

Les constituants amorphes des sols

Eléments d'introduction

GEORGES PEDRO

Département de Science du Sol
C.N.R.A. - 78000 Versailles

SOMMAIRE

La présentation de ce numéro consiste essentiellement en une réflexion liminaire portant sur les trois points fondamentaux suivants :

- *Caractéristiques générales des constituants amorphes des sols ;*
- *Problème de l'existence systématique de composés amorphes dans les sols ;*
- *Origine de leur réactivité physicochimique.*

Cette introduction n'a d'autre but que d'être une sorte de préface à ce numéro de Science du Sol, qui a été constitué à partir des diverses communications présentées lors de la séance organisée par l'A.F.E.S. en 1982 sur le thème « Les constituants amorphes du sol » (*).

Dans cette optique, une des façons les plus directes d'introduire le sujet consiste à se poser un certain nombre de questions et à essayer de répondre à quelques-unes d'entre elles, parmi les plus simples, comme par exemple :

- 1) Quelles sont les caractéristiques spécifiques des constituants amorphes minéraux ?
- 2) Pourquoi existe-t-il la plupart du temps des composés amorphes dans les sols ?
- 3) Quelles sont enfin l'origine et la nature de leur réactivité physicochimique ?

I. CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES CONSTITUANTS AMORPHES — LEUR SPÉCIFICITÉ

Jusqu'en 1930, toute la fraction fine des sols ($< 2 \mu\text{m}$) était considérée comme **amorphe** et douée de propriétés colloïdales. Par la suite, grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X et à la mise en œuvre en particulier de la méthode des poudres de DEBYE et SCHERER, on a été amené à reconnaître dans cette fraction des constituants ayant manifestement une organisation cristalline.

A l'heure actuelle, on sait que les constituants minéraux du sol d'origine pédogénétique, qui sont toujours très divisés ($< 2 \mu\text{m}$), comprennent **deux** grands ensembles (tableau I) : l'un cristallisé, l'autre « amorphe » ou encore mal organisé, dont l'importance relative est variable suivant la nature des sols considérés.

Dans cette présentation, il ne sera fait état que des constituants amorphes, qu'on va essayer de caractériser à partir des 3 éléments suivants :

- composition chimique ;
- dimension et forme ;
- constitution structurale à l'échelle atomique.

(*) Paris - 16 décembre 1982.

TABLEAU 1. — Principaux constituants secondaires minéraux des sols.
 TABLE 1. — Major secondary mineral constituents of soils.

Constituants cristallisés (état microcristallin)		Constituants non cristallisés (état amorphe s.l.)	
Silicates argileux (Argiles phylli- teuses et fibreuses)	Oxydes et hydroxydes Fe (hématite) (goethite) Al (gibbsite) (boehmite)	Hydrates métal- liques (gels) Fe (ferrihydrite) Al Si (Opale- phytolithes)	Silicates argileux Amorphes Allophanes Imgolite
Charges permanentes	Charges variables		

A) COMPOSITION CHIMIQUE

Les composés amorphes minéraux du sol sont comme tous les constituants **minéraux**, des édifices à liaison **ionique** (vraie ou partielle), en sorte qu'il n'existe pas de molécule définie comme dans les substances organiques. Chaque particule représente donc obligatoirement un « morceau » ou un « fragment » d'un édifice qui peut avoir une composition, ou bien parfaitement définie et constante (c'est le cas des minéraux cristallisés), ou bien mal définie et variable comme chez les composés amorphes. Dans ce dernier cas, la composition chimique globale n'est qu'une « moyenne ».

Si l'on rentre maintenant dans les détails de la composition, on s'aperçoit qu'on est toujours en présence de composés **hydratés** et **hydroxylés** qui peuvent être (tableau I) :

- Soit des **hydrates métalliques** (simples ou mixtes).
- Soit des **silicates** : argiles amorphes comme les allophanes ou l'imogolite.

Notons ici que les premiers sont présents plus ou moins dans tous les sols, alors que les seconds caractérisent certains types seulement (andosols et sols podzoliques - cf. V.-C. FARMER, 1982).

B) DIMENSION ET FORME

Par rapport aux argiles habituelles, les constituants amorphes sont toujours de très petites tailles ($\Phi < 0,1 \mu\text{m} = 100 \text{ nm}$). Ils sont même d'une extrême **finesse** comme on peut s'en rendre compte en examinant le tableau II établi à partir des données de K. WADA, 1981, U. SCHWERTMANN, 1978 et F. BARTOLI, 1981 et qui donne le diamètre des unités élémentaires. Quant à leur forme, elle est très souvent **sphérique**. Indiquons toutefois que d'autres faciès, comme les faciès tubulaires et filamenteux peuvent aussi exister.

C) CONSTITUTION STRUCTURALE A L'ÉCHELLE ATOMIQUE

On sait aujourd'hui que la matière solide minérale (matière condensée) est susceptible d'apparaître sous 3 états (cf. par exemple S.-W. BAILEY, 1979) :

- l'état cristallin;
- l'état paracristallin;
- l'état amorphe ou non cristallin ou désorganisé.

1. **ÉTAT CRISTALLIN** : Il est caractérisé par un ordre à grande distance suivant les 3 directions de l'espace (long range order). En diffraction des rayons X cet état conduit à un spectre constitué de raies fines (réflexions de Bragg), qui permet de définir la structure atomique de l'édifice, dont la base est la maille période ayant un contenu bien défini.

TABLEAU 2. — Diamètre des unités élémentaires des principaux composés amorphes des sols.

TABLE 2. — Diameter of elementary units of major amorphous soil constituents.

Composés amorphes	Diamètre (Å)
Gels de synthèse	10 - 50
Imogolite	5 - 20
Allophane	35 - 50
Ferrihydrite	30 - 100
Phytolithes	500 - 1000

On peut toutefois distinguer 2 cas suivant la nature de l'ordre :

— si l'ordre est **parfait**, cela correspond à un **crystal idéal** qui ne fait apparaître aucun phénomène de diffusion. La diffraction des rayons X permet alors de définir une image moyenne de la structure, qui n'est autre que la structure elle-même ;

— si l'ordre est **imparfait**, on dit qu'on a affaire à un **crystal réel**. Ce dernier est caractérisé par la présence d'un certain nombre de défauts localisés (imperfections, irrégularités, dislocations - cf. fig. 1), qui affectent la périodicité et qui sont responsables de l'apparition de phénomènes de diffusion. Dans ce cas, il devient difficile de préciser la structure réelle ; on peut simplement connaître le « réseau idéal moyen ».

2. ÉTAT PARACRISTALLIN : Il correspond à un ordre à grande distance dans 1 ou 2 directions de l'espace. En diffraction X, la diffusion augmente et il apparaît sur le spectre des bandes relativement larges. Les défauts peuvent d'ailleurs être localisés (ordre imparfait) ou généralisés ; dans ce dernier cas, il devient même difficile de définir un réseau paracristallin moyen.

3. ÉTAT AMORPHE OU DÉSORGANISÉ : Il n'y a plus ici d'ordre à grande distance, mais il existe dans la plupart des cas un ordre à courte distance (short range order), qui correspond à l'assemblage de 5 à 10 atomes. Cet état de choses résulte du fait que dans une matière solide condensée, les différents atomes ne peuvent se localiser n'importe où. En diffraction X, il n'existe alors plus de réflexions de Bragg. Tout au plus, peut-il apparaître des maxima dans la courbe de diffusion, ce qui permet de faire une analyse de la distribution radiale.

Les états 2 (paracristallin) et 3 (amorphe) caractérisent ce qu'on appelle habituellement **les solides à organisation cristalline imparfaite** (J. MERING).

La figure 2 résume les spectres de diffraction X de divers hydrates d'alumine ayant une cristallinité variable (D. PAPEE *et al.* 1958). Nous voyons apparaître :

— l'oxyhydroxyde bien cristallisé : boehmite AlOOH (Al_2O_3 , H_2O), avec une série de réflexions discrètes ;

— l'hydrate de composition : Al_2O_3 , 1,6 H_2O . Il s'agit de la pseudoboehmite qui correspond à un ordre bidimensionnel (larges bandes), donc à un état paracristallin ;

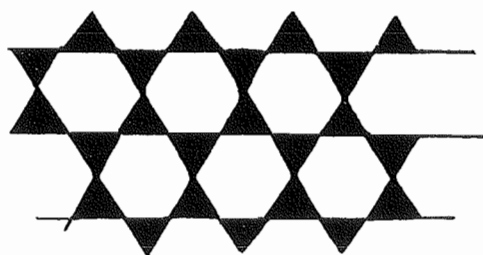
— enfin, 2 gels aluminiques amorphes présentant ou non des maxima suivant leur degré de pureté.

La figure 3 (M.-I. PEYCHES, 1954) permet d'un autre côté de faire la différence entre 3 composés siliceux SiO_2 :

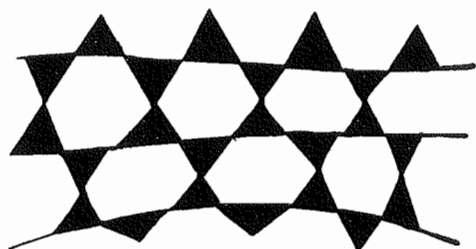
— la cristobalite possède un réseau continu **ordonné** ;

— le verre correspond à un réseau continu **désordonné** ;

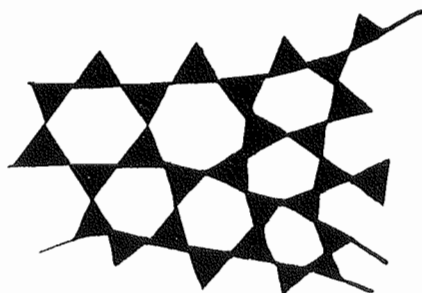
— mais dans les gels de silice, on a affaire à un solide **discontinu** formé de sortes d'« embryons » cristallins entouré par une couche très désorganisée (couche de Beilby) ; cette dernière a une épaisseur qui est d'autant plus grande que les particules sont plus petites et les minéraux plus insolubles. La figure 4 schématise ces différents états de choses.



Réseau régulier



Réseau distordu



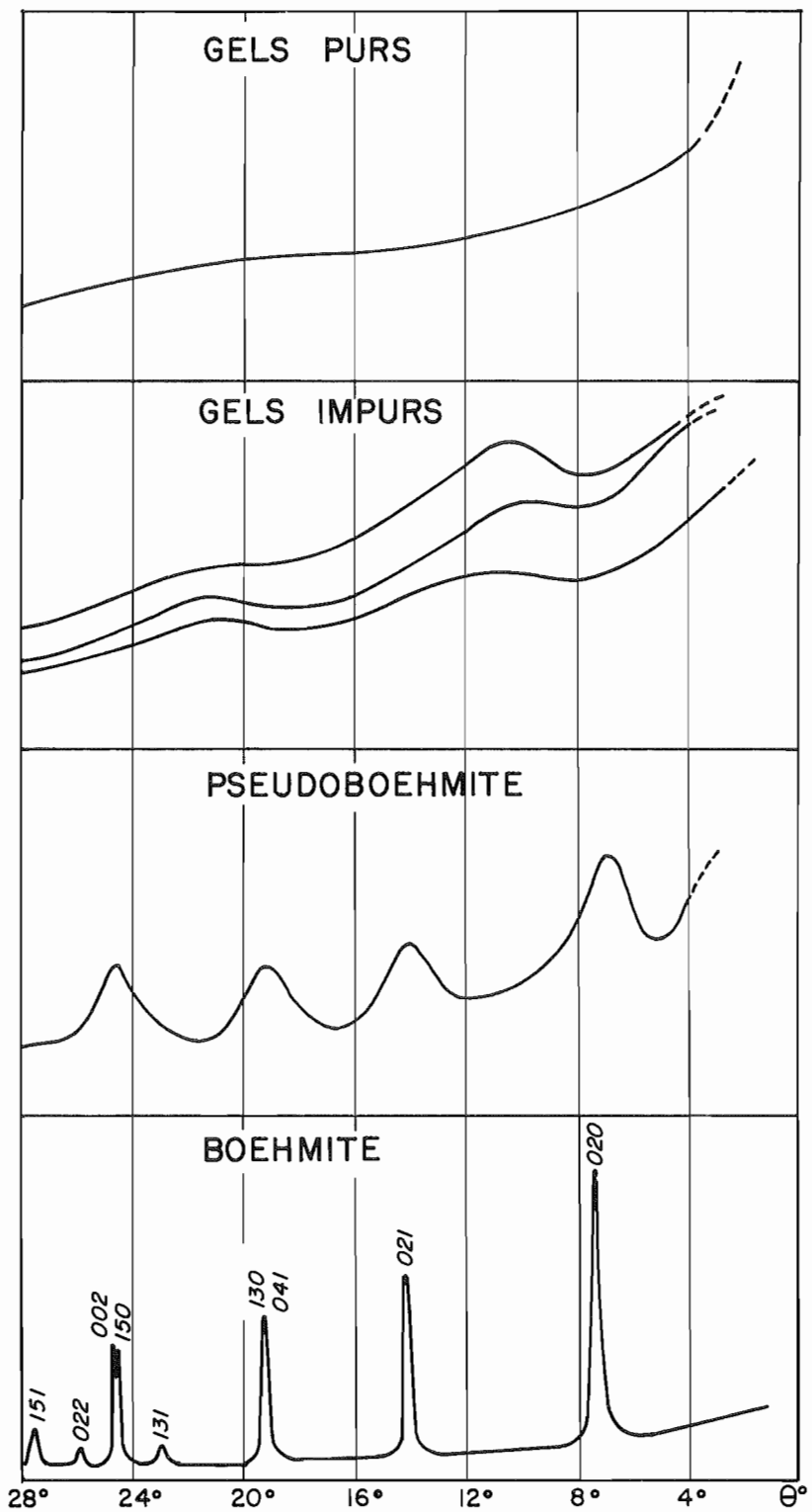
Réseau déformé

FIG. 1. — *Aspects d'un réseau régulier, distordu ou déformé (M.I. Peyches, 1954).*

FIG. 1. — *Aspects of a regular distorted or deformed lattice (M.I. Peyches, 1954).*

FIG. 2. — *Spectres de diffraction X de différents hydrates d'aluminium suivant leur degré de cristallinité (D. Papée et al., 1958).*

FIG. 2. — *X-ray diffraction spectra of various aluminum hydrates depending on their degree of crystallinity (D. Papée and al., 1958).*



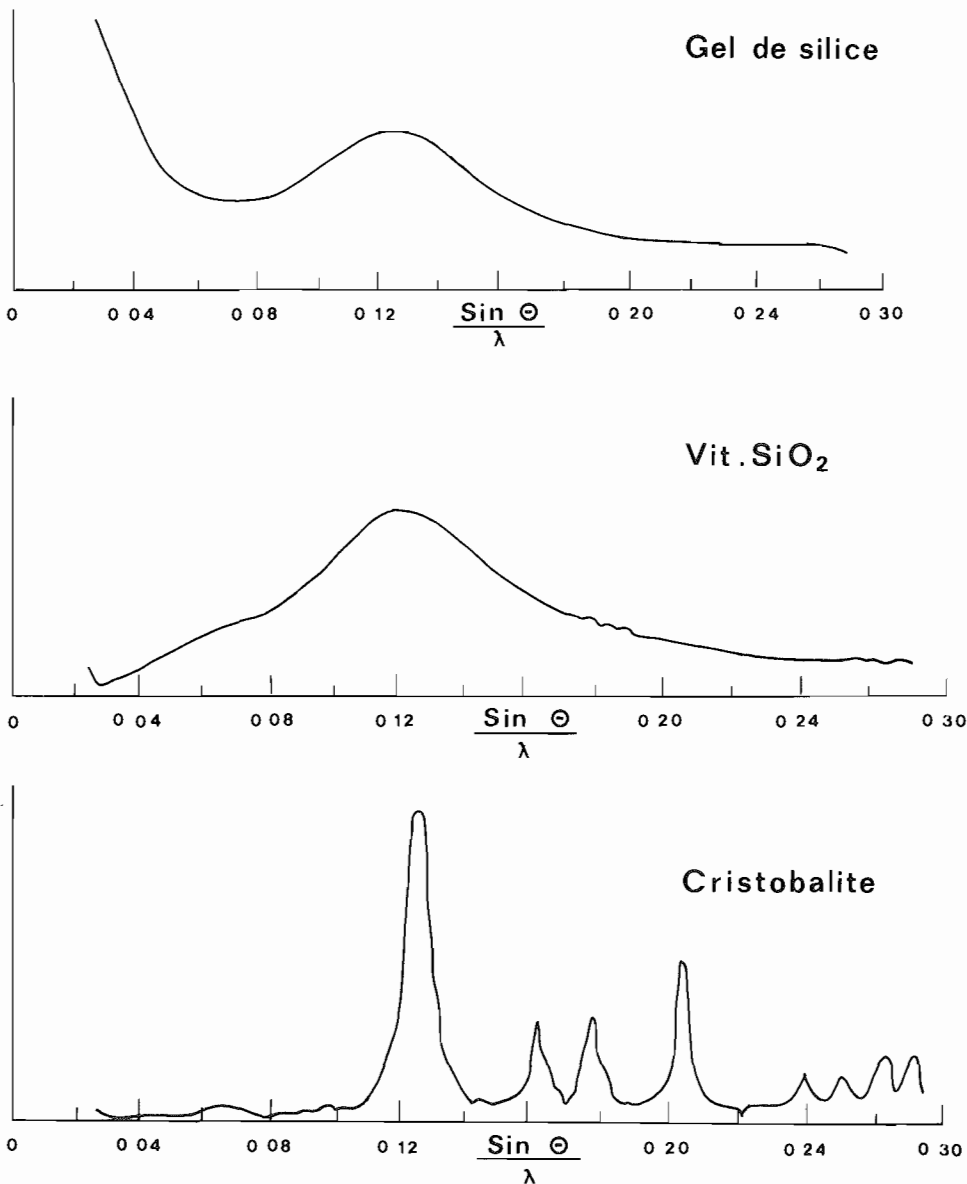
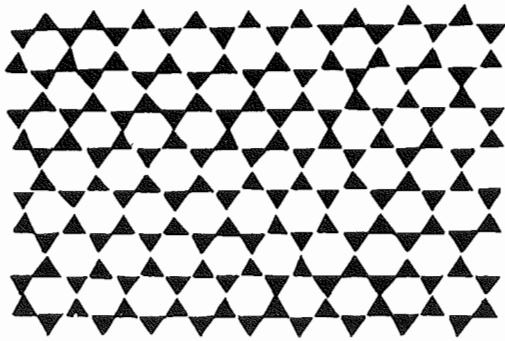


FIG. 3. — Spectres de diffraction X de différents composés de silice SiO_2 : cristobalite, verre et gel de silice (M.I. Peyches, 1954).

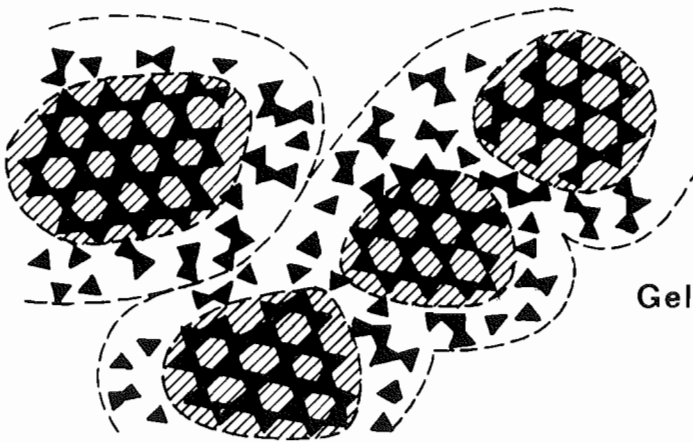
FIG. 3. — X-ray diffraction spectra of various SiO_2 silica compounds: cristobalite, glass and silica gel (M.I. Peyches, 1954).

FIG. 4. — Représentation schématique de la structure de la cristobalite (réseau continu régulier), du verre (réseau continu irrégulier) et d'un gel de silice (solide discontinu).

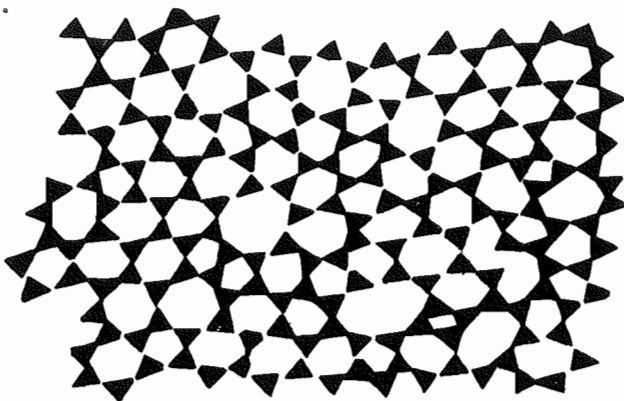
FIG. 4. — Schematic representation of the structure of cristobalite (regular continuous lattice), glass (irregular continuous lattice) and silica gel (discontinuous solid).



Cristobalite



Gel de silice



Verre

Ceci étant, le problème de l'ordre à grande distance conduit à celui relatif à la taille des cristaux. La question qui se pose en effet est la suivante : jusqu'à quelle taille (minima) la notion de cristal garde-t-elle encore un sens ?

En effet, un échantillon de grande taille (monocristal) est seulement caractérisé par des phénomènes de diffraction aux grands angles, ce qui permet d'appréhender sa structure atomique.

En revanche, une poudre (échantillon polycristallin constitué par l'association de microcristaux) est le siège de phénomènes à la fois de diffraction aux grands angles caractéristiques de la structure cristalline et de diffusion aux petits angles découlant de la taille et de l'orientation des particules au sein de l'échantillon (texture). Or, quand la dimension des cristaux diminue, les raies s'élargissent, et ce, en raison inverse de leur diamètre (à partir de là, SCHERER a même proposé une formule permettant d'évaluer la taille des cristallites). Il résulte en définitive qu'un ensemble de grains fins (comprenant un petit nombre d'atomes) tend à ressembler à travers les rayons X à un état désorganisé (cf. fig. 5, d'après A. GUINIER, 1980).

En fait, il y a plus ou moins recouvrement entre les 2 paramètres : **ordre** et **taille**, comme on peut le constater d'après le schéma de la figure 6. Notons toutefois que si les constituants de petite taille peuvent avoir des organisations plus ou moins ordonnées, tous les constituants mal organisés sont en revanche de petite taille.

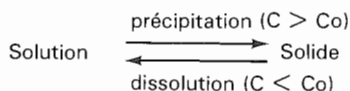
En conclusion, d'une manière congénitale, les composés amorphes du sol sont constitués par une association d'« embryons » plus ou moins cristallisés, mais présentant toujours de fortes perturbations. Il n'existe donc pas d'ordre à grande distance, mais seulement un ordre à courte distance. C'est ce qui fait la difficulté de l'étude de leur constitution.

II. PROBLÈME DE L'EXISTENCE QUASI GÉNÉRALE DE CONSTITUANTS AMORPHES DANS LES SOLS

Suivant les types de sols, les composés amorphes sont plus ou moins bien représentés dans leur fraction « argile ». Il n'en reste pas moins qu'il en existe pratiquement toujours et qu'on peut se poser des questions sur cet état de choses. Or, cela recouvre essentiellement 2 aspects liés l'un à leur genèse, l'autre à leur stabilité.

A) MODALITÉS DE LEUR GÉNÈSE

Les relations d'une phase solide avec le milieu liquide ambiant découlent toujours de l'équilibre classique :



correspondant à une concentration donnée de la solution d'équilibre C_0 , qu'on appelle la solubilité. Cet équilibre peut être déplacé vers la gauche ou vers la droite suivant qu'on est en sous-saturation ($C < C_0$) ou en sursaturation ($C > C_0$). Dans ce dernier cas, si on aboutit à l'individualisation d'un cristal, la précipitation se présente comme une cristallisation. Or, toute cristallisation est composée en fait de 2 étapes : l'une étant l'apparition de germes (germination = nucléation), l'autre l'accroissement de la taille des germes (croissance cristalline).

- Lorsqu'on a affaire à des composés minéraux relativement **solubles** (C_0 élevé), la germination est malaisée, en sorte qu'il apparaît peu de germes et que la phase essentielle est celle de la **croissance cristalline** ; d'où l'individualisation de grains de taille raisonnable et bien cristallisés.

- Mais, dès qu'il s'agit de composés **peu solubles** ou **insolubles**, l'étape majeure devient la **germination**, avec développement d'un grand nombre de germes ; la croissance cristalline est ensuite quasi-inexistante (*). Ici, tout se passe comme si la genèse s'arrêtait à la germination, c'est-à-dire à l'individualisation d'embryons cristallins, caractéristiques des **constituants amorphes**.

(*) Sauf si la solution est très diluée auquel cas on peut aboutir à des édifices bien cristallisés.

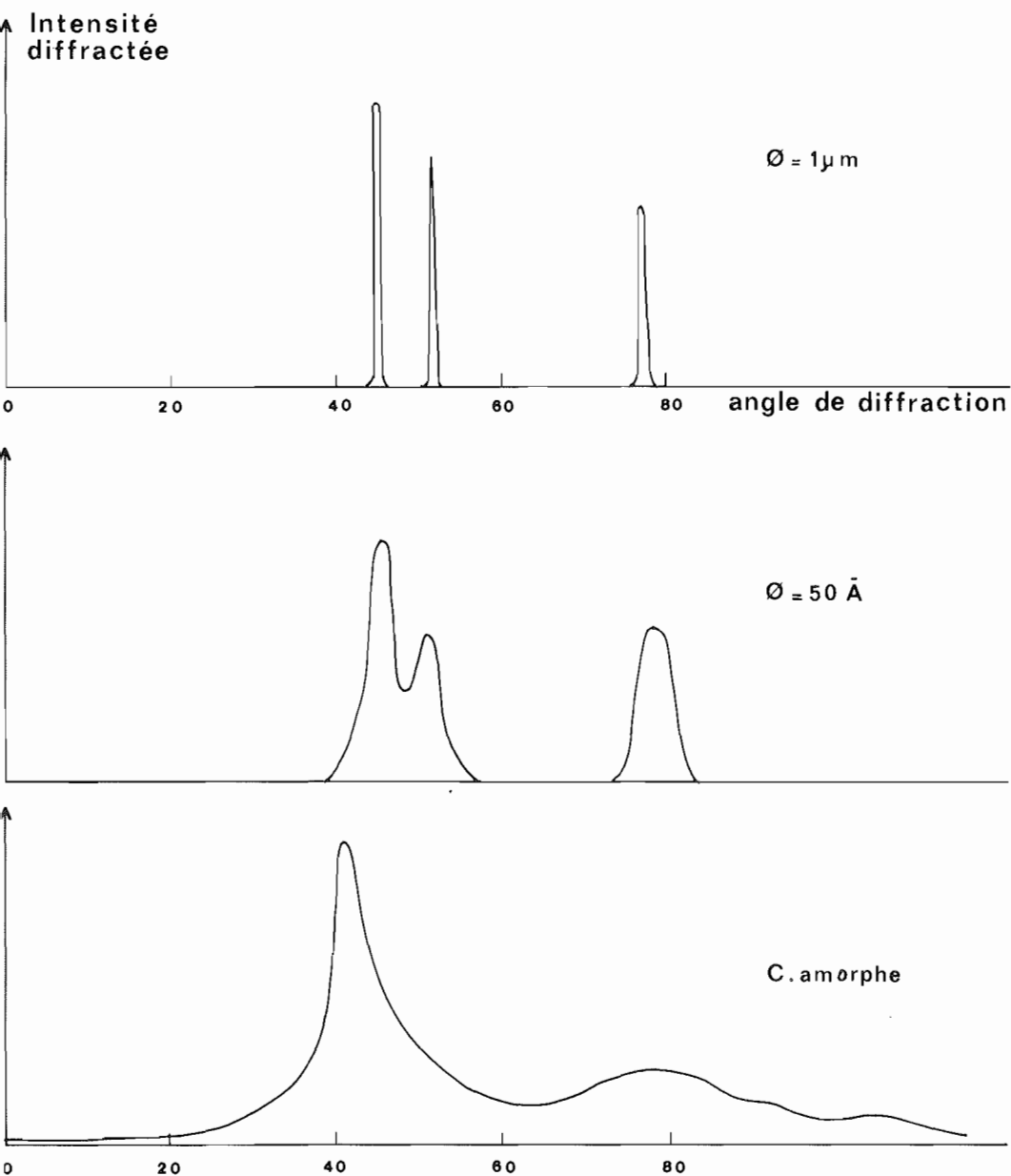


FIG. 5. — Comparaison des diagrammes de diffraction de corps cristallisés en petits cristaux et de solides amorphes (d'après A. Guinier, 1980, p. 212) de haut en bas : taille des cristaux $1 \mu\text{m}$, puis 50 \AA , et enfin même solide à l'état amorphe.

FIG. 5. — Comparison between diffraction diagrams of crystallized compounds into small crystals and amorphous solids. From top to bottom: crystal size $1 \mu\text{m}$, then 50 \AA , finally the solid in amorphous state (A. Guinier, 1980, p. 212).

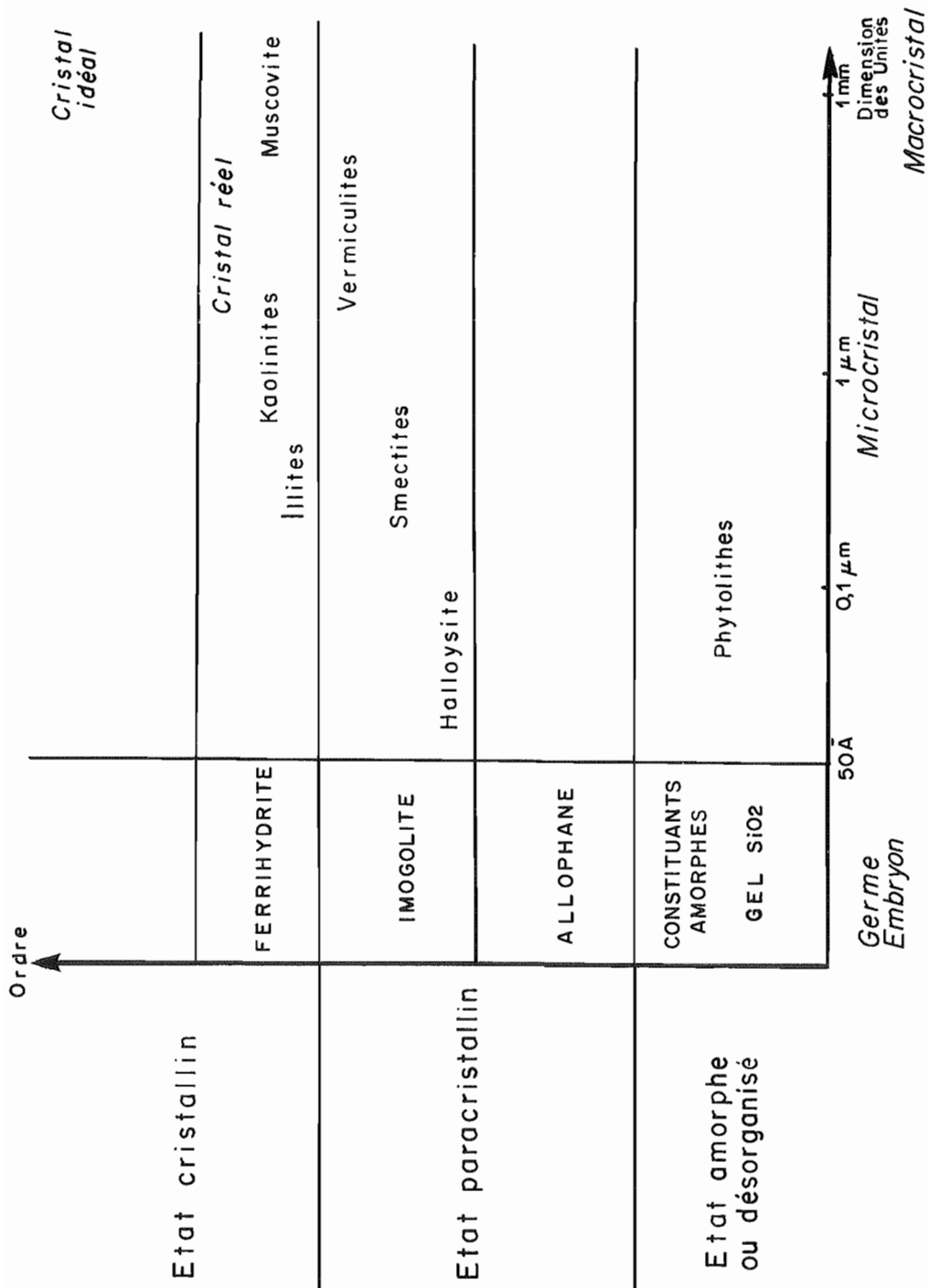


FIG. 6. — Position des différents constituants secondaires des sols en fonction de leur cristallinité et de la taille de leurs particules. Diagramme schématique.

FIG. 6. — Position of the secondary soil constituents as function of their crystallinity and particle size. Schematic diagram.

- Lorsque le flux est rapide, la concentration est très faible et il n'y a que **dissolution**.
- Avec un flux plus lent, la dissolution s'accompagne de la génèse d'une nouvelle phase solide. Or, comme la concentration reste basse (3,2 ppm), la croissance cristalline prend le pas sur la germination et il y a individualisation de **quartz**.
- Enfin, en présence d'un flux très lent, la dissolution entraîne un enrichissement important de la solution en silice, jusqu'à ce que de nombreux germes apparaissent. On favorise ici la germination, et on provoque alors la néoformation d'un **gel de silice**.

Ceci étant, en dehors des questions de concentration que l'on vient d'évoquer, l'apparition de constituants amorphes découle essentiellement de paramètres chimiques, liés à la **nature** des éléments entrant en jeu.

- Ainsi, en système **pur**, la germination est d'autant plus nette que les composés sont **plus insolubles**, donc que les éléments ne supportent que des solutions **très** diluées; on se trouve en effet assez vite au-dessus de la solubilité ($C > C_0$).

De ce fait, ce sont les cations « acides » ou encore **amphot riques**, tels Al, Fe^{III}, Ti... qui sont concernés, car ils s'hydrolysent aisément et en outre ils produisent spontanément des ions **polynuc aires**, qui préfigurent en quelque sorte les « embryons » du solide.

- Mais, à côté de cette raison majeure, il existe aussi une autre possibilité de blocage de la croissance cristalline, qui est liée à la présence d'**impuretés** ( l ments étrangers); celles-ci pouvant agir d'ailleurs de 2 manières :

– par voie **interne** : les éléments étrangers se substituant aux éléments principaux provoquent, si leur rayon ionique est quelque peu diff rent, des déformations du réseau, ce qui limite l'extension de l'embryon cristallin;

– par voie **externe** : les impuretés bloquent certains sites, en sorte que les surfaces réactionnelles (support) ne sont pas suffisamment propres et que la croissance cristalline ne peut plus se faire. C'est le cas par exemple des molécules organiques.

Notons à ce propos que, très souvent, les 2 aspects jouent simultanément.

B) STABILITÉ DES CONSTITUANTS AMORPHES

Du point de vue théorique et pour une composition donnée, le cristal est toujours thermodynamiquement l'édifice solide le plus stable, car sa structure correspond naturellement à la plus grande énergie de cohésion. De ce fait, tous les autres  tats solides de type paracristallin ou amorphe sont inéluctablement **métastables** et donc « hors équilibre ». On peut se demander dans ces conditions, pourquoi ils sont présents d'une manière quasi systématique dans les sols. Il semble que cela résulte essentiellement des éléments suivants :

- ils se forment rapidement;
- mais ils évoluent lentement.

1. Formation rapide

L'individualisation de constituants métastables indique d'une façon générale que c'est la cinétique (et non la thermodynamique) qui gouverne leur génèse. Si donc on les rencontre dans le milieu naturel, c'est que la vitesse de leur formation est la plus élevée, c'est-à-dire plus élevée que celle des composés cristallisés de même composition. Ceci n'est d'ailleurs qu'une application de la règle classique d'Ostwald.

Or, cet état de choses entraîne 2 conséquences générales (cf. J.-E. GARCIA HERNANDEZ, 1981) dont il est bon de se souvenir lorsqu'on étudie les composés amorphes du sol :

a) **Les phases instables ne sont jamais en équilibre avec la solution**; elles n'ont donc pas à proprement parler de **solubilité** (celle-ci variant avec les conditions de formation).

b) **Dissolution et précipitation ne sont pas des processus réversibles** puisqu'ils correspondent à des  tats d'équilibre différents.

2.  volution lente

De tels composés métastables sont incontestablement susceptibles d'évoluer : c'est ce qu'on appelle le **vieillissement**; d'où la distinction que l'on fait parfois entre gels jeunes et gels âgés. Mais ce vieillissement est toujours lent, et ce d'ailleurs d'**autant plus que l'on est en système fermé**. En

Les questions de concentration sont donc très importantes et à cet effet, un exemple peut être donné en ce qui concerne SiO_2 (J.-E. GARCIA HERNANDEZ, 1981) (cf. fig. 7). Lors de la dissolution de la cristobalite par l'eau en système ouvert, la concentration en silice de la solution de contact dépend de la vitesse du flux.

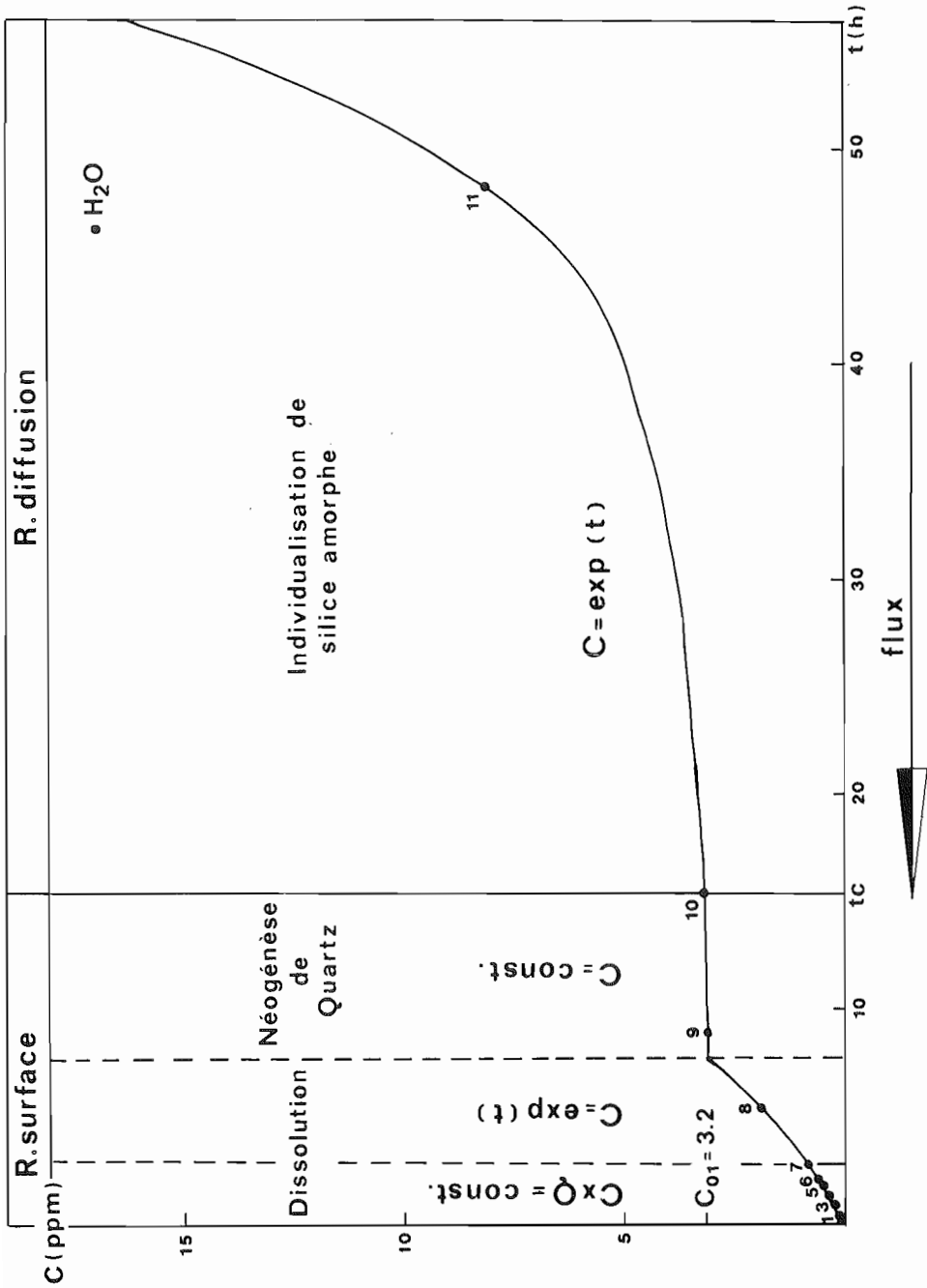


FIG. 7. — Analyse de la courbe de dissolution de la cristobalite à 20 °C sous l'action de l'eau pure en fonction du flux (J.E. Garcia Hernandez, 1981).

FIG. 7. — Analysis of cristobalite dissolution curve at 20 °C under the action of pure water as a function of flux (J.E. Garcia Hernandez, 1981).

système ouvert (lessivage), l'évolution peut cependant être notable comme le montre à titre d'exemple les résultats d'expériences réalisées à partir des gels d'alumine (fig. 8) (G. PEDRO et J.-C. LUBIN, 1968).

C) CONCLUSIONS

L'existence de composés amorphes dans les sols résulte en définitive du fait **qu'ils se forment beaucoup plus vite qu'ils évoluent**.

III. ORIGINE DE LA RÉACTIVITÉ DES CONSTITUANTS AMORPHES

On sait depuis longtemps que la réactivité chimique des édifices mal cristallisés est relativement élevée; on parle ainsi dans les sols de produits **libres** ou encore de formes **évolutives** (cf. J.-M. DAUTRIA *et al.*, 1971).

Or, une telle aptitude résulte avant tout de leur **constitution structurale désorganisée** et aussi de leur grande surface spécifique qui découle de leur petite dimension.

Dans un cristal, chaque atome se trouve rigoureusement immobilisé au fond de son puits de potentiel. Sa réactivité chimique (en dehors de la surface) est donc pratiquement **nulle**. L'état cristallin est bien l'état « figé » par excellence.

En revanche, dès qu'il existe des défauts et qu'une désorganisation se fait jour, les atomes constitutifs deviennent plus réactifs, et ce d'autant plus que l'état de désorganisation du solide augmente. Dans un composé amorphe, chaque atome est certes attaché à un site, mais il vibre constamment et peut même sauter d'un site à un autre ou d'un site à la solution; en d'autres termes, il se produit aisément des phénomènes **d'échange**, qui deviennent dans ce cas les réactions spécifiques de ce type de substances.

Une bonne manière de se rendre compte de cet état des choses est de s'appuyer sur la méthode de la **dilution isotopique**, qui n'est rien d'autre qu'une cinétique d'échange. J.-C. FARDEAU (1981) a bien montré par exemple qu'on pouvait se servir de la dilution isotopique pour différencier un constituant cristallisé d'un composé amorphe.

A cet effet, en utilisant la variation du rapport R_t/R_0 en fonction du temps (avec R_t = radioactivité à l'instant t et R_0 radioactivité totale introduite dans le système entier), il a été conduit à distinguer 3 cas :

1. Dans le cas d'un constituant parfaitement cristallisé, $R_t/R_0 =$ constante (fig. 9). Il y a alors dilution **instantanée** des ions de la surface du cristal, ce qui signifie que les ions de cette surface ont la même mobilité que ceux de la solution. Les deux sortes d'ions ne constituent donc qu'un **seul pool**.

2. Avec un composé amorphe, la relation s'écrit :

$$\frac{R_t}{R_0} = K \cdot t^{-n}$$

Ici, chaque site d'échange constitue un compartiment à lui tout seul avec ses caractéristiques cinétiques propres. Aussi, y a-t-il une **infinité** de pools (fig. 9).

3. Enfin, entre les 2, J.-C. FARDEAU (1981) a pu caractériser les constituants à 2 compartiments (type argile phylliteuse ou résine) par l'équation :

$$\frac{R_t}{R_0} = K \cdot e^{-g t} + R_\infty$$

Au total, ces quelques données montrent bien la spécificité des composés amorphes du point de vue de leur réactivité : ils sont caractérisés avant tout par l'absence de compartiments définis et correspondant à des états énergétiques donnés. C'est ce qui fait la difficulté de leur étude par la méthode des « extractions sélectives » : où s'arrête l'échange? où commence la dissolution? Il n'existe pas en fait de solution générale à ce genre de problèmes.

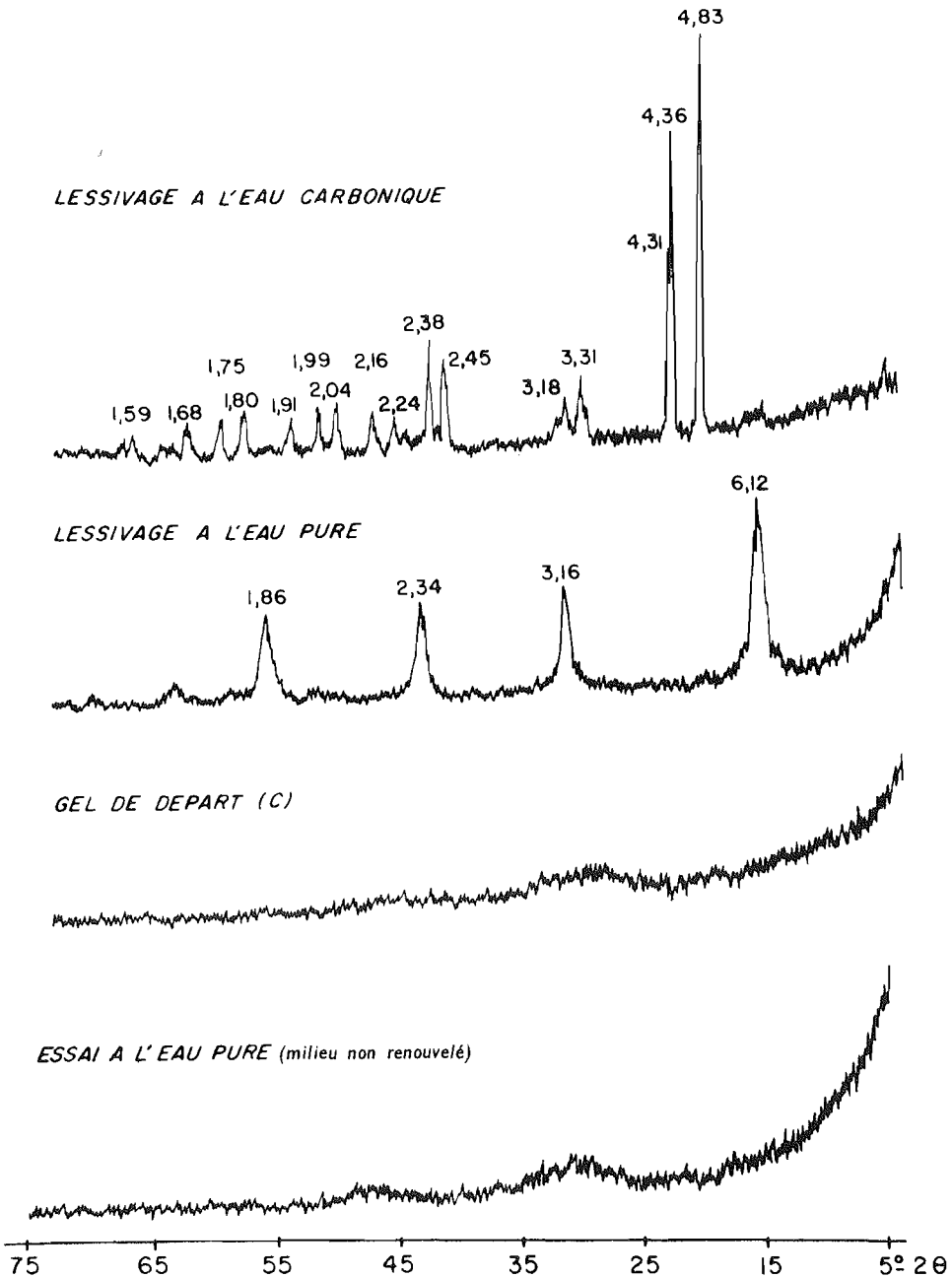
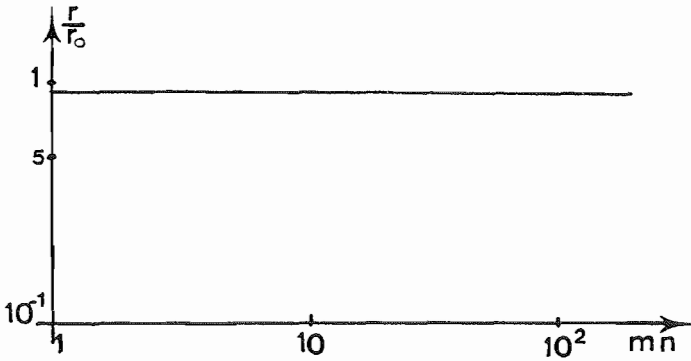


FIG. 8. — Spectres de diffraction X de gels d'alumine vieillis en système fermé ou ayant évolué à la suite d'un lessivage à l'eau pure (boehmite) ou à l'eau carbonique (gibbsite) (G. Pedro et J.-C. Lubin, 1968).

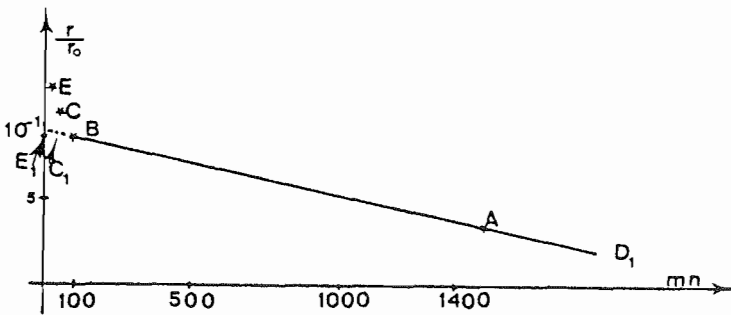
FIG. 8. — X-ray diffraction spectra of aluminum gels aged in closed systems or systems that have developed following pure water leaching (boehmite) or carbonic water leaching (gibbsite) (G. Pedro and J.-C. Lubin, 1968).

FIG. 9. — Cinétique de dilution isotopique en solution saturée (J.-C. Fardeau, 1981).

FIG. 9. — Isotopic dilution kinetics in saturated solution (J.-C. Fardeau, 1981).



Cas d'un constituant parfaitement
cristallisé: KH_2PO_4



Cas d'un constituant amorphe et
colloïdal: AlPO_4

CONCLUSIONS

Les points essentiels qui ressortent de cette présentation portant sur la spécificité des constituants amorphes sont les suivants :

- ce sont des matériaux difficiles à appréhender, car leur constitution structurale est mal définie et leur composition chimique variable;
- ils existent dans les sols, bien que métastables, **parce qu'ils se forment plus vite qu'ils évoluent**;
- ils sont relativement **réactifs**, mais l'absence de compartiments définis fait que la méthode d'extraction sélective n'est pas sans poser de problèmes.

Au demeurant, comme ces constituants amorphes sont toujours présents dans les sols, il est absolument indispensable de chercher à mieux les caractériser. C'est ce qui sera fait à travers les divers articles de ce numéro de Science du Sol.

SUMMARY

AMORPHOUS SOIL CONSTITUENTS - INTRODUCTION

This issue is focused chiefly on the following three basic points:

- *general characteristics of amorphous soil constituents - Chemical composition (Table 1) - Size and shape (Table 2) - Structured composition (Fig. 1, 2, 3, 4, 5 and 6);*
- *problems raised by the regular occurrence of amorphous compounds in soils related to their formation (Fig. 7) and evolution (Fig. 8);*
- *origin of their physicochemical reactivity (Fig. 9).*

Bibliographie

Bibliographie générale

- ANDERSON J.-S., 1977. — Stoichiometry, defects and ordering — Colloque C7 - Journal de Physique, 38, Supplément n° 12, 17-26.
- COLLONGUES R., 1973. — Le solide cristallin - PUF - Coll. Supl., 224 p.
- COLLONGUES R., 1980. — Ordre et désordre dans les solides - Exposé sur la chimie - Académie des Sciences, 21-40.
- GUINIER A., 1980. — La structure de la matière - Collection Liaisons Scientifiques - Hachette CNRS, 228 p.
- KERNER R. et D.-M.-L. FERREIRA dos SANTOS, 1982. — Sur la description des solides amorphes - Compte rendu Ac. Sc. II, 295, 1055-1060.
- MAZIERES Ch., 1978. — Les solides non cristallins - PUF - Coll. Le chimiste, 247 p.
- WILKE W., 1981. — Paracrystalline order in polymers - Colloid and Polymer Sciences, 259, 6, 577-586.
- WORKING GROUP ISSS, 1981. — The nature and properties of soil colloid surfaces - Bull. Intern. Soc. Soil Science, 60, 59-88.

Bibliographie particulière

- BAILEY S.-W., 1979. — Recommendations of AIPEA Nomenclature committee. Clay Sc. 5, 209-220.
- BARTOLI F., 1981. — Le cycle biogéochimique du silicium sur roche acide. Thèse Nancy, 188 p.
- DAUTRIA J.-M., PERIGAUD S. et PEDRO G., 1971. — Essai sur la caractérisation et la répartition des formes dites « évolutives » de la pédogénèse en zone tempérée froide. Compte rendu Ac. Sc., 272, D, 1212-1215.
- DELMAS A.-B., 1979. — Etude expérimentale de la dissolution des sels et des silicates; Approche cinétique Thèse Paris - INRA - 256 p.
- FARDEAU J.-C., 1981. — Cinétiques de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols - Thèse Univ. Paris VI, 198 p.
- FARMER V.-C., 1982. — Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol B_s horizons for podzolisation mechanisms: a review - Soil Sc. Plant. Nutr. 28, (4), 571-578.
- GARCIA HERNANDEZ J.-E., 1981. — Interprétation cinétique de la géochimie d'altération de la silice à basse température (25 °C) - Thèse La Laguna - INRA, 213 p.
- PAPEE D., TERTIAN R. et BLAIS R., 1958. — Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisés d'alumine. Bull. Soc. Chimique Fr., 1301-1310.
- PEDRO G. et LUBIN J.-C., 1968. — Sur l'évolution de gels aluminosiliciques en milieu lessivé - Compte rendu Ac. Sciences 266, D, 551-554.
- PEYCHES M.-I., 1954. — Théories modernes et techniques d'étude de l'état vitreux - Bull. Soc. Fr. Min. 77, 362-394.
- SCHWERTMANN U., 1978. — Non crystalline and accessory minerals. Intern. Clay Conf. Oxford, Elsevier, 491-499.
- WADA K., 1981. — Amorphous clay minerals - Chemical composition, crystalline state, synthesis and surface properties - Intern. Clay Conf. Bologne, Elsevier, 385-398.