

# RELATIONS ENTRE LES CHARGES DE SURFACE ET LES CONSTITUANTS DES SOLS PODZOLISES ET BRUNIFIES VOSGIENS

F. BARTOLI <sup>(1)</sup>, M. GURY <sup>(1)</sup>, E. JEANROY <sup>(1)</sup> et J. ROUILLER <sup>(1)</sup>

## RESUME

Les charges de surface résultantes de deux podzols ont été appréciées à l'aide du  $\Delta pH = pH_{KCl\ N} - pH_2O$ , qui a pu être interprété à l'aide de l'analyse de données physico-chimiques simples, très utilisées en pédologie, ce qui a permis aux auteurs de mieux comprendre le rôle respectif que jouent à cet égard les argiles (charges permanentes négatives), les matières organiques (charges variables négatives) et les constituants minéraux non cristallins (fer et surtout silico-aluminates à charges variables positives). Ces relations existant entre constituants du sol et charges de surface ont pu être vérifiées sur un plus vaste échantillonnage de sols podzolisés vosgiens. A l'opposé, les charges de surface des sols brunifiés vosgiens ne dépendent ni des matières organiques ni des allophanes, mais des associations argiles-oxyhydroxydes de fer. L'approche multivariable apparaît donc être un bon outil pour la classification des sols acides à argiles 2/1.

## INTRODUCTION

Les podzols, sols très différenciés aux points de vue morphologique, micromorphologique, minéralogique et chimique, ont été largement étudiés (voir par exemple les revues de synthèse de DUCHAUFOR, 1977 ; McKEAGUE *et al.*, 1983 ; SOUCHIER, 1984).

Une classification, basée sur leurs propriétés physiques, permet notamment d'opposer les podzols à horizons spodiques friables, les plus poreux et les plus fertiles, aux podzols à horizons spodiques cimentés, barrières de pénétration des systèmes racinaires (revue de synthèse de DE CONINCK, 1980).

Ces derniers paraissent les plus riches en silico-aluminates non cristallins (Al oxalate des horizons B<sub>s</sub> généralement supérieur à 1%), que l'on a souvent identifiés comme étant des imogolites et des protoimogolites (TAIT *et al.*, 1978 ; ROSS et KOMADA, 1979 ; FARMER *et al.*, 1980 ; BARTOLI *et al.*, 1981 ; McKEAGUE et KODOMA, 1981), qui paraissent jouer un rôle important dans le processus de cimentation de ces horizons spodiques.

Enfin, les horizons spodiques friables sont chargés négativement et présentent des points de charge nulle compris entre pH 3 et pH 5 (LAVERDIERE et WEAVER, 1977), alors que les horizons spodiques aliotiques peuvent être chargés positivement (BARTOLI *et al.*, 1981).

L'objectif de cette note est d'estimer de façon simple les charges de surface de deux types de podzols, puis d'essayer d'expliquer leurs évolutions le long des profils, en fonction des constituants les plus réactifs du sol : argiles, à charges permanentes négatives, matières organiques, à charges variables négatives, fer et silico-aluminates non cristallins, oxyhydroxydes de fer cristallins, à charges variables positives dans ces milieux acides (WADA, 1977 ; SCHWERTMANN et TAYLOR, 1977).

(1) Centre de Pédologie Biologie du C.N.R.S. - B.P. 5, Vandœuvre-les-Nancy.

**Tableau I : Description des podzols étudiés.***Sites and soils morphology characteristics.*I.- PODZOL HUMO-FERRUGINEUX SUR GRANITE

Localisation : LE BREZOUARD (Vosges). Altitude 1 120 m.  
 Topographie : Mi-pente, longue, rectiligne. Exposition S.E.  
 Roche-mère : Granite du Brezouard.  
 Végétation : Epicéa + quelques hêtres.  
*Deschampsia flexuosa, Luzula maxima, Polytrichum commune, Dieracium scoparium.*

Description du profil

Litière d'aiguilles d'Epicéa (2 cm)

- A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> (0-10 cm) : Mor noir (5 YR 2/1 humide, 5 YR 4/1 sec). Fibreux à sa partie supérieure, massif, compact à sa partie inférieure. Très organique, avec sables et graviers blanchis. Peu de cailloux. Très nombreuses racines de toutes tailles plus ou moins horizontales. Transition assez nette.
- A<sub>2</sub> (10-50 cm) : Epaisseur variable. Fond gris sombre légèrement rosé (5 YR 4/2 humide, 5 YR 5/2 sec), avec plages beiges plus ou moins décolorées. Gravelo-sableux, fortement imprégné par la matière organique. Structure particulière : petits agrégats organiques accolés, juxtaposés aux grains minéraux décolorés. Meuble, friable, très poreux. Cailloux et blocs délavés. Peu de racines. Transition assez nette.
- B<sub>h</sub> (50-55 cm) : Irrégulier, épaisseur variable, brun noir (5 YR 3/2,5 humide, 5 YR 5/2,5 sec). Sablo-graveleux. Entassement d'agrégats organiques et de grains minéraux revêtus d'une pellicule brunâtre. Beaucoup de cailloux. Meuble, très poreux. Quelques racines.
- B<sub>h</sub>/B<sub>s</sub> (55-70 cm) : Epaisseur et profondeur irrégulières. Brun ocre (5 YR 3/3 humide, 5 YR 5/3 sec) avec plages plus brunes et plages plus ocres. Structure plus ou moins en plaquettes, dont les plans sont recouverts par de la matière organique. Beaucoup de gros cailloux avec patine organique. Horizon compact, plus ou moins incliné, fortement imprégné par la matière organique. Peu de racines.
- B<sub>s</sub> (70-110 cm) : Plages ocres (5 YR 5/6 humide, 5 YR 6,5/4 sec) individualisées dans B<sub>h</sub>/B<sub>s</sub>. Gravelo-sableux. Aspect lité marqué par un alignement des quartz et feldspaths grossiers. Débit en plaquettes. Plans subhorizontaux sur lesquels la matière organique précipite. Cailloux un peu revêtus à leur face supérieure. Horizon assez massif, compact, parfois induré. Peu de racines.
- B<sub>s</sub>/C (110-130 cm) : Jaune ocre (5 YR 4/6 humide, 5 YR 7/4 sec). Sablo-graveleux. Structure polyédrique anguleuse à tendance lamellaire, sous-structure en petits agrégats entassés. Cohérent, très poreux. Cailloux nombreux, plus ou moins coiffés. Racines assez nombreuses, s'étalant à la surface des cailloux. Transition progressive, irrégulière.
- C (> 130 cm) : Arène granitique beige (7,5 YR 4,5/4 humide, 5 YR 7,5/4 sec), plus ou moins litée : alternance de lits grisâtres délavés, sableux, et de lits plus rosés sablo-limoneux. Cailloux coiffés par des accumulations limoneuses ou limono-argileuses. Cohérent, ferme à compact. Horizon légèrement fragile. Bonne porosité. Racines rares.

II.- PODZOL HUMO-FERRUGINEUX SUR GRES

Localisation : Parcelle de la forêt communale de Biffontaine : lieu-dit "Devant nos Pierres" (Vosges).  
 Altitude 520 m.  
 Topographie : Pente de 30 %, exposition Sud.  
 Roche-mère : Grès vosgien (Trias inférieur), remanié en surface.  
 Caractérisation climatique : Montagnard inférieur. P = 1 080 mm, T = 8,8°C.  
 Végétation : *Pinus silvestris, Calluna vulgaris, Vaccinium myrtillus.*  
 L'histoire de la végétation reconstituée par l'étude palynologique du profil prouve qu'il s'agit d'une podzolisation secondaire provoquée par un épisode de dégradation de la forêt mixte, remplacée par une lande anthropique à Callune, colonisée récemment par le Pin (GUILLET, 1972).

Description du profil

- A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> (0-10 cm) : Mor épais, noir (5 YR 4/2). Litière de 2 à 4 cm, H 6 à B cm (humifié dans l'ensemble). Racines d'Ericacées subhorizontales à la base du mor. Limite nette avec A<sub>1</sub>.
- A<sub>1</sub> (10-30 cm) : Horizon A<sub>11</sub> (10 à 15 cm) gris sombre (7,5 YR 6/3). Structure particulière. Texture sableuse, organique. Quelques racines.  
 Horizon A<sub>12</sub> moins humifère. Taches décolorées de A<sub>2</sub> plus ou moins abondantes vers la base. Texture sableuse, plus quelques très gros blocs de grès. Présence de racines en voie de décomposition. Limite assez floue avec A<sub>2</sub>.
- A<sub>2</sub> (30-56 cm) : Gris sale (5 YR 7/2). Aspect caractéristique en peau de léopard. Taches blanchâtres importantes de sable décoloré sur fond gris organique. Texture sableuse (S.G.) + quelques gros blocs de grès comme en A<sub>11</sub>A<sub>12</sub>. Quelques racines. Limite floue avec B<sub>h</sub>.
- B<sub>h</sub> (56-59 cm) : Peu épais, ondulé, couleur très inégale : taches brun-clair sur fond brun-noir (7,5 YR 5/2). Structure pelliculaire compacte (gluant au toucher). Limite nette (soulignée par un thin iron pan discontinu) avec B<sub>s</sub>.
- B<sub>s</sub> (59-70 cm) : Peu épais. Ocre orangé (7,5 YR 6/6). Souvent aliotique lorsqu'il est sableux. Compact et relativement meuble quand il est plus argileux. Limite peu nette et progressive avec B<sub>s</sub>C.
- B<sub>s</sub>/C (70-105 cm) : Localement compact mais non aliotique, le plus souvent meuble, surtout vers sa base. Couleur brun terreux (7,5 YR 6/4), non ocreux. Quelques plages de matière organique ; traces d'anciennes racines non décomposées.
- C (> 105 cm) : Sable d'altération remané, à graviers brun-rose reposant sur un sable d'altération en place, stratifié, bariolé (jaune à rose). Il semble y avoir eu deux générations de colluviums sur le grès en place : (1) base : cryoturbation ; matériaux fins et petits blocs (B spodiques) ; (2) sommet (dans A<sub>2</sub>) : éboulis de gros blocs.

Afin de vérifier si les relations établies se confirment sur un échantillonnage plus large de sols semblables, nous avons adjoint sept sols ocre-podzoliques et bruns ocreux vosgiens à ces deux podzols.

Nous avons enfin cherché à comparer les relations charges de surface-constituants des deux principales familles de sols vosgiens, essentiellement développées sur grès (2 à 10 % d'argiles) ou sur granite (9 à 23 % d'argiles) : les sols podzolisés (podzols, sols ocre-podzoliques, sols brun-ocreux) et les sols brunifiés (sols bruns forestiers, acides à eutrophes).

## I. SOLS ET METHODES

Les podzols sont d'une part le podzol humo-ferrugineux de Biffontaine (Vosges), à horizon spodique souvent aliotique, sous pineraie et sur grès vosgien, et d'autre part le podzol humo-ferrugineux du Brézouard (Vosges), à horizon spodique compact et plus friable, sous pessière et sur granite calco-alcalin (Tableau I).

Le premier appartient aux podzols dits de « dégradation » (ancienne lande à Callune), le second aux podzols « forestiers » (GUILLET, 1972).

Les sols podzolisés brunifiés vosgiens également étudiés sont :

— sur grès triasique vosgien et intermédiaire (2 à 10 % d'argiles) :

- 8 sols bruns acides (33 échantillons),
- 4 sols ocre-podzoliques (15 échantillons) ;

— sur granite calco-alcalin et granulite (9 à 23 % d'argiles) :

- 1 sol brun colluvial eutrophe (1 échantillon),
- 5 sols bruns acides (17 échantillons),
- 2 sols ocre-podzoliques (9 échantillons) ;

— sur grauwackes (18 à 22 % d'argiles) :

- 1 sol brun colluvial eutrophe (1 échantillon),
- 1 sol brun ocreux (1 échantillon).

Les argiles sont essentiellement de type 2/1 dérivées des illites, pouvant s'altérer au stade des vermiculites dans le cas des horizons de surface des sols brunifiés, mais allant jusqu'aux smectites de type beidellites dans le cas des sols podzolisés les plus différenciés. Seule leur quantité varie en fonction du type de roche-mère, les sols sur granite étant près de deux fois plus riches en argiles (9 à 23 %) que ceux développés sur grès (2 à 10 % d'argiles).

Les kaolinites ne constituent que près de 10 % des constituants argileux inférieurs à 2  $\mu\text{m}$ , au sein desquels les chlorites sont à l'état de traces, hormis le cas particulier des deux sols sur grauwackes, où les chlorites et chlorites-vermiculites sont majoritaires.

Les principales méthodes utilisées sont :

— les dissolutions différentielles, utilisant notamment le citrate-bicarbonet-dithionite (CBD) à 80°C pendant 30 minutes (rapport sol/solution : 1/50) (MEHRA et JACKSON, 1960), et l'oxalate (ox) à pH 3 et à 20°C, et à l'obscurité pendant quatre heures (rapport sol/solution : 1/40) (SCHWERTMANN, 1964)

— l'analyse granulométrique selon le protocole décrit par ROUILLER *et al.* (1972) ;

— le dosage du carbone organique au Carmhograph 12 ;

— la mesure des pH des suspensions de sols dans l'eau et dans du KCl N (rapport sol/solution : 1/2,5).

A la suite de MEKARU et UEHARA (1972), nous utiliserons la quantité  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl N}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  afin d'apprécier la charge résultante de surface de chaque échantillon de sol.

L'analyse des données (analyse en composantes principales et régression multiple) a été traitée sur microordinateur Apple II, en utilisant les programmes de DE LAGARDE (1983).

## II. RESULTATS ET DISCUSSION

### A) Relations entre les charges de surface et les constituants des podzols

L'évolution des paramètres physico-chimiques étudiés le long des profils (Tableau II, figure 1) est souvent commune et bien caractéristique des podzols :

- acidification de surface due notamment aux constituants organiques,
- redistribution des constituants non cristallins au niveau des horizons spodiques.

On peut néanmoins observer des différences, que nous allons essayer de révéler à l'aide des commentaires suivants.

Les quantités de constituants non cristallins, extraits à l'aide de l'oxalate, sont assez comparables dans ces deux types de podzols, mais leur redistribution est particulière dans le cas du podzol sur granite, le maximum de fer non cristallin étant situé en  $B_h B_s$ , alors que celui des silico-aluminates non cristallins est plus profond, en  $B_s$ .

La qualité des silico-aluminates non cristallins dissous est différente, le rapport pondéral Si/Al des extraits oxalate étant proche de 0,3 dans le cas des horizons  $B_s B_s/C$ , du podzol sur granite, mais seulement de 0,2 dans celui des horizons  $B_s B_s/C$  du podzol sur grès, où l'on a identifié ces constituants relativement plus alumineux comme étant proches des protoimoglotites (BARTOLI *et al.*, 1981).

La différenciation biochimique est plus marquée dans le cas du podzol sur grès que dans celui sur granite, où les matières organiques sont bien incorporées dans tout le profil (Tableau II, figure 1).

Le podzol sur granite est près de deux fois plus riche en argiles et en oxyhydroxydes de fer cristallins ( $Fe_{CBD} - Fe_{ox}$ ) que le podzol sur grès (Tableau II et figure 1).

**Tableau II : Principales caractéristiques physico-chimiques des podzols étudiés.**

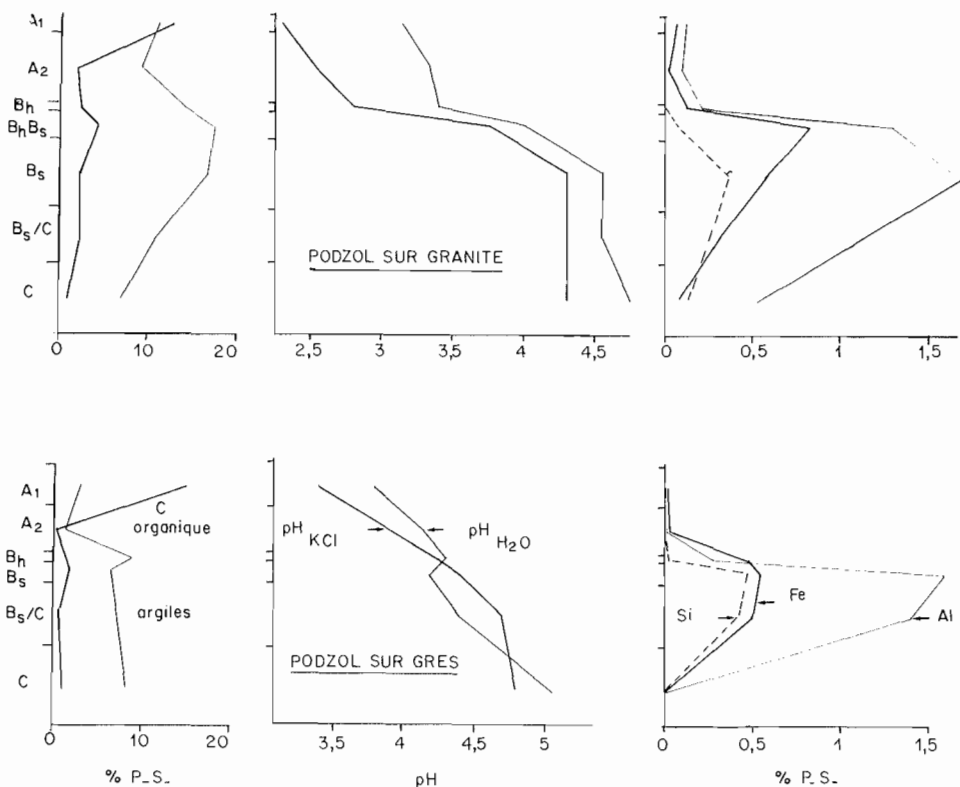
**CBD = citrate-bicarbonate-dithionite ; ox = oxalate.**

*Main physico-chemical characteristics of the spodosols studied.*

*CBD = citrate-bicarbonate-dithionite ; ox = oxalate.*

	Hor.	Prof. (cm)	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KClN</sub>	ΔpH	Argiles %	C org. %	Fe <sub>CBD</sub> - Fe <sub>ox</sub> %	Fe <sub>ox</sub> %	Si <sub>ox</sub> %	Al <sub>ox</sub> %
PODZOL SUR GRES	A <sub>0</sub> A <sub>1</sub>	0- 30	3,80	3,40	- 0,40	3,0	15	0,7	0,2	0	0,3
	A <sub>2</sub>	30- 55	4,15	3,90	- 0,25	1,3	0,3	0,7	0,1	0	0,2
	B <sub>h</sub>	55- 59	4,30	4,25	- 0,05	8,9	1,6	1,6	4,8	0,3	2,8
	B <sub>s</sub>	59- 70	4,20	4,40	0,20	6,5	1,8	1,7	5,4	4,7	16,0
	B <sub>s</sub> /C	70-105	4,40	4,70	0,30	7,0	0,8	1,5	5,0	4,2	14,0
	C	> 105	5,05	4,85	- 0,20	8,3	1,3	1,4	0,1	0	0,3
PODZOL SUR GRANITE	A <sub>0</sub> A <sub>1</sub>	0- 10	3,15	2,30	- 0,85	11,0	12,8	3	0,6	0,1	1,1
	A <sub>2</sub>	10- 50	3,35	2,55	- 0,80	9,1	1,8	3,4	0,2	0	0,9
	B <sub>h</sub>	50- 55	3,40	2,80	- 0,60	14,0	2,4	3,8	1,2	0,1	2,1
	B <sub>h</sub> /B <sub>s</sub>	55- 70	4,00	3,65	- 0,35	17,2	4,4	3,8	8,2	0,8	13,0
	B <sub>s</sub>	70-110	4,55	4,30	- 0,25	16,6	2,4	5,2	5,0	3,6	17,0
	B <sub>s</sub> /C	110-140	4,55	4,30	- 0,25	10,9	2,3	5,8	3,0	2,6	11,0
	C	> 140	4,75	4,32	- 0,42	6,9	1,2	6,0	0,8	1,3	5,2

Enfin, la redistribution d'argiles est nette au niveau des horizons spodiques du podzol sur granite (figure 1), alors que seuls des travaux de micromorphologie et de bilans minéralogiques ont permis de la mettre en évidence au niveau des horizons spodiques du podzol sur grès [GUILLET *et al.*, 1975].



**Figure 1 : Evolution, le long des profils, des principales caractéristiques physico-chimiques, chimiques et granulométriques des podzols étudiés.**

*Main particle-size, chemical and physico-chemical characteristics of the spodosols studied, as a function of depth.*

La différenciation des profils se retrouve au niveau des charges de surface, le maximum des charges négatives étant situé au niveau des horizons de surface, notamment humifères (matières organiques à charges variables négatives), alors que le minimum de ces charges négatives (cas du podzol sur granite), voire l'apparition de charges positives (cas du podzol sur grès), s'observe au niveau des horizons spodiques (neutralisation des charges négatives par les charges positives du fer et des silico-aluminates non cristallins) (figure 2).

A ce niveau d'observation, il est frappant de noter l'évolution parallèle des charges de surface de ces deux podzols, le podzol sur granite étant toujours le plus électro-négatif du fait d'une teneur beaucoup plus élevée en constituants argileux à charges permanentes négatives (figure 2).

CHARGES DE SURFACE:

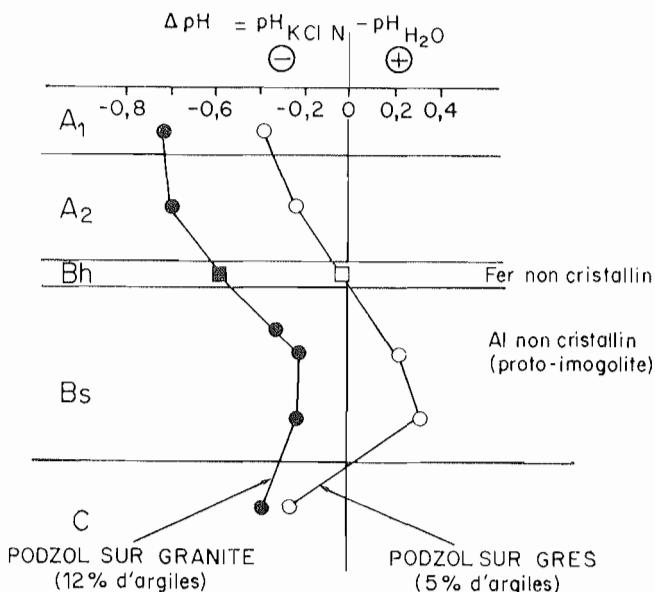


Figure 2 : Evolution comparée du ΔpH en fonction de la profondeur. Comparative evolution of the ΔpH values as a function of depth.

L'analyse des données va nous permettre de mieux cerner les relations qui peuvent exister entre les charges de surface et les constituants les plus réactifs de ces deux podzols.

La matrice de corrélation des principaux paramètres physico-chimiques, chimiques et granulométriques étudiés (Tableau III) permet tout d'abord de noter :

- la corrélation positive  $Al_{ox} - Si_{ox}$ , qui indiquerait la présence de silico-aluminates non cristallins, que l'on a identifiée de façon directe dans le cas du podzol sur grès (BARTOLI *et al.*, 1981) ;
- la corrélation positive  $Fe_{ox} - Al_{ox}$ , dont la signification physique est, au stade actuel, plus difficile à percevoir ;
- la corrélation positive existant entre le  $\Delta pH$  d'une part et le  $Si_{ox}$  ou l' $Al_{ox}$  d'autre part, confirmant le rôle important que jouent les silico-aluminates non cristallins vis-à-vis des charges de surface des podzols : surfaces spécifiques élevées, points

Tableau III : Modélisation des charges des podzols : matrice de corrélation.

Spodosols charges modelization : correlation matrix.

$r_{test}$  values : \*95 % — \*\*99 % — \*\*\*99,9 %.

$\Delta pH = pH_{KCl N} - pH_{H_2O}$				
1				
- 0,24	1 Argiles (% P.S.)			
- 0,44	- 0,07	1 C organique (% P.S.)		
- 0,33	0,62*	- 0,19	1 oxyhydroxydes de fer ( $Fe_{Ox} - Fe_{Ox}$ ) (% P.S.)	
0,54	0,55*	- 0,24	0,16	1 Fer non cristallin ( $Fe_{Ox}$ ) (% P.S.)
0,70**	0,12	- 0,32	0,19	0,61*
0,58*	0,43	- 0,30	0,34	0,84***
				0,90***
				1 Al non cristallin ( $Al_{Ox}$ ) (% P.S.)

Valeurs de  $r_{test}$  : \* 95 %  
 \*\* 99 %  
 \*\*\* 99,9 %

de charge nulle proches de 7 (HORIKAWA, 1975), donc fortes charges positives au sein de ces milieux acides.

L'analyse en composantes principales oppose les horizons des deux podzols entre eux d'une part, et les différents types d'horizons entre eux d'autre part (figure 3).

Le podzol sur granite est situé du côté des pôles charges négatives ( $-\Delta\text{pH}$ ), argiles et oxyhydroxydes de fer cristallins étroitement associés (regroupement des axes confirmant la corrélation du tableau II), alors que le podzol sur grès est à l'opposé (figure 3), ce qui visualise à nouveau nos précédentes observations.

En ce qui concerne les horizons, leur discrimination s'effectue principalement selon les axes des constituants non cristallins ( $\text{Si}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ) très regroupés du fait des fortes corrélations notées au tableau II, ce que la figure 1 avait déjà permis d'observer : c'est ainsi que l'on note une homogénéité des distances entre horizons homologues, exception faite des deux horizons C ; l'écart le plus grand existant entre horizons est celui qui sépare les horizons  $B_h$  des horizons  $B_s$ , les plus riches en silico-aluminates non cristallins (figure 3).

Ainsi, l'analyse en composantes principales s'avère-t-elle un outil synthétique simple d'emploi, très utile dans l'établissement analytique des classes de sols et des horizons diagnostic.

Enfin, la régression multiple, effectuée sur les 13 horizons étudiés, permet de modéliser relativement bien l'évolution des charges de surface, appréciées à l'aide du  $\Delta\text{pH}$  :

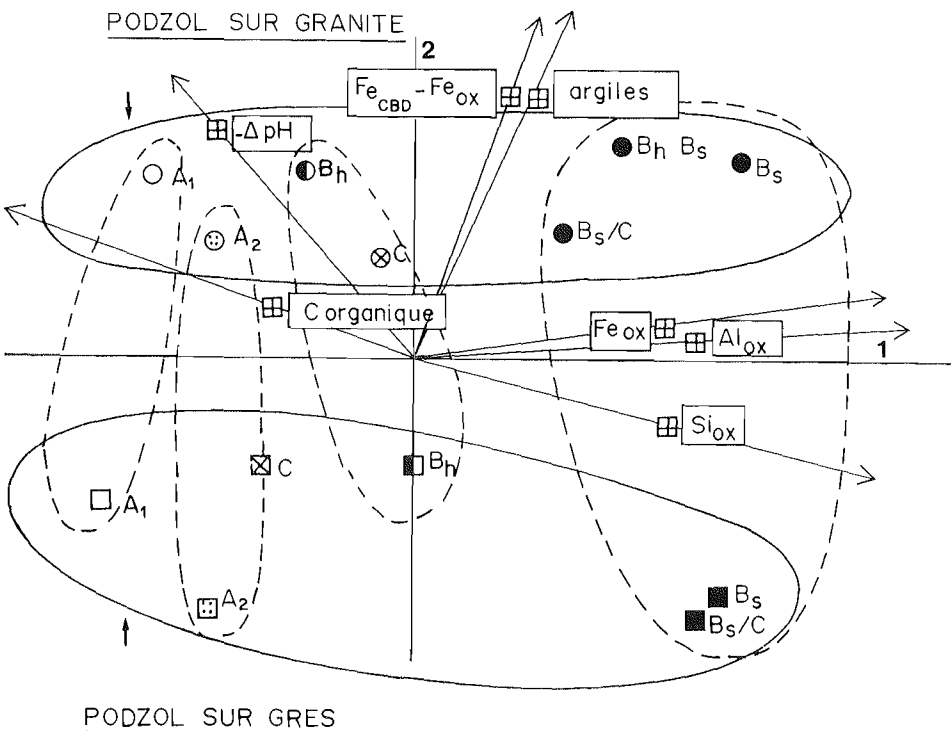


Figure 3 : Analyse en composantes principales. Variance due à l'axe 1 : 49,1 % ; variance due à l'axe 2 : 26,7 %.

Multivariable principal components analysis. Axis 1 variance : 49,1 % ; axis 2 variance : 26,7 %.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl N}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (unités pH)}$$

$$= -0,1781 - 0,0242 \text{ A} - 0,0184 \text{ C} + 0,1241 \text{ Si} \text{ (cf. Annexe 1)}$$

A = argiles, % PS

C = carbone organique, % PS

Si = silicium non cristallin,  $\text{Si}_{\text{ox}}$ , ‰ PS

$r = 0,81$ ;  $r_{\text{lest}} = 99,9\%$ .

La signification physique de ce modèle est claire et correspond à l'antagonisme suivant :

— augmentation relative des charges négatives, fonction des taux d'argiles (charges permanentes négatives) et de carbone organique (charges variables négatives);

— augmentation relative des charges positives, fonction du taux de silico-aluminates non cristallins à charges variables positives dans ces milieux acides.

Ceci permet également de mieux comprendre le processus de lessivage de constituants argileux de ces sols, du fait notamment de l'effet peptisant des matières organiques (charges électronégatives des horizons humifères élevées) (GUILLET *et al.*, 1981), et de mieux cerner le processus de cémentation des horizons spodiques dont nous parlions dans l'introduction, qui serait induit par une neutralisation totale et même une inversion des charges négatives, provoquée conjointement par l'apparition de silico-aluminates non cristallins, de type imogolites, et par la qualité de la roche-mère, relativement pauvre en argiles, et donc en charges négatives.

On retrouve donc là, à nouveau, le seuil argiles-oxyhydroxydes de fer cristallins mis en évidence dans le processus de podzolisation (SOUCHIER, 1971, 1984), que l'on a ici intégré dans le cadre d'une analyse multivariable, utilisant des paramètres chimiques et physico-chimiques simples des colloïdes du sol, et que l'on se propose d'étendre ci-après à un échantillonnage plus vaste de sols podzolisés et brunifiés vosgiens.

## B) Relations entre les charges de surface et les constituants des sols podzolisés et des sols brunifiés vosgiens

### 1. Les sols podzolisés

La régression multiple effectuée sur un échantillonnage plus large de sols podzolisés (Tableau IV) permet de confirmer l'essentiel des résultats précédemment évoqués (§ II-A) :

**Tableau IV : Modélisation des charges des podzols et des sols podzoliques vosgiens (38 échantillons provenant de 9 sols) : matrice de corrélation.**

*Eastern France spodosols and podzolic soils (38 samples from 9 soils) : correlation matrix.*

$r_{\text{lest}}$  values : \*95 % — \*\*99 % — \*\*\*99,9 %.

$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl N}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$					
1					
- 0,04	1 Argiles (% P.S.)				
- 0,46**	0,01	1 C organique (% P.S.)			
0,04	0,73**	- 0,08	1 oxyhydroxydes de fer ( $\text{Fe}_{\text{Ox}}$ ) (% P.S.)		
0,17	0,33*	0,25	0,13	1 Fer non cristallin ( $\text{Fe}_{\text{Ox}}$ ) (% P.S.)	
0,50***	0,00	- 0,26	0,05	0,51***	1 Silicium non cristallin ( $\text{Si}_{\text{Ox}}$ ) (% P.S.)
0,41**	0,21	- 0,15	0,14	0,73***	0,93***
					1 Al non cristallin ( $\text{Al}_{\text{Ox}}$ ) (% P.S.)

Valeurs de  $r_{\text{lest}}$  : \* 95 %  
 \*\* 99 %  
 \*\*\* 99,9 %



— corrélation positive  $Al_{ox} - Si_{ox}$  (présence d'allophanes révélée, dans les fractions argileuses, à l'aide de la microscopie électronique à transmission et de la spectroscopie infra-rouge);

— corrélation positive argiles-oxyhydroxydes de fer cristallins, étayée par les analyses minéralogiques (Rayons X, spectroscopie infra-rouge) effectuées sur les fractions argileuses;

— corrélation positive existant entre le  $\Delta$  pH d'une part et le  $Si_{ox}$  ou l' $Al_{ox}$  d'autre part (rôle des surfaces électropositives des allophanes);

— corrélation négative  $\Delta$ pH — C organique (rôle des charges variables négatives des constituants organiques).

Pour ces 38 échantillons, la régression multiple la plus fiable est la suivante :

$$\Delta pH = pH_{KCl\ N} - pH_{H_2O} \text{ (unités pH)}$$

$$= -0,3148 - 0,0142\ C\ (\%) + 0,0587\ Si_{ox}\ (\%_{00}) \text{ (Annexe 2)}$$

$$(r = 0,60; r_{lest} = 99,9\ \%)$$

donnant la même tendance indicative que celle mentionnée pour les podzols sensu stricto, hormis l'élimination du paramètre argiles.

## 2. Les sols brunifiés

Dans les cas d'un échantillonnage représentatif des sols brunifiés vosgiens, la régression multiple (Tableau V) n'est que rarement semblable à celle effectuée sur les sols podzolisés :

— corrélation positive argiles-oxyhydroxydes de fer cristallins, étayée par les analyses minéralogiques (Rayons X, spectroscopie I.R.) effectuées sur les fractions argileuses;

— corrélation positive  $Al_{ox} - Si_{ox}$ , qui s'expliquerait, non pas par la présence d'allophanes, non révélées de façon directe, mais plutôt par une mince pellicule d'altération des constituants argileux, solubilisés par le réactif de Tamm, que les corrélations positives argiles —  $Fe_{ox}$  et argiles —  $Al_{ox}$ , ainsi que les teneurs généralement faibles à nulles de  $Si_{ox}$ , sembleraient révéler.

L'opposition sols brunifiés-sols podzolisés (DUCHAUFOR, 1977) est nette, notamment en ce qui concerne les associations organo-minérales et les charges de surface (Tableaux IV et V).

**Tableau V : Modélisation des charges des sols bruns eutrophes à acides vosgiens (52 échantillons provenant de 15 sols) : matrice de corrélation.**

*Eastern France brown — eutrophic to acid — forest soils (52 samples from 15 soils) : correlation matrix.*

*r<sub>lest</sub> values : \*95 % — \*\*99 % — \*\*\*99,9 %.*

$\Delta pH = pH_{KCl\ N} - pH_{H_2O}$						
1						
0,51***	1 Argiles (% P.S.)					
0,12	0,51***	1 C organique (% P.S.)				
0,45***	0,78***	0,34*	1 oxyhydroxydes de fer ( $Fe_{OBD} - Fe_{ox}$ ) (% P.S.)			
0,62***	0,74***	0,53***	0,75***	1 Fer non cristallin ( $Fe_{ox}$ ) (% P.S.)		
0,05	0,29*	- 0,06	0,24	0,21	1 silicium non cristallin ( $Si_{ox}$ ) (% P.S.)	
0,35**	0,73***	0,34*	0,62***	0,66***	0,76***	1 Al non cristallin ( $Al_{ox}$ ) (% P.S.)

Valeurs de  $r_{lest}$  : \* 95 %  
 \*\* 99 %  
 \*\*\* 99,9 %

C'est ainsi que le carbone organique, généralement peu abondant, est corrélé aux associations argiles-fer non cristallin et, secondairement, aux oxyhydroxydes de fer cristallins, ainsi qu'à l'aluminium non cristallin (Tableau V). Cette complexation organo-minérale expliquerait, pour une part, la faible influence des constituants organiques des sols brunifiés vis-à-vis des charges de surface résultantes (Tableau V), à l'opposé des sols podzolisés, riches en constituants organiques à charges variables négatives (Tableau IV).

Le  $\Delta\text{pH}$  des sols brunifiés n'est plus du tout corrélé au silicium extrait au tampon acide oxalique-oxalate d'ammonium à pH 3 (Tableau V), d'ailleurs nul ou à l'état de traces, alors que nous avons noté une corrélation positive  $\Delta\text{pH} - \text{Si}_{\text{ox}}$  ou  $\text{Al}_{\text{ox}}$  dans le cas des sols podzolisés, du fait de la présence d'allophanes à charges variables positives (Tableau IV).

Le  $\Delta\text{pH}$  des sols brunifiés est par contre corrélé de façon positive avec les oxyhydroxydes de fer non cristallins et cristallins, et, secondairement, avec l'aluminium non cristallin, constituants électropositifs étroitement associés aux argiles 2/1 (Tableau V), neutralisant de ce fait une part plus ou moins grande de leurs charges permanentes négatives.

On peut également observer que les charges résultantes des sols brunifiés sont légèrement plus négatives que celles des sols podzolisés, les  $\Delta\text{pH}$  moyens étant de 0,6 et 0,4 respectivement du fait d'un taux moyen d'argiles légèrement plus élevé dans le cas des sols brunifiés (9,4 %) que dans celui des sols podzolisés (8,7 %).

Enfin, la régression la plus fiable des sols brunifiés, tout à fait différente de celle des sols podzolisés, est la suivante :

$$\begin{aligned} \Delta\text{pH} &= \text{pH}_{\text{KCl}_N} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (unités pH)} \\ &= -0,7868 + 0,0679 \text{ Fe non cristallin (Fe}_{\text{ox}} \text{ en } \text{‰}_0 \text{ PS (Annexe 3)} \\ (r &= 0,62; r_{\text{test}} = 99,9 \text{ \%}). \end{aligned}$$

Celle-ci met donc en avant le rôle des formes microcristallisées du fer vis-à-vis des charges de surface des sols brunifiés, confirmant à nouveau leur rôle clef vis-à-vis du processus de brunification (JEANROY, 1983; JEANROY *et al.*, 1984) (2).

Reçu pour publication : septembre 1985

Accepté pour publication : juin 1986

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions G. BURTIN pour son aide technique, ainsi que Ph. ADRIAN et P. PILLON pour nous avoir rendu accessibles les programmes d'analyse multivariable de DE LAGARDE (1983).

#### SOIL SURFACE CHARGES - PODZOLIC AND BROWN SOIL CONSTITUENTS INTERRELATIONSHIPS (EASTERN-FRANCE)

*Spodosols surface charges were estimated with the  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}_N} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  values which were modeled in terms of colloidal chemistry using simple physical and chemical soil characteristics as clays, organic carbon, non crystalline iron and silicon extracted by oxalate.*

*For two kinds of spodosols, very common in Eastern France (Tables I and II, Fig. 1), the multivariable regression was as follow :*

$$\begin{aligned} \Delta\text{pH} &= -0,1781 - 0,0242 \text{ clays (\% d.w.)} - 0,0184 \text{ organic C (\% d.w.)} + 0,1241 \\ &\text{Si}_{\text{ox}} \text{ (\%}_0 \text{ d.w.)} \\ (r &= 0,81; r_{\text{test}} = 99,9 \text{ \%}) \end{aligned}$$

(2) L'apparition de ces formes mal cristallisées du fer se ferait selon la séquence suivante : oxydation du fer ferreux des argiles micacées, exsolution de ce fer hors des réseaux silicatés, rétention de ces formes mal cristallisées électropositives sur les surfaces très réactives des argiles 2/1 à taux de substitutions tétraédriques relativement élevés.

and had a clear physico-chemical meaning :

— relative increase of negative surface charges as a function of the amounts of clays (negative permanent charges) and organic carbon (negative pH dependent charges) ;

— relative increase of positive surface charges as a function of the amounts of no crystalline silico-aluminates, pH dependent positively charged (Table III, fig. 2 and 3).

The cementation process was related to the high amount of proto-imogolite and the low level of clays as well which are both common crystallo-chemical patterns on sandstone (cemented spodosols), but not on granite (friable spodosols).

This kind of multivariable approach was discriminant for both spodosols and horizons (Fig. 3) and then appear to be a good too for soil classification.

The multivariable regression extended to other podzolic soils of the Vosges mountains was similar : main control of the  $\Delta$ pH values by variable charges, negatively charged organic components and positively charged allophanes as well (Table IV). On the opposite, the brown soils of the same area have different surface charges-components relationships and their  $\Delta$ pH values were mainly controlled by the associations 2/1 clays-iron oxyhydroxydes (Table V).

## BIBLIOGRAPHIE

- BARTOLI (F), JEANROY (E.) et VEDY (J.-C.), 1981. — In : « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés ». *Coll. Int. CNRS n° 303*, Nancy, 1979, 281-289.
- DE CONINCK (F.), 1980. — In : *Soils with variable charge*. B.K.G. Theng éd. New-Zeal. Soc. Soil Science Publ., 325-349.
- DE LAGARDE (J.), 1983. — *Initiation à l'analyse des données*. Dunod, Paris, 158 p.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1977. — *Pédologie. Tome I : Pédogenèse et classification*. Masson, Paris, 477 p.
- FARMER (V.C.), RUSSELL (J.D.) et BERROW (M.L.), 1980. — *J. Soil Science*, 31, 673-684.
- GUILLET (B.), 1982. — Relation entre l'histoire de la végétation et la podzolisation dans les Vosges. *Thèse Doct. Etat*, Univ. Nancy I, 112 p.
- GUILLET (B.), ROUILLER (J.) et SOUCHIER (B.), 1975. — *Geoderma*, 14, 223-246.
- GUILLET (B.), ROUILLER (J.) et VEDY (J.-C.), 1981. — In : « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés ». *Coll. Int. CNRS n° 303*, Nancy, 1979, 49-56.
- HORIKAWA (Y.), 1975. — *Clay Science*, 4, 255-263.
- JEANROY (E.), 1983. — Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. *Thèse Doc. Université*, Univ. Nancy I, 157 p.
- JEANROY (E.), GUILLET (B.) et ORTIZ (R.), 1984. — *Bull. A.F.E.S., Science du Sol*, 3, 199-211.
- LAVERDIERE (M.-R.) et WEAVER (R.-M.), 1977. — *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 505-510.
- McKEAGUE (J.A.) et KODAMA (H.), 1981. — *Geoderma*, 25, 189-197.
- McKEAGUE (J.A.), DE CONINCK (F.) et FRANZMEIER (D.P.), 1983. — In : *Pedogenesis and Soil taxonomy. II. The soil orders*. L.P. Wilding, N.E. Smeck et G.F. Hall édés., Elsevier Publ., 217-252.
- MEHRA (O.P.) et JACKSON (M.L.), 1960. — *Clays Clay Miner.*, 7, 317-327.
- MEKARU (T.) et UEHARA (G.), 1972. — *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 296-300.
- ROSS (G.J.) et KODAMA (H.), 1979. — *Clays Clay Miner.*, 27, 297-300.
- ROUILLER (J.), BURTIN (G.) et SOUCHIER (B.), 1972. — *Bull. ENSAIA Nancy*, XIV (2), 193-205.

- SCHWERTMANN (U.), 1964. — *Zeitsch. Pflanzenern. Bodenkd.*, 105, 195-202.
- SCHWERTMANN (U.) et TAYLOR (R.M.), 1977. — *In : Minerals in soil environment.* J.B. Dixon et S.B. Weed éds., Soil Sci. Soc. Amer. Madison Publ., 145-180.
- SOUCHIER (B.), 1971. — Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). *Thèse Doct. Etat*, Univ. Nancy I, 134 p. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lor.*, n° 33.
- SOUCHIER (B.), 1984. — *In : Livre Jubilaire du Cinquantenaire de l'A.F.E.S.*, 77-96.
- TAIT (J.M.), YOSHINAGA (N.) et MITCHELL (B.D.), 1978. — *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24 (1), 145-151.
- WADA (K.), 1977. — *In : Minerals in soil environment.* J.B. Dixon et S.B. Weed éds., Soil Sci. Soc. Amer. Madison Publ., 603-638.

## Annexe 1

Equation	Ecart-type	F partiel
$\Delta\text{pH} = - 0,1781$		
- 0,0242 Argiles	0,0141	2,923
- 0,0184 Carbone	0,0150	1,498
+ 0,1241 $\text{Si}_{\text{ox}}$	0,0395	9,840

## Annexe 2

Equation	Ecart-type	F partiel
$\Delta\text{pH} = - 0,3148$		
- 0,0142 C organique	7,7310	3,368
+ 0,0587 $\text{Si}_{\text{ox}}$	0,0280	4,373

## Annexe 3

Equation	Ecart-type	F partiel
$\Delta\text{pH} = - 0,7868$		
+ 0,0679 $\text{Fe}_{\text{ox}}$	0,0122	30,740