓN DEL CARBONO EN LOS SUELOS : REVISIÓN HISTÓRICA**

La percepción que las arcillas del suelo podrían proteger la materia orgánica (MO), o al menos modificar las propiedades de las arcillas, está ya emitida en el curso del siglo XIX. Se llegara así, en Francia, alrededor de 1930 al concepto de complejo arcillo-húmico. Pero es en la segunda mitad del siglo XX que se desarrollaron investigaciones morfológicas y cuantitativas para precisar la naturaleza y las propiedades de las asociaciones órgano-arcillosas. La incidencia del "biológico" que llega al estudio de interacciones bio-órgano-arcillosas se tomara en cuenta sobre todo a partir de los años 1980. Es la evolución de los conocimientos del principio del siglo XIX hasta hoy en día que está contada aquí insistiendo sobre la visión actual de los procesos que permiten la estabilización del carbono en el suelo.

Palabras clave

Suelo, materia orgánica, asociación bio-órgano-arcillosa, estabilización del carbono, protección del carbono, histórico.

La notion d'argile et/ou de sols argileux est très ancienne dans la littérature scientifique et déjà présente dans les textes de l'Antiquité, par exemple dans Pline Second (23-79 après J.C.) (Browne, 1944). Mais la notion d'inter-actions entre matière organique (MO) et argile, nécessitant une perception et connaissance déjà avancée du constituant organique des sols, l'humus, n'apparaîtra qu'au XVIII^e siècle. Enfin, il faudra attendre la fin du XIX^e siècle pour que le « bio » soit aussi considéré comme un déterminant des inter-actions organo-minérales concernant les argiles. Dans cet article, nous brosserons, à partir de quelques exemples significatifs, un survol historique de l'émergence de ces concepts scientifiques et verrons en quoi ils sont opératoires de nos jours, en particulier pour un des services rendus par les sols – la lutte contre l'effet de serre – à travers la stabilisation de carbone (C) à des échelles décennales à millénaires dans les sols.

DE 1809 À 1950 : VERS LE « COMPLEXE ARGILO-HUMIQUE »

C'est avec l'émergence de la chimie moderne à la fin du XVIII^e siècle que se distingue dans la nature la notion de « minéral » et d'« organique ».

Concernant les sols, les premières réflexions scientifiques sur les inter-actions entre matière(s) organique(s) (MO) et argile des sols sont probablement celles de l'agronome allemand Thaer (1809-1812 et édition française 1811-1816), le fondateur de la « Théorie de l'Humus ». Dans son ouvrage en 4 tomes sur les *Principes Raisonnés d'Agriculture*, il définit très précisément l'Humus comme un constituant organique du sol (et non comme une « terre » ou une couche de sol) et donne une liste déjà très détaillée, et de ses caractéristiques intrinsèques et de ses propriétés (Feller 1997, Feller *et al.*, 2001). À ce sujet il écrit (T.2, pp.106-107) :

« ...au moyen de sa ténacité l'argile retient les particules d'humus qui sont mélangées avec elle et divisées ; elle les protège d'avantage... contre la décomposition... Au reste, l'argile paraît aussi se combiner avec l'humus de manière intime et chimique, de sorte que celui-ci perd en quelque façon ses propriétés, surtout sa couleur noire... ».

Des arguments suivent à ce sujet. Puis, à l'opposé,

« On ne peut attribuer au sable, sur l'humus, qu'une action purement mécanique... (car il)... facilite à l'air atmosphérique la libre entrée dans toutes les parties de l'humus... il décompose plus promptement l'humus ».

Pratiquement tout est dit, sur un plan conceptuel avec ces quelques phrases. Il restera à étudier la nature de ces inter-actions, les effets réciproques de l'un sur l'autre des 2 compartiments (dynamique MO, d'un côté, propriétés de surface des argiles de l'autre) et les propriétés de ces associations.

C'est Schloesing (1874) qui le premier s'intéressera, à la fois, à une séparation des associations organo-minérales naturelles des sols et fera des expérimentations en laboratoire pour étudier

leur formation, leurs propriétés, leur rôle en tant que « ciment » dans les agrégats, le rôle des cations et des humates associés (Feller, 1998). Ainsi, pour répondre à la question du rôle de la MO sur la floculation des argiles, il fera des fractionnements granulométriques quantitatifs de la MO du sol pour étudier sa répartition avec les particules minérales : sables, limons, argiles (Feller, 1998). Une des conclusions de Schloesing est que :

« l'argile contient 6,9 % de matière organique ; c'est assez pour qu'elle soit réellement modifiée dans sa manière d'agir comme ciment ».

Jean Dumont (1913), très précurseur, structure complètement son enseignement de science du sol, ce qu'il nomme « agrochimie », à partir d'une présentation du sol, extrêmement originale, en « agrégats terreux ». Dans cet ouvrage pédagogique, contrairement aux habitudes, on ne commence pas par les constituants élémentaires des sols, mais directement par les agrégats car c'est ainsi, dicit Dumont, que se présente le sol quand on le regarde ! De longues pages sont donc consacrées aux parties constituantes de ces agrégats, et en particulier à ce qu'il nomme les « enduits de revêtements » ou les « agglutinants » organiques et minéraux : argile et « matière noire ». Les recherches sont basées, comme celles de Schloesing, à la fois sur des études expérimentales de laboratoire visant à fabriquer *in vitro* des associations organo-argileuses et sur des fractionnements granulométriques de sols naturels. Sur le plan méthodologique, nous dirions aujourd'hui qu'une première séparation en macro-, méso- et micro-agrégat est faite, poursuivie, pour chaque classe d'agrégat, par un fractionnement physico-chimique, permettant en particulier d'étudier la quantité et la qualité des « enduits de revêtements ». La terminologie de « complexes colloïdaux minéraux-humiques » est utilisée. Ceux-ci

« offrent une constitution chimique... très compliquée (p. 218)... Il existe des agrégats colloïdaux qui sont semi-organisés quant à leur structure... Examinés à l'ultramicroscope, ces agrégats coagulés par un léger excès de réactif prennent l'apparence d'une sorte de réseau dont les mailles - formées par la juxtaposition de particules orientées d'une manière semblable - paraissent continues et ont ainsi l'apparence de membranes enclavant des amas liquides. Pour mieux saisir ce semblant de structure, on peut employer des colorants (rouge d'aniline, carmin, bleu de méthylène, etc.) qui se fixent énergiquement sur les filaments colloïdaux (pp. 236-237) ».

D'autres travaux expérimentaux contemporains ou postérieurs à ceux de Dumont, cherchent à préciser le mode de formation, la composition et les propriétés des associations organo-minérales des sols. On peut citer (d'après Waksman, 1938) les travaux de Fickendey (1906), Oden (1919), Gedroiz (1925), Tiulin (1927) sur la nature des films organiques à la surface des particules minérales.

Mais c'est probablement avec la publication de Demolon et Barbier (1927, 1929, 1933) sur les *Conditions de formation et de constitution du complexe argilo-humique des sols* qu'entre dans la science pédologique française le concept de « complexe argilo-humique ». Dans cette publication, les auteurs étudient le rôle

du pH et du calcium sur la fixation de l'humus par les argiles. Pour un gradient de pH variant de 3,85 à 8,5, ils montrent que la fixation d'humus décroît de 9,6 à 2,05 g pour 100g d'argile. Par ailleurs, Turner (1932), pour des sols tropicaux, établit que les revêtements organiques des particules minérales apparaissent lorsque le rapport argile/humus est supérieur à 20.

Et Waksman (1938) de conclure :

« These considerations permit the conclusion that there exists in the soil a humus-zeolite complex which is responsible for many of the physicochemical reactions of the soil »

Ce sont ensuite Hénin et Turc (1949, 1950) qui proposent une méthode de routine de fractionnement de la MO du sol par densimétrie du sol pour la séparation d'une fraction « légère ou libre » de la MO d'une fraction « dense ou liée aux matières minérales » et « constituée en particulier du complexe argilo-humique ».

L'ÉMERGENCE DU « BIOLOGIQUE »

Avec Pasteur et la création d'une nouvelle science – la microbiologie – l'étude des microorganismes du sol et de leurs activités va se développer dès la fin du XIX^e siècle.

En 1877, dans une expérience célèbre sur l'épuration des eaux d'égout, Schloesing et Müntz démontrent, grâce à l'utilisation des qualités antiseptiques du chloroforme, le rôle majeur des bactéries dans le processus de nitrification. Les transformations des MO sont donc sous la dépendance des activités bactériennes, ce qui pose le problème de l'origine de l'humus : végétal et/ou microbien ?

Selon Kononova (1961), Kostychev en 1886 serait le premier à avoir démontré la participation des métabolites microbiens à la formation des substances humiques ; mais, selon Waksman (1938), la présence de substances humiques dans des champignons avait déjà été notée par Braconnot (1838) et Lucas (1841). Maillard (1913) estime que les micro-organismes n'interviennent que dans la phase de décomposition des débris végétaux mais :

« ... la formation des matières humiques consiste en une réaction chimique automatique où les microorganismes n'ont à intervenir en aucune façon... c'est un phénomène aseptique... et... anaérobie » (p. 376).

A l'opposé, Trusov (1916), à la même époque, émet l'hypothèse de deux sources de MO pour l'humus : l'une dérivant du plasma microbien, l'autre étant héritée des constituants végétaux à caractère aromatique et ayant résisté à la décomposition microbienne (tannins, lignine, etc.). C'est aussi l'hypothèse soutenue par Dumont (1913) qui distingue l'« humus originel » formé des débris ou composants végétaux ayant résisté à la décomposition, de l'« humus microbien » formé par

« ... les cadavres, dépouilles, moisissures et ferments qui pullulent dans la terre arable (p.125)... et c'est de là que proviennent les composés humiques actifs, et la matière azotée nitrifiable. Dans ma pensée, je n'hésite pas à le dire, c'est l'humus microbien qui intéresse le plus directement la chimie agrologique... (p. 145) ».

Les synthèses de composés bactériens et fongiques présentant des caractéristiques similaires aux composés humiques (« humus-like substances ») sont ensuite bien démontrées (Haider et Martin, 1967), ainsi que l'incorporation des métabolites microbiens aux composés humiques du sol, grâce en particulier, à l'utilisation des techniques isotopiques (Amato et Ladd, 1980 ; Ladd *et al.*, 1981).

Pendant tout le XX^e siècle, de nombreuses études traiteront du rôle de la microflore et des enzymes du sol dans les processus de décomposition de la MO et de la synthèse des constituants humiques. La « théorie du complexe ligno-protéique » de Waksman en est une illustration :

« ...a purely microbiological theory has been proposed in which even greater importance is attached to the activities of microorganisms in the formation of humus as agents of decomposition and of synthesis » (Waksman, 1938). »

Jenkinson (1966) fut un de ceux à développer une méthode simple pour mesurer la biomasse microbienne, basée sur la fumigation du sol avec chloroforme suivie par une incubation d'échantillons fumigés et non fumigés. Il redécouvrit (sans le savoir, communication personnelle. de David Powelson, voir aussi Feller, 1997) les techniques mises au point par Schloesing presque 100 ans avant.

Enfin, les travaux de Cheshire (1979), Turchenek et Oades (1979) et de leurs collègues sur les sucres des sols permettent de considérer que certains sucres neutres des sols seraient plutôt d'origine microbienne (mannose, rhamnose) et d'autres d'origine végétale (xylose, arabinose). On dispose ainsi de traceurs pour évaluer l'importance des métabolites microbiens dans la MO ou dans certains de ses compartiments.

C'est dans les années 1980 qu'émerge réellement la notion d'« habitats microbiens » du sol. Une très importante revue bibliographique en a été faite par Stotzky (1986). Cet auteur insiste sur le fait que, jusqu'à ces années 1980, les études sur les interactions entre microorganismes et les constituants minéraux ou organiques étaient menées sur des échantillons perturbés sans considérer la macro- et micro-agrégation naturelle du sol. Par conséquent, l'extrapolation aux environnements naturels s'en trouve fortement limitée. Le développement de la microscopie électronique sur des lames ultra-minces de la zone rhizosphérique (Foster et Rovira, 1973 ; Guckert *et al.*, 1975) ou sur des agrégats naturels (Foster, 1978, 1981 ; Emerson *et al.*, 1986) a conduit ainsi à une avancée considérable dans la connaissance des inter-actions bio-organo-minérales.

Parallèlement, une approche de construction *de novo* d'associations bio-organo-minérales modèles est développée dans les années 1980 à 1995 et place au centre des investigations l'organisation tridimensionnelle des associations bio-organo-argileuses et des habitats microbiens. Ces travaux doivent beaucoup à la créativité et à la vision de M. Robert, minéralogiste passionné par le biologique (Robert et Schmit, 1982, Schmit et Robert, 1984, Robert et Chenu, 1992). L'organisation et les propriétés physicochimiques et physiques d'as-

sociations élémentaires argiles-composés humiques, argiles-polysaccharides, argiles-microorganismes et les inter-actions entre microorganismes et leur habitat ont ainsi été étudiées (Vicente et Robert, 1981 ; Chenu, 1989, 1993, 2001 ; Dorioz et Robert, 1982 ; Dorioz *et al.*, 1987, 1993 ; Jouany, 1991 ; D'Acqui *et al.*, 1998, Habbib *et al.*, 1990 ; Labille *et al.*, 2005, Roberson & Firestone, 1992). Ces travaux ont montré toute l'importance du niveau d'organisation représenté par les tactoïdes ou quasicristaux d'argiles, c'est-à-dire les particules, entre lesquels se localisent matières organiques et microorganismes et dont ils affectent l'arrangement. L'accent avait été jusqu'alors mis sur les complexes interfoliaires des argiles (Theng *et al.*, 1986). De tels complexes sont en fait fort rares dans les sols et, lorsqu'ils existent, ne mobilisent qu'une petite fraction des MO engagées dans des associations organo-minérales.

Une nouvelle synthèse des connaissances sur les inter-actions bio-organo-argileuses sera publiée par Chenu et Stotsky en 2002 sur les inter-actions entre microorganismes et particules du sol. Nous renvoyons le lecteur à ce travail qui ne compte pas moins de 211 références et qui reste tout à fait d'actualité.

Pour conclure cette partie, la *figure 1* montre, à travers une approche granulométrique, qu'un concept unique permet maintenant de décrire la formation de l'ensemble des constituants

secondaires, qu'ils soient minéraux, organiques ou organo-minéraux. Le compartiment bio-organo-argileux est le résultat final de cet ensemble d'inter-actions.

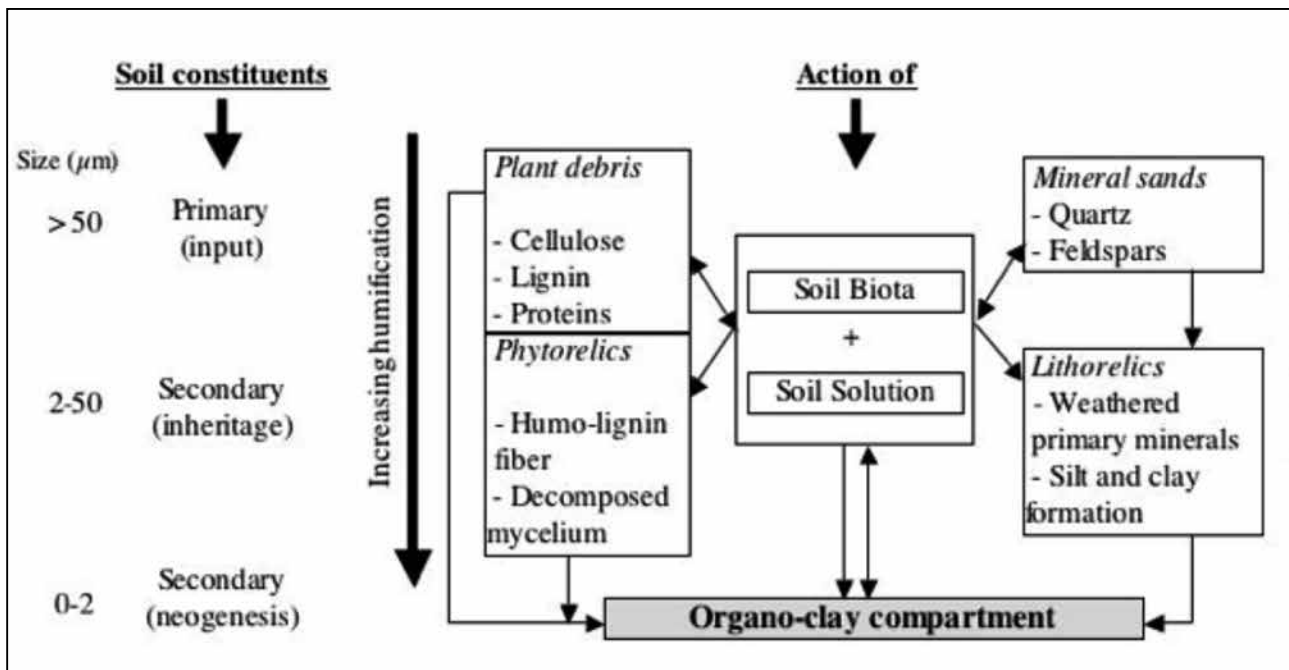
L'ESSOR DES FRACTIONNEMENTS PHYSIQUES POUR ISOLER ET ÉTUDIER LES ASSOCIATIONS BIO-ORGANO-ARGILEUSES

Deux approches ont essentiellement été utilisées historiquement pour étudier les associations bio-organo-argileuses : une basée sur la formation *in vitro* d'associations bio-organo-minérales modèles de celles existant dans les sols, comme décrit précédemment, et l'autre basée sur la séparation des associations existant effectivement dans les sols par différentes méthodes de fractionnement.

Cette seconde approche connaît à partir des années 1980 un essor formidable. Des fractionnements physiques dans l'eau sont mis en jeu, au motif de ne pas altérer les matières organiques par des extractions à l'aide de différents réactifs chimiques, mais de préserver les MO dans leur état *in situ*, voire dans leur environnement initial (Feller, 1979 ; Balesdent *et al.*, 1991 ; Feller *et al.*, 1991c). Ces méthodes visent à séparer

Figure 1 - Schéma conceptuel du parallélisme entre la genèse constituants minéraux et organiques des sols conduisant aux associations bio-organo-argileuses (d'après Feller, 1995 et Feller *et al.*, 2010).

Figure 1 - Conceptual presentation of parallelism between genesis of mineral and organic soil constituents leading to bio-organo-clay complexes (after Feller, 1995 and Feller *et al.*, 2010).



les particules du sol (une particule minérale et des composés organiques adsorbés), appelés complexes organo-minéraux primaires ou des agrégats, appelés complexes organominéraux secondaires (Christensen, 1992). Ces entités sont séparées en fonction de leur taille (fractionnements granulométriques de particules ou d'agrégats) et/ou de leur densité (fractionnements densimétriques de particules ou d'agrégats). C'est un pan entier de recherches qui s'est ainsi développé, qui est toujours très actif et dont on peut trouver des éléments de synthèse dans différentes revues et articles (par ex. Six *et al.*, 2004 ; von Lutzow *et al.*, 2007).

Ces travaux, que nous ne synthétiserons pas ici, ont donné naissance à une nouvelle vision des MO, ont conduit à remettre en cause des concepts prévalents jusque là concernant le complexe argilo-humique et fondent la vision actuelle des processus de stabilisation des MO dans les sols. Les connaissances sur les complexes bio-organo-argileux vont, à partir des années 1980, émerger de la séparation de la fraction argiles granulométriques des sols (<2 µm), sans destruction des MO associées (*figure 1*). Cette séparation est réalisée soit à partir du sol total, dispersé autant que possible, ou à partir d'agrégats de différentes tailles et stabilités, aux organisations emboîtées. Ces fractions sont alors caractérisées par des méthodes chimiques et bio-chimiques classiques, mais aussi et surtout par des méthodes d'analyse des MO ne nécessitant pas leur extraction préalable, telles que la RMN du ¹³C ou la pyrolyse et par des méthodes de visualisation,

Ces travaux ont montré l'importance de la néoformation de MO qui s'associent aux argiles. Les caractéristiques de ces associations bio-organo-argileuses (exemple dans le *tableau 1*) mettent ainsi en évidence (i) l'origine en partie microbienne des MO associées aux argiles : rapports C/N faibles, teneur relativement élevée en Rhamnose et en sucres d'origine microbienne (Larre-Larrouy et Feller, 1997) et temps de demi-vie nettement plus élevée pour la fraction 0-20 µm que pour les fractions organiques figurées de taille supérieure à 20 µm.

La combinaison des fractionnements physiques et de méthodes d'analyse chimique a montré que les substances hu-

miques, acides fulviques et humiques, ne correspondaient pas à des macromolécules originales non biogéniques néoformées dans le sol, mais à un mélange de molécules végétales et microbiennes héritées et de molécules microbiennes néoformées (par ex. Kleber & Johnson, 2010). Le complexe argilo-humique n'a donc plus lieu d'être vu comme un complexe acide fulviques – argiles ou acides humiques-argiles.

En microscopie électronique, les MO associées aux argiles apparaissent très diverses : figurées et amorphes (Feller *et al.*, 1991b ; Chenu *et al.*, 2001 ; Chenu et Plante, 2006). Les MO figurées sont de très petits débris végétaux, des bactéries, des débris bactériens et fongiques (*figure 2*). Les MO amorphes sont fortement liées aux argiles ou peuvent se présenter sous forme d'amas présents dans la porosité ouverts ou fermés, ou encore (cas des exsudats microbiens) constituer avec les particules argileuses des microagrégats bactériens (voir aussi Chenu et Plante, 2006 ; Chenu *et al.*, 2009). Les organisations observées, dont certaines sont illustrées dans la *figure 2*, sont très éloignées de la représentation traditionnelle du complexe argilo-humique en revêtements mono-moléculaires de macromolécules humiques à la surface des argiles. Le terme d'« association MO-argile » remplace d'ailleurs progressivement celui de « complexe argilo-humique ».

De ces images, il ressort aussi que l'hétérogénéité spatiale de la distribution des MO dans le sol est extrêmement forte. Se pose la question de savoir comment analyser quantitativement cette hétérogénéité spatiale et comment obtenir des informations sur la composition élémentaire et la nature chimique des MO selon leur localisation et leur association avec les minéraux. Des techniques récentes permettent de mieux appréhender cette hétérogénéité à l'échelle du microagrégat de sol, telles que le couplage de la microscopie X (synchrotron) et de la spectroscopie NEXAFS qui permet l'obtention de cartes des groupements chimiques différents de la MO du sol (C aromatique, C aliphatique, C carboxylique, C phénolique ; Lehman *et al.*, 2008), ou encore la NanoSims, qui permet d'établir des cartes de composition élémentaire et isotopique des constituants aux échelles nano à micrométriques (Hermann *et al.*, 2007). Ce sont

Tableau 1 - Rapports C : N, Xylose : Rhamnose et temps de demi-vie (t_{1/2}) de fractions granulométriques de sols tropicaux à argile 1:1 (d'après Feller 1995 et Feller et Beare, 1997).

Table 1 - C : N and Xylose : Rhamnose ratios, and half-time life (t_{1/2}) for particle-size fractions of 1:1 clay type tropical soils (after Feller 1995 and Feller and Beare, 1997).

Taille (µm)	200-2000	50-200	20-50	2-20	0-2
C/N (MC/L)	26 (1-4)	21 (0-1)	16	13	9
Xylose/Mannose	4,7	3,4	1,8	0,8	0,5
t_{1/2} (ans)	8		18		22
	fraction sable > 50 µm		fraction argile + limon < 50 µm		

là des méthodes très prometteuses pour l'étude des associations organo-minérales *in situ*.

STABILISATION DES MATIÈRES ORGANIQUES EN RELATION AVEC LES ASSOCIATIONS BIO-ORGANO-ARGILEUSES DANS LES SOLS

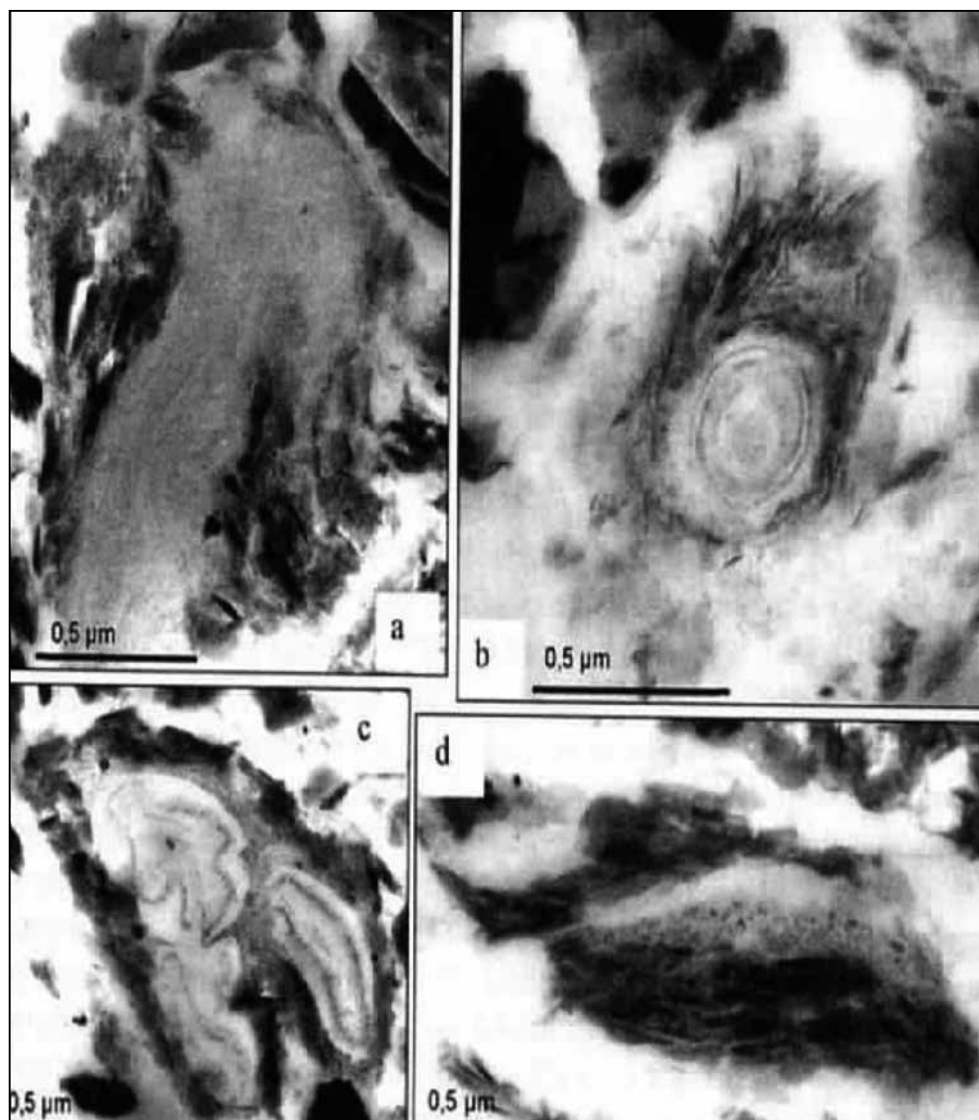
Avec la forte augmentation des recherches sur les sols comme puits potentiels de C dans le cadre de la lutte contre l'effet de serre, les études des mécanismes de stockage des MO dans les sols ont été remises à l'ordre du jour avec l'objectif d'identifier des fractions du C qui sont stables dans les sols à des échelles de temps « longues » : décennales, sécu-

lares et millénaires et de mieux comprendre les mécanismes de « stabilisation » ou « protection » de ces formes de C. C'est le cas pour les associations bio-organo-argileuses, qui, globalement, ont des temps de renouvellement plus lents que les MO associées aux fractions de particules limoneuses et sableuses.

Sur un plan historique, la persistance ou stabilisation de MO dans les sols était attribuée à leur nature chimique. Le concept de protection des MO en raison de leur association avec les argiles et/ou de leur localisation dans les agrégats de sol est cependant présent dès l'ouvrage de Waksman (1938, voir ci-dessus). Dans les années 1970, une série de travaux a été consacrée aux conséquences de l'adsorption de composés organiques sur des minéraux argileux sur leur biodégradation, avec une approche expérimentale sur matériaux purs. Ces expérimentations ont montré que l'adsorption protégeait les MO de la biodégradation (par ex. Olness et Clapp, 1972 ;

Figure 2 - Exemples d'associations organo-argileuses de sols observées en microscopie électronique à transmission : a) microagrégat autour d'un débris végétal, b) microagrégat bactérien, c) microagrégat avec des particules d'illites autour d'une colonie bactérienne en décomposition, d) matières organiques amorphes et particules argileuses formant un microagrégat (Chenu *et al.*, 2009).

Figure 2 - Examples of clay-organic complexes as observed with TEM : a) microaggregate around plant debris, b) bacterial microaggregate, c) microaggregate around a decaying bacterial colony and polysaccharide coating an illite particle d) microaggregate including amorphous organic matter (Chenu *et al.*, 2009).



Gérard et Stotzky, 1973 ; Cortez, 1977 ; Marsham, 1981 ; Ivarson *et al.*, 1982 et synthèse dans Chenu et Stotzky, 2002). Par ailleurs, un des premiers articles traitant spécifiquement de la question de la protection des MO du sol est celui de Rovira et Greacen en 1957. Ces auteurs ont quantifié une accélération de la minéralisation des MO lorsque les agrégats du sol sont broyés, mettant ainsi en évidence la protection physique des MO. Quelques travaux se focaliseront alors sur l'effet de la destruction des agrégats du sol (Craswell et Waring, 1972 ; Sorensen, 1974 ; Shields *et al.*, 1974 ; Powlson, 1980) et sur l'impact de la localisation des MO du sol dans les agrégats (Adu et Oades, 1978). C'est à partir des travaux d'Elliott (1986) que ce champ de recherches prendra de l'importance. Il sera suivi par les travaux de Golchin *et al.* (1994a,b, 1995) qui distinguent les MO particulaires (MOP) externes (MOPe) et internes (MOPi) aux agrégats et montrent que les MOPe non protégées sont plus jeunes que les MOPi. Pratiquement parallèlement, la même recherche (et avec des conclusions similaires) avait été développée par Puget *et al.* (1996, 2000). Les travaux de Six *et al.* (2000, 2002) montrent que c'est au sein de macroagrégats que sont formés des microagrégats qui sont les lieux de protection physique des MO vis-à-vis de la biodégradation.

Actuellement, on considère 4 principaux mécanismes de stabilisation des MO dans les sols qui sont schématisés sur la figure 3.

On distingue :

- la « récalcitrance » chimique : la faible biodégradation des MO concernées (macromolécules végétales ou microbiennes et carbonisats) est due à leur structure chimique (par ex.

Marschner *et al.*, 2008 ; Dignac *et al.*, 2005 ; Mikutta *et al.*, 2007 ; Kleber et Johnson, 2010) ;

- la « stabilisation chimique » concerne de molécules organiques associées (ligands) à des cations minéraux et qui, ainsi, résistent mieux à la biodégradation ;

- la « stabilisation physico-chimique » : il s'agit des processus d'adsorption des MO sur les surfaces minérales, ou de co-précipitation, et particulièrement sur les phyllosilicates ou les oxyhydroxydes métalliques. Ce mécanisme est évidemment au centre de l'existence et des propriétés des associations bio-organo-argileuses dont il est question ici ;

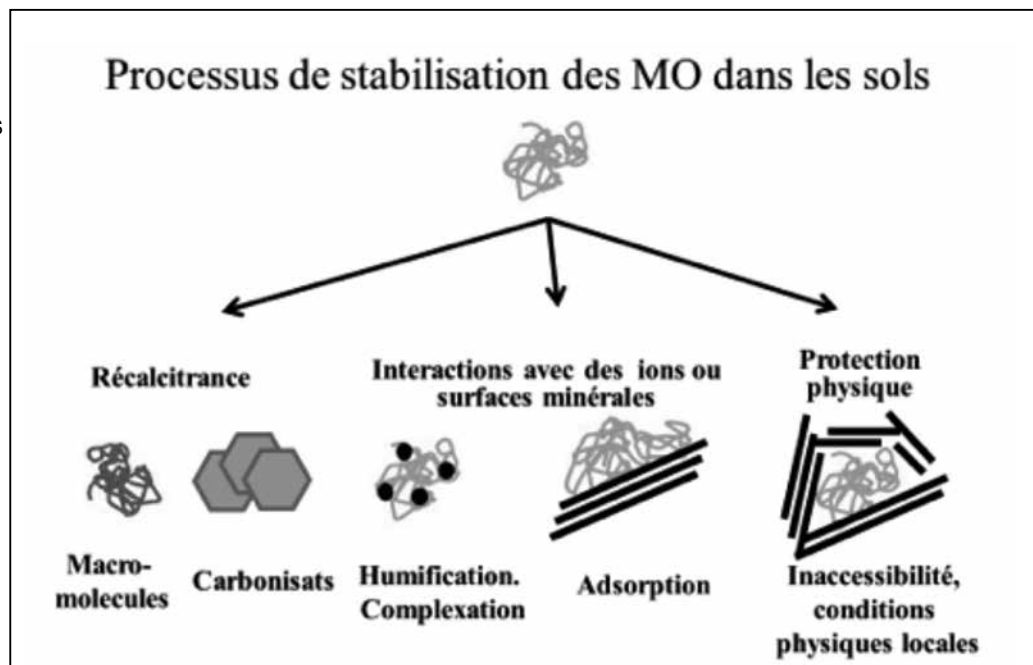
- la « protection physique » : il s'agit de la diminution de la biodégradabilité des MO du fait de leur localisation au sein d'agrégats bio-organo-minéraux. D'une part, l'accès à ces MO, par les microorganismes décomposeurs, est limité ; d'autre part, les conditions peuvent y être anoxiques (Balesdent *et al.*, 2000 ; Von Lutzow *et al.*, 2006 ; Kemmit *et al.*, 2008).

Pour les associations bio-organo-argileuses, il est souvent difficile de distinguer entre stabilisation physico-chimique et protection physique, ces mécanismes opérant aux échelles micrométriques à l'intérieur des microagrégats (figure 2).

Historiquement, l'accent a été mis sur la persistance de composés organiques dans le sol du fait de leur récalcitrance chimique. Les travaux de la dernière décennie ont cependant montré que des molécules peu récalcitrantes telles que des sucres sont caractérisées par des âges élevés ou des vitesses de renouvellement très lentes, alors que des macromolécules comme les lignines, qui sont récalcitrantes, ne s'accumulent pas dans les sols à des échelles décennales (voir synthèses de Amelung *et al.*, 2008, Kleber et Johnson, 2010 ; Schmidt

Figure 3 - Principaux mécanismes conduisant à une stabilisation des MO dans les sols (d'après Chenu *et al.*, 2009).

Figure 3 - Main mechanisms of organic matter stabilization (after Chenu *et al.*, 2009).



et al., 2011). La récalcitrance contrôle la décomposition des résidus de récolte à l'échelle de quelques années, mais son importance est mineure aux échelles de temps supérieures, exception faite des carbonisats. Une seconde vague de recherche s'est focalisée sur la protection physique des MO au sein des agrégats de sol à des échelles spatiales de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres. Les très nombreux travaux effectués par cette approche ont montré que cette protection expliquerait des différences de stockage de carbone en fonction du mode de gestion des sols (prairie culture, labour versus non labour) à l'échelle de temps de

quelques décennies. Si les premiers travaux ont porté sur des agrégats millimétriques (ou macroagrégats), il s'est avéré que les structures qui protègent les MO de la biodégradation sont plutôt des microagrégats de la taille des sables (voir par ex. Six et al., 2002) ou des limons (Virto et al. ; 2008), voire de la taille des argiles (Chenu et Plante, 2006). À des échelles de temps séculaires à millénaires, l'hypothèse actuelle est que ce sont l'adsorption (et donc la protection physicochimique) et la localisation dans des agrégats de taille micrométrique qui expliquent la persistance des MO (Kleber et Johnson 2010, Schmidt et al., 2011).

Figure 4 - Adsorption (A) et biodégradation (B) de citrate marqué ^{14}C sur différents constituants minéraux des sols (Jones et Edwards, 1998).

Figure 4 - Adsorption (A) and biodegradation (B) of ^{14}C citrate on different mineral soil (Jones and Edwards, 1998).

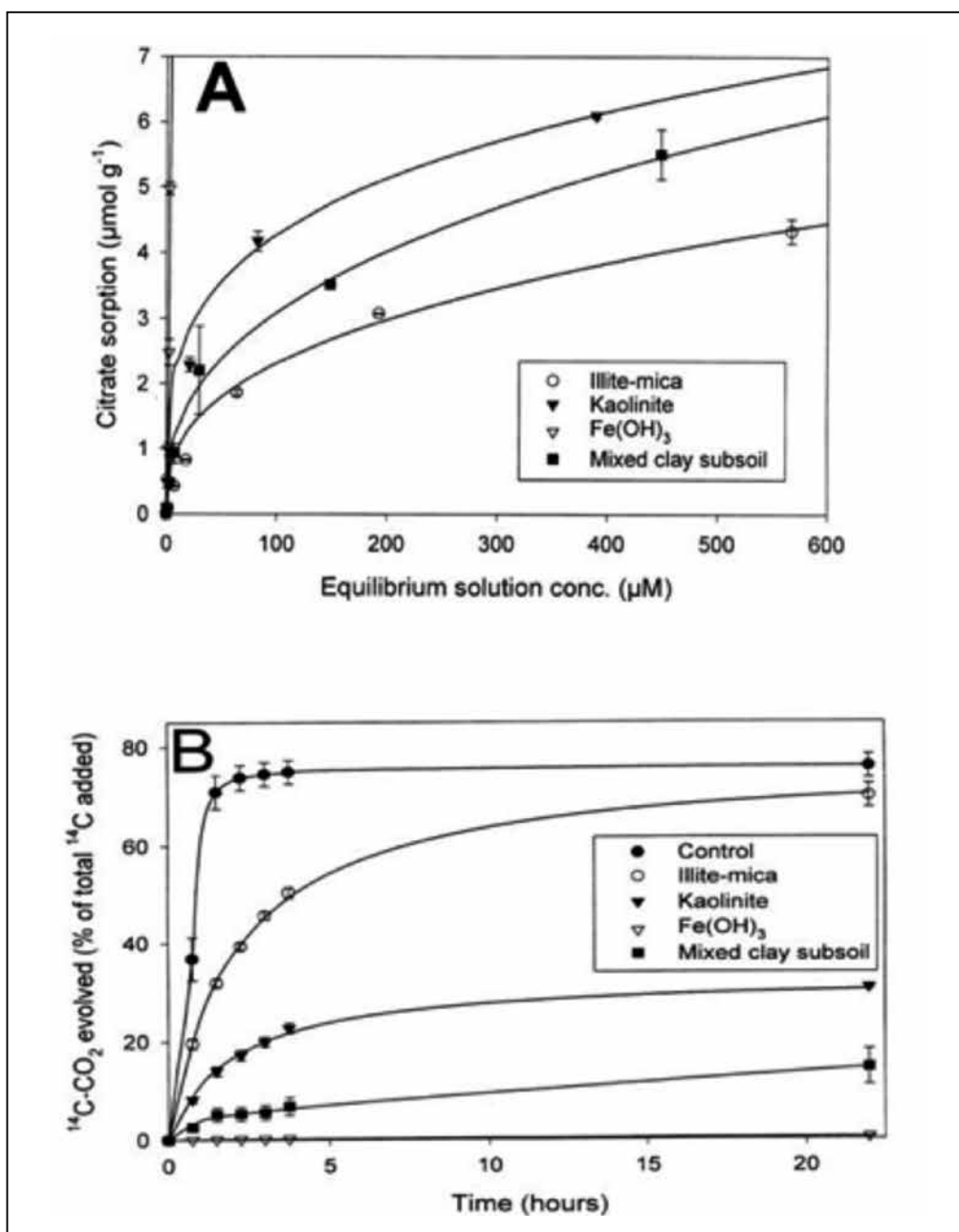
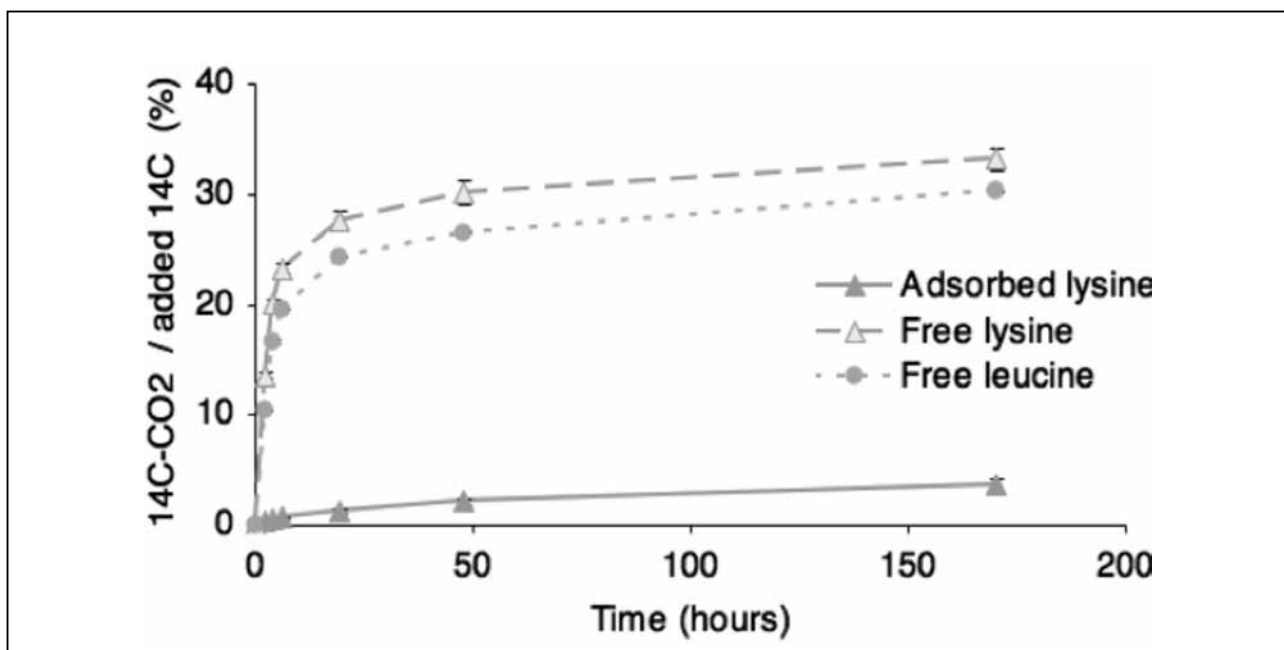
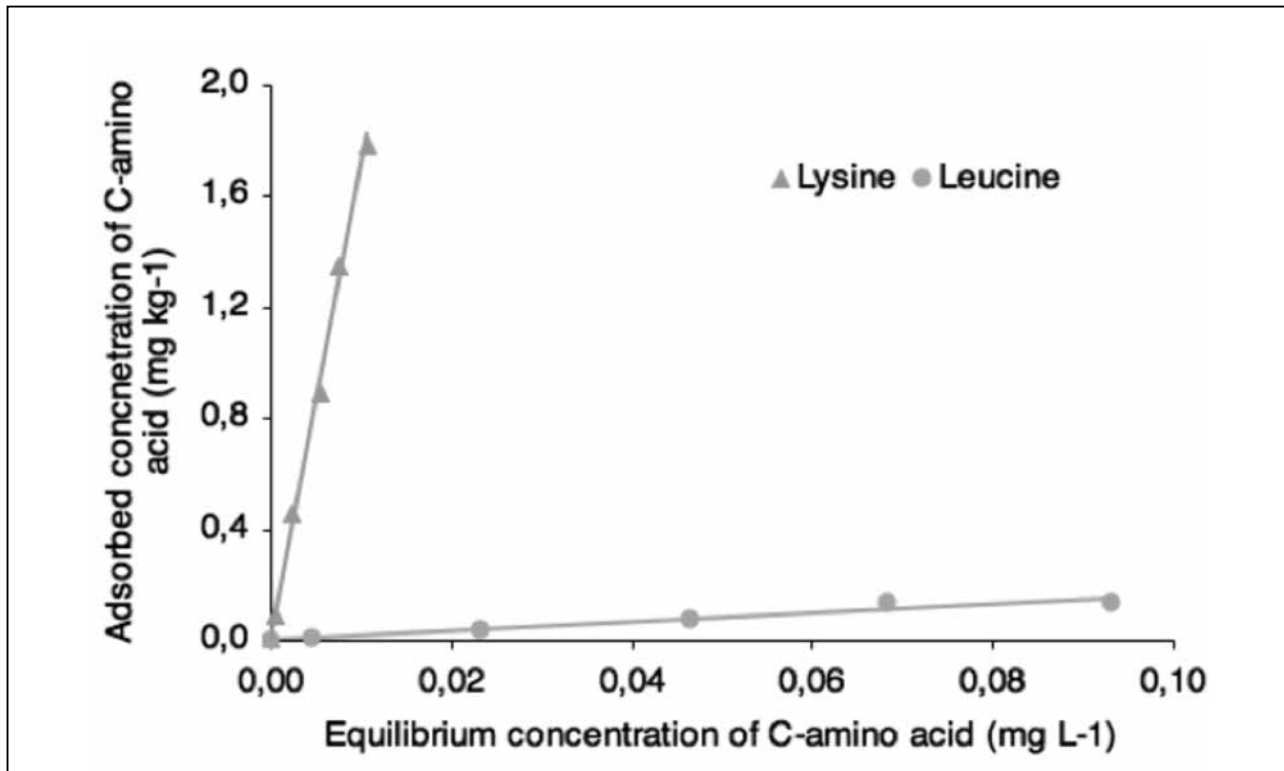


Figure 5 - Adsorption et biodégradation de deux acides aminés marqués ^{14}C dans un sol limoneux (d'après Vieublé Gonod et al., 2006). La biodégradation (cartouche du bas) est mesurée pour chacun des deux acides aminés en présence d'un inoculum microbien en suspension en l'absence (« free » lysine et leucine) ou en présence (adsorbed lysine) de sol.

Figure 5 - Adsorption and biodegradation of two ^{14}C amino-acids on a silty soil (after Vieublé Gonod et al., 2006).



Exemples de protection physico-chimique

La stabilisation physico-chimique va bien sûr dépendre à la fois de la nature du substrat minéral et de celle des molécules organiques. C'est ce que montrent très clairement les résultats obtenus par Jones et Edwards (1998) sur la *figure 4*.

La molécule de citrate s'adsorbe en quantités croissantes dans l'ordre suivant illite mica < kaolinite < argile de sol < hydroxyde de fer (*figure 4A*). On constate que la biodégradation du citrate récemment adsorbé (*figure 4B*), est d'autant plus réduite que l'intensité de l'adsorption initiale était élevée. Tous les minéraux n'ont donc pas la même capacité à protéger des composés organiques de l'adsorption. De manière symétrique, la nature des molécules organiques les rend plus aisément protégeables par adsorption ou non. Vieublé Gonod *et al.* (2006) ont comparé l'adsorption et la biodégradation de deux acides aminés Lysine et Leucine apportés à un sol limoneux. Seule la Lysine s'adsorbe sur le sol (*figure 5*) en raison de sa charge positive (la Leucine, elle, est chargée négativement). Alors que la minéralisation des deux acides aminés en solution (sans sol donc) est très proche et rapide (Free Lysine and free Leucine), la minéralisation de la lysine à l'état adsorbé est très réduite. La nature chimique des MO contrôle donc leur vitesse de minéralisation, non seulement *via* leur récalcitrance, mais aussi (et peut être surtout !) *via* leur adsorption.

Exemples de protection physique à l'intérieur des agrégats de sols

Faisant suite aux travaux d'Elliott (1986), les recherches actuelles sur la protection physique des MO dans les sols mettent souvent en œuvre la séquence analytique et comparative suivante :

- un même échantillon de terre (ou une même classe d'agrégats) est séparé en 2 sous-échantillons : l'un conservé

dans son état initial, l'autre broyé et tamisé à une taille donnée (50 μm par exemple) ;

- les 2 sous-échantillons sont mis à incuber dans des conditions de durée, d'humidité et de température standardisées et similaires et les quantités de C (et/ou de N) minéralisées (CO_2 et/ou $\text{NH}_4 + \text{NO}_3$) sont mesurées ;

- généralement, l'échantillon broyé libère plus de C ou N minéralisé que l'échantillon non broyé. La différence entre les deux échantillons est censée représenter la quantité de MO (C et/ou N) facilement minéralisable qui était initialement « protégée » au sein des agrégats nouvellement broyés.

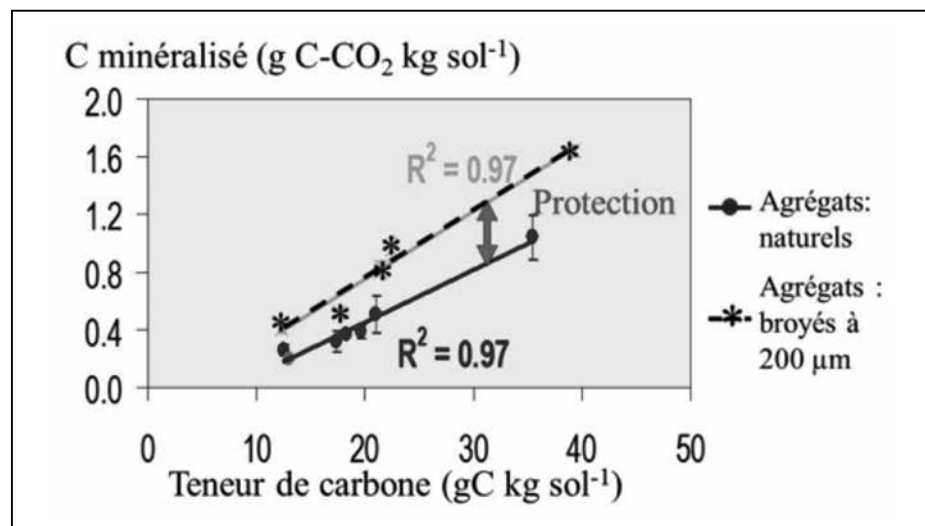
Chevallier *et al.* (2004) ont appliqué cette technique à une série d'échantillons de surface d'un vertisol tropical (Martinique) qui varient par leur teneur en C total (différentes parcelles agricoles étudiées), suite à des histoires culturales différentes. Les résultats sont portés sur la *figure 6* pour les échantillons broyés et non broyés

On constate que systématiquement tous les échantillons broyés présentent des teneurs en C minéralisé significativement plus élevées que les échantillons dits « naturels » mettant en évidence le mécanisme de protection du C au sein des agrégats de taille supérieure à 200 μm .

Cette approche permet de préciser la localisation des sites de protection, et ce par deux types de techniques : soit en travaillant sur des classes d'agrégats de tailles variées, soit à partir d'un échantillon de terre qui sera broyé et tamisé à différentes tailles. Dans l'exemple de la *figure 6*, des sites de protection sont mis en évidence dans des agrégats de taille supérieure à 200 μm , mais dans d'autres cas, par exemple des sols très humifères et à constituants minéraux amorphes (Razafimbelo *et al.*, 2008), aucune protection physique de la MO n'est mise en évidence même après broyage et tamisage à 50 μm . Est-ce à dire que ce mécanisme de protection n'existe pas dans ce type de sol ? La réponse est probablement NON, et l'on ne peut simplement

Figure 6 - Minéralisation du carbone d'agrégats naturels et des mêmes agrégats broyés à 200 μm d'un échantillon de surface d'un Vertisol de la Martinique (d'après Chevallier *et al.*, 2004).

Figure 6 - Carbon mineralization of natural aggregates and of the same ones grinded at 200 μm for a surface Vertisol sample from Martinique (after Chevallier *et al.*, 2004)



conclure que les sites de protection de la MO correspondent à des microagrégats de taille inférieure à 50 µm, voire à 2 µm, comme le suggèrent Chenu et Plante (2006). La figure 3 présente les différents types de MO protégée car incluse dans des microagrégats de tailles micrométriques.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Si les 30 dernières années ont vu se développer très largement les recherches sur les associations bio-organo-argileuses et émerger de nouveaux concepts comme celui de la « protection (ou stabilisation) des MO », il reste encore de nombreux points insuffisamment documentés. Nous en citerons deux :

La relation entre stocks de C et minéralogie

On ne dispose pas d'approches génériques pour pouvoir prédire des variations de stocks de C selon la minéralogie du sol. Si l'on prend le cas des sols bien drainés et non salés, la texture est souvent un bon indicateur (Feller *et al.*, 1991a), mais dans de nombreux cas, il faut rechercher d'autres lois. Ainsi, on sait très peu de choses sur les déterminants des stocks (ou teneurs) de C en sols calcaires alors que ceux-ci sont très répandus ! De même pour les sols à caractère andique, même si des propositions ont été faites, par exemple, par Feller et Beare (1997). La prise en compte de la minéralogie permettrait de - et apparaît nécessaire pour - rendre compte de l'importance de la pédogenèse des sols sur le stockage de carbone. Ainsi, Kaiser et Guggenberger (2000) ont montré que les déterminants minéralogiques des stocks de C changent selon qu'il s'agit d'une gamme de sols « acides » (corrélation significative avec FeCBD) ou « neutres » (corrélation significative avec Argiles- Oxydes Fe). Quant aux effets comparatifs des argiles 1:1 et 2:1 sur les stocks de C, ils restent à être élucidés. En effet, différents travaux de laboratoire montrent que le stockage de C en présence de smectites est plus important qu'avec la kaolinite, mais les résultats *in situ*, sur le terrain, ne font souvent pas apparaître de différences (Feller et Beare, 1997). Par ailleurs, Wattel-Koekkoek *et al.* (2001) ont pu montrer que la nature chimique des MO associée à ces deux types d'argile est bien différente.

Une approche spatiale et quantitative de l'hétérogénéité des matières organiques du sol et de leur site de protection

Les techniques maintenant disponibles de visualisation des MO et d'identification de leur chimie à très fine échelle (cf travaux de Lehmann cités plus haut) offrent des perspectives importantes pour cela.

BIBLIOGRAPHIE

- Adu J.K., Oades J.M., 1978 - Physical factors influencing the decomposition of organic materials in soil aggregates. *Soil Biology and Biochemistry* 10: 109-115.
- Amato M., Ladd J.N., 1980 - Studies of nitrogen immobilization and mineralization in calcareous soil. V. Formation and distribution of isotope-labelled biomass during decomposition of ¹⁴C- and ¹⁵N- labelled plant material. *Soil Biology and Biochemistry*, 12: 405-411.
- Amelung W., Brodowski S., Sandhage-Hofmann A., Bol R., 2008 - Combining Biomarker with Stable Isotope Analyses for Assessing the Transformation and Turnover of Soil Organic Matter, *In* : Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, pp. 155-250.
- Balesdent J., Petraud J.P., Feller C., 1991. Effets des ultrasons sur la distribution granulométrique des MO des sols. *Science du Sol*, 29 (2) : 95-106.
- Balesdent J., Chenu C., Balabane M., 2000 - Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil & Tillage Research*, 53: 215-230.
- Braconnot H., 1838 - Cité dans le texte par Waksman (1938) mais non donné dans la liste de références.
- Browne C.A., 1944 - A Source Book of Agricultural Chemistry. *Chronica Botanica*, Vol. 8 (1). Chronica Botanica Company, Waltham, MA, 290 p.
- Chenu C., 1989 - Influence of a fungal polysaccharide, scleroglucan, on clay microstructures. *Soil Biology and Biochemistry*, 21: 299-305.
- Chenu C., 1993 - Clay- or sand-polysaccharides associations as models for the interface between microorganisms and soil: water-related properties and microstructure. *Geoderma*, 56: 143-156.
- Chenu C., 2001 - Le complexe argilo-humique : état des connaissances actuelles. *Comptes Rendus à l'Académie d'Agriculture*, 87 : 3-12.
- Chenu C., Stotzky G., 2002 - Inter-actions between microorganisms and soil particles : An overview. *In* : Huang, P.M., Bollag, J.M., Senesi, N. (eds.), *Inter-actions between soil particles and microorganisms*. Wiley and Sons, New York, pp. 3-40.
- Chenu C., Plante A.F., 2006 - Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence : revisiting the concept of the "primary organo-mineral complex". *European Journal of Soil Science*, 56: 596-607.
- Chenu C., Virto I., Plante A.F., Elsass F., 2009 - Clay-size organo-mineral complexes in temperate soils : relative contributions of sorptive and physical protection. *In* : Laird, D.A., Cervini-Silva J. (eds.), *Carbon Stabilization by Clays*. The Clay Minerals Society, Chantilly, VA, pp. 120-135.
- Cheshire M.V., 1979 - Nature and origin of carbohydrates in soil. *Academic Press*, London, 216 p.
- Chevallier T, Blanchart E, Albrecht A, Feller C, 2004 - The physical protection of soil organic carbon in aggregates : a mechanism of carbon storage in a Vertisol under pasture and market gardening (Martinique, West Indies). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 103: 375-387.
- Christensen B.T., 1992 - Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science*, 20: 1-90.
- Cortez J., 1977. Rôle des argiles dans la biodégradation de deux lipo-polysaccharides bactériens. *Oecologia Plantarum*, 11: 243-256.
- Craswell E.T., Waring S.A., 1972 - Effect of grinding on the decomposition of soil organic matter. II. Oxygen uptake and nitrogen mineralisation in virgin and cultivated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 4: 435-442.
- D'Acqui L.P., Daniele E., Fornasier F., Radaelli L., Ristori G.G., 1998 - Interactions between clay microstructure, decomposition of plant residues and humification. *European Journal of Soil Science*, 49: 579-587.
- Demolon A., Barbier G., 1927 - Conditions de formation et constitution du complexe argilo-humique des sols. *Ann. Sci. Agron.*, 43 : 341-373. (voir aussi C. R. Acad. Sci., 1929, 188 : 654-656 ; *Ann. Agron.*, 1933, 3 : 73-82).
- Dignac M.-F., Bahri H., Rumpel C., Rasse D.P., Bardoux G., Balesdent J., Girardin C., Chenu C., Mariotti A., 2005 - Carbon-13 natural abundance

- as a tool to study the dynamics of lignin monomers in soil : an appraisal at the Closeaux experimental field (France). *Geoderma*, 128 : 1-17.
- Dorioz J.M., Robert M., 1982 - Étude expérimentale de l'inter-actions entre champignons et argiles : conséquences sur la microstructure des sols. *C.R. Acad. Sci. Paris* 295 II : 511-516.
- Dorioz J.M., Robert M., 1987 - Aspects microscopiques des relations entre les microorganismes ou végétaux et les argiles : conséquences sur les microorganisations et la microstructure. *In* : Bresson, L.M., Courty, M.A. (Eds.), *Soil Micromorphology. Proc. IV Int. Work. Meet. Soil Micromorphology. AFES, Plaisir*, pp. 353-362.
- Dorioz J.M., Robert M., Chenu C., 1993 - The role of roots, fungi and bacteria on clay particle organization. An experimental approach. *Geoderma*, 56: 179-194.
- Dumont J., 1913 - *Agrochimie. Libr. Sc. Agric., C.R. Amat Ed. Paris*, 239 p.
- Elliott E.T., 1986 - Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50 (3): 627-633.
- Emerson W.W., Foster R.C., Oades J.M., 1986 - Organo-mineral complexes in relation to soil aggregation and structure. *In* : P. M. Huang & M. Schnitzer (eds), *Inter-actions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, Chap. 14, pp. 521-548. *SSSA Spec. Publ. 17. Madison USA*, 606 p.
- Feller C., 1979 - Une méthode de fractionnement granulométrique de la MO des sols. Application aux sols tropicaux à textures grossières, très pauvres en humus. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, 17 : 339-346.
- Feller C., Fritsch E., Poss R., Valentin C., 1991a - Effets de la texture sur le stockage et la dynamique des MO dans quelques sols ferrugineux et ferrallitiques (Afrique de l'Ouest, en particulier). *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, 26 : 25-36.
- Feller C., Francois C., Villemin G., Portal J.M., Toutain F., Morel J.L., 1991b - Nature des MO associées aux fractions argileuses d'un sol ferrallitique. *C.R. Acad. Sc. Paris, Série II*, 312 : 1491-1497.
- Feller C., Burtin G., Gerard B., Balesdent J., 1991c - Utilisation des résines sodiques et des ultrasons dans le fractionnement granulométrique de la MO des sols. *Intérêt et limites. Science du Sol*, 29 (2) : 77-94.
- Feller C., 1995 - La MO dans les sols tropicaux à argile 1:1. Recherche de compartiments organiques fonctionnels. Une approche granulométrique. *Coll. TDM, n° 144, ORSTOM*, 393 p. + Annexes, 236 p., Paris.
- Feller C., 1997 - The concept of soil humus in the past three centuries. *Advances in GeoEcology*, 29: 15-46
- Feller C., Beare M.H., 1997 - Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. *Geoderma*, 79: 69-116.
- Feller C., 1998 - Un fractionnement granulométrique de la MO des sols en 1874. *Etude et Gestion des Sols*, 5 (3) : 195-200.
- Feller C., Boulaïne J., Pedro G., 2001 - Indicateurs de fertilité et durabilité des systèmes de culture au début du XIX^e siècle. L'approche de Albrecht Thaër (1752-1828). *Etude et Gestion des Sols* 8(1) : 33-46.
- Feller C., Blanchart E., Bernoux M., Lal R., Manlay R., Olivier T., 2010 - Organic matter knowledge and management in soils of the tropics related to ecosystem services. Chapter 9, pp. 241-275. *In* : R. Lal (ed), *Food Security and Soil Quality*, CRC Press, 416 p.
- Fickendey E., 1906 - Notiz über Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen und natürliche Tonboden. *Jour. Land.*, 54: 343-350 (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Foster R. C., 1981 - Polysaccharides in soil fabrics. *Science*, 214: 665-667.
- Foster R.C., 1978 - Ultramicromorphology of some South Australian soils. *In* : W. W. Emerson, R. D. Bond & A. R. Dexter (eds.), *Modification of Soil Structure*, Chap. 12, pp. 103-109. *John Wiley and Sons. New York USA*, 438 p.
- Foster R.C., Rovira A.D., 1973 - The rhizosphere of wheat roots studied by electron microscopy of ultra-thin sections. *Bull. ecol. Res. Comm. (Stockholm)*, 17: 93-102.
- Gedroiz K.K., 1925 - The soil absorbing complex and the absorbed cations of the soil as a basis for a genetic soil classification. *Nosov Agr. Exp. Bull.*, 38, Leningrad (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Gerard J.R., Stotsky G., 1973 - Smectite protein complexes versus non complexed proteins as energy and carbon sources for bacteria. *Agronomy abstracts*, p 91.
- Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P., 1994a - Soil structure and carbon cycling. *Aust. J. Soil Res.*, 32: 1043-1068.
- Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P., 1994b - Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ¹³C P/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. *Aust. J. Soil Res.*, 32: 285-309.
- Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P., 1995 - Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected ¹³C natural abundance, pyrolysis mass spectrometry and solid-state ¹³C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture. *Aust. J. Soil Res.*, 33: 59-76.
- Guckert A., Breisch H., Reisinger O., 1975 - Étude au microscope électronique des relations mucigel/argile/micro-organismes. *Soil Biology and Biochemistry*, 7: 241-250.
- Habib L., Chenu C., Morel J.L., Guckert A., 1990 - Adsorption de mucilages racinaires de maïs sur des argiles homoioniques. Conséquences sur la micro-organisation des complexes formés. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 310, série II : 1541-1546
- Haider K., Martin J.P., 1967 - Synthesis and transformation of phenolic compounds by *Epiccocum nigrum* in relation to humic acid formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 766-772.
- Henin S., Turc L., 1949 - Essais de fractionnement des MO du sol. *C.R. Acad. Agri.*, 35 : 41-43. (Voir aussi : *Trans. 4th Int. Congr. Soil Sci.*, 1950, 1 : 152-154.)
- Herrmann A.M., Ritz K., Nunan N., Clode P.L., Pett-Ridge J., Kilburn M.R., Murphy D.V., O'Donnell A.G., Stockdale E.A., 2007 - Nano-scale secondary ion mass spectrometry - A new analytical tool in biogeochemistry and soil ecology : A review article. *Soil Biology and Biochemistry*, 39: 1835-1850.
- Ivarson K.C., Schnitzer M., Cortez J., 1982 - The biodegradation of nucleic acid bases adsorbed on inorganic and organic soil components. *Plant and Soil*, 64: 343-353.
- Jenkinson D.S., 1966 - Studies on the decomposition of plant material in soil. 2. Partial sterilization of soil and the soil biomass. *J. Soil Sci.*, 17: 280-302.
- Jones D.L., Edwards A.C., 1998 - Influence of sorption on the biological utilisation of two simple carbon substrates. *Soil Biology and Biochemistry*, 30: 1895-1902.
- Jouany C., 1991 - Surface free energy components of clay-synthetic humic acid complexes from contact-angle measurements. *Clays and Clay Minerals*, 39: 43-49.
- Kaiser K., Guggenberger G., 2000 - The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31: 711-725.
- Kemmitt S.J., Lanyon C.V., Waite I.S., Wen Q., Addiscott T.M., Bird N.R.A., O'Donnell A.G., Brookes P.C., 2008 - Mineralization of native soil organic matter is not regulated by the size, activity or composition of the soil microbial biomass - a new perspective. *Soil Biology and Biochemistry*, 40: 61-73.
- Kleber M., Johnson M.G., 2010 - Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter : Implications for Inter-actions in the Environment. *Advances in Agronomy*, pp. 78-143.
- Kononova M.M., 1961 - Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility. 2nd Ed., Pergamon, Oxford, 505 p.
- Kostychev P., 1886 - Soils of the chernozem region of Russia, their origin, composition and properties. *St Petersburg* (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Labille J., Thomas F., Milas M., Vanhaverbeke C., 2005 - Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides : effect of macromolecule charge and structure. *Journal of Colloid and Interface Science* : 284.
- Ladd J.N., Oades J.M., Amato M., 1981 - Microbial biomass formed from ¹⁴C, ¹⁵N- labelled plant material decomposing in soils in the field. *Soil Biology and Biochemistry*, 12: 119-126.

- Larre-Larrouy M.C., Feller C., 1997 - Determination of carbohydrates in two ferallitic soils : analysis by capillary gas chromatography after derivatization by silylation. *Soil Biology and Biochemistry*, 29: 1585-1589.
- Lehmann J., Solomon D., Kinyangi J., Dathe L., Wirrick S., Jacobsen C., 2008 - Spatial complexity of soil organic matter forms at nanometre scales. *Nature Geoscience*, 1: 238-242.
- Lucas H., 1841 - Über das Vorkommen des Humins und der Huminsäure im Pflanzenreiche. *Ann. Chem. Pharm.*, 37: 90-94 (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Maillard L.C., 1913 - Genèse des matières protéiques et des matières humiques. Masson Ed. Paris, 423 p.
- Marschner B., Brodowski S., Dreves A., Gleixner G., Gude A., Grootes P.M., Hamer U., Heim A., Jandl G., Ji R., Kaiser K., Kalbitz K., Kramer C., Leinweber P., Rethemeyer J., Schaffer A., Schmidt M.W.I., Schwark L., Wiesenberg G.L.B., 2008 - How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171: 91-110.
- Marshall N.A. K.C. M., 1981 - Bacterial growth on proteins in the presence of clay minerals. *Soil Biology and Biochemistry*, 13: 127-134.
- Mikutta R., Mikutta C., Kalbitz K., Scheel T., Kaiser K., Jahn R., 2007 - Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 71: 2569-2590.
- Oden S., 1919 - Die Huminsäuren. *Kolloidchem. Beihefte*, 11: 75-260 (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Olness A., Clapp C.E., 1972 - Microbial degradation of a montmorillonite-dextran complex. *Soil Science Society of America Proceedings*, 36: 179-181.
- Powelson D.S., 1980. The effect of grinding on microbial and non-microbial organic matter in soil. *Journal of Soil Science*, 31: 77-85.
- Puget P., Besnard E., Chenu C., 1996 - Une méthode de fractionnement des MO particulaires selon leur localisation dans les agrégats. *Comptes Rendus à l'Académie des Sciences, Paris, série II*, 322 : 965-972.
- Puget P., Chenu C., Balesdent J., 2000 - Dynamics of soil organic matter associated with primary particle size fractions of water-stable aggregates. *Eur. J Soil Sci.*, 51 (4) : 595-605.
- Razafimbelo T.M., Albrecht A., Oliver R., Chevallier T., Chapuis-Lardy L., Feller C., 2008 - Aggregate associated-C and physical protection in a tropical clayey soil under Malagasy conventional and no-tillage systems. *Soil & Tillage Research*, 98 : 140-149.
- Roberson E.B., Firestone M.K., 1992 - The relationship between desiccation and exopolysaccharide production by a soil *Pseudomonas*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58: 1284-1291.
- Robert M., Chenu C., 1992 - Inter-actions between microorganisms and soil minerals, *In* : Stotzky, G., Bollag, J.M. (Eds.), *Soil Biochemistry*. Marcel Dekker, New York, pp. 307-404.
- Robert M., Schmit J., 1982 - Rôle d'un exopolysaccharide (le xanthane) dans les associations organominérales. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 294 : 1031-1036.
- Rovira A.D., Greacen E.L., 1957 - The effect of aggregate disruption on the activity of microorganisms in soil. *Aust. J. Agric. Res.*, 8: 659-673.
- Schloesing Th., Müntz, A., 1877 - Sur la nitrification par les ferments organisés. *C.R. Acad. Sc.*, t. 84 : 301-303 et t. 85 : 1018-1020.
- Schloesing Th., 1874 - Étude sur la terre végétale. *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 2 : 514-546.
- Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kogel-Knabner I., Lehmann J., Manning D.A.C., Nannipieri P., Rasse D.P., Weiner S., Trumbore S.E., 2011 - Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature*, 478: 49-56.
- Schmit J., Robert M., 1984 - Action des argiles sur la survie d'une bactérie phytopathogène *Pseudomonas solanacearum* E.F.S. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 229 : 733-738.
- Shields J.A., Paul E.A., Lowe W.E., 1974 - Factors influencing the stability of labelled microbial materials in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 6: 31-37.
- Six J., Elliott E.T., Paustian K., 2000 - Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation : a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biology and Biochemistry*, 32 : 2099-2103.
- Six J., Feller C., Deneff K., Ogle S.M., Sa J.C.M., Albrecht A., 2002 - Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils – Effects of no-tillage. *Agronomie*, 22 : 755-775.
- Six J., Connant R.T., Paul E.A., Paustian J., 2002 - Stabilisation mechanisms of soil organic matter : implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil*, 241: 155-176.
- Six J., Bossuyt H., De Gryze S., Deneff K., 2004 - A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research*, 79: 7-31.
- Sorensen L.H., 1974 - Rate of decomposition of organic matter in soil as influenced by repeated air-drying and repeated additions of organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 6: 287-292.
- Stotzky G., 1986 - Influence of soil mineral colloids on metabolic processes, growth, adhesion, and ecology of microbes and viruses. *In* : P. M. Huang & M. Schnitzer (eds.), *Inter-actions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, Chap. 10, pp. 305-428. *SSSA Spec. Publ. 17*. Madison USA, 606 p.
- Thaer A., 1809 - Grundsätze der rationellen Landwirtschaft. *Realschulbuch Ed. Berlin*, 4 t. (1809-1812).
- Thaer A., 1811 - Principes raisonnés d'agriculture. Trad. de l'allemand par E.V.B. Crud, J.J. Prechoud Ed. Paris, 4 t. (1811-1816).
- Theng B.K.G., Chuchman G.J., Newman R.H., 1986 - The occurrence of inter-layer clay-organic complexes in two New-Zealand soils. *Soil Science*, 152: 262-266.
- Tiulin A.T., 1927 - Some views on the composition of the absorbing soil complex. *Agr. Exp. Sta. Perm, Russia*, 1: 1-28 (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Trusov A.G., 1916 - Some chemical-biological processes occurring during the humification of plant residues. *Zh. opyt. Agron.*, 17 (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Turchenek L.W., Oades, J.M., 1979 - Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. *Geoderma*, 21: 311-343.
- Turner P.E., 1932 - An analysis of factors contributing to the determination of saturation capacity in some tropical soil types. *Jour. Agr. Sci.*, 22: 72-91 (réf. tirée de Waksman, 1938).
- Vicente M.A., Robert M., 1981 - Rôle des acides fulviques et humiques dans la microagrégation des particules argileuses. *C.R. Acad. Sci., Série II* 292 : 1161-1166.
- Vieublé Gonod L., Jones D.L., Chenu C., 2006 - Sorption regulates the fate of the amino acids lysine and leucine in soil aggregates. *European Journal of Soil Science*, 57: 320-329.
- Virto I., Barré P., Chenu C., 2008 - Microaggregation and organic matter storage at the silt-size scale. *Geoderma*, 146: 326.
- von Lutzow M., Kogel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H., 2006 - Stabilization of organic matter in temperate soils : mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57: 426-445.
- von Lutzow M., Kogel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B., 2007 - SOM fractionation methods : Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry*, 39: 2183-2207.
- Waksman S.A., 1938 - Humus. Origin, chemical composition and importance in nature. 2nd edition, revised. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, London.
- Wattel-Koekkoek E.J.W., van Genuchten P.P.L., Buurman P., van Lagen B., 2001 - Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. *Geoderma*, 99: 27-49.