

# Apports des approches expérimentales à la connaissance des constituants minéraux du sol à organisation cristalline à courte distance

CONTRIBUTION OF EXPERIMENTAL STUDIES TO THE KNOWLEDGE OF SOIL  
SHORT RANGE ORDERED MINERALS

A.-J. HERBILLON

Section de Physico-Chimie Minérale du Musée Royal de l'Afrique Centrale  
et Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

---

## SOMMAIRE

*On sait maintenant que les minéraux du sol appelés autrefois amorphes possèdent en réalité une organisation structurale, et donc des propriétés diagnostiques spécifiques. Parmi les études visant à reproduire ces minéraux « in vitro », celles qui ont précédé cette découverte doivent être réexaminées à la lumière des connaissances actuelles sur la structure de ces constituants. Les autres, plus récentes, ont été plus spécifiquement entreprises pour expliquer les conditions de formation de ces minéraux dans les sols. Seules sont envisagées dans cet article les études expérimentales portant sur les constituants minéraux appartenant aux systèmes  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (opales alumineuses, allophanes et imogolites) et  $Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$  (ferrihydrites siliceuses et non siliceuses).*

## INTRODUCTION

Après quelques oscillations d'amplitude décroissante, le balancier semble aujourd'hui proche de sa position d'équilibre : les constituants argileux des sols ne sont ni complètement amorphes ni exclusivement cristallins. Ils possèdent toujours une certaine organisation structurale mais la distance sur laquelle celle-ci peut se manifester varie dans une large mesure. C'est pourquoi, en conformité avec les recommandations émises par le comité de nomenclature de l'AIPEA, les constituants minéraux autrefois appelés « amorphes » doivent aujourd'hui recevoir le nom de « minéraux à organisation cristalline à courte distance ».

Dans le cadre de cet exposé consacré à quelques réflexions sur la contribution apportée par les travaux de synthèse minérale à la connaissance des argiles les moins cristallines des sols, la reconnaissance d'une organisation structurale, parfois à très courte distance ( $\sim 10$  Å) mais néanmoins spécifique, chez les constituants minéraux qualifiés autrefois d'amorphes constitue un élément très important. En effet, faute de meilleurs critères, ces constituants étaient autrefois définis sur base de leur seule composition chimique (Brown 1955). Or, les précipités et coprecipités que l'on

prépare aisément en laboratoire peuvent, pour une même composition chimique globale, présenter des propriétés non seulement contrastées mais aussi différentes de celles des constituants naturels auxquels on avait cru pouvoir les assimiler. Aussitôt le schéma structural de ces minéraux peu cristallins établi, des méthodes d'identification spécifiques et non ambiguës devenaient disponibles et une double démarche pouvait être entreprise. Il convenait d'une part, de ne conserver des anciennes informations recueillies via des études *in vitro* que celles dont la relevance aux minéraux naturels restait vérifiée. D'autre part, il était possible d'entreprendre de nouvelles études expérimentales plus spécifiquement destinées à nous éclairer sur les conditions de formation de ces constituants dans le milieu sol.

Dans les pages qui suivent, où ne seront envisagés que les seuls constituants peu cristallins appartenant aux deux systèmes chimiques les plus répandus, nous tenterons de mettre en évidence les effets d'entraînement qui ont résulté de la confrontation entre résultats d'expériences de laboratoire et informations en provenance d'études consacrées à la description de ces minéraux.

## I. LES MINÉRAUX A ORGANISATION CRISTALLINE A COURTE DISTANCE DU SYSTÈME $Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$

La liste et le domaine de composition chimique de ces minéraux sont donnés au tableau I. Dans ce tableau, la présence de l'opale ne constitue qu'un simple repère : contrairement à l'aluminium (dont le cas sera traité plus loin), il ne semble pas que le fer soit un élément chimique caractéristique des opales. Il en résulte donc que les constituants à considérer s'étendent exclusivement sur le domaine des rapports atomiques Si/Fe ou Fe/Fe + Si séparant celui des hisingérites de celui des ferrihydrites non siliceuses. Dans ce domaine se rencontrent les ferrihydrites siliceuses, les plus riches en silicium ayant aussi été appelées « ferrihisingérites » (Henmi et al. 1980). Les deux termes extrêmes de cette série étant maintenant structuralement assez bien définis, c'est à ceux-ci que nous nous attacherons en premier lieu.

TABLEAU 1. — *Nomenclature et compositions chimiques des minéraux à organisation cristalline à courte distance du système  $Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$  (modifié d'après Wada, 1982).*

TABLE 1. — *Nomenclature and chemical compositions of the short range ordered minerals belonging to the  $Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$  system (modified from Wada, 1982).*

Rapports atomiques		Minéraux
$\frac{Si}{Fe}$	$\frac{Fe}{Fe + Si}$	
$\infty$	0	Opales
$\sim 1$	$\sim 0.5$	Hisingérites
$\sim 0.5$	$\sim 0.66$	Ferrihisingérites ou ferrihydrites très siliceuses
0.4 à 0.01	0.70 à 0.99	Ferrihydrites  siliceuses
0	1	Ferrihydrites non siliceuses

### a) LES FERRIHYDRITES NON SILICEUSES

Le cas de la ferrihydrite est un des plus beaux exemples de l'apport de la chimie minérale de synthèse à la connaissance des minéraux « amorphes » du milieu naturel. En effet, dès 1940, c'est-à-dire bien avant que Chukrov et al. (1973) ne proposent le nom de ferrihydrite pour certains oxydes de fer hydratés peu cristallins du milieu naturel, Weiser et Milligan (1940) remarquaient les analogies structurales que présentaient des précipités frais d'hydroxydes ferriques colloïdaux avec l'hématite. C'est à Towe et Bradley (1967) cependant que revint le mérite de préciser ces analogies et de décrire la structure du précipité synthétique qui, plus tard, servira de référence pour le minéral appelé « ferrihydrite » (Fleischer et al. 1975). Des travaux de Towe et Bradley, il ressort que la ferrihydrite est, comme l'hématite, constituée d'empilements compacts de plans hexagonaux d'ions oxygène faisant apparaître des sites octaédriques occupés partiellement par des ions  $Fe^{3+}$ . Toutefois, la périodicité avec laquelle les couches octaédriques se succèdent le long de l'axe c distingue la ferrihydrite de l'hématite : il y a 6 plans d'oxygène dans la maille élémentaire de l'hématite ( $c = 13,77 \text{ \AA}$ ) contre 4 seulement dans la ferrihydrite ( $c = 9,4 \text{ \AA}$ ). La formule structurale proposée aujourd'hui pour la ferrihydrite correspond à celle d'un oxyde hydraté ( $5 Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ ). Russell (1979), en examinant les spectres infrarouge d'une ferrihydrite synthétique portée à divers états de déshydratation, émet l'opinion que ce minéral serait plutôt un oxyhydroxyde et il le décrit par la formule  $Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 2,6 H_2O$ . Le « précipité d'hydroxide ferrique colloïdal » de Towe et Bradley montre, en diffraction des rayons X, un spectre caractéristique constitué de 5 larges bandes. De nombreuses ferrihydrites tant naturelles que synthétiques, sont souvent moins cristallines encore et ne présentent que trois, voire même seulement deux, de ces 5 raies (Carlson et Schwertmann 1981, Childs et al 1982.) En conséquence, leur identification non ambiguë par diffraction des rayons X est réellement malaisée. Les ferrihydrites sont solubilisées par le réactif de Tamm à l'obscurité et cette propriété permet de suspecter leur présence dans un mélange d'argiles ou d'oxydes. Ce test, bien que très utile, n'est pas décisif toutefois puisque le même réactif attaque aussi d'autres constituants ferrifères comme par exemple les complexes organo-ferriques et parfois mêmes certaines lépidocrocites.

### b) LES HISINGÉRITES

A strictement parler, et mis à part leur rôle de repère pour le système dont il est question ici, les hisingérites ne devraient plus figurer au tableau I. Plusieurs travaux, dont on peut trouver la liste dans la récente mise au point que Brigatti (1982) a consacré à la cristallographie des hisingérites, montrent que ces minéraux sont des phyllosilicates mal cristallisés (absence fréquente de réflexions basales en diffraction des RX notamment) mais néanmoins apparentés soit aux nontronites (smectites dioctaédriques) soit aux saponites ferrifères (smectites trioctaédriques). A ce titre, les hisingérites possèdent, comme tous les phyllosilicates ferrifères 2:1, une organisation structurale caractérisée par une couche octaédrique riche en cations ferriques ou ferreux, prise en sandwich entre deux couches tétraédriques où le silicium est l'élément dominant. Les hisingérites comme les smectites, mais contrairement aux ferrihydrites même siliceuses (Schwertmann et Fechter 1982), portent une charge négative d'origine structurale. Enfin, la définition de leur composition doit se faire par référence à un système qui, outre  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  et  $H_2O$ , prend en compte d'autres oxydes, tels  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  et même  $FeO$ .

### c) LES FERRIHYDRITES SILICEUSES

A la différence des précipités d'hydroxydes de fer colloïdaux que préparaient Towe et Bradley (1967), les ferrihydrites naturelles se révèlent fréquemment impures, une des impuretés minérales les plus fréquentes étant la silice (tableau I). La présence de silice dans les ferrihydrites soulève deux questions au moins, à savoir :

1. Y-a-t-il une relation de cause à effet entre la présence de cette impureté et l'organisation structurale imparfaite de ces minéraux.

2. Puisque les ferrihydrites siliceuses semblent couvrir un large domaine de rapports atomiques  $Fe/Fe + Si$ , y aurait-il dans ces minéraux une organisation de la silice en couches bidimensionnelles préfigurant celle que l'on trouve dans les phyllosilicates ferrifères ?

En ce qui concerne la réponse à la première question, on notera l'excellente convergence existant entre les observations portant sur des produits de synthèse rapportées par divers auteurs tels Schellmann (1959), Tran Vinh An et Herbillon (1966), Pedro et Melfi (1970) et Schwertmann et

Thalmann (1976) par exemple. Dans ces expériences, toutes autres choses étant égales par ailleurs, les précipités d'hydroxyde de fer préparés en présence de silice évoluent moins rapidement vers l'hématite, c'est-à-dire vers la forme thermodynamiquement stable de ces solides, que des précipités identiques préparés en l'absence de SiO<sub>2</sub>. En d'autres mots, la présence de silice, comme celle d'autres éléments étrangers d'ailleurs, stabilise l'état métastable que constitue la ferrihydrite par rapport à l'hématite. D'ailleurs, même lorsque le processus de cristallisation correspond, non pas à une transformation à l'état solide (comme dans le cas de l'évolution ferrihydrite → hématite), mais à une croissance aux dépens d'une solution (comme dans le cas de la cristallisation de la goéthite ou de la lépidocrocite par exemple), le même effet inhibiteur de la silice, bien que moins marqué, a pu être observé (Schwertmann et Taylor, 1972).

Des éléments de réponse à la question de la configuration que prend la silice dans les ferrihydrites ont pu également être trouvés par la confrontation des caractéristiques spectrales de ferrihydrites siliceuses avec celles de leurs homologues synthétiques. L'argument est ici basé sur la fréquence à laquelle apparaît, dans le spectre IR, la bande de vibrations liée à l'existence de la liaison Si-O et, à ce sujet, un bref rappel s'impose. Au tableau 2, sont comparées les fréquences de cette

TABLEAU 2.

a) *Fréquence des vibrations Si-O dans quelques composés repères :*  
 a) *Frequencies of the Si-O vibration bands for some benchmark constituents.*

Composés repères	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Gel de silice	1100 et 970	Si-O internes Si-OH de surface
Hisingérite	~ 1025	Si-O dans les couches tétraédriques
Nontronite	~ 1025	de phyllosilicates 2:1 ferrifères

b) *Comparaison entre le contenu en silice et la fréquence de la bande de vibration Si-O de ferrihydrites naturelles et synthétiques :*

b) *Comparison between the silica content and the frequencies of the Si-O vibration band in some synthetic and natural ferrihydrites.*

Auteurs	Gamme de rapports Fe/Fe + Si couverte	Fréquence maximale observée (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence minimal observée (cm <sup>-1</sup> )
<b>1. Ferrihydrites siliceuses naturelles</b>			
Carlson et Schwertmann (1981)	0.82 - 0.90	960	955
Childs et al. (1982)	0.66 - 0.82	1000	965
Henmi et al. (1980)	0.66 - 0.95	1020	940
<b>2. Ferrihydrites siliceuses synthétiques</b>			
Schwertmann et Thalmann (1976)	0.95	940	940
Herbillon et Tran Vinh An (1969)	0.85 - 0.99	1000	935

vibration dans quelques composés repères comme le gel de silice (ou l'opale) et les hisingérites ainsi que dans les ferrihydrites siliceuses. On y observe que dans le gel de silice, modèle d'un composé silicique à organisation cristalline à courte distance où les tétraèdres centrés sur le silicium se succèdent dans les trois dimensions, la principale vibration Si-O apparaît à une fréquence très élevée ( $1100\text{ cm}^{-1}$ , tableau 2). Toutefois, cette bande est aussi flanquée d'un épaulement situé à beaucoup plus basse fréquence ( $970\text{ cm}^{-1}$ ) et attribué aux liaisons Si-OH terminales plus longues que les liaisons Si-O-Si internes du réseau tridimensionnel. Dans les hisingérites où l'organisation tétraédrique est caractérisée par un polymérisation de la silice dans deux dimensions, la liaison Si-O vibre à la fréquence de  $1025\text{ cm}^{-1}$  environ qui est aussi typique pour la nontronite. On remarque encore au tableau 2 que la fréquence de la vibration Si-O dans les ferrihydrites siliceuses, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, est la plus fréquemment située dans le domaine des basses fréquences caractéristiques de liaisons Si-OH et indiquant un degré de polymérisation faible ou nul de la silice. Celle-ci apparaît donc attachée (ou absorbée) à la surface du réseau d'oxygène constituant la ferrihydrite plutôt qu'organisée en couches bidimensionnelles continues comme dans les phyllosilicates ferri-fères. On observe d'autre part au tableau 2 que la fréquence de cette vibration montre souvent une tendance à augmenter à mesure que croît le contenu en silice des ferrihydrites si bien que certaines de celle-ci, les plus riches en silice pour lesquelles Henmi et al. (1980) proposent de retenir le nom de ferrihisingérite, présentent un spectre où la liaison Si-O vibre à la même fréquence ( $1025\text{ cm}^{-1}$ ) que dans les hisingérites. Henmi et al. (1980) remarquent aussi que contrairement aux ferrihydrites moins siliceuses qu'un traitement en milieu alcalin peut aisément appauvrir en silice adsorbée, une de leurs « ferrihisingérites » peut subir ce traitement sans aucun dommage. Ceci suggère donc que parallèlement à l'enrichissement des ferrihydrites en silice, il pourrait y avoir une polymérisation de cette dernière en couches bidimensionnelles préfigurant celles des phyllosilicates ferri-fères. A l'appui de cette suggestion, signalons encore la synthèse par Decarreau et al. (1982) d'une « nontronite » constituée exclusivement de silicium, de fer ferrique et d'oxygène. Des informations suffisantes ne sont pas encore disponibles cependant pour établir les analogies et les différences entre ce phyllosilicate synthétique et les ferrihydrites naturelles très siliceuses du type ferrihisingérite.

Pour terminer ce paragraphe, examinons enfin certains éléments de concordance entre les conditions qui, au laboratoire, permettent l'obtention des précipités d'hydroxydes de fer colloïdaux du type Towe et Bradley et celles conduisant dans la nature à la formation des ferrihydrites. Dans les deux cas ces solides n'apparaissent que suite à la précipitation rapide de solutions concentrées en ions  $\text{Fe}^{3+}$ . En conditions naturelles cependant, où la forme première du fer en solution est souvent l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , la précipitation est induite par une aération provoquant l'oxydation, chimique ou biochimique, de telles solutions (Chukrov et al. 1973, Crerar et al. 1979, Childs et al. 1982). Les expériences de Schwertmann et Thalmann (1976) indiquent aussi que lorsque la source première du fer en solution est l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , il convient, pour obtenir la ferrihydrite que l'oxydation affecte l'ion en solution. En effet, si l'ion ferreux précipite, le système s'oriente plutôt vers la production de « green rust », solide précurseur de lépidocrocite et de maghémite.

## II. LES MINÉRAUX A ORGANISATION CRISTALLINE A COURTE DISTANCE DU SYSTÈME $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Dans l'ancien schéma de classification des minéraux argileux « amorphes » du à Brown (1955), le centre du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ne comprend que le seul nom d'allophane, terme défini par une composition chimique ou un rapport moléculaire ou atomique variable mais voisin de celui de la kaolinite idéale (Si/Al = 1, Al/(Al + Si) = 0,5). Ainsi donc, si l'on ne se réfère qu'à cette ancienne définition et eu égard à l'intérêt qu'ont porté différentes disciplines scientifiques aux silicoaluminates « amorphes » artificielles, le nombre de synthèses « d'allophanes » déjà rapportées dans la littérature devrait être tout à la fois considérable et difficile à établir avec précision. En effet, il est extrêmement aisé, au laboratoire, de précipiter un sel soluble d'aluminium en présence de silice soit dissoute soit déjà polymérisée et colloïdale et de récolter des solides qui, comme les allophanes de Brown (1955), ne présentent que peu ou pas d'organisation cristalline décelable par diffraction des rayons X. Par opposition aux allophanes prises dans leur acceptation actuelle (ta-

bleau 3) cependant, ces coprécipités peuvent s'étaler sur l'entièreté de la gamme de rapports Al/Al + Si. Selon leur composition chimique, il convient donc de ne les comparer qu'à un seul de minéraux reconnus maintenant dans ce système (tableau 3).

**TABLEAU 3.** — *Nomenclature et composition chimique des minéraux à organisation cristalline à courte distance du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (modifié d'après Wada, 1982).*

*Nomenclature and chemical composition of the short range ordered minerals belonging to the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system (modified from Wada, 1982).*

Rapports atomiques		Minéraux
$\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Si}}$	
$\infty$	0	Opales
10.0 à 9.0	0.01 à 0.10	Opales alumineuses
1.2 à 0.4	0.45 à 0.70	Allophanes
0.5	0.666	Imogolites
0.25	20.80	Allophane-like (1)

(1) Ce nom est conservé de Wada (1982). Les « allophane-like » pourraient être des constituants organominéraux plutôt que des minéraux s.s.

#### a) LES OPALES ALUMINEUSES

Bien que les opales, tout particulièrement les phytolithes qui sont des constituants minéraux mineurs mais ubiquistes des sols, diffèrent très nettement par leur morphologie et leur taille des gels de silice et des coprécipités mixtes  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  synthétiques de même composition chimique (c'est-à-dire typiquement dans la gamme des rapports atomiques Al/Al + Si compris entre 0 et 0,1), les travaux de Bartoli (1982) montrent d'une façon péremptoire l'intérêt d'établir une comparaison entre ces deux groupes de solides. Dans le domaine de rapports atomique caractéristiques des phytolithes, il est bien établi (Cloos et al. 1969) que la majorité de l'aluminium présent dans les silico-alumines calque son comportement sur celui du silicium et s'introduit, comme ce cation, dans un réseau tétraédrique tridimensionnel dépourvu d'organisation cristalline à longue distance. L'introduction d'aluminium tétraédrique dans ce réseau peut être mise en évidence par diverses techniques, une des plus commodes consistant à établir par spectroscopie TR, la fréquence de la principale bande de vibration du réseau tétraédrique, qui, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, est localisée tant dans le gel de silice pure que dans les phytolithes non alumineux, à  $1100\text{ cm}^{-1}$  (tableau 2). Dans ces deux types de solides, l'introduction d'aluminium tétraédrique déplace cette bande de vibration vers les petites fréquences (typiquement de  $15\text{ cm}^{-1}$  environ pour les silico-alumines de rapport Al/Al + Si de 0,1 et pour les phytolithes les plus alumineux).

Cette analogie de comportement en spectroscopie IR permet d'établir que les phytolithes les plus alumineux possèdent donc, comme les silico-alumines de même composition, une structure « feldspathoïde » caractérisée par la présence d'Al en position tétraédrique. De plus, la présence d'aluminium tétraédrique confère aux phytolithes alumineux des propriétés spécifiques, prédictibles par celles des silico-alumines qui leur sont structurellement apparentées : par exemple ces opales « feldspathoïdes » se révèlent moins solubles que les phytolithes exempt d'aluminium et, comme la plupart des échangeurs minéraux caractérisés par l'existence d'une charge négative permanente, ils libèrent en milieu acide de l'aluminium échangeable. (Bartoli, 1982).

## b) LES ALLOPHANES ET LES IMOGOLITES

Dans le domaine de composition chimique qui, dans la nomenclature actuelle est caractéristique de ces minéraux (rapport Al/Al + Si compris, entre 0.45 et 0.7 environ, tableau 3), il convient de remarquer d'emblée avec Wada (1977), que le schéma structural extrapolé du modèle « feldspathoïde » mis en avant pour ces minéraux par Cloos et al. (1969) ne peut plus s'appliquer. A ce sujet, une étape décisive fut franchie lorsque Cradwick et al. (1972) élucidèrent le schéma structural de l'imogolite. Ces auteurs montrèrent en effet que, dans ce minéral, l'élément structural fondamental n'était pas un réseau feldspathoïde tétraédrique où  $Al^{3+}$  pouvait se substituer au  $Si^{4+}$ , mais plutôt une couche gibbsitique bidimensionnelle qui, en s'incurvant, enveloppe des entités tétraédriques constituées de silice peu ou pas polymérisée. Dans certaines imogolites, cette organisation bidimensionnelle incurvée, à laquelle est associée une morphologie en filaments creux très caractéristique, peut se maintenir sur des distances dépassant le micron et cette organisation à longue distance, mais bidimensionnelle seulement, explique le qualificatif de minéral « paracrystallin » donné à l'imogolite. Possédant une réelle organisation à longue distance, l'imogolite peut être identifiée par des diagrammes spécifiques de diffraction d'électrons et de rayon X. En outre, deux régions de son spectre infrarouge, au moins, différencient l'imogolite des autres minéraux argileux tant cristallins que peu organisés du système  $Al_2O_3-SiO_2 \cdot H_2O$ . Dans la région des  $1\ 000\ cm^{-1}$ , l'imogolite présente une bande de vibration large et dédoublée (dont les maxima se situent à  $1\ 000\ cm^{-1}$  et  $930\ cm^{-1}$  respectivement) tandis que dans la région des basses fréquences, elle montre, à  $348\ cm^{-1}$  environ, une bande qui est beaucoup plus intense que celle que possèdent aussi les allophanes et les halloysites.

En ce qui concerne les allophanes naturelles, on sait maintenant (Wada 1977) que ces minéraux, bien que présentant une composition chimique plus variable (tableau 3) et une organisation structurale moins bien définie que les imogolites, possèdent elles aussi, des propriétés permettant leur identification. Il en est ainsi notamment de leur morphologie en sphérules creuses d'environ  $50\ \text{Å}$  de diamètre et surtout de leur spectre infrarouge. Dans la région des  $1\ 000\ cm^{-1}$ , les allophanes peuvent être distinguées, tant des imogolites que des silico-alumines à structure « feldspathoïde », par une bande de vibration unique centrée à  $1\ 000\ cm^{-1}$  environ, c'est-à-dire à une fréquence intermédiaire entre celle des « feldspathoïdes » de même composition ( $1080\ cm^{-1}$  environ, Farmer et al. 1979) et le centre de gravité de la bande dédoublée des imogolites ( $970\ cm^{-1}$ ). Ce spectre infrarouge différent constitue aussi une indication sûre que le schéma structural « feldspathoïde » ne peut leur être appliqué globalement et ceci bien qu'il soit possible que les allophanes, surtout les plus siliceuses, puissent contenir une faible fraction de leur aluminium en position tétraédrique (Henmi et Wada 1976). Plus récemment Parfitt et Henmi (1980) et Parfitt et al. (1980) ont suggéré que deux types de schémas structuraux pourraient s'appliquer à l'allophane. Dans certaines, les plus siliceuses, l'organisation à courte distance (la dizaine d'Å) serait du type halloysite et dans les secondes, plutôt du type imogolite. En bon accord avec ces schémas structuraux, Gonzalez Batista et al. (1982) ont aussi observé que les allophanes ne portaient qu'une charge négative permanente négligeable voire nulle.

Les critères diagnostiques nécessaires pour l'identification non ambiguë de ces deux types de minéraux rendus disponibles, une nouvelle génération de travaux de synthèse, poursuivant maintenant l'objectif plus précis de reproduire les mêmes constituants que ceux apparaissant dans le milieu naturel, pouvait voir le jour. Ici, le premier succès fut la préparation par Farmer et al. (1977) d'un minéral très semblable, bien que non parfaitement identique à l'imogolite. Ces synthèses, qui sont décrites plus longuement par Farmer et Fraser (1979) sont conduites aux dépens de solutions relativement diluées ( $10^{-3}\ M$  environ) possédant déjà la stoechiométrie de l'imogolite idéale (Al/Al + Si = 0.666). Deux informations d'un réel intérêt pour les pédologues se dégagent de ces travaux :

1. L'imogolite n'apparaît qu'en conditions acides (pH inférieurs à 5, typiquement 4.5).

2. La cristallisation de l'imogolite à partir de solutions mixtes  $\text{SiO}_2$ -Al acides, comme celle de la gibbsite aux dépens des solutions aluminiques d'acidité comparable (Gastuche et Herbillon, 1962), se réalise en deux étapes : la précipitation du minéral est précédée par la présence d'un sol colloïdal contenant des espèces polymériques hydroxyaluminosilicatées « solubles » dont la configuration structurale préfigure déjà celle de l'imogolite. Farmer et Fraser (1979) remarquent aussi que, puisque la phase « sol colloïdal » contenant les espèces polymériques qu'ils appellent « protoimogolite », est, comme toute solution, susceptible d'une grande mobilité, le site où précipite l'imogolite dans la nature n'est pas nécessairement celui où règnent les conditions favorables à la formation de son précurseur. Plus tard, Farmer et al. (1980) utiliseront largement des arguments de même nature pour mettre l'accent sur le fait que, lors des processus de podzolisation, la migration d'aluminium des horizons éluviaux vers les horizons inférieurs pourrait se réaliser à la seule intervention de complexes minéraux aluminosilicatés solubles du type « protoimogolite ». Bien que les conclusions développées par Farmer et al. (1980) au sujet des processus de podzolisation aient pu paraître trop unilatérales à d'aucuns, il convient d'y être attentif. En effet, la présence d'imogolite dans les horizons spodiques et surtout infraspodiques de nombreux podzols doit recevoir une explication. Celle que propose Farmer et al. (1980), confortée qu'elle est par des observations réalisées *in vitro*, ne peut, nous semble-t-il, être négligée.

Des informations complémentaires concernant les conditions qui, en laboratoire, conduisent à l'obtention tantôt d'allophanes, tantôt d'imogolites ou tantôt encore de silicoaluminés du type « feldspathoïde », peuvent être trouvées dans deux autres articles dus respectivement à Farmer et al. (1979) et Wada et al. (1979). Dans ces expériences, les solutions mixtes Al-Si initiales sont à nouveau des solutions relativement diluées ( $10^{-3}$  M environ) mais une large gamme de rapports atomiques Al/Al + Si est couverte ; en outre, l'influence des conditions de pH induisant la coprécipitation des solides mixtes est explorée plus systématiquement. Des travaux de Wada et al. (1979) se dégagent bien les éléments d'une explication globale concernant la coexistence fréquente d'allophanes et d'imogolites dans les Andosols. Au laboratoire, les allophanes typiques (que Wada et al. appellent allophanes I) apparaissent dans un milieu plus confiné c'est-à-dire plus riche en silice et moins acide que les imogolites. De plus, dans ces conditions plus proches de la neutralité, la solution mixte précipite directement l'allophane sans passer par l'étape « sol colloïdal » potentiellement mobile, que Farmer et Fraser (1979) avaient déjà associée à l'existence d'espèces polymériques du type protoimogolite. De ces observations, il est permis d'inférer qu'à proximité immédiate d'un matériau aluminosilicaté en voie d'altération, ou encore dans des sites microporeux où les circulations sont ralenties, les conditions de confinement pourront être telles qu'elles conduiront plutôt à la précipitation directe d'allophanes. Par contre, un milieu plus ouvert, plus acide et moins riche en silice, pourra engendrer, voire assurer, la circulation d'espèces polymériques protoimogolitiques dont résultera finalement l'apparition de l'imogolite. Par application de ce schéma, il devient donc prévisible qu'en cas de coexistence d'allophanes et d'imogolites à la surface d'un matériau volcanique primaire, cette dernière engendrée en milieu plus ouvert, devra recouvrir la première. En réalité, tant Wada et al. (1979) que Farmer et al. (1979) rapportent plusieurs observations correspondant remarquablement à ce schéma.

### c) LES « ALLOPHANES A STRUCTURE FELDSPATHOÏDE »

Il reste enfin à examiner à la lumière de ces mêmes travaux quelles conditions peuvent spécifiquement conduire à la précipitation de silicoaluminés à structure du type « feldspathoïde » et à tenter d'en inférer pourquoi des allophanes de ce type ne semblent se former qu'exceptionnellement dans la nature. Dans les expériences de Farmer et al. (1979), de telles silicoaluminés feldspathoïdes, identifiables sans ambiguïté par la fréquence de leur vibration de réseau dans l'infrarouge, se forment en portant rapidement des solutions initialement acides à des pH franchement supérieurs à la neutralité (au-dessus de pH 8 typiquement). Comme le même type de matériaux n'apparaît pas dans les synthèses de Wada et al. (1979) qui avaient limité leurs investigations à la gamme de pH (initiaux) inférieurs à 7, on peut donc aussi trouver dans ce travail une indication supplémentaire montrant que la genèse de ces silicoaluminés particulières est favorisée par une alcalinité qui, par référence au milieu naturel, est très élevée. Il convient de remarquer avec Farmer et al. (1979) que de telles silicoaluminés « feldspathoïdes » peuvent aussi apparaître en milieu neutre et même légèrement acide. Toutefois, dans ces conditions moyennes de celles favorisant la précipitation d'allophanes et d'imogolites, la nature du solide obtenu semble être sensible à la façon dont la coprécipitation est conduite. Par exemple, l'adjonction de silice soluble à un précipité d'hydroxyde d'alumi-

nium déjà neutralisé peut conduire à la formation d'une silicoalumine « feldspathoïde » tandis que la coprécipitation d'une solution mixte initialement acide n'aboutit pas au même résultat. De même, on notera que si le phénomène coprécipitation affecte des solutions colloïdales initialement beaucoup plus concentrées en silice que celles étudiées par Farmer et al. (1979) et Wada et al. (1979), ( $\sim 10^{-3}$  M), telles par exemple celles ( $10^{-2}$  M environ) qu'utilisèrent Léonard et al. (1964) et Cloos et al. (1969), un milieu neutre ou légèrement acide convient pour la production de silicoaluminosilicates possédant une structure « feldspathoïde » sur toute la gamme des rapports Al/Al + Si correspondant à celui des allophanes. On sait évidemment que des concentrations aussi élevées en silice sont peu probables dans la solution du sol, milieu où n'a encore jamais été rapportée la présence d'allophanes à structure « feldspathoïde ». En conséquence, on peut affirmer aujourd'hui que dans le sol, les seuls minéraux aluminosilicates à organisation cristalline à courte distance possédant une structure tétraédrique tridimensionnelle sont les opales alumineuses. Il est possible toutefois que de constituants semblables mais plus riches en  $Al^{3+}$  puissent exister, mais d'une façon très transitoire sans doute, dans les sols salés à alcalis où des zéolites peuvent apparaître. Les observations de Frankart et Herbillon (1970) et de Baldar et Whittig (1968) le suggèrent en tout cas.

## SUMMARY

*As a starting point, it is stressed that the soil constituents, formerly called amorphous, have nonetheless a short range order organization and hence diagnostic structural properties provided that the appropriate tools are used. As this information was not available when the first attempts of synthesizing soil-like poorly organized minerals were initiated, the contribution to soil mineralogy of these studies have to be reappreciated in the light of our present knowledge.*

*In some instance, exemplified in the present paper by the minerals belonging to the  $Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$  system (pure and siliceous ferrihydrites), a part of the relevant experimental approaches preceded the description of natural samples and contributed much to their correct identification.*

*For the minerals belonging to the  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  system (allophanes and imogolites) the validity of most of the information available from experimental studies before 1972 (i.e. before the elucidation of the structural scheme of imogolite) appears to be questionable. Since then, we are experiencing the synergetic effect due to the relay between the information originating from the examination of natural samples and their synthetic counterparts. In the laboratory, imogolite and allophane are produced under a range of specific pH conditions which help to explain their simultaneous occurrence in several locations. The discovery that the crystallization of imogolite is a via solution process throw also a new light on the fate of aluminium during soil genesis.*

## BIBLIOGRAPHIE

- BALDAR N.-A. et WHITTIG, L.-D., 1968. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, 235-238.  
 BARTOLI F., 1982. — Thèse Univ. Nancy, 188 pp.  
 BRIGATTI M.-F., 1982. — Intern. Clay Conference 1981, H. Van Olphen et F. Veniale ed. Elsevier, 97-110.  
 BROWN G., 1955. — Clay Minerals Bull., 2, 294-302.  
 CARLSON L. et SCHWERTMANN U., 1981. — Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 421-429.  
 CHILDS C.-W., DOWNES C.-J., DOWNES et WELLS N., 1982. — Austr. J. Soil Res. 20, 119-129.  
 CHUKROV F., -V., ZVYAGIN B.-B. et GORSHKOV A.-J., 1973. — Int. Clay Conf. 1972, 333-341.  
 CLOOS P., LÉONARD A.-J., MOREAU A., HERBILLON A.-J. et FRIPIAT J.-J., 1969. — Clays and Clay Miner., 17, 279-287.

- CRADWICK P.-D.-G., FARMER V.-C., RUSSELL J.-D., MASSON C.-R., WADA K. et YOSHINAGA N., 1972. — *Nature* **240**, 187-189.
- CRERAR D.-A., KNOX G.-W. et MEAUS J.-L., 1979. — *Chem. Geol.* **24**, 111-135.
- FARMER V.-C., FRASER A.-R. et TOUT J.-M., 1977. — *J. Soc. Chem. Comm.* **13**, 462-463.
- FARMER V.-C. et FRASER A.-R., 1979. — *Int. Clay Conference 1978*, M.-M. Mortland et V.-C. Farmer ed., Elsevier, 547-553.
- FARMER V.-C., FRASER A.-R. et TOUT J.-M., 1979. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1417-1420.
- FARMER V.-C., RUSSELL J.-D., et BERROW M.-D., 1980. — *J. Soil Sci.* **31**, 673-684.
- FLEISCHER M., CHAO G.-Y. et KATO A., 1975. — *Amer. Miner.* **60**, 485-486.
- FRANKART R. et HERBILLON A.-J., 1970. — *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **22**, 79-89.
- GASTUCHE M.-C. et HERBILLON A., 1962. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1404-1412.
- GONZALES-BATISTA F., HERNANDEZ-MORENO J.-M., FERNANDEZ CALDAS E. et HERBILLON A.-J., 1982. — *Clays and Clay Miner.*, **30**, 103-110.
- HENMI T. et WADA K., 1976. — *Amer. Miner.* **20**, 379-390.
- HENMI T., WELLS N., CHILDS C.-W. et PARFITT R.-L., 1980. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 365-372.
- HERBILLON A.-J. et TRAN VINH AN J., 1969. — *J. Soil Science*, **20**, 223-235.
- LÉONARD A., SUZUKI S., FRIPIAT J.-J. et DE KIMPE C.-R., 1964. — *J. Phys. Chem.*, **68**, 2608-2617.
- PARFITT R.-L. et HENMI T., 1980. — *Clays and Clay Miner.*, **28**, 285-294.
- PARFITT R.-L., FURKERT R.-J. et HENMI T., 1980. — *Clays and Clay Miner.*, **28**, 328-334.
- PEDRO G. et MELFI A.-J., 1970. — *Pédologie*, **20**, 5-33.
- RUSSELL J.-D., 1979. — *Clay Miner.*, **14**, 109-113.
- SHELLMANN W., 1959. — *Chemie Erde*, **20**, 104-135.
- SCHWERTMANN U. et TAYLOR R.-M., 1972. — *Clay and Clay Miner.*, **20**, 151-164.
- SCHWERTMANN U. et THALMANN H., 1976. — *Clay Miner.*, **14**, 189-200.
- SCHWERTMANN U. et FECHTER H., 1982. — *Clay Miner.*, **17**, 471-476.
- TOWE K.-M. et BRADLEY W.-F., 1967. — *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 384-392.
- TRAN VINH AN J. et HERBILLON A.-J., 1966. — *Conf. Sols Méditerranéens*, Madrid, 255-263.
- WADA K., 1977. — In Dixon J.-B. et Weed S.-B. ed. *Soil Sci. Soc. Amer. Madison*, 603-638.
- WADA K., 1982. — *Intern. Clay Conference 1981*, H., Van Olphen et F. Veniale ed., Elsevier, 385-398.
- WADA S.-I., ETO A. et WADA K., 1979. — *J. Soil Science*, **30**, 347-355.
- WEISER H.-B. et MILLIGAN W.-O., 1940. — *J. Phys. Chem.* **44**, 1081-1087.