



**HAL**  
open science

# MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE MINERAUX ARGILEUX EN ASSEMBLAGES COMPLEXES DANS DEUX SOLS DE CLIMAT TEMPERE. IMPLICATIONS MINERALOGIQUE ET PEDOLOGIQUE

Fabien Hubert

► **To cite this version:**

Fabien Hubert. MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE MINERAUX ARGILEUX EN ASSEMBLAGES COMPLEXES DANS DEUX SOLS DE CLIMAT TEMPERE. IMPLICATIONS MINERALOGIQUE ET PEDOLOGIQUE. Sciences de la Terre. Université de Poitiers, 2008. Français. NNT: . tel-00378892

**HAL Id: tel-00378892**

**<https://theses.hal.science/tel-00378892>**

Submitted on 27 Apr 2009

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

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

# **THESE**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS**

*(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)*

*(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)*

*Ecole doctorale : « ICBG »*

*Secteur de Recherche : « Terre solide et enveloppe superficielle »*

Présentée par :

**Fabien HUBERT**

**MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE MINERAUX ARGILEUX EN  
ASSEMBLAGES COMPLEXES DANS DEUX SOLS DE CLIMAT TEMPERE.  
IMPLICATIONS MINERALOGIQUE ET PEDOLOGIQUE**

Directeurs de thèse : Laurent Caner et Alain Meunier

Soutenue le 9 décembre 2008 devant la Commission d'Examen

## **JURY**

Claire CHENU,	Rapporteur
Bruno LANSON,	Rapporteur
Reiner DOHRMANN,	Rapporteur
Frédéric DELAY,	Président
Emmanuel FRITSCH,	Examineur
Alain MEUNIER,	Directeur
Laurent CANER,	Directeur

# Table des matières

Table des matières .....	1
Introduction .....	9
Chapitre 1 : Contexte général .....	12
<b>I Le milieu : le sol .....</b>	<b>12</b>
<i>I.1 Le sol : définitions, formation et organisation .....</i>	<i>12</i>
I.1.1 Définitions du sol : du naturel au fondamental .....	12
Le sol : pivot complexe du système biogéochimique.....	12
Le sol : système dispersé à trois phases (Hillel, 1974).....	13
I.1.2 Les facteurs écologiques à l'origine de la formation des sols (Robert, 1996) .....	14
I.1.3 Organisation multi-échelle du sol .....	17
Le complexe argilo-humique (échelle nm à $\mu\text{m}$ ) .....	17
L'agrégat ( $\mu\text{m}$ au cm) .....	18
L'horizon (cm au m) .....	18
Le solum (dm au m).....	19
L'organisation de la couverture pédologique à l'échelle du paysage (hm au km) .....	19
<i>I.2 Le sol : fonctions et problématiques actuelles.....</i>	<i>21</i>
I.2.1 Le sol : un carrefour multifonctionnel .....	21
Les problématiques scientifiques actuelles autour du sol.....	22
<b>II Les constituants du milieu étudiés: les minéraux argileux .....</b>	<b>23</b>
<i>II.1 Définitions, organisation, diversité et propriétés.....</i>	<i>23</i>
II.1.1 Argile, minéraux argileux et phyllosilicates.....	23
II.1.2 Structure multi-échelle des minéraux argileux .....	24
Le feuillet (échelle de l'Å).....	24
Le cristal : un empilement de feuillets (échelle du nm au $\mu\text{m}$ ) .....	28

La particule et l'agrégat : organisation des cristaux (échelle du $\mu\text{m}$ au $\text{mm}$ ).....	30
II.1.3 Les différents types de minéraux argileux.....	31
II.1.4 Propriétés des minéraux argileux.....	31
Gonflement de l'espace interfoliaire.....	31
Échange ionique et propriétés colloïdales.....	32
<i>II.2 Origine et rôle des minéraux argileux dans les sols</i> .....	<i>34</i>
II.2.1 Origine des minéraux argileux des sols.....	34
Les conditions de surface.....	35
Les microsystèmes (échelle du $\text{nm}$ au $\mu\text{m}$ ).....	36
Les séquences d'altération (échelle du profil de sol à la zone climatique).....	39
Minéraux argileux : traceurs de la pédogénèse.....	42
II.2.2 Rôles des minéraux argileux du sol.....	42
Réservoir pour le vivant.....	42
Structuration des sols (de l'agrégat à la structuration du profil de sol).....	43
Rétention et séquestration.....	44
<b>III Positionnement de l'étude</b> .....	<b>45</b>
<i>III.1 Pourquoi acquérir des données sur les minéraux argileux du sol ?</i> .....	<i>45</i>
<i>III.2 A quelles échelles les données vont elles être acquises ?</i> .....	<i>45</i>
<i>III.3 Le type de données acquises</i> .....	<i>45</i>

## Chapitre 2 : La diffraction des rayons X. De l'acquisition au calcul des raies 00ℓ des assemblages de minéraux argileux du sol .....47

### I La diffraction des rayons X ..... 47

#### *I.1 Intérêt de la diffraction des rayons X dans l'étude des minéraux argileux des sols comparée aux autres techniques de caractérisation ..... 47*

#### *I.2 Notions de base ..... 48*

##### I.2.1 Interaction Rayon X – matière ..... 48

###### Interaction Rayons X – atome ..... 48

###### Interaction Rayons X – plan atomique unique : les interférences ..... 49

###### Interaction Rayons X – plan atomique successifs : loi de Bragg ..... 52

##### I.2.2 Equation générale de l'intensité diffractée ..... 52

### II Calcul des raies 00ℓ pour un échantillon monophasique ..... 54

#### *II.1 Paramètres à l'échelle du feuillet (Å) ..... 54*

##### II.1.1 Facteur de structure ..... 54

###### Equation générale ..... 54

###### Influence du facteur de diffusion atomique $f_n$ et de la quantité d'atomes $P_n$ ..... 55

###### Fluctuation des positions atomiques du premier ordre ..... 57

###### Fluctuation des positions atomiques du second ordre ..... 58

#### *II.2 Calcul à l'échelle du cristal (nm) ..... 60*

##### II.2.1 Fonction d'interférence : cas des minéraux discrets ..... 60

###### Equation générale pour un cristal ..... 60

###### Influence de la distribution en taille des cristaux ..... 61

###### Influence de la taille du domaine cohérent ..... 62

##### II.2.2 Cas des minéraux argileux interstratifiés ..... 64

###### Modèle probabiliste utilisé pour représenter l'interstratification ..... 64

###### Influence de l'interstratification ..... 67

###### Influence de l'état d'hydratation et de solvatation des feuillets expansibles ..... 70

#### *II.3 Calcul à l'échelle de l'agrégat (μm) ..... 71*

II.3.1 Facteur de Lorentz-polarisation .....	71
Equation générale.....	71
<i>II.4 Calcul à l'échelle de l'échantillon (mm)</i> .....	73
II.4.1 Correction de la largeur de l'échantillon .....	73
II.4.2 Correction d'absorption .....	73
<b>III Paramètres pour le calcul des raies 00ℓ pour un échantillon polyphasique</b>	<b>75</b>
<i>III.1 La diffraction des échantillons polyphasiques</i> .....	75
III.1.1 La superposition des pics de diffraction.....	75
<i>III.2 Paramètres intrinsèques de chacune des phases</i> .....	76
<i>III.3 Les proportions des phases</i> .....	80
III.3.1 Paramètres supplémentaires pour les échantillons polyphasiques .....	80
III.3.2 Influence de la variation de $\sigma^*$ sur les proportions .....	81
<i>III.4 Aspects pratiques pour l'acquisition et le calcul des raies 00ℓ</i> .....	82
III.4.1 Préparation des échantillons et conditions d'acquisition.....	82
Dispersion de l'échantillon brut .....	83
Extraction de la fraction < 2 $\mu\text{m}$ : centrifugation ou siphonage .....	83
Saturation et lavage des échantillons .....	84
Séchage des échantillons.....	84
Préparation des lames orientées .....	84
Saturation à l'éthylène glycol.....	87
Les diffractogrammes supplémentaires.....	87
Conditions d'enregistrement des diffractogrammes.....	88
III.4.2 Choix de la méthode d'inversion.....	88
La méthode d'inversion .....	88
Stratégie pour l'inversion manuelle .....	90

Chapitre 3: Clay mineral characterisation of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction from experimental site of Versailles .....92

I Field description of soil profile (Moni, 2008)..... 92

II Advances in the characterisation of soil clay minerals using X-ray diffraction: from decomposition to direct profile fitting methods..... 95

*II.1 Introduction* ..... 95

*II.2 Materials and methods* ..... 97

II.2.1 Soil samples ..... 97

II.2.2 Clay fraction preparation for X-ray diffraction ..... 98

II.2.3 XRD decomposition method ..... 99

II.2.4 X-ray profile modelling method ..... 100

*II.3 Results*..... 101

II.3.1 Qualitative description of experimental XRD patterns..... 101

II.3.2 XRD pattern decomposition results..... 102

II.3.3 Profile fitting results ..... 106

*II.4 Discussion*..... 110

II.4.1 1) Identification of soil clay minerals phases. .... 110

II.4.2 2) Estimation of clay mineral assemblage ..... 113

II.4.3 3) Impact of the determination clay species and their quantification on the interpretation of pedogenetic processes ..... 113

*II.5 Conclusion*..... 115

*II.6 Acknowledgments* ..... 116

III Chemistry and structure of interstratified smectite/illite in a soil developed on a loess deposit in France: evidence of smectite increasing in depth ..... 117

*III.1 Introduction*..... 117

*III.2 Materials and methods*..... 117

III.2.1 Location and characteristics of the soil samples ..... 117

III.2.2 Fractions preparation.....	117
< 2 $\mu\text{m}$ fraction extraction and treatment.....	117
Sequential fractionation and pretreatment for the < 2 $\mu\text{m}$ fraction of L1 and BT.....	118
III.2.3 Analytical methods.....	118
X-ray diffraction .....	118
FTIR.....	119
Chemical analyses.....	119
Simulation of XRD patterns.....	119
<i>III.3 Results and discussion.....</i>	<i>119</i>
III.3.1 Interest of sequential fractionation for clay mineral identification .....	119
III.3.2 Nature of the interstratified smectite/illite in the < 0.05 $\mu\text{m}$ fraction.....	123
III.3.3 Evidence of smectite increase in depth .....	128
<i>III.4 Conclusion and perspectives.....</i>	<i>137</i>

Chapitre 4: Clay mineral characterisation of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction from experimental site of Lusignan.....138

I Field description of soil profile (Hubert, F.; Caner, L.; Cam, C.)..... 138

II Is this red-brown soil of polygenic origin? Characterisation of complex clay mineral assemblage by XRD profile fitting method..... 141

<i>II.1 Introduction .....</i>	<i>141</i>
<i>II.2 Materials and methods .....</i>	<i>142</i>
II.2.1 Location and characteristics of the soil samples.....	142
II.2.2 Soil analysis.....	143
II.2.3 Particle-size fractionation .....	144
Extraction and treatment of the < 2 $\mu\text{m}$ fraction.....	144
Sequential fractionation and pre-treatment for the < 2 $\mu\text{m}$ fraction of S2 .....	144
II.2.4 Analytical methods.....	145



X-ray diffraction .....	145
FTIR.....	145
Chemical analyses.....	145
TEM.....	146
II.2.5 Simulation of XRD patterns .....	146
<i>II.3 Results</i> .....	<i>148</i>
II.3.1 Soil profile.....	148
II.3.2 Characterisation of fine clay fractions.....	149
Sequential fractionation of the < 2 $\mu\text{m}$ fraction of S2.....	149
Characterisation of the < 0.05 $\mu\text{m}$ fraction of S2.....	151
XRD modelling of the < 0.05 $\mu\text{m}$ fraction of S2 .....	156
II.3.3 XRD pattern modelling of the < 2 $\mu\text{m}$ of soil profile.....	158
<i>II.4 Discussion</i> .....	<i>162</i>
II.4.1 Interest of sequential fractionation of < 2 $\mu\text{m}$ fraction for complex clay mineral assemblage .....	162
II.4.2 Assumptions about clay mineral assemblage of the < 0.05 $\mu\text{m}$ fraction .....	163
II.4.3 Modelling of the experimental XRD patterns: from 0.05 $\mu\text{m}$ to < 2 $\mu\text{m}$ fractions.....	164
II.4.4 Complete clay mineral assemblage of the < 2 $\mu\text{m}$ fraction along the soil profile: pedogenesis assumptions.....	167
<i>II.5 Conclusion</i> .....	<i>169</i>
<i>II.6 Acknowledgments</i> .....	<i>169</i>
III Evolution of clay mineral assemblage in matrix and tongue area along the soil profile .....	170
<i>III.1 Introduction</i> .....	<i>170</i>
<i>III.2 Material and methods</i> .....	<i>171</i>
III.2.1 Sampling strategy of tongue.....	171
III.2.2 Sample analysis and methods used .....	171
<i>III.3 Results and discussion</i> .....	<i>172</i>

III.3.1 Matrix and tongue textures.....	172
III.3.2 Clay mineral assemblage of the < 2 µm fraction: comparison between matrix and tongue along the soil profile.....	173
III.3.3 Assumptions about tongue development.....	178
III.3.4 Conclusion.....	179
Conclusion.....	182
I Discussion générale .....	182
<i>I.1 Aspect méthodologique pour l'étude des minéraux argileux des sols</i> .....	182
<i>I.2 Implication minéralogique</i> .....	184
<i>I.3 Implication pédologique</i> .....	185
II Perspectives .....	187
<i>II.1 Perspectives à court terme</i> .....	187
<i>II.2 Perspectives à moyen terme</i> .....	187
<i>II.3 Perspectives à long terme</i> .....	189
Bibliographie générale.....	190
Table des tableaux .....	199
Table des figures.....	201
Annexes	

# Introduction

L'attrait scientifique pour l'étude du sol réside dans son rôle capital pour l'Homme et les Ecosystèmes. Le sol est le support physique et nutritif des êtres vivants à la surface des continents et de ce fait, le support de vie de l'Homme. Bien que l'Homme soit en permanence en contact avec le sol, ce dernier reste encore à bien des égards une boîte noire dont le fonctionnement n'est encore que partiellement connu. Le sol est le résultat des interactions entre le monde minéral et les êtres vivants sous l'influence des conditions environnementales du milieu. Ces interactions permanentes lui confèrent une variabilité importante, spatiale et temporelle, multi-échelle, difficile à appréhender. Cette complexité caractérise les milieux naturels et rend leur étude délicate.

Ainsi, l'étude des sols a d'abord été naturaliste, basée sur la description qualitative, afin d'appréhender leur variabilité, leurs propriétés et leur évolution. Aujourd'hui, l'ambition affirmée est d'affiner la description qualitative en orientant les études vers la quantification. Il s'agit d'améliorer les interprétations jusque là qualitatives afin de pouvoir obtenir des données transposables entre disciplines scientifiques (physique, chimie, biologie ...). Le but in fine, est de comprendre l'ensemble des processus intervenant dans les sols.

L'étude des sols est actuellement envisagée selon deux approches scientifiques complémentaires. L'approche holistique ou écologique, considère le sol comme une entité complexe qui possède des caractéristiques émergentes liées à sa totalité. Elle considère que les propriétés du milieu ne sont pas réductibles à une simple addition des propriétés de ses éléments constitutifs. L'autre approche, dite réductionniste, réduit un système ou ses processus complexes à leurs composants plus simples en considérant ces derniers comme plus fondamentaux que la totalité complexe (Schwartz, 1997, extrait de Gobat et al., 2003).

Ce travail de thèse s'inscrit clairement dans une approche réductionniste, les sols étudiés étant abordés à travers l'un de leurs constituants élémentaires, les minéraux argileux. Toutefois, bien que l'approche holistique ne soit pas, du fait de limitations méthodologiques et temporelles, celle choisie, la nécessité du rapprochement entre les deux approches est considérée dans l'interprétation des résultats. Dans le cadre de l'étude des minéraux argileux des sols, l'obtention de données quantitatives, ou semi quantitatives, est nécessaire pour le rapprochement des deux approches afin de pouvoir intégrer les résultats minéralogiques dans une perspective globale regroupant différents types de sols.

Les minéraux argileux sont ubiquistes dans les sols, comme dans la plupart des autres milieux naturels. Ils sont considérés, avec la matière organique, comme des constituants fondamentaux, les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols étant directement liées à leur quantité et à leurs propriétés élémentaires (chimie et structure lamellaire). Du fait de leur petite taille ( $\mu\text{m}$  au  $\text{nm}$ ), les minéraux argileux présentent une importante réactivité chimique (particulièrement l'échange ionique) qui les rendent sensibles aux variations des conditions biogéochimiques du milieu. Les variations des conditions biogéochimiques influent sur leur structure cristalline et sur leurs propriétés cristallographiques.

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets qui détermine le cristal. Le cristal peut être constitué de feuillets de nature identique dans le cas des minéraux argileux discrets (illite, smectite, chlorite, kaolinite). Cependant, la structure cristalline en feuillet autorise l'empilement de feuillets de natures différentes. Dans ce cas, les minéraux argileux sont dits interstratifiés (illite/smectite, illite/chlorite, chlorite/smectite, kaolinite/smectite, ...). Pour les minéraux argileux interstratifiés, les proportions des différents feuillets constitutifs et leur ordre d'empilement sont des marqueurs de leurs conditions de formation. Dans les milieux diagénétiques et hydrothermaux, qui intéressent la prospection des matières premières (hydrocarbures, uranium...), l'évolution de l'interstratification dans les minéraux argileux est utilisée pour reconstituer les conditions d'enfouissement ou d'altération des roches. Les minéraux argileux interstratifiés sont aussi largement présents dans les sols. Ils peuvent être hérités, transformés ou néoformés. L'identification et la quantification des minéraux argileux des sols doivent donc prendre en compte les minéraux argileux discrets et interstratifiés.

L'identification des minéraux argileux est réalisée par diffraction des rayons X. C'est une méthode efficace qui permet de traiter des échantillons formés d'assemblages complexes de minéraux argileux discrets et interstratifiés. L'identification par diffraction des rayons X est aisée pour les minéraux argileux discrets mais devient ardue pour les minéraux argileux interstratifiés. Dans les sols, la difficulté est accrue car les minéraux argileux présentent en général une cristallinité faible. La seule méthode qui permette actuellement une identification rigoureuse des minéraux argileux interstratifiés est la modélisation de diffractogrammes et la comparaison au diffractogramme expérimental.

Cette méthode a été largement utilisée depuis une vingtaine d'années en employant principalement le logiciel Newmod (Reynolds, 1985) mais de nombreuses limitations persistent : i) les diffractogrammes calculés des minéraux argileux interstratifiés sont limités à deux types de feuillets ; ii) généralement, seule une comparaison visuelle entre le

diffraction expérimental et le diffraction calculé pour les minéraux argileux interstratifiés est réalisée ; iii) le calcul est effectué sans prendre en compte la totalité du diffraction expérimental avec l'ensemble des minéraux argileux présents.

Les développements théoriques (Drits and Sakharov, 1976; Drits and Tchoubar, 1990) pour le calcul des diffraction expérimentaux ont permis de dépasser les limitations précédemment citées. L'algorithme développé (Drits and Sakharov, 1976; Drits and Tchoubar, 1990) autorise la modélisation des raies 00 $\ell$  pour des minéraux argileux discrets et interstratifiés en mélange et il permet de comparer directement le diffraction expérimental et le diffraction calculé. Cette méthode (Sakharov et al., 1999) est utilisée sur des échantillons des séries diagénétiques et hydrothermales. A notre connaissance, elle n'a jamais été employée pour des échantillons de sols.

Compte-tenu des limitations des méthodes actuelles d'identification et de quantification des minéraux argileux des sols, il a été envisagé d'employer les méthodes numériques 'modernes' utilisées sur les minéraux argileux dans les séries diagénétiques et hydrothermales. Cette nouvelle façon d'appréhender l'étude des minéraux argileux des sols, première étape du travail présenté dans ce mémoire, permet ainsi de montrer que l'assemblage minéralogique est complexe et que son identification 'correcte' implique des améliorations dans l'acquisition des résultats et le traitement des données.

Pour rendre compte du travail effectué, le contenu de ce mémoire est organisé en quatre parties :

- la première partie est consacrée à la présentation des notions essentielles sur les sols et les minéraux argileux ;
- la deuxième partie présente la méthode de calcul des raies 00 $\ell$  des diffraction de rayons X des minéraux argileux et les paramètres influençant le calcul ;
- la troisième partie correspond à l'étude de l'assemblage minéralogique du sol du site expérimental de l'INRA de Versailles ;
- la quatrième partie est consacrée à l'étude de l'assemblage minéralogique du sol du site expérimental de l'INRA de Lusignan.

La conclusion générale rappelle les résultats originaux et les principaux apports de cette étude. Elle souligne notamment la contribution de ce type d'étude à la compréhension de la formation et de l'évolution des minéraux argileux des sols.

# Chapitre 1 : Contexte général

Ce chapitre a pour objectif de présenter les notions essentielles relatives au milieu, le sol, et aux constituants qui ont été étudiés, les minéraux argileux. Le contenu non exhaustif de ce premier chapitre est extrait des ouvrages de (Hillel, 1974; Bonneau and Souchier, 1994; Duchaufour, 1995; Robert, 1996; Gobat et al., 2003; Velde and Meunier, 2008) pour la partie dédiée au sol et des ouvrages de (Brindley and Brown, 1980 ; Moore and Reynolds, 1989; Bouchet et al., 2000; Meunier, 2005) pour la partie concernant les minéraux argileux.

## I Le milieu : le sol

### *I.1 Le sol : définitions, formation et organisation*

#### I.1.1 Définitions du sol : du naturel au fondamental

##### **Le sol : pivot complexe du système biogéochimique**

L'entité sol peut avoir de nombreuses définitions qui dépendent généralement de la discipline d'étude. La discipline concernée dans ce travail est la pédologie, qui est l'étude du sol considéré à la fois de façon statique (constituants et propriétés), et dynamique (phases d'évolution au cours du temps, pédogénèse) (Duchaufour, 1995). Il en résulte une définition évolutive naturaliste de l'entité sol : « Le sol est une entité naturelle, c'est-à-dire dont l'existence initiale ne dépend pas de l'homme (Baize and Girard, 1995), superficielle et souvent meuble résultant de la transformation, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants (biosphère), d'un matériau minéral (géosphère) issu le plus souvent d'une roche sous-jacente, sous l'influence des processus physiques, chimiques et biologiques » (Girard et al., 2004). Le sol est l'interface d'échange dynamique à la surface du globe entre l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la géosphère (figure 1.1). C'est le pivot complexe du système biogéochimique qui occupe une position clé dans les cycles globaux des échanges de matière et d'énergie.

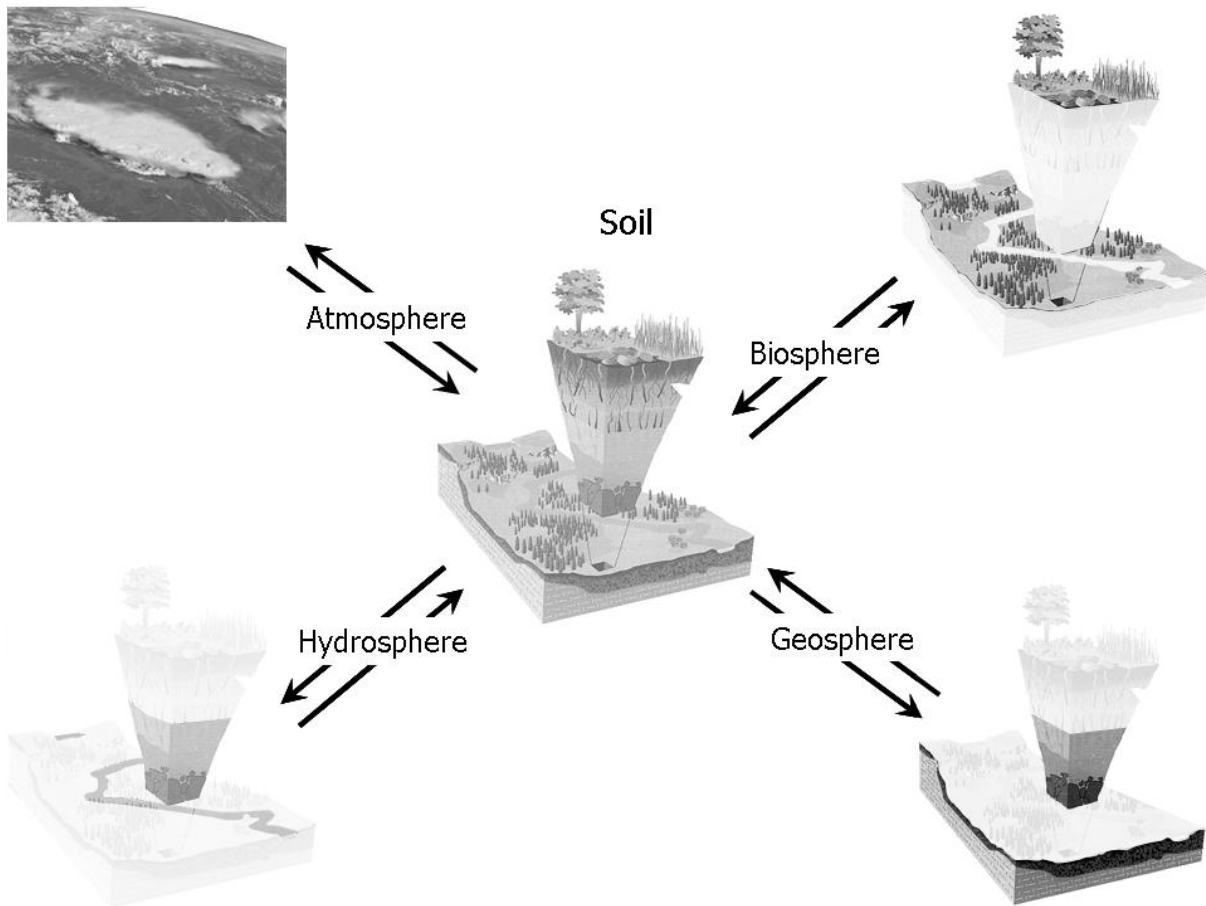


Figure 1.1: Schematic representation of soil as an interface between atmosphere, biosphere, hydrosphere and geosphere.

### Le sol : système dispersé à trois phases (Hillel, 1974)

La première définition permet de replacer le sol dans l'écosystème en présentant les acteurs qui le constituent ; elle montre sa complexité d'un point de vue appliqué. Une seconde définition, plus fondamentale, tient compte de sa complexité physique et laisse présager l'intérêt des minéraux argileux dans ce système.

Ainsi, « le sol est un système hétérogène, polyphasique, finement divisé, dispersé et poreux dans lequel la surface interfaciale par unité de volume peut être extrêmement grande », (Hillel, 1974). Hétérogène, car les phases qui le composent présentent des propriétés physiques différentes en diverses régions du système. Polyphasique, car les trois phases naturelles sont présentes dans le sol : la phase solide correspond aux particules du sol, la phase liquide à la solution du sol et la phase gazeuse à l'air du sol. Dispersé, car au moins une de ces phases est subdivisée en particules très petites qui, ensemble, possèdent une très grande

surface spécifique (ex : les minéraux argileux). Poreux, car l'organisation des particules de la phase solide du sol détermine les caractéristiques de l'espace poreux dans lequel l'eau et l'air transitent ou sont retenus. Enfin l'importance de la surface interfaciale est précisée car dans un système hétérogène, les interfaces entre les phases présentent des phénomènes spécifiques (adsorption, tension superficielle, friction...).

### I.1.2 Les facteurs écologiques à l'origine de la formation des sols (Robert, 1996)

Jenny (1941) a formalisé le rôle des différents facteurs écologiques intervenant dans la formation des sols par une équation simple:

$$\text{Sol} = f(\text{R}, \text{B}, \text{C}, \text{t}, \text{p}) \text{ avec (figure 1.2)}$$

- R, le matériel minéral parental ou roche mère. La roche mère a un rôle essentiellement statique et non dynamique comme les autres facteurs. Elle agit principalement par sa composition chimique (silicatée, carbonatée, teneur en ferromagnésiens et en éléments alcalins et alcalino-terreux) ; sa composition minéralogique (répartition de la teneur des éléments dans les minéraux, altérabilité de la roche) et sa structure (roche indurée, fissurée, meuble argileuse, meuble limoneuse).
- B, les êtres vivants et leur matière organique. Le sol étant un milieu vivant, les êtres vivants initient la formation du sol. Ils agissent sur la structuration du sol (formation des agrégats avec la matière organique, structuration par les racines des plantes, bioturbation de la macrofaune) et sur l'altération de la phase minérale (action des microorganismes, prélèvements d'éléments nutritifs par les plantes)
- C, le climat. Il détermine la répartition des sols au niveau du globe. Il intervient principalement à travers la pluviométrie et la température. L'eau et la température agissent sur l'altération des roches et des minéraux et sur la vitesse de décomposition de la matière organique. Pour des températures très basses ou très élevées, si la pluviométrie est nulle, l'altération est quasi inexistante. Si la pluviométrie est élevée et la température basse, la matière organique a tendance à s'accumuler et si la température est élevée, l'altération minérale est intense. De plus, la différence pluviométrie-évapotranspiration (P-ETP) qui conditionne le drainage et l'exportation ou non des produits de l'altération hors du profil est aussi importante pour l'évolution des sols.



- t, le temps. L'influence du temps est très différente selon le type de roche mère et les processus de pédogénèse impliqués. Ainsi, il faut de quelques centaines d'années à de nombreux millénaires pour qu'un sol se développe.
- p, la pente et l'altitude. Par rapport aux autres facteurs, ce sont des facteurs indirects qui agissent sur les conditions hydriques (vitesses d'écoulement vertical et horizontal de l'eau) ou climatiques (exposition par rapport au soleil, température du sol), voir sur le facteur biologique dans le cas de l'altitude (étagement bioclimatique de la faune et de la flore).

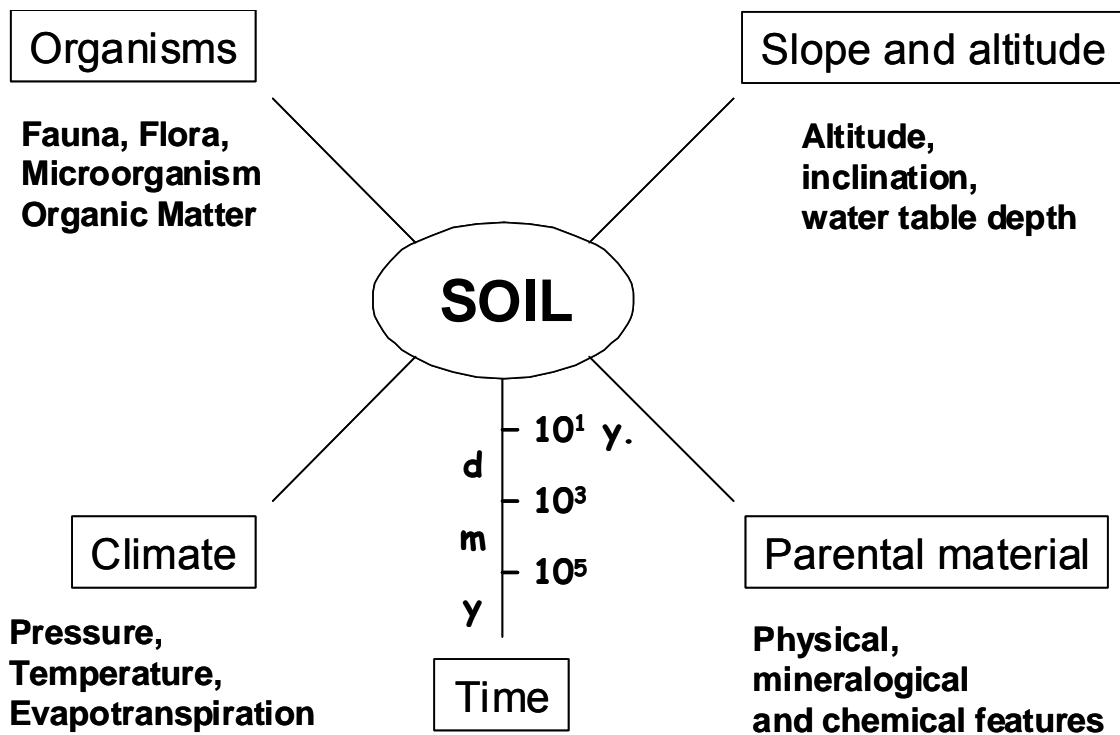


Figure 1.2: the five factors of soil formation

Ces cinq facteurs et leurs variations se combinent pour donner une gamme presque infinie de sols, chacun ayant ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques à un degré d'évolution donné. Pourtant un seul principe commun d'évolution relie ces facteurs en trois phases, à la fois successives et simultanées, allant de la roche brute à un système équilibré (figure 1.3) (Gobat et al., 2003) :

- La première phase est la phase d'altération de la roche mère par altération chimique et désagrégation physique, avec ou sans modification minéralogique, et qui aboutit à la subdivision en différentes classes granulométriques (texture du sol) de la matrice minérale.
- La seconde phase est l'enrichissement (ou incorporation) en matières organiques du sol après la colonisation par la végétation, la macrofaune et les microorganismes. Cette phase engendre une altération biochimique de la phase minérale. Le sol se structure par l'apparition d'une couche superficielle organique, la litière et l'interaction entre les phases minérales et organiques (formation du complexe argilo-humique, voir paragraphe I.1.3).
- La troisième phase est le transfert de matière minérale et/ou organique dans le sol qui permet la mise en place de couches différenciées horizontales : les horizons du sol (voir paragraphe I.1.3).

Les grands processus fondamentaux d'évolution du sol, ou processus pédogénétiques, sont présentés en annexe 1.

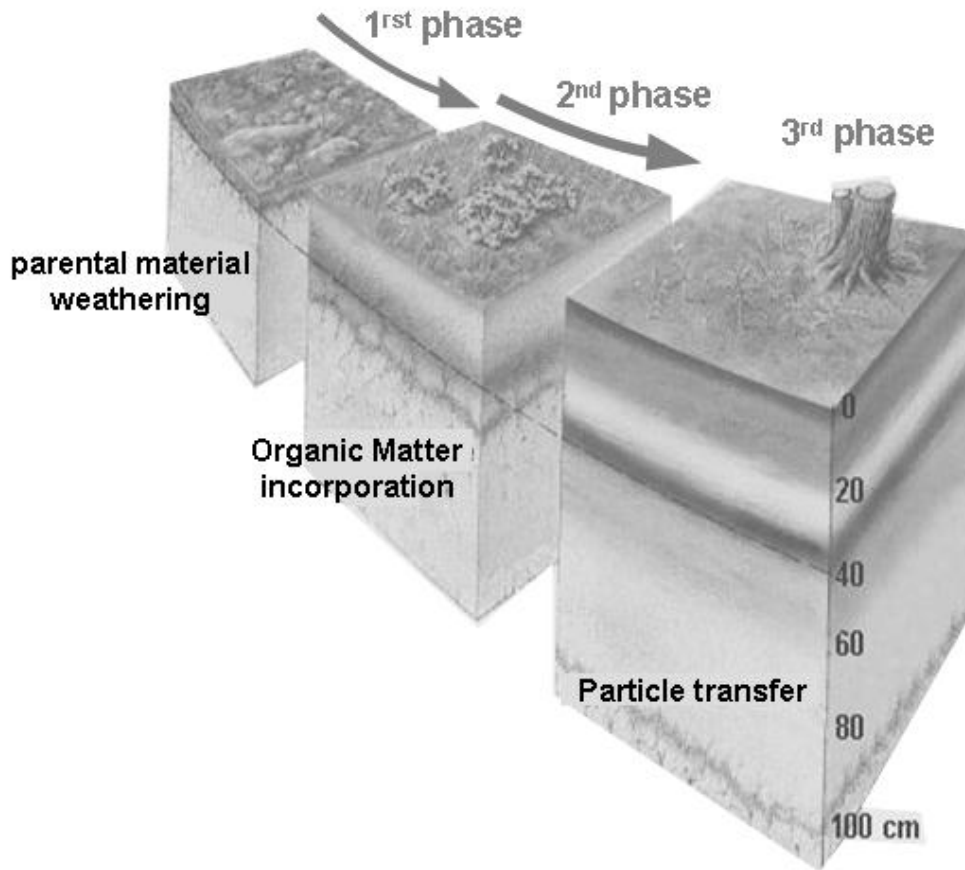


Figure 1.3: the three phases of soil development

### I.1.3 Organisation multi-échelle du sol

A différentes échelles, allant de celle de l'arrangement des particules à celle du paysage, des unités morphologiques sont reconnaissables (figure 1.4). Le sol est un milieu organisé (Chenu and Bruand, 1998) dont la matrice du sol, ou phase solide, est constitué d'une phase minérale souvent majoritaire (excepté pour les tourbes), d'une phase organique et de micro et macro organismes vivants.

#### **Le complexe argilo-humique (échelle nm à $\mu\text{m}$ )**

Lors de leur incorporation dans la matrice minérale du sol, les composés organiques du sol (l'humus qui correspond à la matière organique décomposée) réagissent avec les surfaces des minéraux, et en particulier avec les surfaces des minéraux argileux. Des liaisons diverses s'établissent (liaison électrostatique, liaison hydrogène...) et des complexes argile-matière organique ou complexe argilo-humique et/ou oxydes-matières organiques sont ainsi formés (Chenu and Bruand, 1998).

### **L'agrégat ( $\mu\text{m}$ au $\text{cm}$ )**

L'agrégation est le processus essentiel qui structure le sol, déterminant sa porosité, tant au niveau de la taille des pores que de leur géométrie (connectivité et tortuosité). La première échelle d'agrégation dans le sol est celle des micro-agrégats de quelques dizaines de microns. Les complexes argilo-humiques constituent la structure de base des micro-agrégats qui donne la géométrie de l'espace poral allant du nm au  $\mu\text{m}$  (microporosité des sols). La cohésion de ces micro-agrégats est en général assurée par des oxydes-hydroxydes métalliques et des macromolécules organiques. Des particules de la taille des limons et des microcolonies bactériennes (soudées par des polysaccharides) peuvent aussi être des éléments constitutifs des micro-agrégats. Ces micro-agrégats s'agglomèrent et forment des entités de taille macroscopique, les macro-agrégats ou agrégats structuraux. Ils résultent de l'action conjuguée des cycles d'humectation-dessiccation, de l'activité des racines et de la faune du sol (rôle essentiel des hyphes mycéliens et des vers de terre). En plus des micro-agrégats, les macro-agrégats peuvent être composés de grains de la taille des sables, de débris de racines ou de feuilles, et d'hyphes mycéliens. Ce niveau d'organisation en macro-agrégats détermine la méso et la macroporosité du sol.

### **L'horizon (cm au m)**

Les macro-agrégats s'organisent en une unité morphologique homogène au niveau de la constitution du sol et de sa structure ; l'horizon. Les horizons s'organisent sous la forme de couches généralement horizontales et superposées. Ils ont une extension verticale de l'ordre du cm au m. L'horizon est l'unité morphologique de référence pour la description du sol sur le terrain. L'organisation des horizons permet de classer un sol en le rattachant à un référentiel ou à une taxonomie. Les horizons sont le résultat de la pédogénèse et selon leurs caractéristiques, ils peuvent être répartis en quatre grands ensembles de la surface vers la profondeur du sol :

- Les horizons holorganiques (O) composés essentiellement de débris de végétaux plus ou moins transformés, mais encore reconnaissables (cas des sols forestiers).
- Les horizons organo-minéraux (A, L) se différencient des précédents par la présence de composés organiques humifiés et de constituants minéraux largement majoritaires.
- Les horizons minéraux (S, B) sont le lieu de processus de réorganisation de l'assemblage des constituants minéraux, d'altération géochimique de ces constituants et de départ ou au

contraire d'accumulation d'éléments (migration de minéraux argileux, d'éléments chimiques tels que le fer ou l'aluminium et de composés organiques tels que les acides humiques et fulviques).

- Les horizons qui correspondent à la roche mère sous-jacente (C, M) qui est plus ou moins altérée et désagrégée.

### **Le solum (dm au m)**

Le solum (ou pedon en anglais dans la figure 1.4) est l'échelle d'organisation des horizons du sol, l'unité morphologique qui définit le sol dans son ensemble, de la roche mère sous-jacent à la surface. C'est l'unité morphologique à partir de laquelle il est possible de décrire l'ensemble des caractéristiques pédogénétiques du sol, et donc le type de sol. Il est généralement décrit sur le terrain après l'ouverture de fosses ou de profils qui permettent d'avoir une vision complète du sol à l'échelle métrique dans les trois directions de l'espace (environ un mètre de largeur et jusqu'à deux mètres de profondeur).

### **L'organisation de la couverture pédologique à l'échelle du paysage (hm au km)**

La couverture pédologique est définie comme un objet continu et tridimensionnel situé entre la lithosphère et l'atmosphère qui se segmente en volumes homogènes que sont les horizons. De ce fait, le solum correspond dans la réalité à un point d'échantillonnage au niveau de la couverture pédologique. La variation de l'organisation spatiale des sols ou solum étant très forte, des unités cartographiques prenant en compte la notion de paysage ont été définies (cas de la cartographie actuelle des sols en France). Un ensemble de sols ayant des caractéristiques typologiques proches (appartenant à la même classe selon un référentiel ou une taxonomie) déterminent « une unité typologique de sols ». Les « unités typologiques de sols » varient spatialement à l'échelle du km, principalement en fonction de la pente, de l'altitude et de la roche mère. Lorsque l'organisation spatiale entre les « unités typologiques de sols » connexes est simple, elles peuvent être regroupées en « un élément de pédopaysage ». C'est par exemple une séquence de sol le long d'un versant, allant du plateau à la vallée. L'ensemble des « éléments du paysage » détermine « une unité de pédopaysage », définie comme un ensemble d'horizons pédologiques et d'éléments paysagiques (végétation, géomorphologie, roche mère...) dont l'organisation spatiale permet de caractériser dans son ensemble une couverture pédologique distincte (par exemple, les différentes unités de pédopaysage d'un bassin versant).

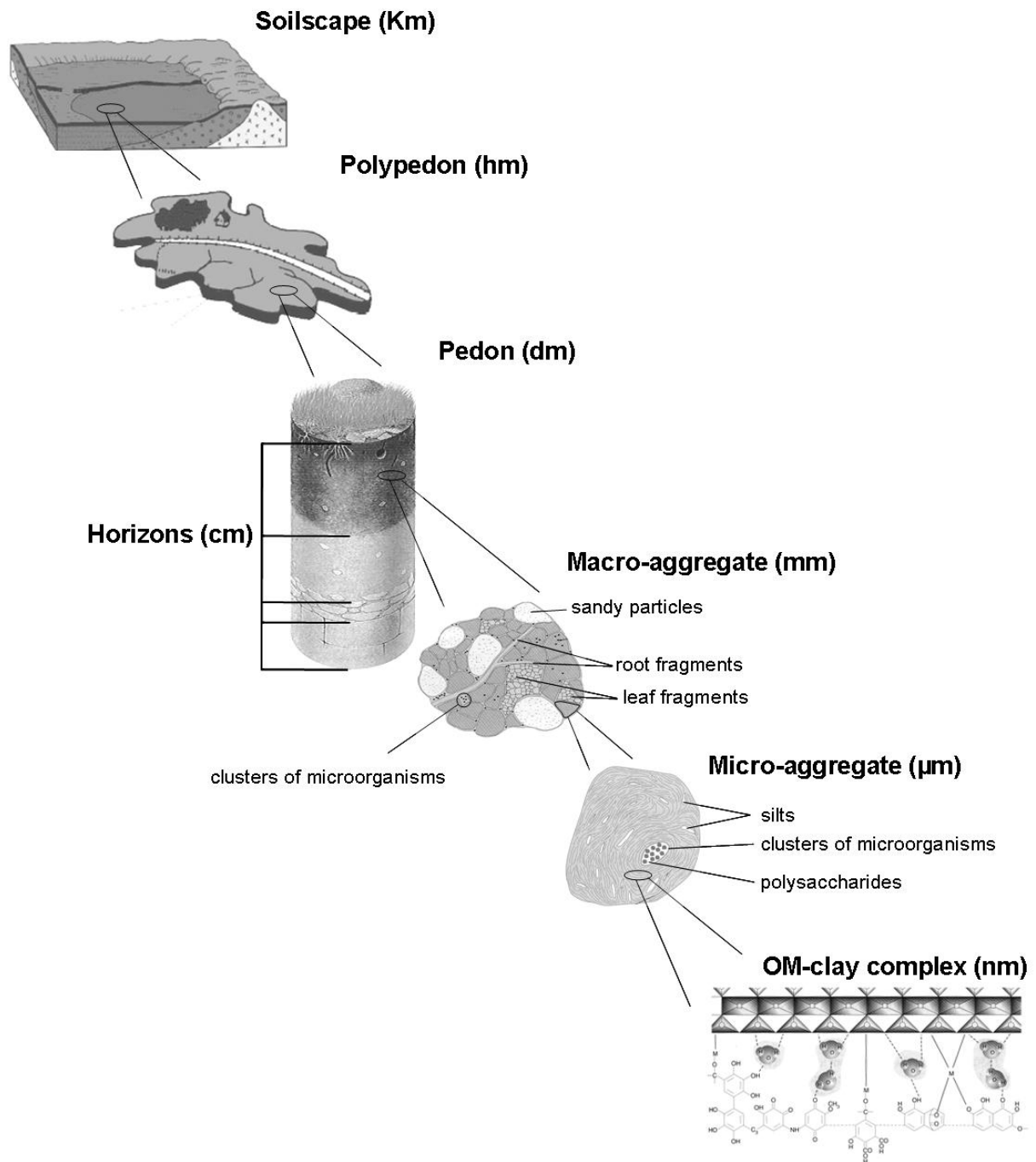


Figure 1.4: Multi-scale soil arrangement (adapted from Gobat et al., 2003)

## *I.2 Le sol : fonctions et problématiques actuelles*

### I.2.1 Le sol : un carrefour multifonctionnel

La fonction principale du sol utilisée par l'Homme est, depuis le néolithique, liée à l'agriculture. Le sol est le milieu privilégié qui assure la production alimentaire (cultures et élevages) et la production de matériaux (bois, fibres...). L'apparition de l'agriculture moderne mécanisée vers 1950, allant de pair avec l'adoption de monocultures répétitives a réduit la fonction agricole du sol à celle de simple « support de culture ». Il est évident que la fonction du sol est bien plus étendue que celle de simple support de culture et la vision actuelle du sol de « carrefour multifonctionnel » (Gobat et al., 2003) ou de « pivot du système biogéochimique » (Pedro, 2008) vient de l'essor encore récent de l'écologie des sols. Ainsi, par ses fonctions naturelles, le sol peut être considéré comme (Gobat et al., 2003) :

- un support pour les êtres vivants. Le sol est le milieu de vie des êtres vivants terrestres et par cette fonction, il assure le maintien de leur réserve génétique (notamment au niveau des microorganismes du sol),
- un réservoir de matières organiques et minérales. Le sol est la ressource primordiale en éléments nutritifs des êtres vivants terrestres,
- un régulateur des échanges et des flux de l'écosystème. Le sol est le pivot du système biogéochimique et il joue un rôle majeur dans les cycles fondamentaux du fonctionnement de la planète comme par exemple le cycle du carbone, de l'azote, des cations, ou encore de l'eau.
- un lieu de transformation de la matière organique. Cette fonction du sol est principalement due à l'abondance et à la diversité des microorganismes du sol. L. Pasteur a d'ailleurs écrit dès la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle : « s'il n'y avait pas de microbes dans les sols qui recouvrent notre planète, la surface de la Terre serait encombrée de cadavres, de sorte que la vie serait devenue impossible »
- un système épurateur de substances polluantes. Le sol par ses propriétés de rétention et de transformation permet de limiter la dispersion de substances polluantes comme les pesticides, les nitrates ou les éléments traces métalliques aux autres milieux de

l'écosystème terrestre (comme les nappes phréatiques du sous sol ou les cours d'eau et le milieu marin).

A travers l'ensemble de ces fonctions naturelles, le sol est pour l'Homme une des bases essentielles de la vie humaine (le support principal de l'activité et des constructions humaines) ; le lieu de production agricole et forestière (la fonction première du sol déjà évoquée) ; un endroit de stockage des matières premières et des déchets ; un élément constitutif du paysage ; un miroir de l'histoire des civilisations et des cultures.

Il apparaît important de rappeler que ces fonctions du sol sont maintenant reconnues par la législation, ainsi la norme ISO 11074 définit de la façon suivante les différentes fonctions du sol : « contrôle des cycles des éléments et de l'énergie en tant que compartiment des écosystèmes ; support des plantes, des animaux et de l'homme ; base des constructions et des immeubles ; production agricole ; rétention de l'eau et des dépôts ; constitution d'une réserve génétique ; conservation en tant que mémoire de l'histoire et de la nature ; protection en tant qu'archive archéologique et paléoécologique ».

### **Les problématiques scientifiques actuelles autour du sol**

Les multiples problématiques scientifiques liées au sol ne sont pas abordées ici : le propos est limité à deux d'entre elles relatives à la politique environnementale et qui sont actuellement sensibles à l'échelle du globe. Il peut paraître surprenant de parler de « problématiques de politiques environnementales » dans ce travail de thèse, néanmoins, l'aspect majoritairement appliqué de l'étude scientifique des sols impose de prendre en compte les problématiques sociétales (les exemples sont extraits de Pedro, 2008).

La première problématique est liée à la multiplication du nombre d'hommes sur Terre : 2 milliards en 1900, 4 en 1975 et 6 en l'an 2000, 9 milliards prévu en 2050 (révision 2004 des Nations Unis). Une telle croissance démographique risque de poser un jour prochain des problèmes d'alimentation (850 millions de personnes souffrent actuellement de malnutrition selon le rapport 2006 de la FAO). A ce premier problème global s'ajoute celui de la diminution annoncée de la disponibilité des énergies fossiles qui conduit les pouvoirs publics à encourager l'utilisation de biocarburants issus de la biomasse produite par les cultures. De ce fait, les sols seront de plus en plus mis à contribution, soit parce que des espaces naturels encore vierges devront être mis en cultures, soit parce que la productivité des sols déjà cultivés devra être augmentée.



La seconde problématique est celle en rapport avec les changements climatiques annoncés qui, s'ils ont toujours existé au cours de l'histoire de la Terre et même de l'humanité, vont à l'avenir peser sur les problèmes de mise en valeur des sols : déplacement des espaces terrestres à vocation agricole ou encore modification d'un certain nombre de types de sols. Tout ceci nécessitera des adaptations culturelles qu'on est loin de savoir résoudre à l'heure actuelle. Dans le même temps, pour limiter l'accroissement du CO<sub>2</sub> atmosphérique (protocole de Kyoto entré en vigueur en 2005) qui joue sur le réchauffement global, deux solutions sont envisagées : limiter les émissions de carbone vers l'atmosphère ou séquestrer une partie du carbone atmosphérique dans un autre réservoir terrestre. Le rôle du sol en tant que réservoir est avancé car il contient déjà environ deux fois le stock de carbone de l'atmosphère et trois fois celui de la végétation (1500 milliards de tonnes pour le premier mètre).

## II Les constituants du milieu étudiés: les minéraux argileux

### *II.1 Définitions, organisation, diversité et propriétés*

#### II.1.1 Argile, minéraux argileux et phyllosilicates

Le mot argile peut avoir différentes significations ce qui conduit à des confusions, et plus particulièrement en pédologie. Pour la pédologie, le terme argile est généralement utilisé pour décrire la fraction inférieure à 2 µm obtenue après séparation granulométrique : la fraction « argile » du sol. Néanmoins, cette appellation, bien que largement répandue, est limitée à la discipline et n'a pas de sens minéralogique. Il apparaît ainsi essentiel de présenter les définitions actuelles admises par la nomenclature internationale, définitions qui seront prises pour références dans cette étude (Guggenheim et al., 2006). Le terme « argile » est ainsi défini comme : « matériau naturel qui est composé essentiellement de minéraux finement divisés, plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcit au séchage ou à la cuisson. Ainsi l'argile contient généralement des phyllosilicates et peut aussi contenir d'autres matériaux (incluant la matière organique) qui peuvent agir ou non sur la plasticité ou le durcissement ». Le terme « minéraux argileux » est défini comme : « phyllosilicates et minéraux qui confère la plasticité à l'argile et qui durcissent au séchage ou à la cuisson ». Enfin les phyllosilicates sont définis comme : « minéraux contenant une couche tétraédrique continue en deux dimensions de composition T<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (T = Si, Al, Be...), les tétraèdres étant liés

par la mise en commun de trois de leurs sommets (oxygènes basaux) ; les sommets libres pointant tous dans la même direction (sommets correspondant aux oxygènes apicaux). Dans l'unité structurale, la où les couches tétraédriques sont liées à une couche octaédrique, et/ou à un groupe de cations et/ou à des cations isolés ».

Le terme qui a été choisi pour définir le constituant étudié dans ce travail est « minéraux argileux ». Par sa définition, il prend en compte les propriétés que les phyllosilicates confèrent au matériau naturel qui les contient. Ces propriétés étant essentielles dans le fonctionnement du sol, ce terme semble être le plus approprié pour la pédologie.

## II.1.2 Structure multi-échelle des minéraux argileux

### **Le feuillet (échelle de l'Å)**

Les minéraux argileux appartiennent majoritairement au groupe des phyllosilicates, ou communément appelés « silicates en feuillets ». Les feuillets sont constitués de couches de polyèdres élémentaires. Les polyèdres élémentaires sont composés d'un cation central lié par des liaisons intermédiaires ioniques-covalentes aux anions qui l'entourent ( $O^{2-}$  et/ou  $OH^-$ ), situés aux sommets du polyèdre. Compte-tenu des différences de diamètre ionique des cations généralement présents dans les minéraux argileux, trois types de coordinance sont possibles, coordinance 4, 6 et 12. La structure cristalline du feuillet de l'ensemble des minéraux argileux est définie par 2 types de couches déterminées par la géométrie des polyèdres élémentaires de coordinance 4 et 6 :

- la couche tétraédrique (coordinance 4). Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central  $Si^{4+}$  ( $SiO_4^{4-}$ , dominant) et/ou  $Al^{3+}$  ( $AlO_4^{5-}$ , fréquent) et/ou  $Fe^{3+}$  ( $FeO_4^{5-}$ , occasionnel). Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (figure 1.5).

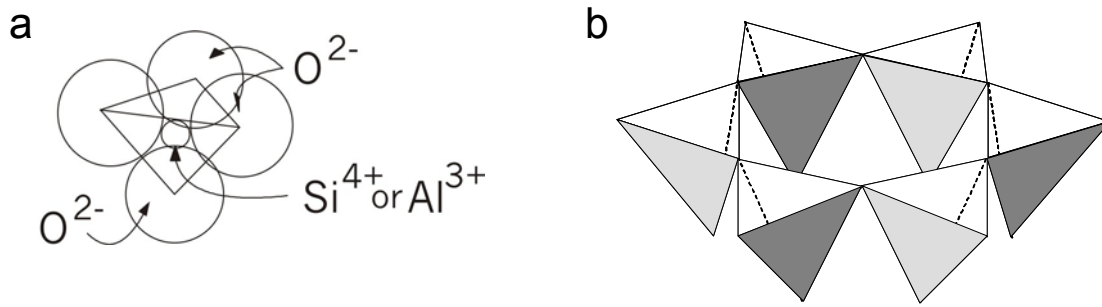


Figure 1.5: tetrahedral sheet. a- tetrahedral; b- the hexagonal structure of tetrahedral sheet

- La couche octaédrique (coordinance 6). Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  et/ou  $\text{Mg}^{2+}$  et/ou  $\text{Fe}^{2+}$ . Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite trioctaédrique (figure 1.6b). Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique (figure 1.6a).

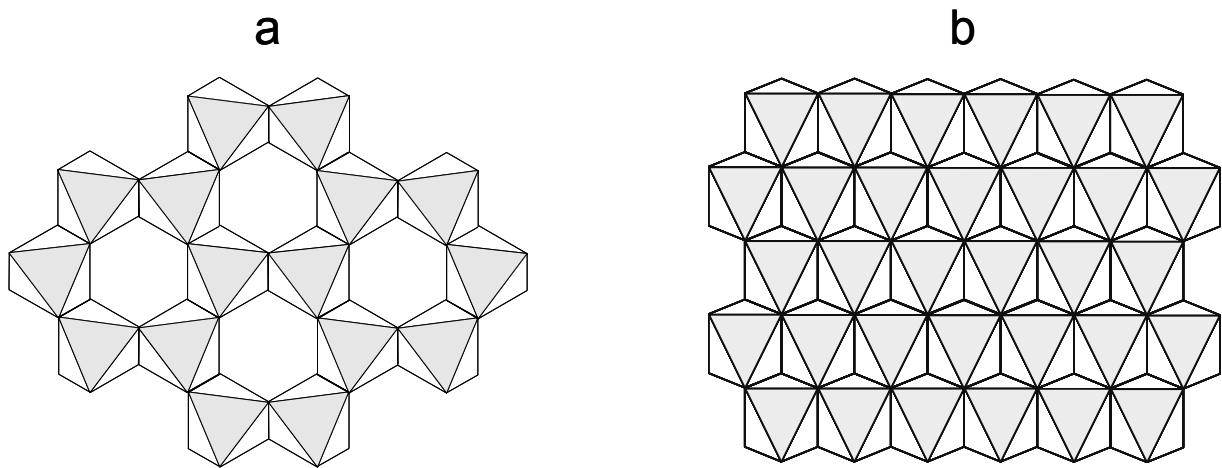


Figure 1.6: octahedral sheet structure. a-dioctaedral sheet ; b-trioctaedral sheet

A partir de l'agencement de ces deux types de couches dans les trois directions de l'espace (a, b et c), deux types de feuillets sont obtenus :

- les feuillets dits 1/1 dans lesquels une couche tétraédrique est liée à une couche octaédrique (figure 1.7a).
- les feuillets dits 2/1 dans lesquels deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique (figure 1.7b-c).

Pour ces deux types de feuillets, les oxygènes apicaux des tétraèdres sont partagés avec les octaèdres dont ils remplacent les sommets OH.

Lorsque la charge électrique des anions de la charpente du feuillet est entièrement compensée par celle des cations en position tétraédrique et octaédrique, la charge du feuillet est nulle. Deux ions de dimension voisine peuvent être substitués l'un par rapport à l'autre sans qu'il y ait de modification fondamentale de la structure, c'est la substitution isomorphe. Les cations centraux des polyèdres élémentaires assurant la charge nulle du feuillet peuvent ainsi être substitués par un cation de charge inférieure (substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par un cation trivalent dans les couches tétraédriques et substitutions de cations trivalents par des cations divalents dans la couche octaédrique). Ces substitutions peuvent entraîner une perte de la neutralité électrique des feuillets pour les feuillets 2/1. Dans ce cas, la neutralité électrique est assurée par une couche cationique supplémentaire dans l'espace interfoliaire : la couche interfoliaire. Elle se situe entre les oxygènes basaux de deux couches tétraédriques de deux feuillets 2/1 consécutifs. Deux cas d'occupation de la couche interfoliaire sont possibles :

- des cations de fort diamètre ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...) non liés entre eux viennent compenser le déficit de charge. Les cations sont liés par des forces de Van der Waals-ioniques (liaisons faibles) aux oxygènes des couches tétraédriques en vis-à-vis (figure 1.7c).
- le déficit de charge est compensé par la présence d'une couche octaédrique sans sommet commun avec les couches tétraédriques des feuillets 2/1. Tous ses groupes anioniques sont des groupes hydroxyles et cette couche interfoliaire est dite brucitique ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) ou gibbsitique ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Un troisième type de feuillet est alors défini, le feuillet est dit 2/1/1 (figure 1.7d).

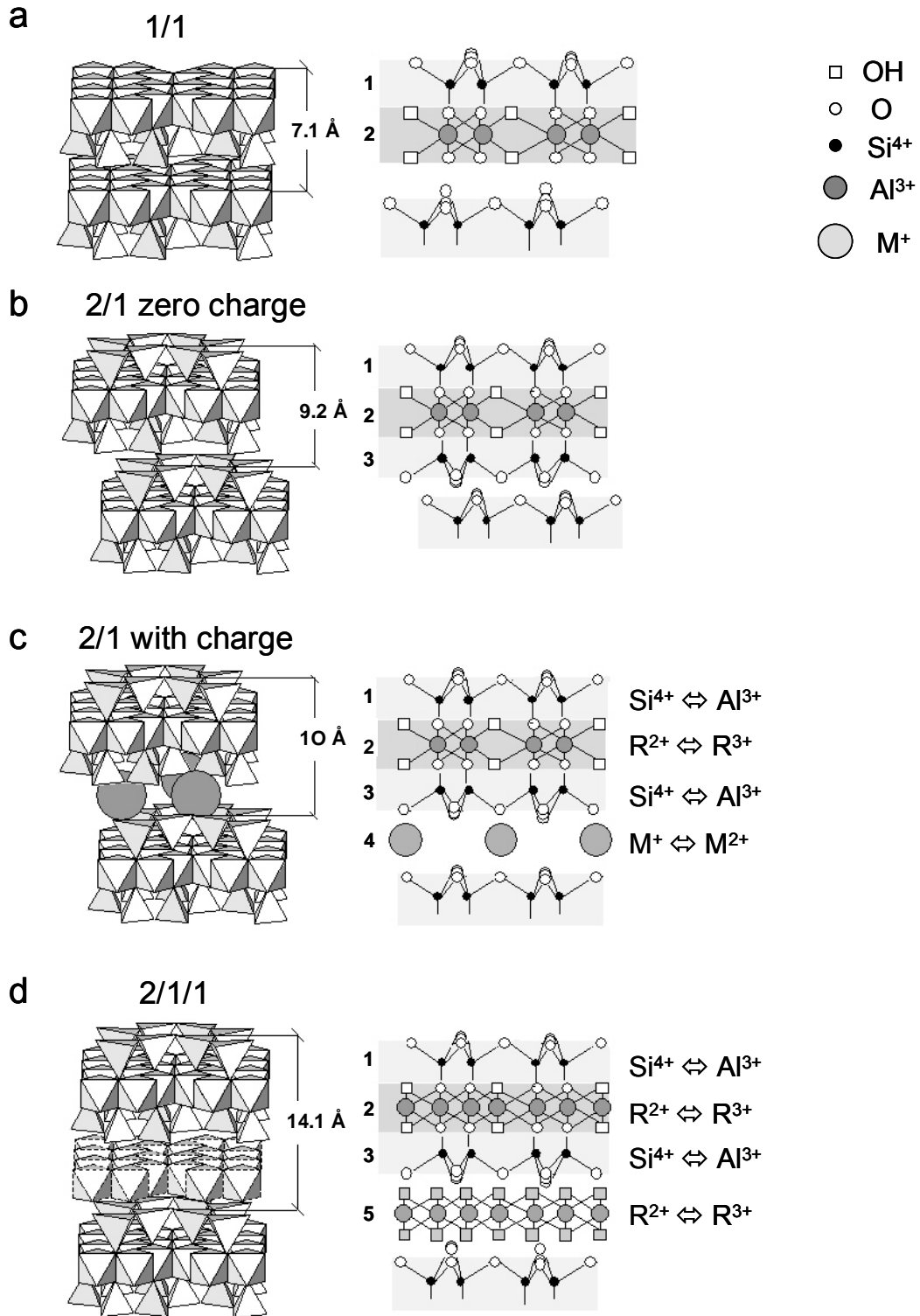
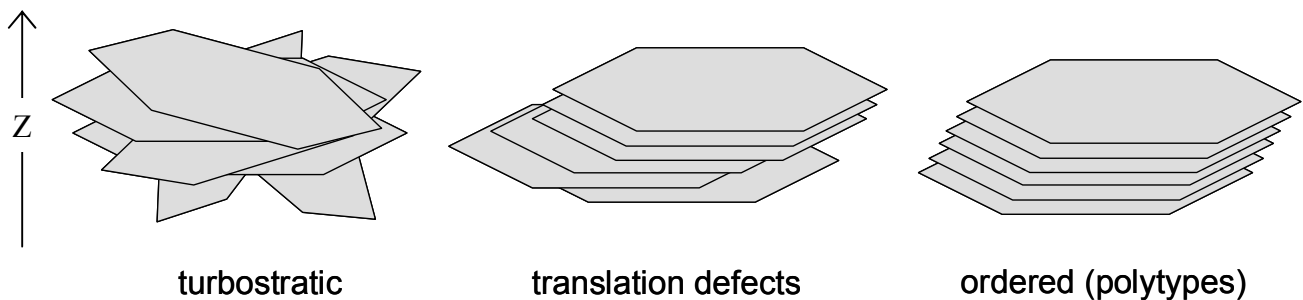


Figure 1.7: the four clay layer structures. a-type 1/1; b-type 2/1 without layer charge; c-type 2/1 with negative layer charge compensated by interlayer cations; d-type 2/1/1 negative charge compensated by an interlayer hydroxyl sheet. 1-3-tetrahedral sheet; 2-octahedral sheet; 4-interlayer space with cations; 5-interlayer space with hydroxyl sheet.

L'unité structurale pour les minéraux argileux est ainsi constituée du feuillet et du matériel contenu dans l'espace interfoliaire. Les formules structurales unitaires pour les différents types de minéraux argileux (1/1 ; 2/1 ; 2/1/1) sont donc calculées sur cette unité structurale (tableau 1.1, formules structurales par demi-maille).

### **Le cristal : un empilement de feuillets (échelle du nm au $\mu\text{m}$ )**

Les phyllosilicates forment des cristaux composés de feuillets empilés de façon cohérente selon l'axe Z (voir figure 1.8). Leur nombre détermine l'épaisseur du cristal. Lorsqu'il n'existe pas de régularité dans la superposition de deux feuillets adjacents, l'empilement est dit turbostratique (cas des montmorillonites). Si un ordre partiel dans l'empilement des différents feuillets existe, l'empilement est dit semi-ordonné (cas des vermiculites). Si des translations régulières s'établissent à grande échelle, l'empilement est ordonné et la variation des modalités d'empilement sont nommées polytypes (cas des polytypes des illites) (figure 1.8).



*Figure 1.8: the different stacking modes of clay minerals (the 2/1 layers are represented by a hexagonal cavity of the tetrahedral sheet).*

L'empilement de feuillets ayant des caractéristiques cristallographiques identiques définit les cristaux discrets. Par ailleurs, les différents types de feuillets des phyllosilicates ont des dimensions différentes selon l'axe c mais voisines dans le plan ab (plan d'allongement des feuillets). En conséquence, l'empilement de feuillets de nature différente est possible et les cristaux sont dits interstratifiés. Le cristal est alors défini par le nombre de types de feuillets différents, la proportion de chacun des types de feuillets dans le cristal et la séquence (ou probabilité) d'empilement des feuillets (détaillé dans le chapitre 2). L'ordre de grandeur des cristaux varie de la dizaine de nanomètre à la dizaine de microns, l'extension selon ab étant en général plus importante que selon l'axe c. Les minéraux argileux sont donc des cristaux plats de petite taille ce qui leur confère une surface d'échange importante avec le milieu et un rapport surface/volume élevé responsable de leur réactivité.

NAME	HALF UNIT CELL	INTERLAYER CHARGE (IC)
<b>1/1 phyllosilicates</b>		
Kaolinite	$\text{Si}_2 \text{O}_5 \text{Al}_2 (\text{OH})_4$	$x=0 ; y=0$
Chrysotile	$\text{Si}_2 \text{O}_5 \text{Mg}_3 (\text{OH})_4$	$x=0 ; y=0$
Antigorite	$\text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{Mg,Fe})_3 (\text{OH})_4$	$x=0; y=0$
Nepouite	$\text{Si}_2 \text{O}_5 \text{Ni}_3 (\text{OH})_4$	$x=0; y=0$
Fraipontite	$[\text{Si}_{2-x} \text{Al}_x] \text{O}_5 (\text{Zn}_{3-y} \text{Al}_y)_3 (\text{OH})_4$	$x=y$
Amesite	$[\text{Si} \text{Al}] \text{O}_5 (\text{Mg}_2 \text{Al}) (\text{OH})_4$	$x=-1; y=+1$
Berthierine	$[\text{Si}_{2-x} \text{Al}_x] \text{O}_5 [(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{3-y-z}, \text{Fe}^{3+}_y, \langle \rangle_z]$ $(\text{OH})_4$	$x=6+y-2z$
Cronstedtite	$[\text{Si} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_5 (\text{Fe}^{2+}_2 \text{Fe}^{3+}) (\text{OH})_4$	$x=y=1$
Greenalite	$\text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{Fe}^{2+}_{3-y-z} \text{Fe}^{3+}_y \langle \rangle_z) (\text{OH})_4$	$x=0 y=1/2z$
<b>2/1 phyllosilicates (without layer charge)</b>		
Pyrophyllite	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Al}_2 (\text{OH})_2$	$x=0 ; y=0$
Talc	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Mg}_3 (\text{OH})_2$	$x=0 ; y=0$
Minnesotaite	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_3 (\text{OH})_2$	$x=0; y=0$
<b>2/1 phyllosilicates (with layer charge)</b>		
Muscovite	$[\text{Si}_3 \text{Al}] \text{O}_{10} \text{Al}_2 (\text{OH})_2 \text{K}$	$x=-1 ; y=0 ; \text{IC}=+1.0$
Celadonite	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} [(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})] (\text{OH})_2 \text{K}$	$x=0 ; y=0; \text{IC}=+1.0$
Phengites	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [\text{Al}_{2-y} (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_y] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y}$	$x+y=-1.0; \text{IC}=+1.0$
Glauconite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-y} (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_y] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y}$	$x+y=-1.0; \text{IC}=+1.0$
Illite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [\text{Al}_{2-y} (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_y] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y}$	$x<-0.3; y<-0.6; \text{IC}\cong+0.9$
Vermiculite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}_{2-y}) \text{Mg}_y] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y}$	$-0.3<x<-0.7; -0.2<y<-0.6;$ $\text{IC}\cong+0.9$
Beidellite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2 (\text{OH})_2 \text{K}_x$ (Smectite)	$-0.3<x<-0.7; -0.2<y<-0.6;$ $+0.6<\text{IC}<+0.8$
Montmorillonite	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} [(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}_{2-y}) \text{Mg}_y] (\text{OH})_2 \text{K}_y$ (Smectite)	$-0.3<x<-0.6; y=0;$ $+0.3<\text{IC}<+0.6$
Biotite	$[\text{Si}_3 \text{Al}] \text{O}_{10} (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_3 (\text{OH})_2 \text{K}$	$X=0; -0.3<y<-0.6;$ $+0.3<\text{IC}<+0.6$
Vermiculite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{3-y-z}, (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_y, \langle \rangle_z] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y-2z}$	$-0.3<x<-0.7; -0.2<y<-0.6;$ $+0.6<\text{IC}<+0.8$
Saponite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{3-y-z}, (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_y, \langle \rangle_z] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y-2z}$	$-0.3<x<-0.6; y+2z=0;$ $+0.3<\text{IC}<+0.6$
Stevensite	$\text{Si}_4 \text{O}_{10} [(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{3-y-z}, (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_y, \langle \rangle_z] (\text{OH})_2 \text{K}_{x+y-2z}$	$x=0; 0.3<y+2z<-0.6;$ $+0.3<\text{IC}<+0.6$
<b>2/1/1 phyllosilicates</b>		
Donbassite	$[\text{Si}_3 \text{Al}] \text{O}_{10} (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2 (\text{OH})_2 \text{Al}_2 (\text{OH})_6$ (and HIM in soils)	$x=-1.0; \text{IC}\cong+1.0$
Sudoite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-y}, (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_y] (\text{OH})_2 \text{AlMg}_2 (\text{OH})_6$	$-0.3<x<-1.0; 0<y<-0.7;$ $\text{IC}\cong+1.0$
Chorite	$[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x] \text{O}_{10} [(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{3-y-z}, (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_y, \langle \rangle_z] (\text{OH})_2 \text{AlMg}_2 (\text{OH})_6$	$-0.3<x<-1.0; 0<y+2z<-0.7;$ $\text{IC}\cong+1.0$

Table 1.1: Chemical composition of the half unit cell of the principal phyllosilicates.  $x=\text{Si}$  for  $\text{R}^{3+}$  substitution in the tetrahedral sheet;  $y=\text{R}^{2+}$  for  $\text{R}^{3+}$  substitutions in the octahedral sheet;  $z =$  number of octahedral vacancies ( $\langle \rangle$ );  $\text{IC} =$  interlayer charge. (Velde and Meunier, 2008)

### La particule et l'agrégat : organisation des cristaux (échelle du $\mu\text{m}$ au mm)

La particule est le niveau d'organisation des cristaux des minéraux argileux par des forces de surface. La plupart du temps, les associations se font par superposition des faces basales, par cristallisation épitaxiale, par coalescence ou encore par agrégation de cristaux (figure 1.9a-c). Les particules ne peuvent être séparées par traitement chimique (i.e. utilisation de dispersants) ou physique (i.e. ultrasons).

L'agrégat est une unité d'organisation supérieure à la particule dans laquelle cristaux et/ou particules sont reliés entre eux par des forces d'attraction coulombiennes ou par des dépôts d'oxydes – hydroxydes ou de matière organique jouant le rôle de « liants ». Les agrégats peuvent être détruits par traitement chimique (figure 1.9b) (i.e. destruction des liants, dispersants chimique) et/ou physique (i.e. ultrasonification). La notion d'agrégat proposée ici se rapproche de celle de micro-aggrégat des sols (partie I.1.3).

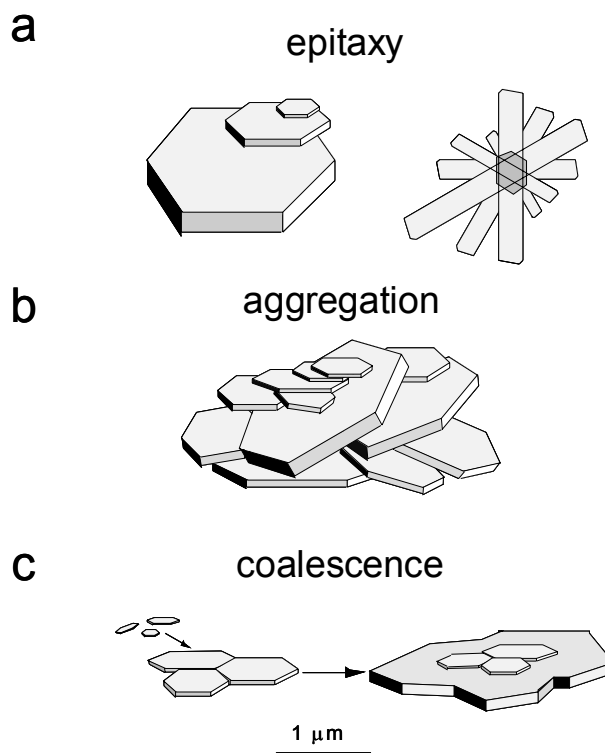


Figure 1.9: the main types of particles and aggregates of clay minerals; a-epitaxy, i.e. growth on a crystalline support; b-aggregation of crystallites by Coulomb forces or hydroxide or organic matter deposits; c-coalescence: neighboring crystals are joined by the growth of common layers (Velde and Meunier, 2008).



### II.1.3 Les différents types de minéraux argileux

Les minéraux argileux se classent suivant deux critères essentiels : le type de feuillet (1/1, 2/1 ou 2/1/1) qui constitue le cristal, et l'occupation octaédrique du feuillet (dioctaédrique ou trioctaédrique). Le groupe des minéraux à feuillets 2/1 se subdivise selon la valeur de la charge interfoliaire issue des diverses substitutions cationiques au sein du feuillet. Une subdivision plus fine en fonction de la répartition de ces substitutions entre sites octaédriques et tétraédriques est aussi effectuée pour le sous-groupe des smectites (tableau 1.1).

### II.1.4 Propriétés des minéraux argileux

Le choix de détailler les propriétés de gonflement et d'échange ionique des minéraux argileux a été motivé par leur rôle primordial sur la physico-chimie du sol. De plus, elles constituent deux caractéristiques essentielles dans l'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X.

#### **Gonflement de l'espace interfoliaire**

Les minéraux argileux neutres (i.e. kaolinite, serpentine, pyrophyllite, talc) ou de charge interfoliaire élevée (supérieure à 0,8 pour  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , illite, glauconite, micas cf tableau 1.1) pour les minéraux de type 2/1 ainsi que les minéraux de type 2/1/1 ne possèdent pas de capacité d'expansion de l'espace interfoliaire. Par contre, pour les minéraux argileux 2/1 ayant une charge interfoliaire inférieure à 0,8 pour  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (i.e. vermiculites et smectites), le cation interfoliaire peut être plus ou moins hydraté et des molécules polaires comme l'éthylène glycol ou le glycérol peuvent être introduites dans l'espace interfoliaire. D'ailleurs, l'introduction de molécules polaires est un des critères majeur d'identification de ces minéraux argileux (voir la partie VI.4.1 du chapitre 2).

Ainsi, pour ces minéraux argileux, l'épaisseur de l'espace interfoliaire est variable. Cette variation est fonction de l'humidité relative (HR) du milieu, de l'affinité pour l'eau du cation interfoliaire (hydratation) pour une HR donnée, de l'importance de la charge interfoliaire et de sa localisation (tétraédrique et/ou octaédrique). L'ensemble de ces paramètres conduit à une hétérogénéité structurale à l'échelle du cristal (d'hydratation ou de solvatation par une molécule polaire). De ce fait, au sein du même cristal, des feuillets avec des états d'hydratation (ou de solvatation) différents peuvent coexister : feuillets déshydratés (ou non expansibles), feuillet monohydratés (ou ayant une couche de molécules polaires), feuillet bi-

hydratés (ou ayant deux couches de molécules polaires) et parfois des feuillets ayant trois couches d'eau. Dans le cas des smectites basse charge, l'influence du cation interfoliaire est prédominante et pour une HR donnée, une forte affinité du cation interfoliaire pour l'eau conduit à la présence de feuillets plus hydratés ou bien à une augmentation de la proportion des feuillets les plus hydratés. Ainsi, le calcium ou le magnésium (bivalents) engendreront une prédominance des feuillets bi-hydratés alors que des cations comme le potassium ou le sodium présenteront des états généralement monohydratés. De plus, l'augmentation de la charge interfoliaire conduit à un décalage des transitions feuillets bi-hydratés/monohydratés et monohydratés/déshydratés vers des humidités relatives plus basses. Enfin, la localisation de la charge (tétraédrique ou octaédrique) influe sur l'hétérogénéité d'hydratation (et de solvation par une molécule polaire). Ainsi même pour des HR élevées (80%), les beidellites présentent encore une forte proportion de feuillets monohydratés (ou monocouche de molécule polaire) et déshydratés (ou non expansible). Le détail de ces résultats est présenté dans la thèse de (Ferrage, 2004).

### **Échange ionique et propriétés colloïdales**

Les minéraux argileux portent une charge électrique nette devant être compensée par l'adsorption d'ions de signe opposé venant de la solution. Selon son origine, cette charge est soit « permanente », c'est-à-dire indépendante de la physico-chimie du milieu, soit « variable » selon la composition de la solution, particulièrement selon le pH.

La charge variable peut être définie comme la charge nette résultant de la déprotonation ou de la protonation des groupes fonctionnels de surface de minéraux. Dans le cas des minéraux argileux les charges variables se situent en bordure des feuillets au niveau des liaisons interrompues (figure 1.10). Cette charge étant dépendante du pH de la solution, il existe un pH pour lequel la charge est nulle (potentiel de zéro charge, PZC). Dans le cas des sols, les charges en bordure de feuillet des minéraux argileux sont généralement négatives (excepté pour les sols acides, pH inférieur à 5).

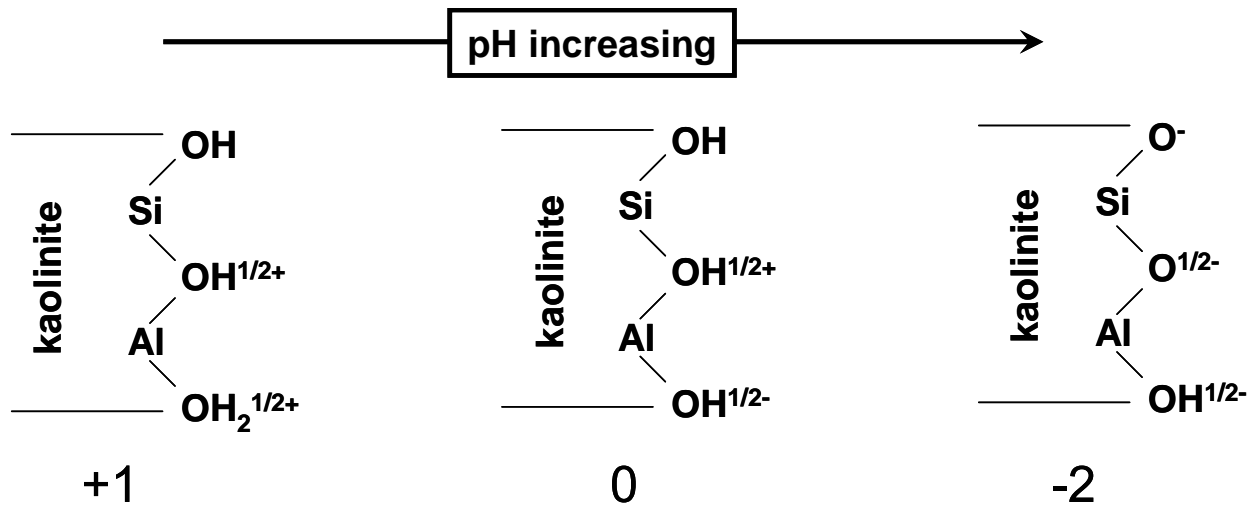


Figure 1.10: variable charge of clay minerals. Influence of pH on the silanol (Si-OH) and aluminol (Al-OH) functions at the interrupted edges of a kaolinite.

La charge permanente peut être définie comme la charge nette résultant des substitutions isomorphes à l'intérieur du feuillet. Elle n'est donc pas présente dans les minéraux 1/1 et les minéraux argileux 2/1 ayant une charge nulle (i.e. kaolinite, serpentine, pyrophyllite, talc). Pour les minéraux argileux 2/1 à forte charge permanente (supérieure à 0,8 pour Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, illite, glauconite, micas, tableau 1.1), l'interaction entre le cation interfoliaire et les feuillets adjacents est forte et l'espace interfoliaire en est réduit. Dans ce cas, le cation interfoliaire reste en place et il est dit non échangeable. Il en est de même avec les minéraux argileux 2/1/1 dont la couche interfoliaire hydroxylée est non échangeable. Dans le cas des minéraux argileux 2/1 ayant une charge interfoliaire inférieure à 0,8 pour Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (i.e. vermiculites et smectites), l'attraction étant moins importante, les cations interfoliaires sont potentiellement échangeables avec la solution du milieu. Pour des cations de charge similaire, l'affinité de ces minéraux argileux suit l'ordre des énergies croissantes d'hydratation du cation (sauf dans le cas des vermiculites où l'affinité pour le magnésium est supérieure à celle du calcium) :

- Césium (Cs<sup>+</sup>) > Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) > Potassium (K<sup>+</sup>) > Sodium (Na<sup>+</sup>) > Lithium (Li<sup>+</sup>)
- Barium (Ba<sup>2+</sup>) > Strontium (Sr<sup>2+</sup>) > Calcium (Ca<sup>2+</sup>) > Magnésium (Mg<sup>2+</sup>)

Les deux types de charges des minéraux argileux présentés ci-dessus interviennent dans la Capacité d'Échange Cationique (CEC). La CEC est un concept macroscopique qui correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer de manière réversible des cations (en cmol(-) kg<sup>-1</sup>). L'ordre de grandeur de la CEC des minéraux argileux est variable allant de

quelques  $\text{cmol}(-) \text{kg}^{-1}$  pour la kaolinite (charge variable) à plus d'une centaine de  $\text{cmol}(-) \text{kg}^{-1}$  pour les vermiculites et smectites (importance de la charge permanente) (tableau 1.2).

Clay minerals	C.E.C. ( $\text{cmol}(-) \text{kg}^{-1}$ )	Extern specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Intern specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Total specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
kaolinite	5-15	10-30	0	10-30
illite	25-40	80-120	20-55	100-175
smectites	80-120	80	600-700	700-800
vermiculite	100-150	40-70	700	760
chlorite	5-15	100-175	-	100-175

*Table 1.2: Examples of C.E.C. and external, internal and total specific surface areas*

Les propriétés d'échange ionique des minéraux argileux liées à leur petite taille et à leur importante surface d'échange (surface spécifique, tableau 1.2) leur confèrent aussi des propriétés colloïdales. Les minéraux argileux peuvent ainsi être à l'état dispersé ou à l'état floculé. Cet état dépend de l'énergie de répulsion électrostatique entre les particules qui est fonction de la densité superficielle de charges (en  $\text{charge} \cdot \text{m}^{-2}$ , approximée à partir de la CEC et de la surface spécifique), de la valence et de la concentration de l'ion en solution. Lorsque la densité superficielle de charges diminue et que la valence et la concentration de l'ion en solution augmentent, l'énergie de répulsion électrostatique diminue et les minéraux argileux ont tendance à flocculer (et inversement).

## *II.2 Origine et rôle des minéraux argileux dans les sols*

### *II.2.1 Origine des minéraux argileux des sols*

Depuis cinquante ans, l'origine des minéraux argileux des sols a été largement étudiée, notamment par « l'école française » (Millot, 1964; Duchaufour, 1965; Pedro, 1994) et « l'école anglo-saxonne » (Jackson, 1965; Wilson, 1999). Ces travaux issus de la science du sol s'inscrivent tous dans le même schéma conceptuel sur les processus d'altération à l'origine des minéraux argileux : la séquence d'altération. C'est une succession de réactions transformant irréversiblement les phyllosilicates de haute température (micas, chlorite) en interstratifiés puis smectite puis kaolinite puis gibbsite. Cette « chaîne de réactions » décrit les grandes tendances observables à l'échelle des zones climatiques de la planète mais ne permet

pas d'aborder les processus d'altération supergène ni les mécanismes de l'évolution des minéraux argileux du sol. Ces mécanismes ne sont abordables qu'en utilisant le concept de microsystème (Meunier et al., 2007).

### **Les conditions de surface**

« Les roches qui affleurent à la surface du globe ne sont pas, la plupart du temps, en équilibre avec les conditions qui règnent dans le milieu superficiel. Elles évoluent donc obligatoirement en donnant naissance à un nouveau matériau (sol), ce qui implique non seulement une perte de massivité, mais encore un changement plus ou moins important dans la composition chimique et de la constitution minéralogique » (Pedro, 1994). A partir de cette introduction, il est aisé d'appréhender les trois origines des minéraux argileux du sol distinguées par (Millot, 1964):

- *l'héritage* : le minéral argileux est directement issu de la roche mère sans modification de ses caractéristiques cristallographiques. C'est un minéral argileux primaire (i.e. micas et illite de plusieurs dizaines de microns ; chlorite trioctaédrique...)
- *la transformation* : les conditions de surface entraînent une modification des caractéristiques cristallographiques du minéral argileux, néanmoins sa structure de base originelle reste conservée. Le minéral argileux peut subir une altération biogéochimique (dépend de la solution du sol et/ou de l'action des microorganismes) et/ou physique (microdivision). Dans ce cas, c'est un minéral argileux secondaire issu de l'altération d'un minéral argileux primaire (i.e. illite de quelques dizaines de nanomètres dans sols sur dépôt de loess; vermiculite alumineuse des sols acides...)
- *la néoformation* : les conditions de surface entraînent la dissolution des minéraux primaires contenus dans la roche mère (argileux et/ou non argileux). Les cations et anions issus de cette dissolution passent dans la solution du sol. Si les conditions de nucléation et de croissance d'un minéral argileux sont réunies, un nouveau minéral argileux est formé dans le sol. Le minéral argileux est dans ce cas un minéral argileux secondaire néoformé (i.e. kaolinite des sols latéritiques, smectite des vertisols en bas de toposéquence).

Les facteurs qui interviennent dans l'origine de l'assemblage des minéraux argileux d'un sol sont les mêmes que ceux qui conditionnent la formation du sol, c'est-à-dire la nature de la

roche mère, le climat (température, précipitation), les organismes vivants (faune, flore et microorganismes), le relief (altitude et pente) et le temps.

### **Les microsystemes (échelle du nm au $\mu\text{m}$ )**

Le concept de microsystemes a été introduit par (Korzhinskii, 1959) et utilisé pour l'étude des transformations minérales dans l'altération des granites (Meunier and Velde, 1979). L'observation pétrographique montre que des assemblages de minéraux secondaires provenant des processus d'altération différents coexistent lors de l'altération d'un même minéral primaire, ce sont des microsystemes d'altération. Un microsysteme peut être défini comme un site de contact particulier entre une phase solide minérale et une solution, où minéraux primaires et secondaires évoluent en fonction de la composition chimique de la solution en présence. Ainsi, à l'échelle de l'agrégat de sol ( $\mu\text{m}$  au mm), de nombreux microsystemes peuvent exister. Le fonctionnement des microsystemes dépend de la taille et de la connectivité des pores du milieu, de la circulation des solutions dans ces pores et de la concentration des solutions qui circulent. Trois catégories de microsystemes peuvent se former (figure 1.11):

- les microsystemes fermés (3 sur la figure 1.11) : ils sont confinés dans des pores fermés ou dans des pores de taille suffisamment faible pour que la concentration des ions en solution soit en permanence proche de l'équilibre avec la phase solide qui se dissout (solution non ou peu mobile résiduelle). La cristallisation de nouveaux minéraux dépend du potentiel chimique des ions en solution.
- les microsystemes ouverts (1 sur la figure 1.11): ils sont situés dans, ou à proximité, de pores connectés et de taille suffisamment importante pour permettre un renouvellement rapide de la solution (solution de lixiviation des ions). La solution est constamment diluée. Les minéraux primaires ou secondaires formés en équilibres avec les solutions résiduelles ne sont plus stables. Leur dissolution est entretenue par l'écoulement et le transport des ions en solution. L'écart à l'équilibre est important.
- les microsystemes partiellement ouverts (2 sur la figure 1.11): ils sont dans la gamme de porosité connectée située entre celle des microsystemes fermés et ouverts (solution capillaire). Le transport des ions en solution est gouverné par la diffusion qui est activée par un gradient de potentiel chimique (différence entre le potentiel chimique des ions en

solution des microsystemes fermés proche de l'équilibre et le potentiel chimique faible des ions des systèmes ouverts entretenu par le renouvellement des solutions). Dissolution et cristallisation des minéraux dépendent du gradient de potentiel chimique qui lui-même est dépendant de la distance entre les deux pôles extrêmes du gradient.

L'altération des minéraux (primaires et/ou secondaires) engendre une augmentation de la porosité du milieu dont la géométrie et surtout la connectivité varie au cours du temps. Dans un premier temps, la connectivité de la porosité augmente, ce qui induit l'activation de nouveaux microsystemes et l'altération de nouvelles phases primaires (figure 1.11,  $t_1$ ). Dans un second temps, la formation de phases secondaires sur les parois des pores diminue leur taille en augmentant leur tortuosité, entraînant un ralentissement de l'altération des phases préexistantes (primaires et secondaires). Ce ralentissement de l'altération est principalement dû : i) à l'augmentation de la distance entre les deux pôles extrêmes du gradient de potentiel chimique ; ii) à une diminution intrinsèque du potentiel chimique des ions de la solution, les phases secondaires formées étant de plus en plus proches de l'équilibre avec la solution percolant à travers la porosité (figure 1.11,  $t_2$ ).

Ainsi, dans le cas de la néoformation de minéraux argileux, l'altération des feldspaths potassiques peut engendrer la formation concomitante d'illite ; de smectite et de kaolinite, ou de kaolinite seule si le microsysteme est respectivement fermé, partiellement ouvert ou ouvert. La gibbsite peut se former directement à partir d'une altérite granitique sans qu'il y ait formation de minéraux argileux sous climat tempéré si les conditions induisent les microsystemes ouverts (cas de sols sur pentes importantes favorisant une lixiviation forte).

Même si la vitesse d'altération peut ralentir, l'altération progresse avec le temps et sur des temps longs (allant du millier aux millions d'années dans les sols et les altérites), le nombre de microsystemes différents diminue pour tendre vers un type unique de microsysteme. Le milieu est alors homogénéisé, au moins d'un point de vue minéralogique et les stades d'altération ultimes sont atteints. C'est par exemple le cas des formations d'horizons enrichis en oxydes Fe et Al dans les sols latéritiques où il est possible de trouver des horizons uniquement composés d'oxydes de fer ou d'aluminium et où l'ensemble des minéraux argileux a disparu.

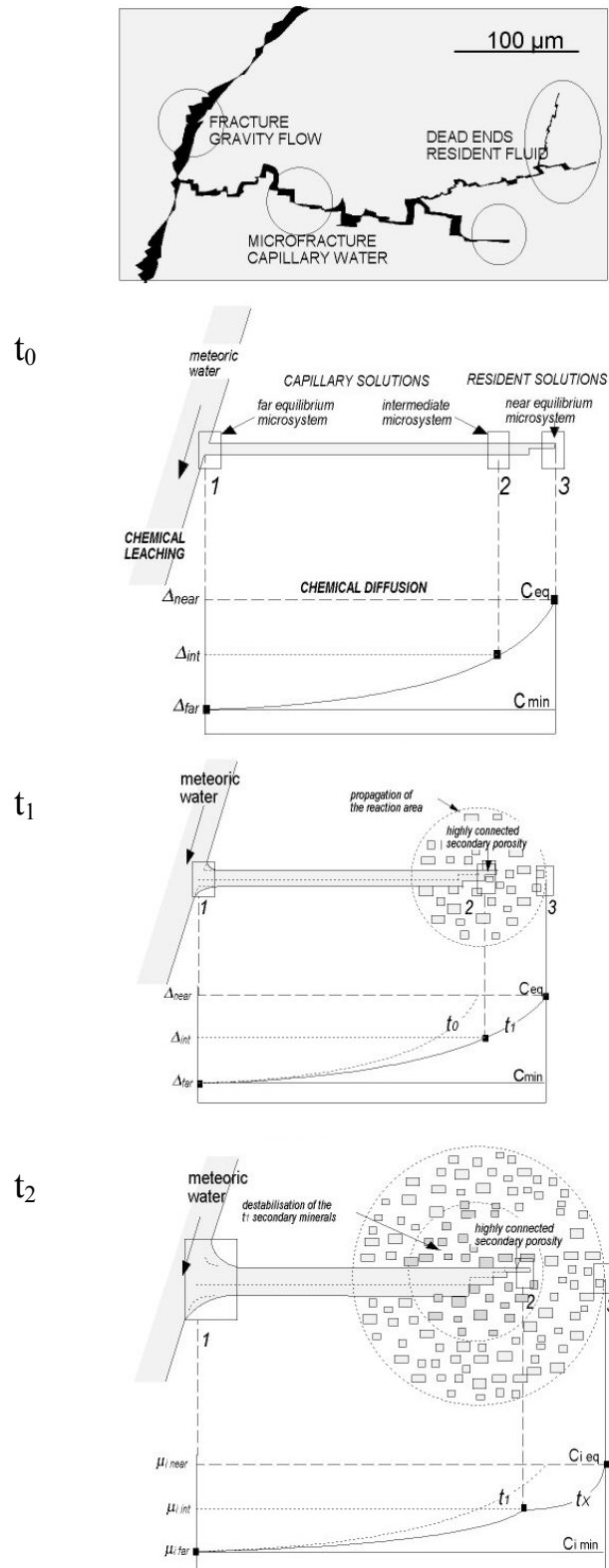


Figure 1.11: simplified model representing the relationship between the microsystems and the chemical potential difference and the evolution of the rock properties with increasing alteration



### Les séquences d'altération (échelle du profil de sol à la zone climatique)

Le concept de séquence d'altération résulte d'une équation générale caractérisant le système d'évolution de la fraction minérale dans les conditions superficielles (Pedro, 1994):

Minéral primaire + Réactif en solution  $\longrightarrow$  Minéral secondaire + solution de lessivage

Les principaux paramètres influençant cette équation sont : i) la composition chimique et minéralogique du minéral primaire ; ii) la composition chimique, le pH et la concentration des éléments dans la solution ; iii) la température, et le temps de contact (vitesse de circulation des solutions selon le débit et/ou la granulométrie). Cette équation générale peut être appliquée pour caractériser le stade d'altération où un seul type de microsysteme est dominant et donc donner les types principaux de minéraux argileux vers lesquels l'altération du sol tend en fonction des conditions du milieu à l'échelle macroscopique (principalement température, précipitation, ETP et nature de la roche mère). Il a été défini deux types majeurs de mécanismes physico-chimiques conduisant à l'altération de la phase minérale du sol, l'hydrolyse (eau et acide carbonique dissout) et l'acidolyse (eau et acides organiques hydrosolubles). Ces deux mécanismes conduisent à trois grands types d'altération géochimique (tableau 1.3):

- la solubilisation acidolytique due à l'acidolyse totale. L'ensemble de la silice et des cations alcalins est exporté en solution sous forme dissoute ; l'aluminium et le fer sont exportés sous forme complexée avec des acides organiques (chélates). Il n'y a donc pas de formation de minéraux argileux. Cette altération est caractéristique des milieux froids où l'activité biologique est faible, avec des sols de pH faible (< 4) et une roche mère pauvre en alcalins. Les sols caractéristiques sont les Podzols (Baize and Girard, 1995).
- l'aluminosiallisation. Elle est due à une acidolyse partielle où les acides organiques ne sont pas complexants. Il y a exportation totale des cations alcalins et partielle de la silice et de l'aluminium. Du fait de l'exportation des cations alcalins et de la présence en solution d'aluminium, la compensation des charges des minéraux argileux 2/1 type smectite est assurée par la présence d'une couche hydroxylée d'aluminium dans l'espace interfoliaire. Il y a formation de vermiculites alumineuses aussi appelées HIM (pour hydroxy-interlayered mineral, Meunier, 2007). Ce processus est caractéristique des milieux

tempérés froids à activité biologique faible, avec des sols dont le pH est faible ( $4 < \text{pH} < 5$ ). Les sols caractéristiques sont les Alocrisols (Baize and Girard, 1995).

- la bisiallittisation. Elle est due à une hydrolyse ménagée qui entraîne une perte partielle de la silice et des cations alcalins. Elle conduit à la formation de minéraux argileux de type 2/1 (vermiculite et/ou smectite) par transformation et/ou néoformation. Elle est caractéristique des milieux tempérés à activité biologique forte, avec des sols dont le pH est proche de la neutralité ( $6 < \text{pH} < 8$ ) et des zones semi-arides. Les sols caractéristiques sont les Brunisols et Luvisols (Baize and Girard, 1995).
- la monosiallittisation. Elle dérive d'une hydrolyse ménagée plus intense qui entraîne une perte totale des cations alcalins. Dans ce cas, les minéraux argileux néoformés sont des minéraux de type 1/1 (kaolinite et/ou halloysite). Elle est caractéristique des climats méditerranéens et climats chauds contrastés avec une activité biologique importante et un pH généralement acide. Les sols caractéristiques sont les Nitisols (WRB, 2006).
- Allittisation. Elle est due à une hydrolyse intense qui entraîne une perte totale de la silice et des cations alcalins. Il n'y a pas de formation de minéraux argileux, seulement formation d'oxydes-hydroxydes de fer (hématite, goéthite) et d'aluminium (gibbsite). Elle est caractéristique des milieux tropicaux humides et elle est généralement associée à la monosiallittisation sous le terme ferralittisation. Les sols caractéristiques sont les Ferralsols (WRB, 2006).

Les valeurs en pourcents indiquées dans le tableau 1.3 donnent un ordre d'idée de la répartition de ces grands types de mécanismes physico-chimiques à la surface du globe.

Principal mechanism		Geochemical soil evolution	Dominant Weathering process	Secondary clay minerals		Other minerals	global scale area*
Type	Degree			Type	Characteristic examples		
Acidolysis	Total	Podzolisation	Solubilisation	-	complete solubilisation	-	16 %
	Partial	Aluminisation	Transformation	2/1 2/1/1	HIM, Al-chlorites, vermiculites, smectites	-	12.5 %
Hydrolysis	Total	Monosiallitisisation	Neoformation	1/1	kaolinite, halloysite	goethite	31 %
		Allitisisation	Neoformation	-	no clay mineral formation	Gibbsite, boehmite	
	Partial	Real bisiallitisisation	Neoformation	2/1	smectites	-	26.5 %
		Apparent bisiallitisisation	Transformation	2/1	vermiculites, smectites	-	

Table 1.3: Principal mechanisms, weathering processes and secondary clay minerals formed in soils at the global scale. \*-the last 14 % represent areas without soil or weathered cover (desert, glacier...) (adapted from Pedro, 1994)

### **Minéraux argileux : traceurs de la pédogénèse**

Comme il a été montré dans les trois paragraphes précédents, les minéraux argileux du sol peuvent être soit hérités de la roche mère soit résulter d'une évolution (transformation ou néoformation). Les processus d'altération qui conduisent à leur évolution à l'échelle des microsystemes peuvent donner lieu à des assemblages complexes de minéraux argileux. Les mécanismes physico-chimiques qui se produisent à l'échelle macroscopique dans le sol permettent de définir quelles voies générales ces assemblages complexes de minéraux argileux sont susceptibles d'emprunter. Ainsi, les minéraux argileux du sol « enregistrent » en partie les stades d'évolution du sol et de ce fait, une caractérisation précise de l'assemblage complexe de minéraux argileux à un instant donné peut apporter des informations complémentaires primordiales pour à la fois, retracer la pédogénèse du sol, et situer le stade évolutif actuel du sol.

#### **II.2.2 Rôles des minéraux argileux du sol**

Les minéraux argileux étant des constituants élémentaires des sols, ils interviennent sur de nombreuses propriétés comme la structure et la porosité ; la circulation et la rétention de l'air et de l'eau ainsi que l'ensemble des phases dissoutes ou non qu'ils contiennent ; l'enracinement des plantes et la nutrition des organismes vivants... Il ne sera présenté ici que quelques exemples classiques du rôle des minéraux argileux.

#### **Réservoir pour le vivant**

Les minéraux argileux sont, avec la matière organique, les principaux constituants de la CEC du sol (Bonneau and Souchier, 1994; Bortoluzzi et al., 2006). La CEC du sol est considérée par les agronomes comme un indicateur important de la fertilité des sols. Plus elle est élevée, plus les organismes vivants ont la possibilité d'accéder aux cations essentiels pour leur développement ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ...) car les cations sont retenus sélectivement par rapport aux anions. De plus, la solution du sol ne contient qu'une très faible part des ions nécessaires au développement des organismes vivants. Les ions libérés par l'altération des roches, la décomposition des matières organiques ou les apports d'engrais ou amendements sont ainsi en partie retenus dans le sol de façon transitoire et réversible par les minéraux argileux. Par exemple, le potassium ( $K^+$ ) est un élément majeur pour la survie et la croissance des végétaux terrestres. Les ions potassium prélevés par les racines des plantes peuvent

provenir des sites échangeables de bordure des minéraux argileux ainsi que de la couche interfoliaire des minéraux argileux de type 2/1 (Barre et al., 2007a). De plus, les minéraux argileux sont des minéraux de petite taille électriquement chargés. De ce fait, ils génèrent une mésoporosité et une microporosité primordiales dans la rétention de l'eau et de l'air dans le sol, l'eau étant le vecteur principal des éléments nutritifs de la phase solide vers les organismes vivants.

### **Structuration des sols (de l'agrégat à la structuration du profil de sol)**

Le processus de base de la structuration des sols est l'agrégation. Les constituants élémentaires du sol qui initient la formation des agrégats sont la matière organique et les minéraux argileux formant le complexe argilo-humique (voir partie I.1.3). La quantité et le type de minéraux argileux agissent sur la stabilité et la taille de ces agrégats (Denef et al., 2002; Denef and Six, 2005). La quantité et le type de minéraux argileux conditionnent aussi les propriétés du sol à l'échelle du profil en intervenant sur la texture (au sens granulométrique). Deux exemples classiques sont les Luvisols sur loess et les Vertisols. Les Luvisols sur loess sont des sols limoneux (environ 70 % de limons) dont une partie des particules fines migrent vers le bas du profil (majoritairement lessivage des minéraux argileux). L'horizon de surface est alors appauvri en minéraux argileux et enrichi en fraction limoneuse, ce qui engendre une baisse de la stabilité structurale de l'horizon de surface. En même temps, les minéraux argileux ayant migré se concentrent en profondeur. Cette accumulation peut conduire à la fermeture de la porosité de l'horizon d'accumulation, changeant drastiquement les écoulements dans le sol.

Les Vertisols sont des sols très riches en fraction infra 2  $\mu\text{m}$  (environ 50 à 70 %), majoritairement composée de minéraux argileux de type 2/1, les smectites. Les smectites, ayant des propriétés dites de gonflement, s'hydratent fortement lors des périodes pluvieuses et inversement, se déshydratent lors des périodes sèches. Cette propriété microscopique des smectites engendre à l'échelle macroscopique une fermeture temporaire de la porosité en période humide et une fissuration accrue du sol en période sèche.

### **Rétention et séquestration**

Les minéraux argileux du sol participent aussi activement à la stabilisation de la matière organique des sols (MOS). En effet, trois mécanismes conduisent à la stabilisation de la MOS : i) la récalcitrance chimique qui est une résistance intrinsèque des molécules organiques à la décomposition ; ii) la stabilisation physique, où la MOS est piégée dans la porosité des agrégats du sol, limitant le contact avec des agents dégradants (microorganismes principalement) ; iii) la stabilisation physico-chimique qui correspond à l'adsorption des MOS à la surface de la phase minérale du sol. Dans ce dernier cas, la nature des minéraux argileux influence : i) le type de MOS retenue (par exemple, les smectites adsorbent des MOS qui comportent plus de groupements aromatiques et moins de polysaccharides que les kaolinites (Wattel-Koekkoek et al., 2001), ii) le temps de résidence du carbone (par exemple, 360 ans et 1100 ans pour des kaolinites et des smectites respectivement (Wattel-Koekkoek et al., 2003). Les minéraux argileux des sols permettent la rétention de molécules potentiellement polluantes comme les pesticides et limitent leur dispersion dans le milieu naturel (comme les cours d'eau ou les nappes phréatiques) (Dixon and Weed, 1989; Lagaly, 2001) .

### III Positionnement de l'étude

#### *III.1 Pourquoi acquérir des données sur les minéraux argileux du sol ?*

La première idée qui ressort de ce chapitre volontairement général sur le sol et les minéraux argileux est la complexité du milieu naturel étudié et intrinsèquement, la complexité des constituants étudiés, les minéraux argileux. La seconde idée est le rôle primordial des ces minéraux dans le sol. Les minéraux argileux étant avec la matière organique, les constituants élémentaires les plus réactifs du sol, ils contribuent largement à ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. De ce fait, quelle que soit la thématique étudiée, la connaissance précise de la minéralogie des argiles apporte nécessairement des données essentielles pour l'interprétation des résultats souvent complexes obtenus à partir d'échantillons naturels.

#### *III.2 A quelles échelles les données vont elles être acquises ?*

Pour que des données sur les minéraux argileux des sols puissent potentiellement être utilisables en pédologie, il est nécessaire qu'elles soient acquises à l'échelle d'étude principale du sol et qu'elles correspondent à des données pédologiques généralement utilisées. L'échelle d'étude principale est celle du profil de sol, qui prend en compte sa discrétisation en différents horizons. De plus, l'une des données de base acquise en pédologie est la texture du sol par granulométrie qui comprend la quantité de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  ; classe granulométrique dans laquelle se concentre la majorité des minéraux argileux, du moins les plus réactifs. Pour les sols étudiés, l'échelle d'acquisition sera donc celle des horizons du profil, en se focalisant sur l'obtention des données minéralogiques pour la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ .

#### *III.3 Le type de données acquises*

Il faut que les données concernant l'assemblage des minéraux argileux contenus dans la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  d'un horizon de sol soient transposables et comparables. Il est alors nécessaire que ces données soient à la fois qualitatives (types de minéraux argileux en présence, i.e. identification des « phases minérales ») et quantitatives (proportion des différentes phases contenues). La détermination de l'assemblage des minéraux argileux nécessite l'identification de chacune des phases contenue dans la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  d'un

horizon de sol. Cette identification est liée à la reconnaissance de la structure de ces phases minérales. La diffraction des rayons X permet cette double approche de l'identification, à la fois individuelle (pour chaque phase minérale) et globale (l'assemblage des phases).

La diffraction des rayons X est utilisée depuis plus d'un demi-siècle dans le domaine des sols et elle a profité de nombreux développements tant d'un point de vue technique que méthodologique, pour l'interprétation des diffractogrammes. De plus, la diffraction des rayons X ayant été largement utilisée sur les minéraux argileux, nombre de données dans différents contextes sont disponibles (contexte du sol, de la diagénèse, milieu hydrothermal) ce qui constitue au départ une base de connaissances considérable. Grâce au travail réalisé sur la diffraction des rayons X, l'aspect qualitatif des données acquises a largement augmenté et l'ouverture vers le quantitatif, ou du moins le semi-quantitatif, est devenue possible, notamment par la modélisation des diffractogrammes. C'est le propos du chapitre suivant sur « La diffraction des rayons X. De l'acquisition au calcul des raies 00ℓ des assemblages de minéraux argileux du sol ».



# Chapitre 2 : La diffraction des rayons X. De l'acquisition au calcul des raies 00ℓ des assemblages de minéraux argileux du sol

Cette étude porte essentiellement sur la caractérisation de l'assemblage des minéraux argileux de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  de deux profils de sols présentant des pédogenèses différentes (chapitre 3 et 4). La technique principalement utilisée a été la diffraction des rayons X. La méthode d'interprétation des diffractogrammes expérimentaux appliquée est le calcul des raies 00ℓ. L'application de cette méthode ayant constitué la majeure partie du travail de la thèse, un chapitre lui est consacré. Le contenu non exhaustif de ce second chapitre est extrait des ouvrages de (Bouchet et al., 2000); (Moore and Reynolds, 1989) et (Drits and Tchoubar, 1990). L'objectif de ce chapitre est de présenter de manière générale la méthode et de mettre en évidence l'influence des différents paramètres sur le calcul des raies 00ℓ des diffractogrammes expérimentaux.

## I La diffraction des rayons X

### *I.1 Intérêt de la diffraction des rayons X dans l'étude des minéraux argileux des sols comparée aux autres techniques de caractérisation*

Il existe de nombreuses techniques analytiques qui permettent de caractériser les minéraux argileux. En fonction des techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie, la morphologie ou encore la localisation du minéral dans un échantillon et ce, à des échelles d'investigation différentes. Les techniques peuvent être classées en quatre catégories : 1) les techniques microscopiques (morphologie, structure); 2) les techniques d'analyses chimiques et spectroscopiques (composition chimique et liaisons chimiques); 3) les techniques de diffraction et d'imagerie (morphologie et structure); 4) les techniques d'analyse thermique (structure, composition chimique) (Moore and Reynolds, 1989). Différentes techniques peuvent être regroupées au sein d'un même appareil (par exemple un Microscope Electronique à Transmission avec un détecteur WDS pour la chimie et un système pour la diffraction électronique). Les différentes techniques ne seront pas détaillées ici, néanmoins il est possible d'avoir une idée de l'étendue leurs champs d'investigation dans

la synthèse de (D'Amore et al., 2005) pour l'étude de la spéciation des métaux dans les sols. Devant la multitude de techniques qui sont disponibles, il est légitime de se demander pourquoi la diffraction des rayons X est principalement utilisée pour l'identification des minéraux argileux du sol.

Une des contraintes les plus fortes dans l'étude des minéraux argileux des sols réside dans le fait qu'il est, sauf cas exceptionnels, très difficile, voire impossible à l'heure actuelle d'isoler des phases pures. Cette contrainte est extrêmement forte pour l'utilisation des techniques spectroscopiques car leur intérêt devient limité dans le cas des mélanges de phases. Le même problème se pose pour les techniques d'analyse chimique globales. Les techniques microscopiques permettent de descendre à l'échelle de la particule ou du cristal, voire du feuillet. Néanmoins, les minéraux argileux des sols sont généralement de très petite taille (inférieure au micron) ce qui restreint l'utilisation des techniques microscopiques (le Microscope Electronique à Transmission est généralement le plus utilisé). De plus, le nombre de particules étudiées par échantillon en microscopie est généralement faible, ce qui pose le problème de la représentativité statistique des analyses. Enfin, les techniques d'analyse thermique ne permettent pas d'identifier des phases minérales directement et elles ont le désavantage d'être destructives.

L'avantage de la diffraction des rayons X par rapport aux autres techniques est de fournir directement des informations sur la structure cristalline des minéraux argileux pour un nombre représentatif de cristaux (un échantillon peut contenir des milliards de cristaux). De plus, cette technique est non destructive. La diffraction des rayons X est donc une technique non destructive de caractérisation globale de la structure cristalline des minéraux argileux d'un échantillon.

## *1.2 Notions de base*

### **1.2.1 Interaction Rayon X – matière**

#### **Interaction Rayons X – atome**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (comme les ondes radio ou la lumière) constituées de paquets d'ondes, les photons X. Lorsque les rayons X interagissent avec le nuage électronique d'un atome, parmi les interactions possibles, il y a la « diffusion élastique » ou « diffusion de Rayleigh ». Dans le cas de la diffusion élastique, les rayons X

rebondissent sans variation de leur énergie, autrement dit, l'onde conserve la même longueur d'onde et est diffusée dans toutes les directions de l'espace. L'intensité diffusée  $I$  par un électron pour une intensité incidente  $I_0$  est :

$$I = I_0 r_0^2 P \quad [1]$$

avec  $r_0$  est le rayon de l'électron et  $P$  un facteur de polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée. Pour un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique ( $f_i$ ). Le facteur de diffusion atomique d'un atome va dépendre de son nombre d'électrons. Pour une radiation d'incidence  $\theta = 0^\circ$ , le facteur de diffusion atomique est égal à son nombre d'électrons (numéro atomique  $Z$ ,  $\pm$  la valence pour les ions). Pour des angles d'incidence plus grands, les différents rayons diffusés vont interférer, ainsi la diffusion sera réduite et le facteur deviendra plus petit que le nombre d'électrons. De plus, en raison du mouvement brownien, les variations de température provoquent des différences de phase entre les ondes diffusées par les électrons de l'atome, caractérisé par le facteur de Debye  $D$  :

$$D = \exp\left(\frac{-B_i(\sin^2\theta)}{\lambda^2}\right) \quad [2]$$

Avec  $B_i$ , le facteur de température isotrope de l'atome et  $\lambda$  la longueur d'onde. L'équation générale de  $f_i$  est donc :

$$f_i(\theta) = f_i \exp\left(\frac{-B_i(\sin^2\theta)}{\lambda^2}\right) \quad [3]$$

### **Interaction Rayons X – plan atomique unique : les interférences**

Dans un réseau cristallin, les distances entre les atomes sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X incidents. Des phénomènes d'interférence se produisent donc entre les ondes diffusées par les électrons des différents atomes si ceux-ci sont ordonnés, c'est à dire placés à des intervalles de distances réguliers. L'interférence est dite constructive si les ondes diffusées par les atomes sont en phase et destructrice si elles sont en opposition de phase (figure 2.1). Considérons une rangée d'atomes identiques dont les ondes diffusées sont émises simultanément après l'interaction avec les rayons X. Il y a interférence constructive

lorsque les ondes diffusées par les atomes ont des phases d'émission correspondant à un multiple entier de la longueur d'onde du rayon incident ( $n\lambda$  avec  $n$  entier) (figure 2.2a). Le front d'ondes (perpendiculaire aux ondes diffusées du rayon diffracté) va se propager parallèlement au plan d'atomes (figure 2.2b). Dans la réalité, le rayonnement X incident est continu. Ainsi, il y a interférence constructive entre les rayons émis par des atomes à des stades d'émission différents et des fronts d'ondes diffusées non parallèles au plan atomique se propagent. L'interférence constructive ne se produira donc que pour des angles particuliers dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayon incident et de la distance entre les atomes du plan (figure 2.2c).

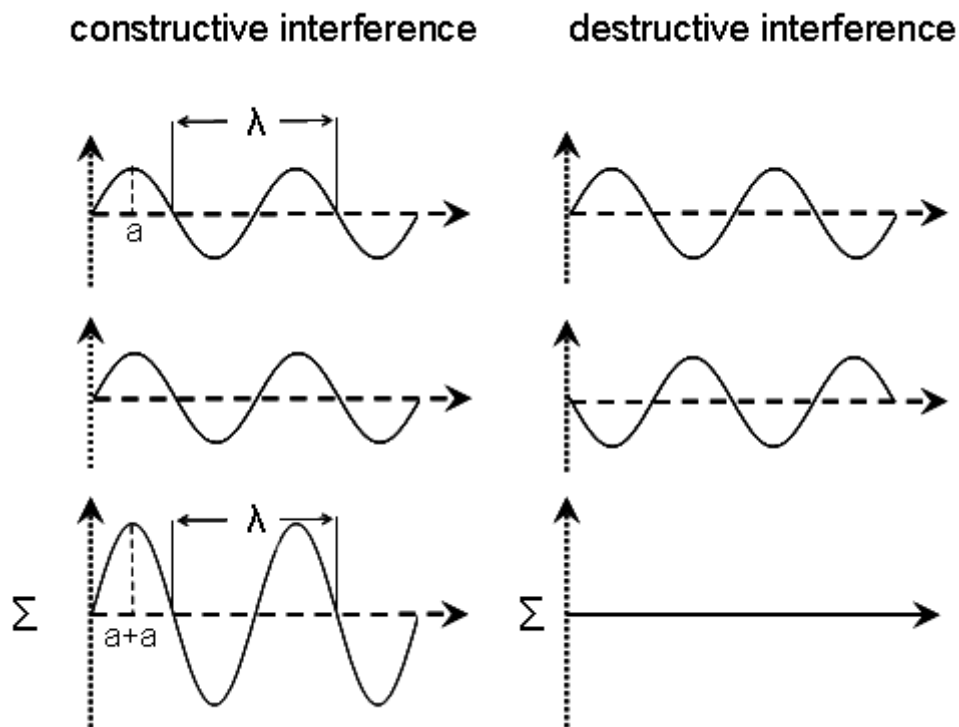


Figure 2.1: constructive and destructive interference. Sine wave representing an X-ray;  $a$ -amplitude and  $\lambda$  -wavelength.  $\Sigma$  represents the summation of the two X-ray.

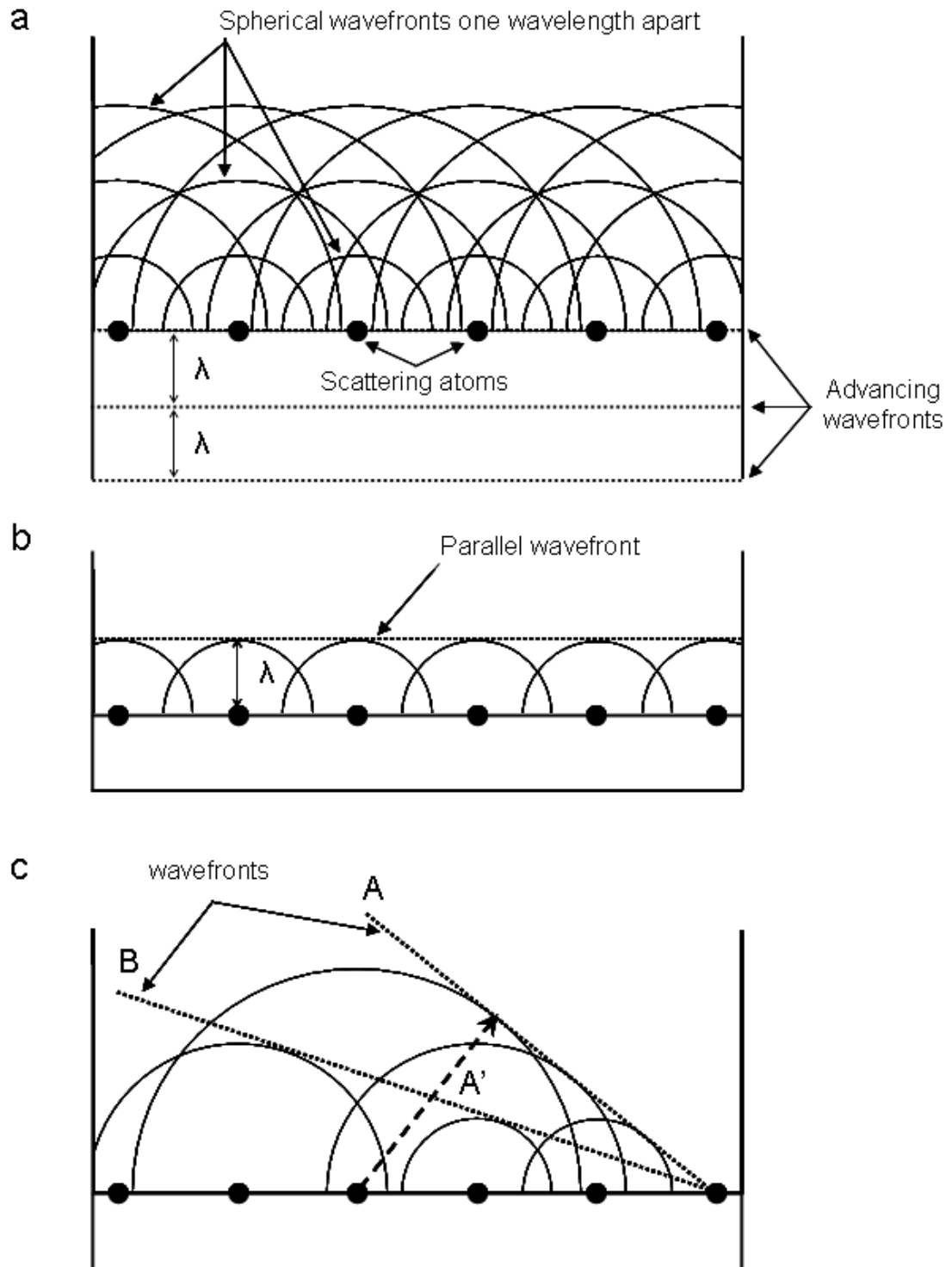


Figure 2.2: constructive interference of waves scattered by regularly spaced row of atoms. a-wavefronts from each atoms with constructive interference between each crossing circles ; b-a single parallel wavefront of scattered, reinforcing waves ; c-reinforcing scattering at the other than the direction of primary beam. Ray A', for example is perpendicular to wavefront A (Moore and Reynolds, 1989).

**Interaction Rayons X – plan atomique successifs : loi de Bragg**

Lorsque deux rayons incidents parallèles (rayons 1 et 2 du front d'ondes XX' de la figure 2.3) interagissent avec deux atomes d'un plan atomique (ligne dans la figure 2.3), l'interférence constructive entre les ondes diffractées aura lieu si la différence de distance parcourue entre les rayons X incidents (1 et 2) est égale à celle séparant les deux rayons X diffractés (1' et 2' avec  $CA = BD$ ). Pour un seul plan atomique, la diffraction a lieu lorsque l'angle incident est égal à l'angle diffracté (soit  $\theta = \theta'$ ). Le phénomène s'apparente à la réflexion de la lumière visible sur un miroir ou loi de Descartes (bien que dans le cas de la lumière visible, les rayons soient réfléchis quel que soit l'angle du rayon incident). Une structure cristalline étant constituée de plans atomiques parallèles équidistants, il faut considérer l'ensemble des plans atomiques.

Prenons deux plans atomiques identiques séparés d'une distance  $d$  (figure 2.4). Pour que les ondes diffusées issues des deux plans d'atomes soient en phase (interférence constructive), il faut que la différence de marche (distance parcourue)  $\delta$  soit un multiple entier de la longueur d'onde du rayon incident ( $\pm n\lambda$ ). Dans ces conditions les angles incidents et diffractés sont égaux (loi de Descartes,  $\theta = \theta'$ ), la différence de marche est donc égale à (figure 2.4):

$$\delta = EG + GF = AG \sin(\theta) + AG \sin(\theta') = 2d \sin(\theta) \quad (AG = d \text{ et } \sin(\theta) = \sin(\theta')) \quad [4]$$

Toute onde formant un angle  $\theta$  avec des plans d'atomes d'une structure cristalline diffracte lorsqu'elle vérifie la relation :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \text{ ou Loi de Bragg} \quad [5]$$

**I.2.2 Equation générale de l'intensité diffractée**

L'intensité diffractée en fonction de l'angle du rayon incident ( $\theta$ ) pour un minéral argileux discret (un seul type de feuillet) est (Moore and Reynolds, 1989):

$$I(\theta) = L_p(\theta) \cdot F^2(\theta) \cdot \Phi(\theta) \quad [6]$$

avec  $I(\theta)$ , l'intensité diffractée ;  $L_p(\theta)$  le facteur de Lorentz-polarisation ;  $F(\theta)$  le facteur de structure élevé au carré et  $\Phi(\theta)$  la fonction d'interférence. A partir de ces trois fonctions, il est possible de recalculer le diffractogramme expérimental des minéraux argileux discrets.

La section suivante est consacrée à la description des différents paramètres de ces trois fonctions. La présentation des paramètres sera limitée à la compréhension de l'influence de leurs variations sur un diffractogramme calculé. Ce niveau de détail est considéré ici comme

suffisant pour l'utilisation du code de calcul des diffractogrammes. Par ailleurs, le détail du formalisme et la manière dont les fonctions sont implémentées dans le code sont contenus dans (Moore and Reynolds, 1989) et (Drits and Tchoubar, 1990).

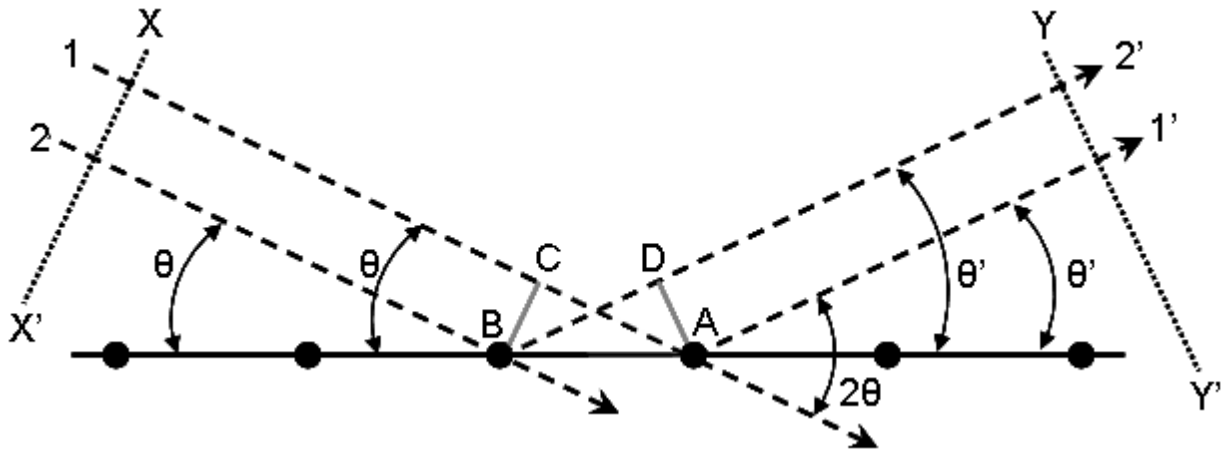


Figure 2.3: Diffraction from a single row of atoms. 1 and 2 are incident rays; 1' and 2' are diffracted rays (Moore and Reynolds, 1989).

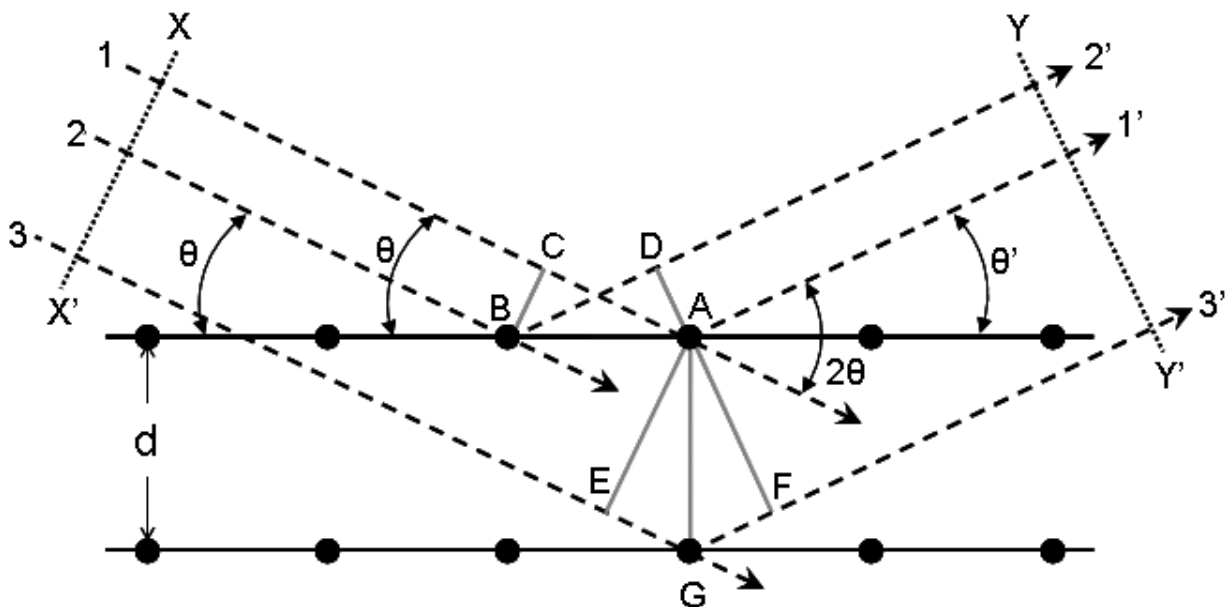


Figure 2.4: Diffraction from two rows of atoms illustrating Bragg's law. 1 and 3 are two incident rays of the incident beam and 1' and 3' are two rays of the diffracted beam. AG is the normal to the plane causing diffraction and the two rows of atoms are separated by distance  $d$  (Moore and Reynolds, 1989).

## II Calcul des raies 00 $\ell$ pour un échantillon monophasique

### II.1 Paramètres à l'échelle du feuillet ( $\text{\AA}$ )

#### II.1.1 Facteur de structure

##### Equation générale

Conceptuellement, il est possible de considérer le facteur de structure,  $F(\theta)$ , comme la fonction qui rend compte de la diffraction d'un minéral argileux à l'échelle du feuillet. Ainsi le facteur de structure représente la diffusion de l'ensemble des atomes (ou ions) qui composent le motif du feuillet. Il peut être exprimé de la manière suivante en fonction de  $\theta$  :

$$F(\theta) = \sum_n f_n P_n \cos(4\pi z_n \sin \theta / \lambda) \quad [7]$$

avec  $f_n$ , le facteur de diffusion de l'atome  $n$  situé à la cote  $z_n$  par rapport à l'origine considérée pour la structure (maille centro-symétrique pour les minéraux argileux 2/1 et 2/1/1),  $P_n$  le nombre d'atomes de type  $n$  situés à la cote  $z_n$  et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Le facteur de structure est caractéristique de la cristallographie du motif atomique élémentaire (la maille).

Le facteur de structure dépend des positions atomiques  $z_n$  des atomes qui vont être variables en fonction du type de feuillet considéré (1/1, 2/1, 2/1/1). La figure 2.5 montre les facteurs de structures (au carré) obtenus pour un minéral argileux de chaque type de feuillet. Les valeurs des cotes  $z_n$  prises pour le calcul sont celles données dans (Moore and Reynolds, 1989). Ces valeurs ont été utilisées pour le calcul des diffractogrammes expérimentaux des chapitres 3 et 4.



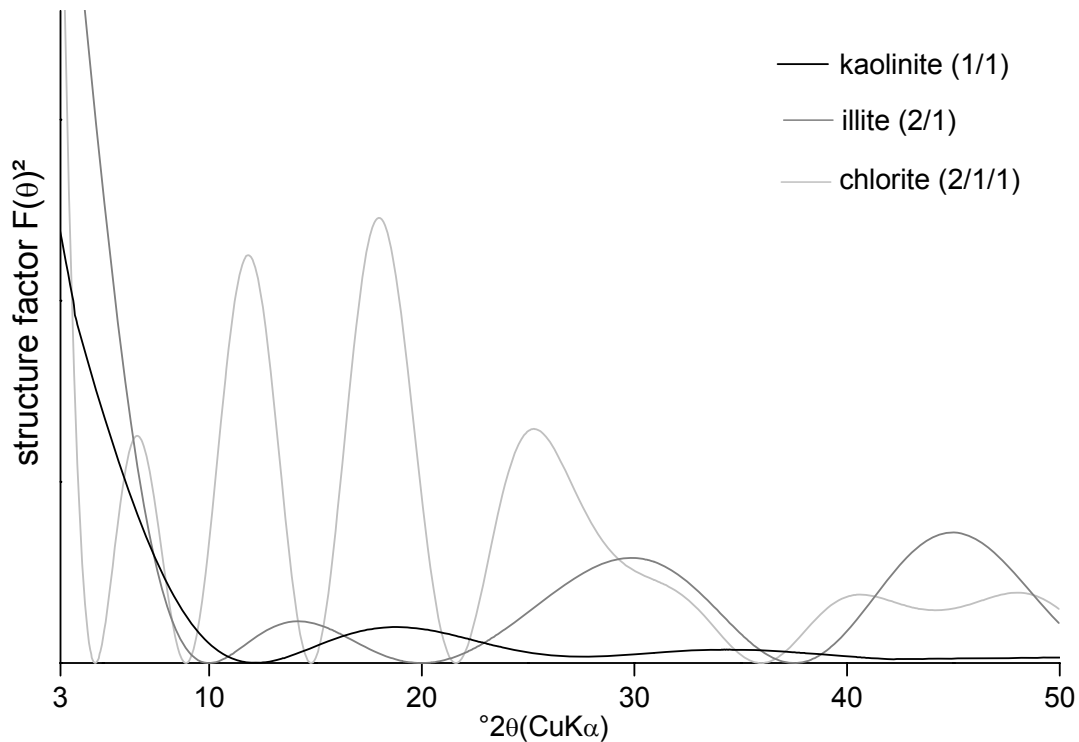


Figure 2.5: examples of Structure Factor for three different clay mineral types (1/1, 2/1, 2/1/1).

### Influence du facteur de diffusion atomique $f_n$ et de la quantité d'atomes $P_n$

Le facteur de diffusion atomique a déjà été présenté dans le paragraphe I.2.1 du chapitre 2 sur l'interaction rayons X – atome. La figure 2.6 illustre la variation du facteur de diffusion des éléments les plus fréquemment présents dans les minéraux argileux pour les raies Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) en fonction de  $2\theta$ . Cette figure montre que les éléments avec une forte densité électronique comme le fer (Fe) auront une influence notable sur le diffractogramme. Il est aussi possible de constater que dans le cas des minéraux argileux, le diffractogramme expérimental ne sera pas sensible aux substitutions de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  en site tétraédrique; par contre une substitution de  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  modifiera le diffractogramme (figure 2.7). Dans le cas des minéraux 2/1, le diffractogramme ne permettra pas de différencier des feuillets de smectite au même stade d'hydratation qui contiennent la même quantité d'ions  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .

La quantité d'atomes  $P_n$  va moduler l'importance du facteur de diffusion atomique, comme le montre l'exemple de la figure 2.8 dans le cas de l'augmentation progressive du  $\text{K}^+$  de la couche interfoliaire dans les feuillets d'une illite.

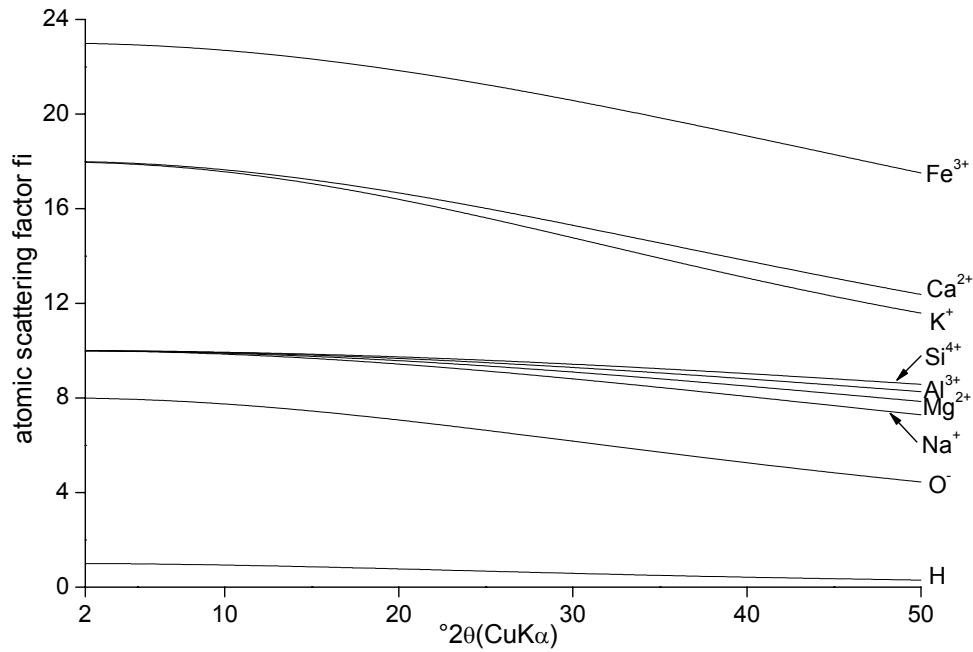


Figure 2.6: atomic scattering factor for common cations in clay minerals

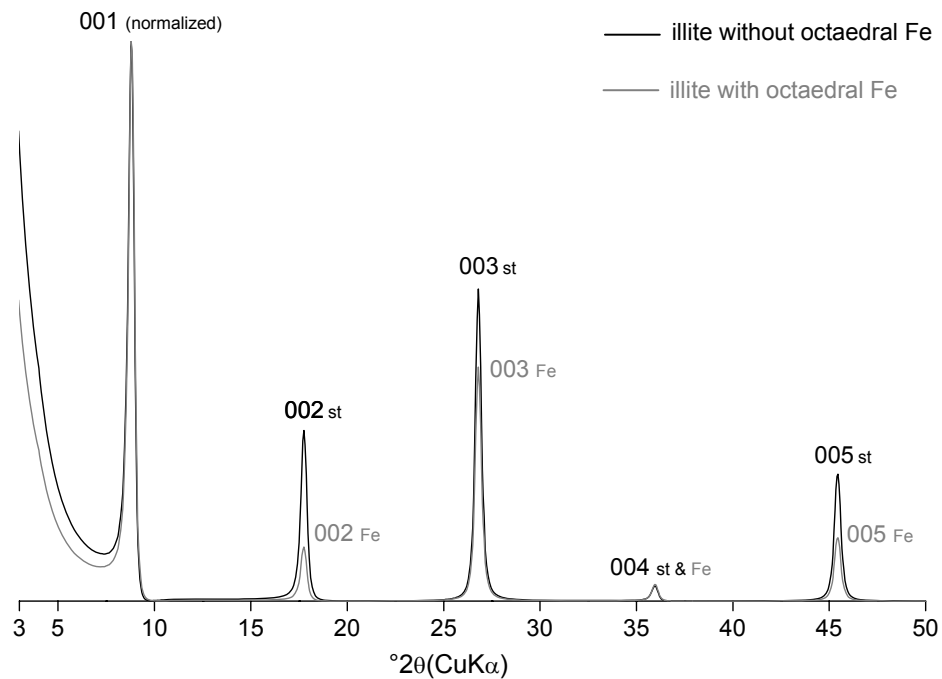


Figure 2.7: influence of layer chemistry. Example of octahedral iron content in illite on calculated diffractograms. Diffractograms are normalized on the 001 reflection. Illite has a mean CSDS (see part II.2.1) of 15, interlayer cation content and octahedral iron content (when present) are respectively 1.5 ( $K^+$ ) and 1 ( $Fe^{3+}$ ) by unit cell.

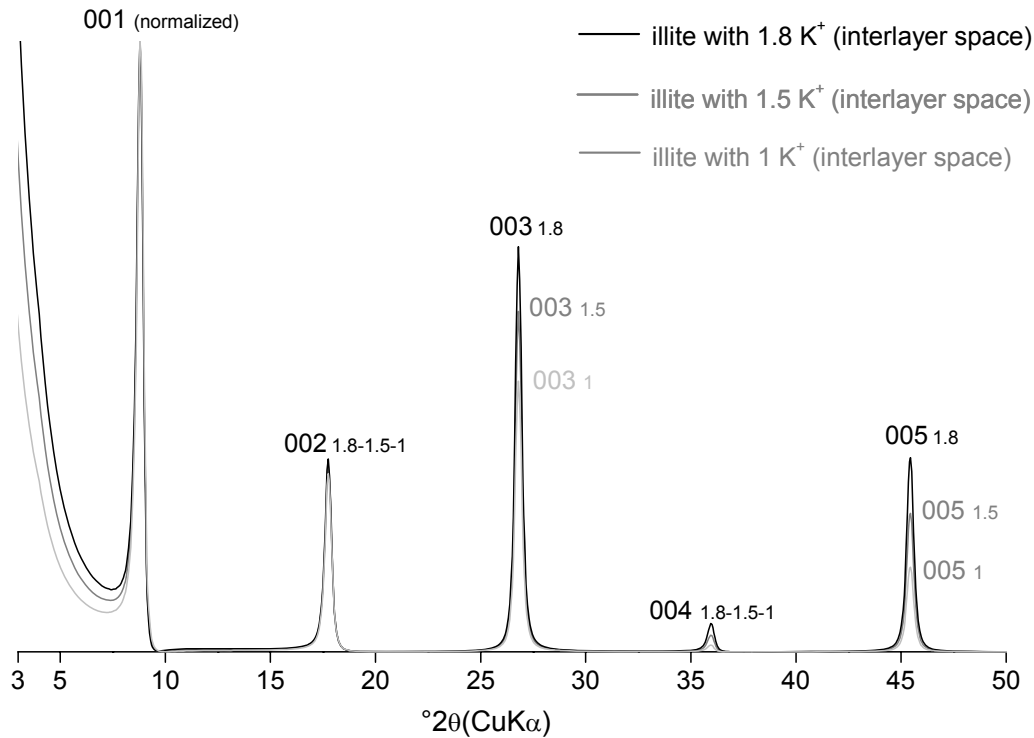


Figure 2.8: influence of layer chemistry. Example of interlayer potassium content in illite on calculated diffractograms. Diffractograms are normalized on the 001 reflection. Illite has a mean CSDS (see part II.2.1) of 15; interlayer cation content ( $\text{K}^+$ ) varies from 1 to 1.8 by unit cell.

### Fluctuation des positions atomiques du premier ordre

Il existe deux types de défauts dans les feuillets des phyllosilicates décrit par (Guinier, 1964) et nommés « désordre du premier et du second ordre ». Le premier type de défaut décrit la fluctuation des positions atomiques dues à une agitation thermique des atomes dans le réseau. Elle induit un déplacement (faible) de l'atome autour de sa position idéale dans le réseau ( $\pm \epsilon_z$ ). Ce déplacement n'affecte pas la translation élémentaire de périodicité  $na$  (avec  $n$  entier) mais induit une distribution gaussienne des atomes autour de leurs positions idéales (figure 2.9b). Cette fluctuation de premier ordre est prise en compte sous la forme du facteur de température isotrope  $B_i$  qui intervient dans le calcul du facteur de diffusion atomique (dans le facteur de Debye). Une augmentation de ce facteur induit une diminution de l'intensité diffractée et un élargissement des pics de diffraction qui croît avec l'angle incident  $\theta$  (figure 2.10). Dans le cadre de l'étude présentée dans les chapitres 3 et 4, ce facteur n'a pas été pris

en compte car il intervient de façon significative pour des valeurs élevées de  $2\theta$  ( $> 35^\circ$ ). Les valeurs (standard) de  $1.5 \text{ \AA}^2$  pour les cations et  $2 \text{ \AA}^2$  pour les anions ont donc été conservées.

### Fluctuation des positions atomiques du second ordre

La fluctuation des positions atomiques du second ordre correspond à une perte de translation de la distance à longue distance, la translation étant affectée d'une variation  $\varepsilon_z$  (figure 2.9c). A longue distance, la variation de la position atomique par rapport à sa position théorique devient de plus en plus importante. La distribution de ce type de déplacement est assumée comme gaussienne et est caractérisée par deux paramètres,  $p_j$ , la probabilité d'occurrence de ce type de déplacement pour le feuillet  $j$  et,  $\sigma_{z_j}$ , la déviation standard de cette gaussienne pour ce même feuillet. Pour le calcul des diffractogrammes uniquement  $\sigma_z$  (en  $\text{\AA}$ ) est nécessaire. L'augmentation de la valeur de  $\sigma_z$  induit une diminution de l'intensité et un élargissement des pics de diffraction lorsque  $\theta$  augmente (figure 2.11). Dans le cadre de cette étude, la valeur de  $\sigma_z$  est généralement comprise entre 0 et  $0.5 \text{ \AA}$ .

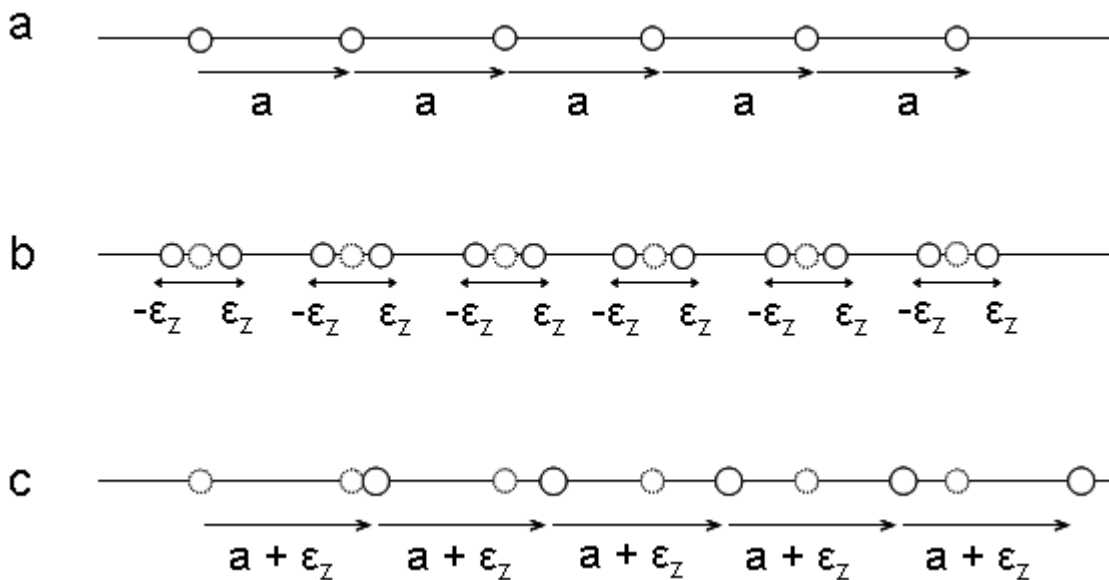


Figure 2.9: disorders of the first and of the second type. a- an ideal one dimensional structure; b-disorder of the first type. Variations of the atomic position around the theoretical position; c- disorder of the second type. Variation of atomic position by translation (adapted from Ferrage, 2004).

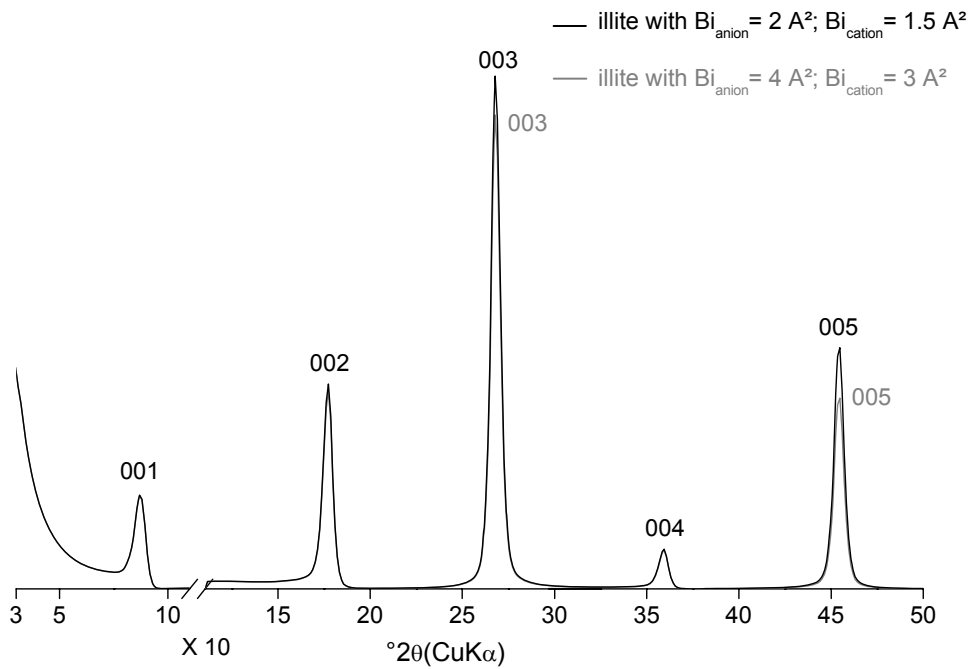


Figure 2.10: influence of the disorder of the first type. Calculated diffractograms of illite (CSDS = 10, see part II.2.1) with variation of  $B_i$  from 2 to 4  $\text{\AA}^2$  for anions and from 1.5 to 3  $\text{\AA}^2$  for cations. The broken axis indicates a scale change: scale factor  $\times 10$  over the 11-35°  $\text{CuK}\alpha$  range

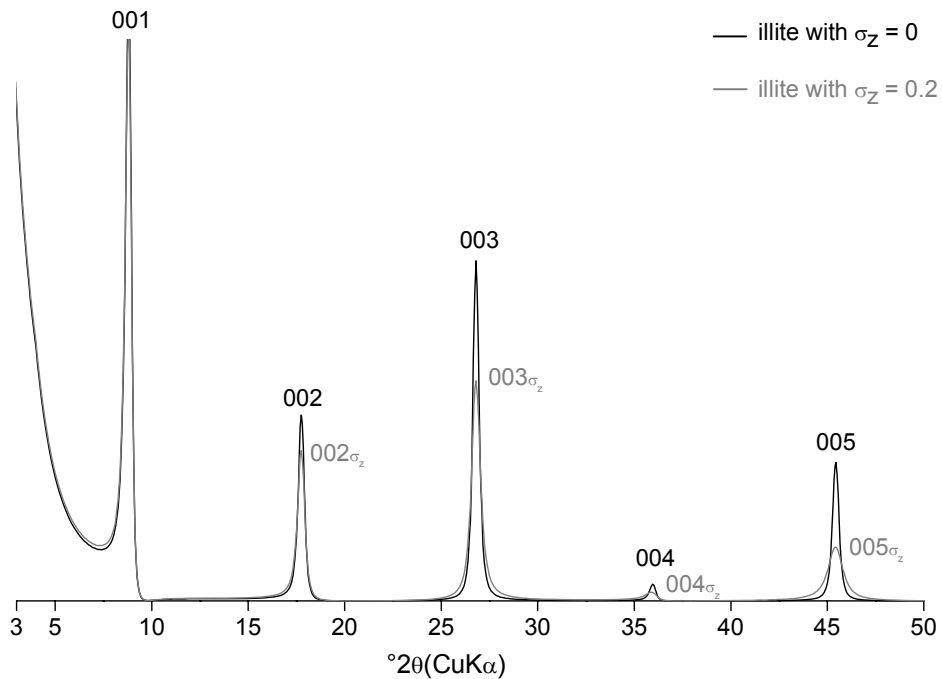


Figure 2.11: influence of the disorder of the second type. Calculated diffractograms of illite (CSDS = 15, see part II.2.1) with variation of  $\sigma_z$  from 0 to 0.2  $\text{\AA}$ .

## II.2 Calcul à l'échelle du cristal (nm)

### II.2.1 Fonction d'interférence : cas des minéraux discrets

#### Equation générale pour un cristal

Cette fonction traduit le phénomène d'interférence entre les feuillets identiques qui diffractent pour une valeur de  $\theta$  donnée. Elle rend compte de l'empilement cohérent des feuillets d'un cristal, et elle peut être représentée en fonction de  $\theta$  par :

$$\Phi(\theta) = \frac{\sin^2(2\pi N d_{001} \sin \theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi d_{001} \sin \theta / \lambda)} \quad [8]$$

avec  $N$ , le nombre de feuillets empilés dans le cristal qui diffractent pour une valeur de  $\theta$  donnée aussi appelé « taille du domaine cohérent » (CSDS Coherent Scattering Domain size en anglais);  $d_{001}$ , la distance entre deux plans réticulaires de même famille selon la normale au plan et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. La fonction d'interférence traduit donc la périodicité de l'empilement de feuillets dans un cristal. La figure 2.12 montre le calcul de la fonction d'interférence pour un cristal d'illite avec une taille de domaine cohérent de 10. Dans le diffractogramme, la fonction d'interférence permet donc de représenter la distribution de l'intensité diffractée autour des angles respectant la loi de Bragg.

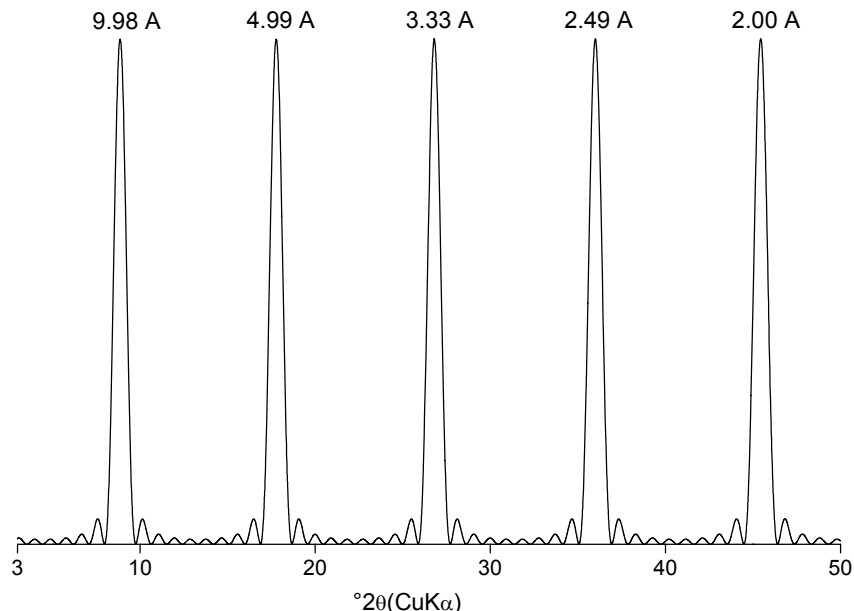


Figure 2.12: interference function for a crystal of illite with a CSDS of 10 (Coherent Scattering Domain Size).

### Influence de la distribution en taille des cristaux

La figure 2.12 montre le calcul de la fonction d'interférence pour les raies  $00\ell$  d'un cristal avec une taille de domaine cohérent  $N$  (10). Ce calcul pour un cristal crée des pics artificiels (entre les pics de diffraction des raies  $00\ell$ ). Afin de rendre compte de la réalité de l'échantillon, il est nécessaire de représenter un ensemble de cristaux avec une distribution de la taille du domaine cohérent. Deux formalismes ont été développés pour définir cette distribution : i) la distribution de type « Ergun » (Ergun, 1970; Moore and Reynolds, 1989) implique que tous les cristaux soient de taille identique mais que seulement une petite partie de chaque cristal diffracte de manière cohérente ; ii) la distribution de type « lognormale » (Drits et al., 1997b) indique que les cristaux ont une taille réelle distribuée de manière lognormale. Cette dernière distribution est celle qui a été utilisée dans cette étude car des observations directes au MET ont montré son réalisme pour des échantillons naturels composés d'illite, d'interstratifiés illite/smectite et de smectite (Mystkowski et al., 2000; Srodon et al., 1992; Drits et al., 1997b). Pour une distribution lognormale, seule la taille moyenne du domaine cohérent (CSDS mean) est à déterminer (figure 2.13)

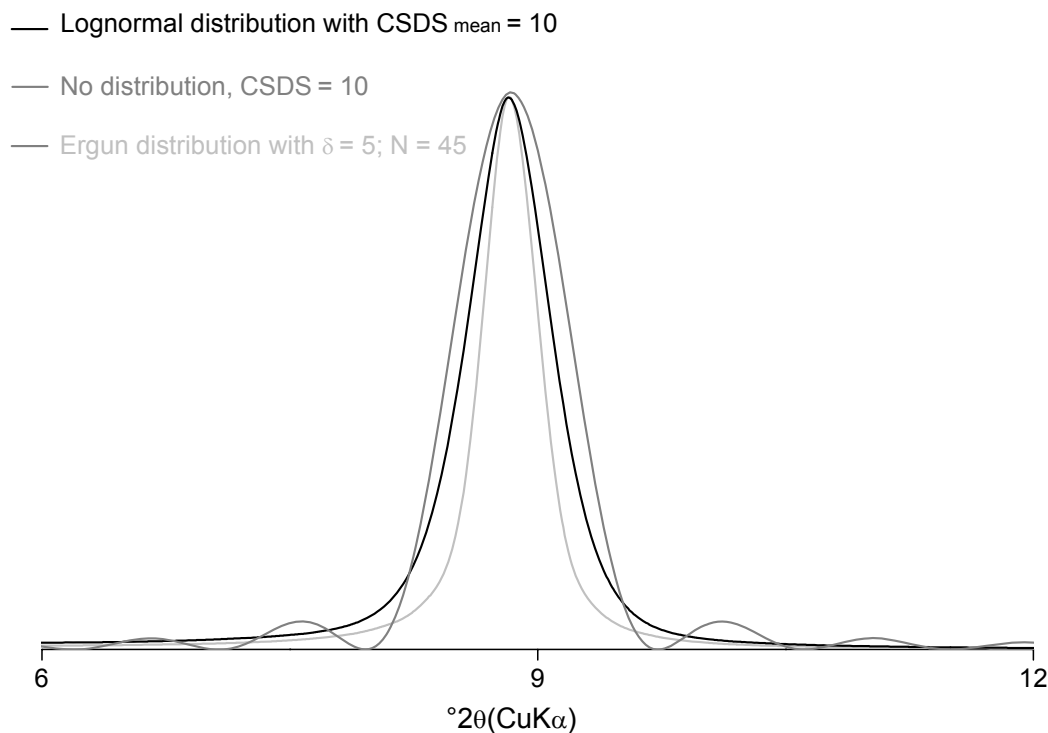


Figure 2.13: Example of the interference function peak shape for illite between the different distributions of CSDS (Coherent Scattering Domain Size) normalized with lognormal, Ergun and no distribution.

### Influence de la taille du domaine cohérent

Dans le calcul de la fonction d'interférence, les deux paramètres variables sont donc, la taille du domaine cohérent et  $d_{001}$ . La valeur théorique de  $d_{001}$  peut varier, notamment dans le cas des minéraux argileux 2/1 expansibles (en fonction du type de cation interfoliaire et de l'état d'hydratation), néanmoins elle reste généralement proche de la valeur standard (tableau 2.1).

Clay mineral layer type	$d_{001}$ standard (Å)
kaolinite	$7.16 \pm 0.02$
illite	$9.98 \pm 0.04$
chlorite	$14.15 \pm 0.10$
smectite (2 water layers)	15.00 (14.80-15.80)*
smectite (1 water layer)	12.50 (12.30-12.80)*
smectite (2 ethylene glycol layers)	17.00 (16.50-17.20)*
smectite (1 ethylene glycol layer)	13.20 (12.90-14.00)*

Table 2.1:  $d_{001}$  standard values for the clay mineral layers used in this study. \* indicates the range of variation for smectite due to the type of interlayer cation.

Lorsque la taille du domaine cohérent diminue, l'intensité des pics de la fonction d'interférence diminue et leurs largeurs augmentent (figure 2.14, pour la fonction d'interférence d'une illite). Le calcul de l'intensité diffractée résultant de la multiplication du facteur de structure avec la fonction d'interférence, à mesure que les pics de la fonction d'interférence s'élargissent (N diminuant), « le poids » du facteur de structure sur la position des pics de diffraction finaux augmente. Les maxima et minima de ces deux fonctions étant différents, les positions des pics de diffraction vont être influencées par le facteur de structure. Dans le cas des minéraux argileux discrets ayant une taille de domaine cohérent élevée (30 à 40 par exemple), les pics de diffraction des raies  $00l$  sont situés à des positions rationnelles (ou harmoniques) et la largeur des pics de diffraction est faible (figure 2.15). Par contre, la diminution de la taille du domaine cohérent engendre une *irrationalité apparente* des raies  $00l$ , ainsi les positions rationnelles ne sont plus respectées et une asymétrie des pics de diffraction s'ajoute à la perte des positions harmoniques (figure 2.15).



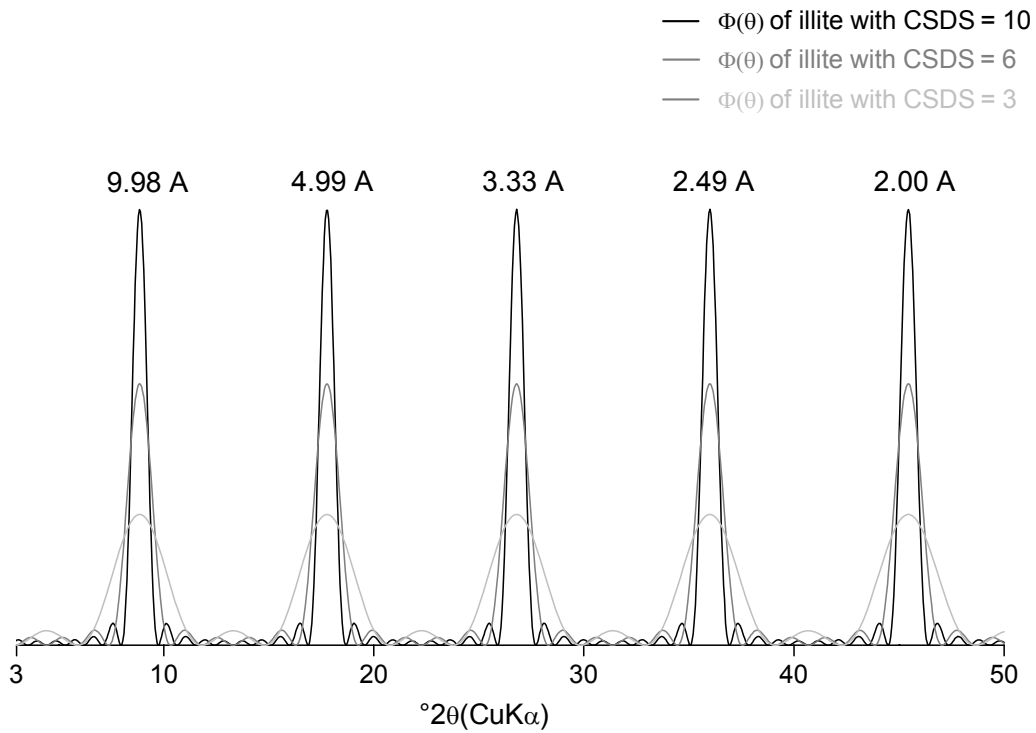


Figure 2.14: calculated interference function for CSDS of 3, 6 and 10 for illite.

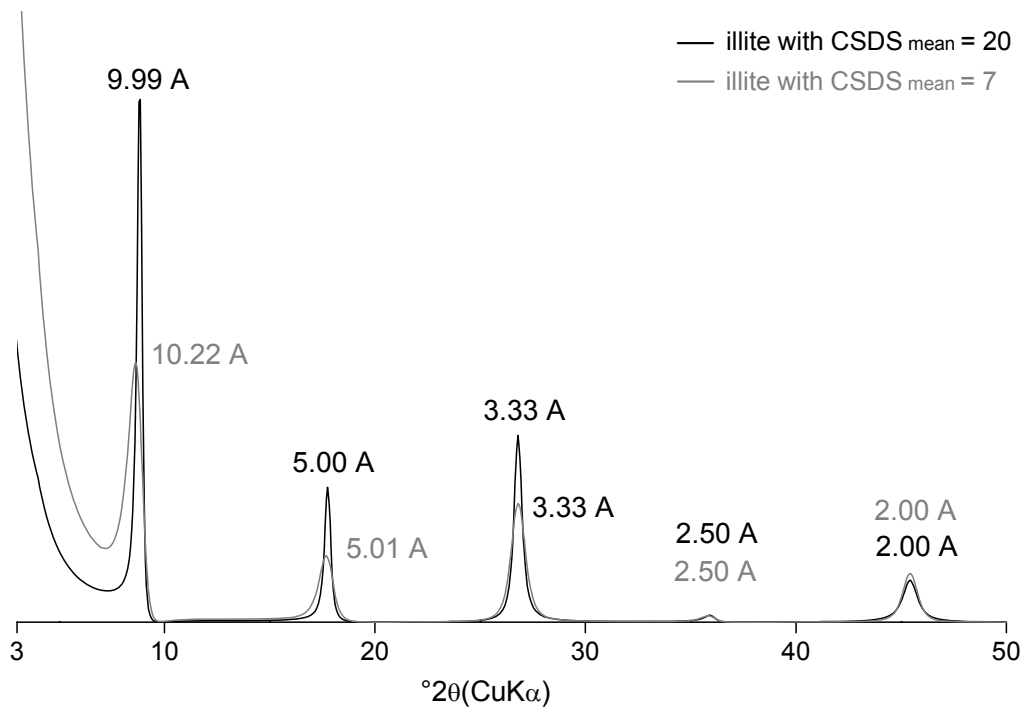


Figure 2.15: apparent irrationality due to the CSDS decrease from 20 to 7

## II.2.2 Cas des minéraux argileux interstratifiés

### Modèle probabiliste utilisé pour représenter l'interstratification

Dans le chapitre précédent, la notion d'interstratification a été présentée. Des feuillets de nature différente peuvent être empilés au sein d'un même cristal et un minéral argileux interstratifié est défini par la nature des feuillets qui le composent, leurs proportions au sein du cristal et les probabilités d'empilement de ces feuillets. Les probabilités d'empilement des feuillets sont basées sur le modèle des statistiques Markoviennes, ainsi la probabilité de présence d'un type de feuillet n'est dépendante que des types de feuillets les plus proches qui le précèdent dans une direction donnée ; le système étant considéré comme quasi homogène sur cet espace. La dépendance aux types de feuillets précédents correspond au degré d'ordre de la structure. Le paramètre d'ordre est caractérisé par un facteur appelé Reichweit (R) qui est *la portée des interactions entre feuillets* (Jagodzinski, 1949a). Si  $R = 0$ , il n'y a pas d'interaction ; si  $R = 1$ , l'interaction se limite à deux feuillets (donc au feuillet précédent). Il est possible d'avoir des interactions à plus longues distances mais elles ne seront pas développées ici ( $R = 2$  ;  $R = 3$ ) car elles n'ont pas été utilisées dans cette étude.

Prenons le cas simple de l'empilement de deux types de feuillets A et B de proportion respective  $W_A$  et  $W_B$  pour un cristal ayant N feuillets empilés. Il est nécessaire de déterminer les probabilités pour qu'un feuillet j suive un feuillet i ( $P_{ij}$ ). Lorsque deux types de feuillets sont présents, il y a quatre paramètres de probabilité (non-indépendants) à déterminer :  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$ ,  $P_{BB}$ . Ces probabilités de succession dépendent de la composition du minéral argileux interstratifié et du Reichweit. Elles sont reliées par quatre équations indépendantes :

$$W_A + W_B = 1 \quad [9]$$

$$P_{AA} + P_{AB} = 1 \quad [10]$$

$$P_{BA} + P_{BB} = 1 \quad [11]$$

$$W_A \cdot P_{AB} = W_B \cdot P_{BA} \quad [12]$$

Du fait de ces relations, les deux paramètres indépendants  $W_A$  et  $P_{AA}$  suffisent pour décrire le système, les autres paramètres pouvant être déterminés à partir de ces relations. Il est possible de caractériser tous les types d'empilements en représentant  $P_{AA}$  en fonction de  $W_A$  (figure 2.16). Cinq grands types d'empilements sont définis :

- l'empilement aléatoire R0. Toutes les séquences d'empilement sont autorisées, la probabilité d'apparition d'un feuillet ne dépend que de sa quantité. Ainsi  $P_{AA} = W_A$ . Dans le cas de minéraux argileux interstratifiés avec 2 types de feuillets, il n'y a qu'un seul paramètre à déterminer,  $W_A$ .
- l'ordre maximum R1 MPDO (Maximum Possible Degree of Order). Si A est le type de feuillet le plus abondant ( $W_A \geq 0.5$ ), l'ordre maximum impose que  $P_{BB} = 0$ . Seul le paramètre  $W_A$  reste à déterminer.
- l'ordre partiel R1. Il se situe entre R0 et R1 MPDO. Si A est le type de feuillet le plus abondant ( $W_A \geq 0.5$ ), l'ordre partiel impose de déterminer  $P_{AA}$  avec  $P_{AA} < W_A$ . Il y a dans ce cas deux paramètres à déterminer,  $W_A$  et  $P_{AA}$ .
- la ségrégation totale. C'est le cas où deux feuillets de nature différente ne peuvent se succéder,  $P_{AB} = P_{BA} = 0$ , et donc  $P_{AA} = P_{BB} = 1$ . Dans ce cas, il ne s'agit plus d'interstratification car les deux types de feuillets ne coexistent plus au sein du même cristal, c'est un mélange physique de deux minéraux argileux discrets (cas d'une particule par exemple).
- la ségrégation partielle  $R1_{seg}$ . Les empilements de ce type sont intermédiaires entre R0 et la ségrégation totale. Si A est le type de feuillet le plus abondant ( $W_A \geq 0.5$ ), l'ordre partiel impose de déterminer  $P_{AA}$  avec  $P_{AA} > W_A$ . Il y a dans ce cas deux paramètres à déterminer,  $W_A$  et  $P_{AA}$ .

Le cas des minéraux argileux interstratifiés à trois ou quatre types de feuillets n'est pas détaillé ici, par ailleurs, le type et la nature des paramètres à déterminer en fonction des cas sont présentés dans les tableaux 2.2 et 2.3.

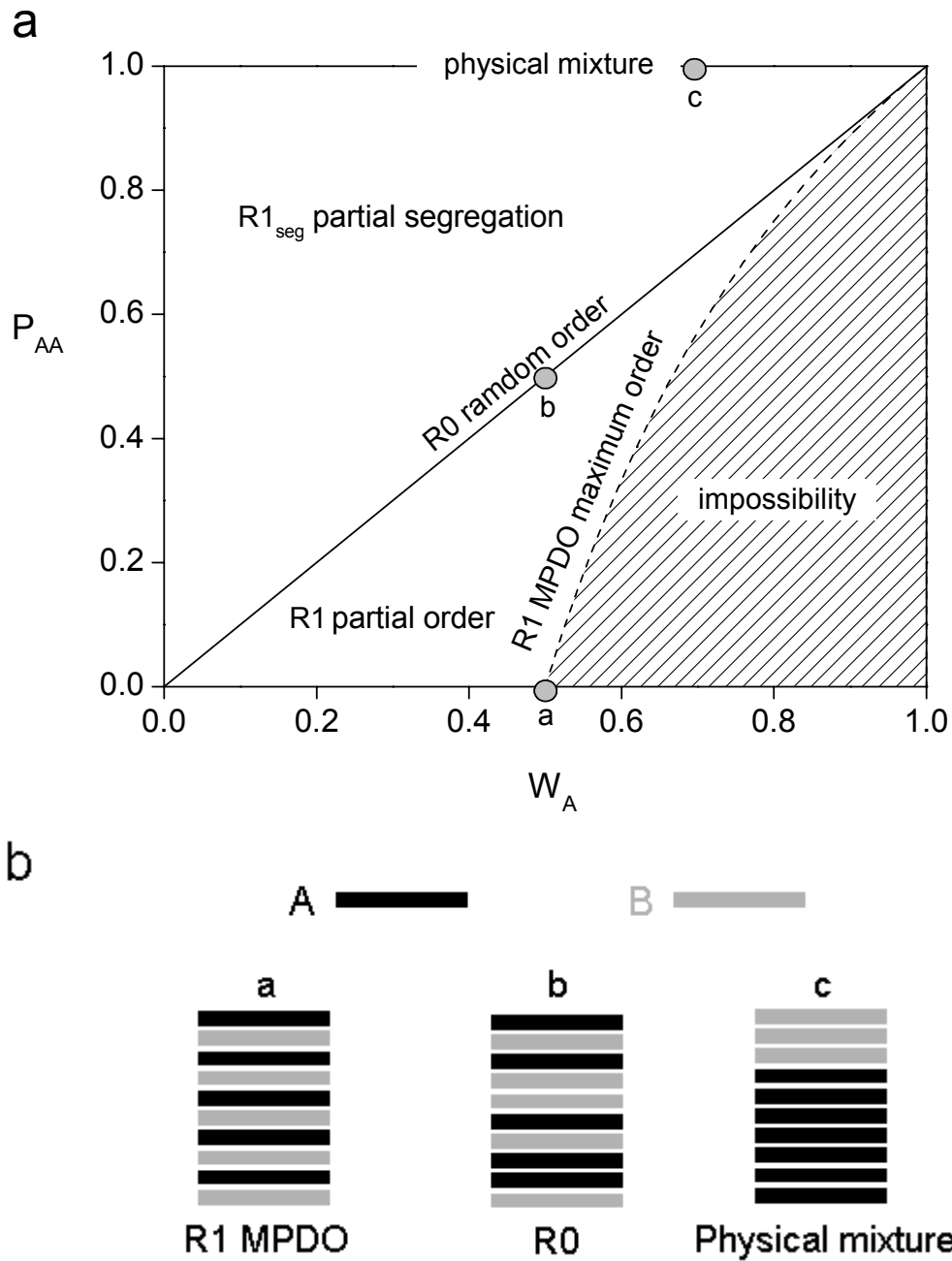


Figure 2.16: Mixed layer minerals; a- relationship between succession probability of two A layers ( $P_{AA}$ ) and layer A content ( $W_A$ ) establishing mixing, segregation and interstratification domains; schematic diagram of regularly ordered (a-R1 MPDO), randomly ordered (b-R0) and physical mixture (c).

### Influence de l'interstratification

Le premier cas qui peut être évoqué est celui des minéraux argileux interstratifiés R1 MPDO avec deux types de feuillets ayant une proportion égale de chaque type de feuillet. Ce cas peut paraître comme un cas très particulier, néanmoins il existe à l'état naturel. Ces minéraux argileux interstratifiés réguliers présentent des pics de diffraction harmoniques. La position du premier pic de diffraction est située à la valeur de la somme des raies 001 des deux types de feuillets constitutifs, c'est une *sur-structure*. Les autres pics de diffraction sont à des positions harmoniques (figure 2.17, exemple d'une illite/chlorite R1 MPDO 50/50).

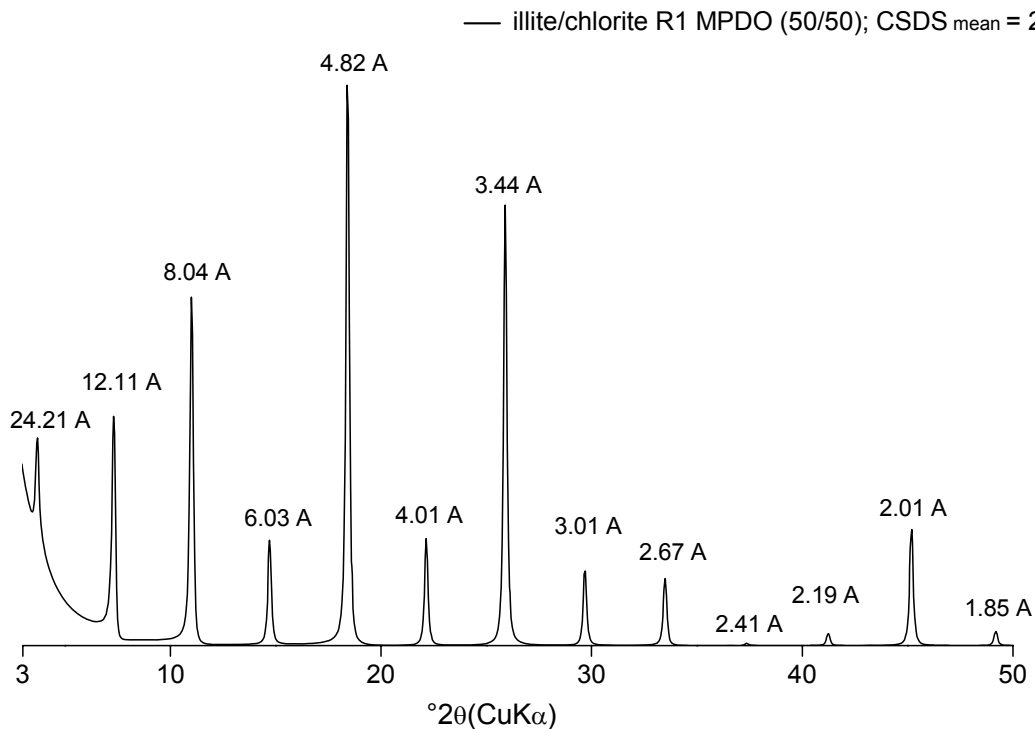


Figure 2.17: diffractogram of MLM illite/chlorite R1 MPDO 50/50

En général, et à l'opposé du cas particulier précédemment abordé, l'interstratification va engendrer une perte de la rationalité des positions des raies 00 $l$  caractéristiques des minéraux argileux discrets. Il est important de souligner ici que cette perte de rationalité est différente de la perte de rationalité apparente due à une taille de domaine cohérent faible. (Méring, 1949) a montré que les raies 00 $l$  d'un minéral argileux interstratifié se situent entre les positions des pics des feuillets constitutifs en phases pures. De plus, la position des pics de diffraction du minéral interstratifié dépend de la proportion des différents types de feuillets constitutifs.

Afin d'illustrer l'influence de l'interstratification pour les différents types d'empilement (R0, R1, R1 MPDO et R1<sub>seg</sub>) l'exemple simple d'un interstratifié illite/chlorite est présenté (un exemple comparable pour un interstratifié illite/smectite est présenté dans Claret, 2001). La taille moyenne du domaine cohérent moyen choisi est de 10.

La figure 2.18 montre l'influence de la variation de la proportion d'illite et de chlorite pour un empilement de type aléatoire R0. Les pics de diffraction sont situés entre les positions des feuillets en phase pure à des *positions non-rationnelles*. Quand le pic de diffraction du minéral interstratifié est situé entre deux pics de feuillet en phase pure relativement éloignés, sa forme devient asymétrique (comme pour la 001).

La figure 2.19 présente l'interstratifié illite/chlorite avec 60% de feuillet d'illite et 40% de feuillets de chlorite, et seule la probabilité de succession de feuillet  $P_{BB}$  varie (probabilité de succession de deux feuillets de chlorite dans ce cas). Dans le cas R1 MPDO ( $P_{BB} = 0$ ), il faut considérer l'interstratifié illite/chlorite comme étant un interstratifié R0 illite/ « illite/chlorite 50/50 R1 MPDO » et de ce fait, les pics de diffraction se situent entre ceux des pôles purs (« illite/chlorite 50/50 R1 MPDO » et illite) comme défini par Méring. Quand  $P_{BB} = 0.2$ , l'empilement est de type ordre partiel R1. L'ordre diminue par rapport à R1 MPDO. Pour  $P_{BB} = 0.4$ , l'empilement est de type aléatoire R0. Pour  $P_{BB} = 0.6$  et  $P_{BB} = 0.8$ , l'interstratification est dans le domaine de la ségrégation partielle R1<sub>seg</sub>. Les positions des pics tendent vers celles des pôles purs d'illite et de chlorite et se séparent nettement pour  $P_{BB} = 0.8$ . Enfin pour  $P_{BB} = 1$ , les feuillets ne sont plus interstratifiés et les positions des deux minéraux argileux discrets, illite et chlorite, sont harmoniques.

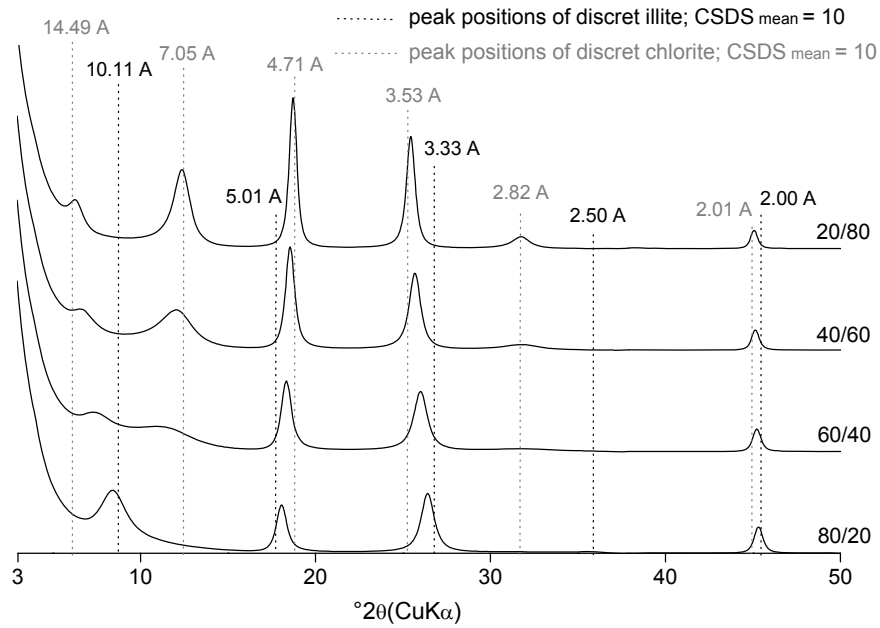


Figure 2.18: influence of interstratification on the diffraction peaks positions. Diffractogram of MLM illite/chlorite R0 for various illite/chlorite proportions. The height of the dash line for discrete clay minerals correspond to the relative intensities of diffraction peaks.

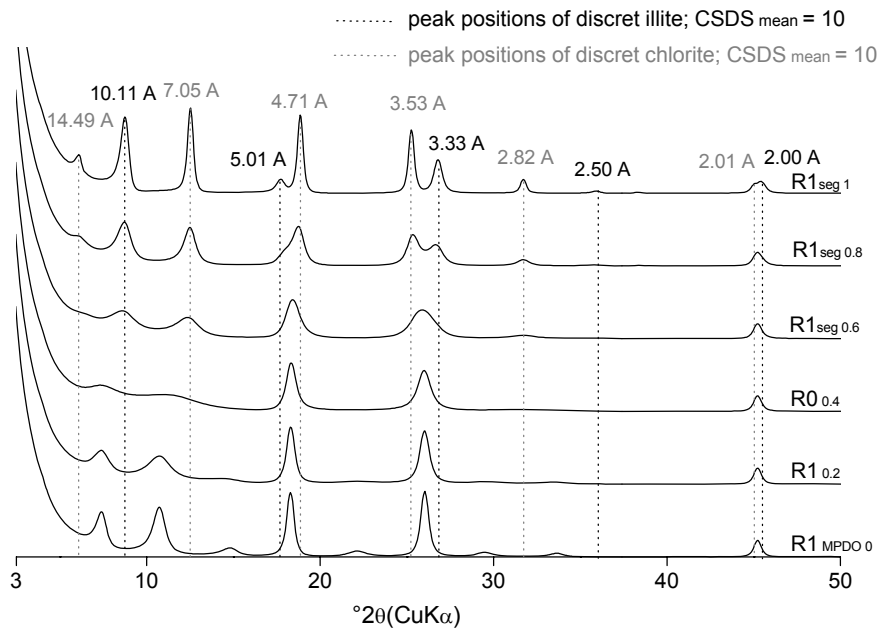


Figure 2.19: influence of interstratification on the diffraction peaks positions. Diffractogram of MLM illite/chlorite (60/40) with various stacking orders; physical mixture (R1seg 1, PCC=1); partial segregation (R1seg 0.8 and R1seg 0.6, PCC = 0.6 and 0.8 respectively); random stacking (R0 0.4, PCC = 0.4); partial order (R10.2, PCC = 0.2) and maximum order (R1 MPDO, PCC = 0).

### Influence de l'état d'hydratation et de solvatisation des feuillets expansibles

La variation de l'état d'hydratation et/ou de solvatisation des feuillets expansibles au sein d'un cristal revient à interstratifier des feuillets qui peuvent être similaires cristallographiquement mais dont la taille de l'espace interfoliaire varie en fonction du nombre de molécules d'eau et/ou organiques présentes. Cette variation de l'état d'hydratation et/ou de solvatisation influence fortement les positions, les largeurs et les intensités relatives des raies 00 $l$  (figure 2.20). Les smectites ne sont donc plus considérées comme des minéraux discrets mais comme des minéraux interstratifiés avec plusieurs types de feuillet comme par exemple des interstratifiés à trois composantes avec 0, 1 et 2 couches d'eau dans la couche interfoliaire ou encore avec deux composantes 1 et 2 couches d'éthylène glycol. De même un interstratifié à deux composantes ayant des feuillets expansibles, par exemple chlorite/smectite, est considéré comme un interstratifié à trois (smectite avec 1 ou 2 couches d'eau et/ou d'éthylène glycol dans l'espace interfoliaire) ou quatre composantes (trois états d'hydratation de l'espace interfoliaire des feuillets expansibles).

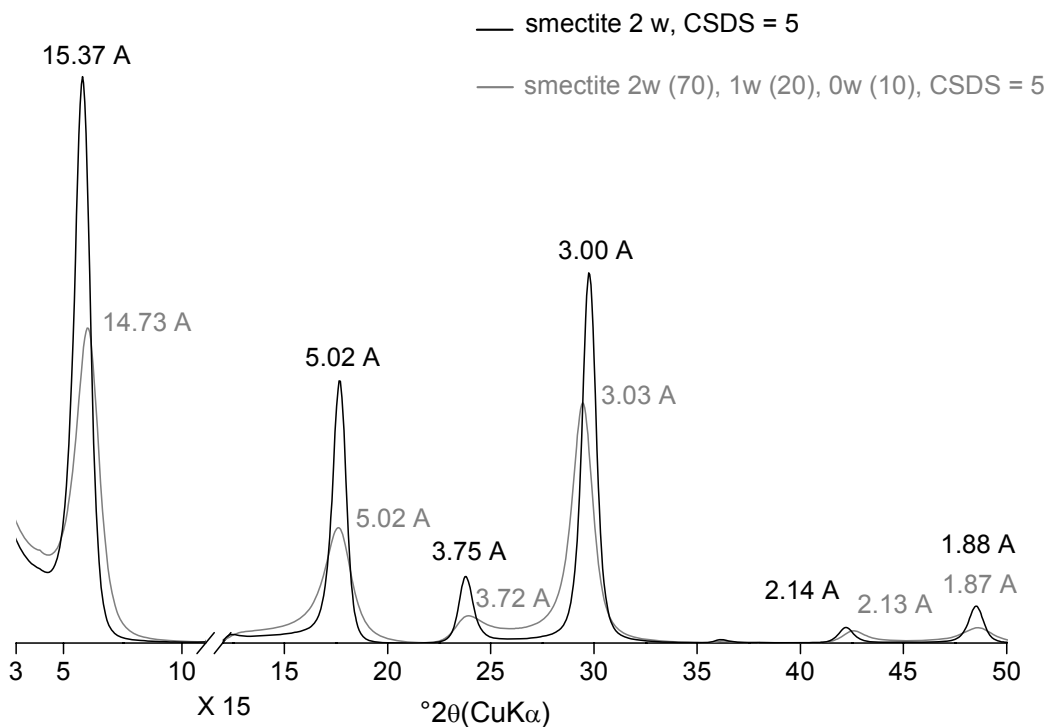


Figure 2.20: influence of hydration states on the peak position, width and relative intensity. Example of a smectite with 2 water layers (2w) in the interlayer space and smectite with 70 %, 20% and 10% of 2, 1 and 0 water layers respectively.



## II.3 Calcul à l'échelle de l'agrégat ( $\mu\text{m}$ )

### II.3.1 Facteur de Lorentz-polarisation

#### Equation générale

Le facteur de Lorentz-polarisation est la combinaison du facteur de polarisation et du facteur de Lorentz. A la sortie du tube, les rayons X ne sont pas polarisés mais l'interaction avec l'échantillon entraîne un degré de polarisation des rayons diffractés qui dépend de l'angle du rayon incident. Le facteur de polarisation qui prend en compte cette variation est  $1 + \cos^2(2\theta)$ . Le facteur de Lorentz est une combinaison de deux facteurs géométriques. Le premier est relatif à la diminution du volume de l'échantillon analysé lorsque  $\theta$  augmente, égal à  $1/\sin 2\theta$  (pour un monocristal) et le second dépend de l'orientation des cristaux dans l'échantillon,  $\Psi$ . Le facteur de Lorentz-polarisation est donc défini par la formule (Reynolds, 1986; Krumm, 1999) :

$$L_p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \Psi}{\sin 2\theta} \quad [13]$$

$$\text{Avec } \Psi = \frac{\text{erf}(Q)\sqrt{2\pi}}{2\sigma^* \bar{S}} - \frac{2 \sin \theta}{\bar{S}^2} [1 - \exp(-Q^2)] \text{ et } Q = \frac{\bar{S}}{2\sqrt{2} \sin \theta \sigma^*} \text{ et } \bar{S} = \sqrt{(S_1/2)^2 + (S_2/2)^2} \quad [14]$$

$S_1$  et  $S_2$  sont les ouvertures des fentes de Soller (en degrés) et  $\sigma^*$  (sigma star) la déviation standard de la distribution Gaussienne de l'orientation des cristaux dans l'échantillon (valeur d'angle en degrés).  $S_1$  et  $S_2$  étant définis par la configuration de l'appareillage utilisé, le seul paramètre à déterminer est  $\sigma^*$ . La figure 2.21 montre l'évolution du facteur de Lorentz-polarisation en fonction de  $\theta$ . L'augmentation de l'intensité diffractée induite par ce facteur est maximum pour  $0^\circ 2\theta$  et diminue progressivement pour devenir minimum pour  $90^\circ 2\theta$ .

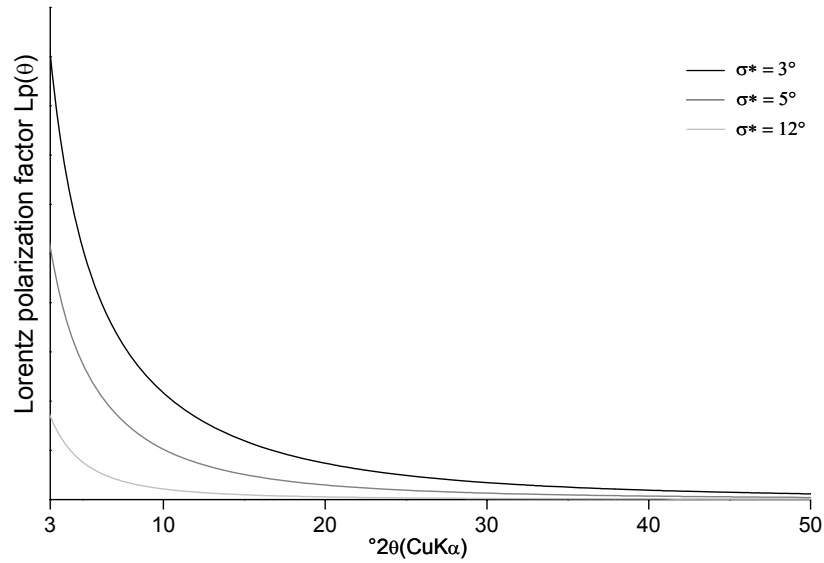


Figure 2.21: Influence du paramètre de distribution de l'orientation des cristaux :  $\sigma^*$

Une valeur basse de  $\sigma^*$  correspond à un étalement faible de la distribution de l'orientation des cristaux dans l'échantillon alors qu'une valeur élevée correspond à un large étalement de l'orientation et donc une désorientation plus importante des particules dans l'échantillon. Au niveau du diffractogramme, lorsque  $\sigma^*$  augmente, les intensités des raies  $00\ell$  par rapport à la raie 001 baissent (figure 2.22).

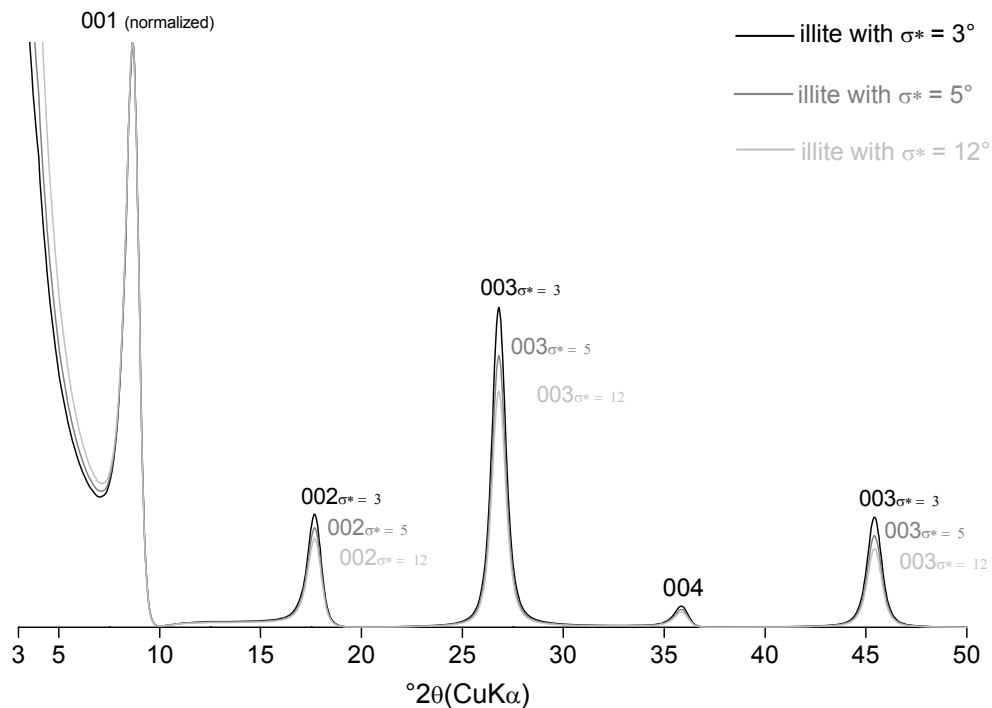


Figure 2.22: influence of  $\sigma^*$  on the relative intensities of diffraction peaks for an illite with a CSDS of 7

## II.4 Calcul à l'échelle de l'échantillon (mm)

### II.4.1 Correction de la largeur de l'échantillon

La figure 2.23 montre que dans les petits angles l'échantillon n'intercepte pas la totalité des rayons X incidents et une partie de l'intensité diffractée est ainsi perdue. Il est donc nécessaire d'appliquer une correction de la largeur de l'échantillon irradié en fonction de  $\theta$ . Si  $R_0$  est le rayon du goniomètre (en cm),  $\alpha$ , l'angle d'ouverture de la fente de divergence (en degré); la longueur de l'aire irradiée  $L$  (en cm) est :

$$L = R_0 \tan(\alpha) / \sin(\theta) \quad [15]$$

L'intensité mesurée doit donc être multipliée par  $L$  et divisée par la longueur de l'échantillon.

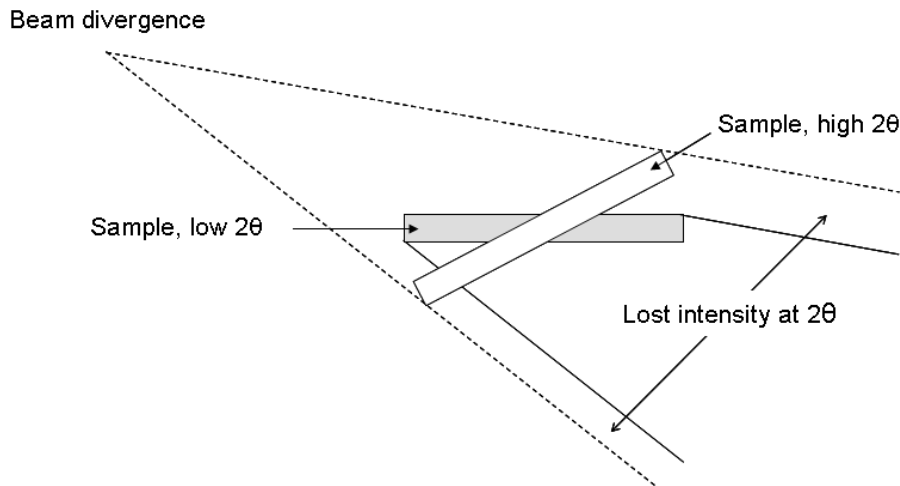


Figure 2.23: incident intensity loss at low diffraction angles (Moore and Reynolds, 1989)

### II.4.2 Correction d'absorption

Lorsque les rayons X pénètrent dans l'échantillon, ils sont en partie absorbés. Cette absorption est définie par la loi de Bert-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu^*g) \quad [16]$$

avec  $\mu^*$  le coefficient d'absorption massique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $g$  la densité surfacique de l'échantillon en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La figure 2.24 montre le chemin parcouru par un faisceau de rayon X pour deux valeurs de  $\theta$  différentes. Si l'échantillon avait une épaisseur infinie par rapport à la pénétration des rayons X, le volume investigué par les rayons X serait identique. Néanmoins,

l'échantillon est d'épaisseur finie ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffractée lorsque  $\theta$  augmente car le volume d'échantillon irradié diminue. Il est donc nécessaire d'appliquer une correction de l'absorption en fonction  $\theta$  et de diviser la valeur d'intensité mesurée par:

$$\frac{I}{I_0} = \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2\mu^* g}{\sin \theta}\right) \right] \quad [17]$$

La valeur standard de  $\mu^*$  utilisée pour des échantillons de minéraux argileux est  $45 \text{ g}^{-1}.\text{cm}^2$  (valeur pour l'illite) néanmoins cette valeur peut varier en fonction de l'échantillon (par exemple  $30\text{-}35 \text{ g}^{-1}.\text{cm}^2$  pour les kaolinites et les montmorillonites).

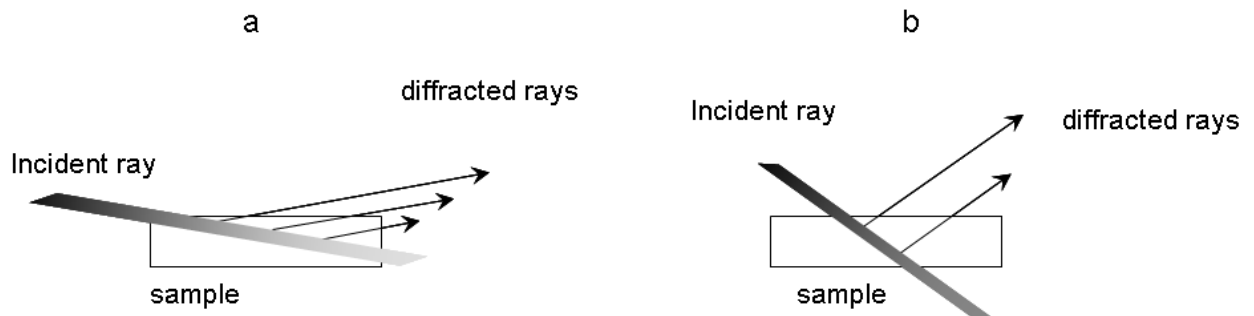


Figure 2.24: Increased incident loss of X-ray energy at high diffraction angles (Moore and Reynolds, 1989)

### III Paramètres pour le calcul des raies 00ℓ pour un échantillon polyphasique

Le paragraphe précédent a présenté l'ensemble des facteurs qui interviennent sur la diffraction pour un échantillon ne comportant qu'un seul type de minéral argileux discret ou interstratifié. Les échantillons de sol ne sont que très rarement monophasiques, il s'agit dans le cas général d'un assemblage de différents types de minéraux argileux discrets et interstratifiés. L'échantillon analysé est donc polyphasique et d'autres paramètres vont être nécessaires pour le calcul des raies 00ℓ.

#### *III.1 La diffraction des échantillons polyphasiques*

##### III.1.1 La superposition des pics de diffraction

Tous les pics de diffraction des phases vont être présents sur le diffractogramme expérimental. Si les positions des pics de diffraction entre deux phases sont suffisamment éloignées et que la largeur des pics est faible, l'identification des phases reste aisée. L'identification devient complexe pour des tailles de domaine cohérent faibles et lorsque des minéraux argileux interstratifiés sont présents (figure 2.25). La conséquence directe sur le diffractogramme enregistré est la superposition des pics de diffraction des différentes phases. L'objectif du calcul des raies 00ℓ est de reproduire le diffractogramme expérimental dans son ensemble pour un domaine angulaire donné, c'est-à-dire les positions, les largeurs et les intensités relatives des différents pics de diffraction de chaque composant. Cette méthode permet donc d'identifier chacune des phases même si celles-ci se superposent sur le diffractogramme expérimental.

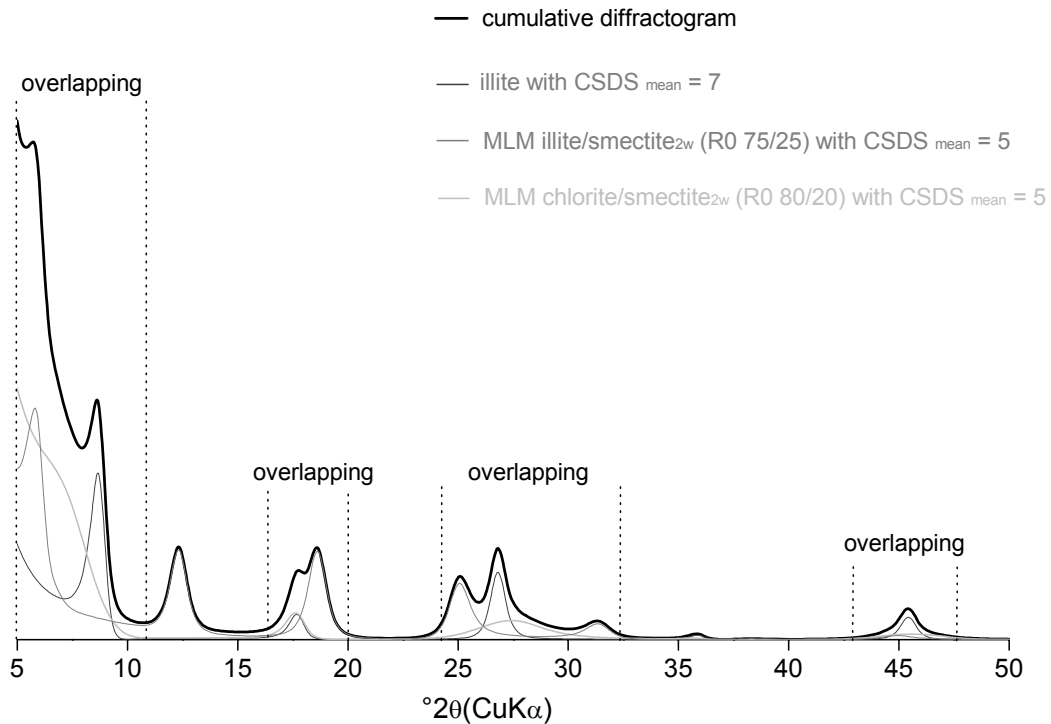


Figure 2.25: calculated diffractogram with the contribution of illite, MLM illite/smectite (R0 75/25) and MLM chlorite/smectite (R0 80/20). The clay mineral phases are in equivalent proportion. Overlapping is presented between dotted lines.

### III.2 Paramètres intrinsèques de chacune des phases

De nombreux paramètres sont donc nécessaires pour le calcul des raies 00 $l$  d'une phase. Le nombre de paramètres est variable en fonction du type de minéral argileux (1/1, 2/1, 2/1/1), de l'empilement dans le cristal (minéral argileux discret ou interstratifié) et du traitement (séché à l'air ou saturé à l'éthylène glycol). Les tableaux 2.2 et 2.3 donnent un ordre d'idée du nombre de paramètres qui sont ajustables pour une phase. Le nombre de paramètres est d'autant plus élevé que le nombre de type de feuillets et l'ordre dans l'empilement augmentent, notamment pour les minéraux argileux 2/1. Les valeurs indicatives présentées correspondent aux nombres de paramètres qui sont considérés comme variables pour une phase dans le cadre de cette étude et qui vont influencer significativement le calcul du diffractogramme :

- à l'échelle du feuillet (le facteur de structure), les positions des atomes pour le facteur de structure sont considérées non variables ; la quantité d'atomes fer dans les octaèdres est variable ; la quantité d'atomes de fer de la couche interfoliaire des minéraux 2/1/1 est

considérée comme variable ; la fluctuation de position atomique de second ordre  $\sigma_z$  est considérée comme variable.

- à l'échelle du cristal (fonction d'interférence), la taille moyenne du domaine cohérent est variable ; la valeur de  $d_{001}$  est considérée comme variable mais pour une gamme restreinte pour chaque type de feuillet (tableau 2.1); pour les minéraux argileux interstratifiés, les proportions des différents feuillets et les probabilités d'empilement sont variables.
- à l'échelle de l'agrégat, seul  $\sigma^*$  est variable pour chacune des phases.

clay mineral layer type state	1/1	2/1 no expandable	2/1/1	2/1 expandable	
	AD/EG	AD/EG	AD/EG	AD	EG
$\sigma^*$	2-80	2-80	2-80	2-80	2-80
$CSDS_{\text{mean}}$	2-40	2-40	2-40	2-40	2-40
$d_{001}$	table 2.1	table 2.1	table 2.1	table 2.1	table 2.1
$\sigma_z$	0-0.3	0-0.3	0-0.3	0-0.5	0-0.5
octahedral iron content	-	0-6 (trioct.) 0-4 (dioct.)	0-6 (trioct.) 0-4 (dioct.)	0-6 (trioct.) 0-4 (dioct.)	0-6 (trioct.) 0-4 (dioct.)
interlayer cation content	-	0.5-2	0.5-1	0.1-0.8	0.1-0.8
interlayer iron content	-	-	0-6 (trioct.) 0-4 (dioct.)	-	-
water content	-	-	-	1.5-5.5	0-1.6
glycol content	-	-	-	-	1.5-2.2
<b>Nb parameters</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>7/8*</b>

Table 2.2: range of variation for the different parameters used for each clay mineral layer type. \* the difference is due to the presence of one (no water layer) or two ethylene glycol later (water layer potentially present) in the interlayer space of expandable clay (smectite).



layer type	1/1	2/1 no expandable	2/1/1	2/1 expandable	Probabilities		Nb total parameters				
					R0	R1	R0		R1		
							AD	EG	AD	EG	
MLM 2 components	X	X					10	10	11	11	
	X		X				12	12	13	13	
	X			X			12/13	12/13	13/14	13/14	
		X	X		1	2	13	13	14	14	
		X		X			13/14	13/14	14/15	14/15	
				X			15/16	15/16	16/17	16/17	
					XX		15/17	15/17	16/18	16/18	
MLM 3 components	X	X	X				18	18	22	22	
	X	X		X			18/19	18/19	22/23	22/23	
	X		X	X			20/21	20/21	24/25	24/25	
		X	X	X			21/22	21/22	25/26	25/26	
			X	X	XX	2	6	23/25	23/25	27/29	27/29
		X			XX			21/23	21/23	25/27	25/27
	X				XX			20/22	20/22	24/26	24/26
MLM 4 components				XXX			16/18	16/18	20/22	20/22	
	X	X	X	X			26/27	26/27	35/36	35/36	
		X	X	XX			29/31	29/31	38/40	38/40	
	X	X		XX			26/28	26/28	35/37	35/37	
	X		X	XX			28/30	28/30	37/39	37/39	
	X			XXX	3	12	28/31	28/31	37/40	37/40	
		X		XXX			29/32	29/32	38/41	38/41	
			X	XXX			31/34	31/34	40/43	40/43	
				XXXX			31/35	31/35	40/44	40/44	

Table 2.3: number of parameters potentially variable for MLM's with 2, 3 or 4 different types of layers for R0 and R1 order.

### III.3 Les proportions des phases

#### III.3.1 Paramètres supplémentaires pour les échantillons polyphasiques

Le diffractogramme expérimental des échantillons complexes intègre la diffraction de chacun des types de minéraux argileux de l'échantillon. Ainsi, le diffractogramme enregistré pour un échantillon polyphasique est la somme des diffractogrammes de chacune des phases présentes pondérées par leurs proportions (massiques), soit :

$$I_{\text{exp}}(\theta) = aI_1(\theta) + bI_2(\theta) + \dots + yI_n(\theta) \quad [18]$$

$$\text{et } a + b + \dots + y = 1$$

avec  $I_{\text{exp}}$  l'intensité expérimentale mesurée, (a, b...y) la proportion relative de chacune des phases dans l'échantillon et ( $I_1, I_2, \dots, I_n$ ) l'intensité de chacune des phases. En plus des paramètres intrinsèques de chacune des phases, dans un échantillon polyphasique, il est nécessaire d'ajuster les proportions de chacune des phases pour recalculer le diffractogramme expérimental.

Le calcul quantitatif des différentes proportions relatives des phases est basé sur l'équation générale (Moore and Reynolds, 1989) :

$$I = K Wf \left( \frac{1}{V^2} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\mu^*} \right) Lp(\theta) F^2(\theta) \quad [19]$$

Avec I l'intensité diffractée pour une phase; K, constante physique (produit de la charge et la masse de l'électron, la vitesse de la lumière et de la longueur d'onde des rayons X incidents) ; Wf, fraction massique (ou proportion relative de la phase) ; V, le volume de la maille ;  $\rho$ , la densité du minéral ;  $\mu^*$ , le coefficient d'absorption massique ;  $Lp(\theta)$ , le facteur de Lorentz-polarisation et  $F^2(\theta)$ , le facteur de structure.

### III.3.2 Influence de la variation de $\sigma^*$ sur les proportions

Tous les paramètres intrinsèques au feuillet vont influencer le résultat final des proportions relatives avec une sensibilité très variable. Les proportions relatives calculées sont particulièrement sensibles au paramètre  $\sigma^*$ . La valeur standard de  $\sigma^*$  déduite des mesures sur un échantillon de chlorite (non pur, présence d'illite, Reynolds, 1986) est de  $12^\circ$ . La préparation de l'échantillon a aussi une forte influence sur  $\sigma^*$  car elle influence fortement l'orientation des particules (Reynolds, 1986). Rüping et al., 2005 ont obtenu des valeurs de  $\sigma^*$  variables en fonction des différentes phases d'un échantillon de composition connue (kaolinite, illite, smectite en proportion variable). La figure 2.26 montre les variations en proportion calculées pour deux diffractogrammes ayant des phases calculées identiques mais des  $\sigma^*$  variables. Les variations des proportions calculées sont importantes alors que les diffractogrammes calculés sont quasi identiques. L'obtention expérimentale de la valeur de  $\sigma^*$  pour chacune des phases d'un échantillon polyphasique est encore techniquement difficile, particulièrement si les minéraux argileux présents ont une taille de domaine cohérent relativement faible et sont interstratifiés. De ce fait, les proportions relatives qui sont obtenues par modélisation des raies 00 $l$  restent des estimations dans le cas où de nombreuses phases ayant des valeurs de  $\sigma^*$  potentiellement très variables sont présentes (c'est le cas dans cette étude sur la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ ). Par ailleurs, les lames orientées sont préparées de la même manière pour les échantillons venant d'un profil de sol. De plus, si les résultats pour les proportions relatives sont similaires pour les deux traitements (AD et EG) et que les valeurs de  $\sigma^*$  calculés sont identiques pour une phase sur l'ensemble du profil, les proportions relatives calculées peuvent être considérées comme suffisamment contraintes pour être interprétables.

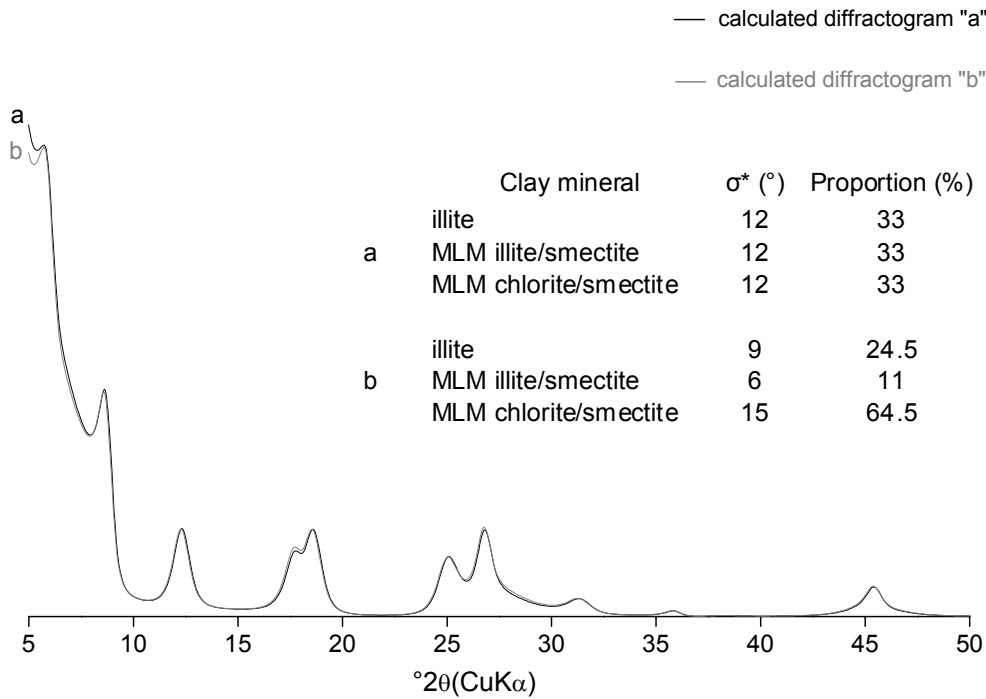


Figure 2.26: influence of  $\sigma^*$  on the relative proportions of clay mineral phases.

### III.4 Aspects pratiques pour l'acquisition et le calcul des raies 00 $\ell$

#### III.4.1 Préparation des échantillons et conditions d'acquisition

La préparation des échantillons ne concerne pas directement le calcul des raies 00 $\ell$  mais influence la qualité du diffractogramme expérimental qui va être modélisé. Il ne s'agit pas ici de décrire la méthode de préparation qui a été employée car cela est précisé dans les chapitres 3 et 4. Cette méthode a évolué au cours du travail de thèse. La discussion concerne ici les avantages et les inconvénients de quelques points techniques lorsque l'objectif est de modéliser le diffractogramme expérimental d'un échantillon polyphasique. Dans cette optique, il est nécessaire d'apporter un soin particulier à la préparation de l'échantillon qui n'est pas nécessaire pour une acquisition de diffractogramme en routine. La préparation proposée est souvent plus longue à réaliser que la préparation de routine. Par ailleurs comme la modélisation des diffractogrammes expérimentaux est consommatrice de temps et qu'elle s'applique en général à un nombre restreint d'échantillons, le temps consacré à la préparation peut être considéré comme nécessaire.

**Dispersion de l'échantillon brut**

Classiquement en pédologie, la dispersion de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un sel de sodium (ex : NaCl ou hexamétaphosphate de sodium) après destruction de la matière organique (MO, généralement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et des oxydes/hydroxydes de fer (traitement CBD). L'utilisation de ces traitements peut potentiellement altérer les minéraux argileux (Moore and Reynolds, 1989; Velde et al., 2003) et il est préconisé de les éviter sauf s'ils sont indispensables (sols très riches en MO ou en oxydes de fer). Néanmoins, la MO et les oxydes/hydroxydes de fer sont en général fortement agrégés aux minéraux argileux ce qui limite l'orientation préférentielle des minéraux argileux. Dans le cadre de la modélisation des diffractogrammes, il semble préférable de privilégier l'orientation des minéraux argileux dans la préparation et l'homogénéité des échantillons dans une série. C'est pourquoi il est préférable de détruire la MO et les oxydes/hydroxydes de fer.

Le choix du dispersant importe peu (NaCl, hexamétaphosphate de sodium, résines échangeuses d'ions), excepté l'utilisation de NaOH qui peut engendrer une variation importante du pH et qui est à proscrire.

**Extraction de la fraction < 2 µm : centrifugation ou siphonage**

L'extraction de la fraction < 2 µm est l'étape traditionnelle de l'étude des minéraux argileux, particulièrement dans les sols. Elle est toujours basée sur la loi de Stokes (valable pour des sphères) mais l'extraction peut être faite de deux manières différentes; soit par centrifugation, soit par siphonage avec une pipette de Robinson. Ces deux techniques ne donnent pas les mêmes résultats pour la quantité totale < 2 µm extraite et la composition minéralogique peut varier. En général, l'extraction à la centrifugeuse enrichit la fraction < 2 µm en particules grossières ce qui induit une augmentation relative des minéraux accessoires (quartz, feldspaths) et des minéraux argileux à taille de domaine cohérent élevée (généralement les phases détritiques de kaolinite, illite ou chlorite). Il semble donc préférable d'utiliser la technique de siphonage si la modélisation des diffractogramme est effectuée sur cette fraction. Ce qui importe le plus est surtout d'utiliser la même technique pour une série d'échantillons (un profil de sol par exemple) pour limiter les variations dues à l'extraction.

### **Saturation et lavage des échantillons**

La saturation des échantillons est classiquement réalisée par la mise en contact de l'échantillon avec la solution ( $\text{CaCl}_2$  1N, KCl 1N, ...) trois à cinq fois avec un cycle de centrifugation entre chaque mise en contact pour renouveler la solution. Les lavages sont réalisés par ajouts successifs d'eau distillée jusqu'à ce que la concentration en chlorures soit négligeable (test au nitrate d'argent). Le problème de ce protocole de routine est lié aux cycles de centrifugation lors des lavages. En effet, lorsque l'échantillon est saturé par une solution de force ionique élevée, les minéraux argileux flocculent. Par contre, lors des lavages, la force ionique diminue et les minéraux argileux passent (au moins pour partie) à l'état dispersé. Dans ce cas, il y a un risque majeur de perdre une partie de l'échantillon si la vitesse de centrifugation n'est pas suffisante, et cette perte va concerner principalement les fractions les plus fines. L'assemblage de minéraux argileux, et de ce fait, le diffractogramme, n'est plus représentatif. Pour pallier à ce problème, le lavage après saturation des échantillons peut être réalisé par dialyse (pas de risque de perte des phases les plus fines). Il faut souligner que la dialyse est relativement longue à réaliser mais elle s'avère nécessaire lorsque des fractions fines sont extraites (par exemple  $< 0.05 \mu\text{m}$ ).

### **Séchage des échantillons**

Il est préférable de sécher l'échantillon avant de préparer les lames orientées pour la diffraction car il est nécessaire de peser la masse d'échantillon qui va être déposée sur le support (correction d'absorption). Le séchage de la fraction extraite est réalisé soit par évaporation (à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$ ) soit par lyophilisation. La lyophilisation est plus longue que l'évaporation mais elle permet de récupérer la totalité de l'échantillon. De plus, comme la lyophilisation est basée sur la sublimation, il n'y a pas de montée en température qui risque de changer les propriétés d'hydratation des minéraux argileux expansibles. La lyophilisation est donc conseillée.

### **Préparation des lames orientées**

Dans le paragraphe II.4.2, il est indiqué que des corrections en épaisseur et en longueur de la surface irradiée doivent être appliquées. Il est néanmoins préférable d'avoir une préparation qui limite l'utilisation de ces facteurs correctifs. Pour la correction en longueur, il faut connaître la longueur de la préparation (dans le sens tube-détecteur), le rayon du goniomètre

et l'ouverture de la fente de divergence. Il est aussi conseillé d'utiliser des supports carrés ou rectangulaires car le facteur correctif indiqué n'est valable que pour ces formes de support. Le choix du matériau du support peut aussi être important notamment si la quantité d'échantillon est relativement faible (quelques milligrammes par exemple). Les supports utilisés en routine sont des lames de verre ; cependant, si la quantité de l'échantillon est faible, les rayons X pénètrent dans le support et la fluorescence du verre sera enregistrée sur le diffractogramme. Cet artefact est difficile à corriger, seule une soustraction approximative de l'enregistrement de la lame de verre est possible. Pour éviter cet artefact des supports « zéro background » peuvent être utilisés. Il s'agit de plaques de silicium (silicon wafers) coupées selon un plan atomique qui ne diffracte pas dans la gamme angulaire de l'analyse (511 dans notre cas) (figure 2.27).

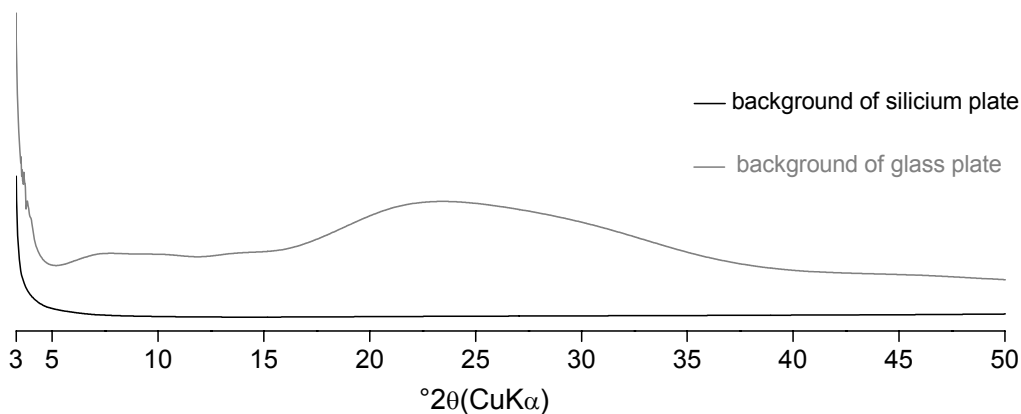


Figure 2.27: comparison between background of silicon and glass plates

La correction en épaisseur nécessite de connaître la densité surfacique de l'échantillon ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), il est donc important de peser la masse d'échantillon qui est utilisée. Une valeur standard du coefficient d'absorption massique peut être utilisée ( $45 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , valeur pour une illite), ou si la composition chimique de l'échantillon est connue, une valeur approchée peut être calculée (Berger et al., 1990-1998). Il est aussi possible de mesurer cette valeur (Moore and Reynolds, 1989) si nécessaire. Pour avoir un ordre d'idée pour les échantillons de sol de cette étude, cette valeur a été mesurée (tableau 2.4).

Soil sample	$\mu^*$ (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Lusignan L	50
Lusignan M	57
Versailles L1	51
Versailles L2	53
Versailles E	52
Versailles BT	53
Versailles BT/M	55

Tableau 2.4: experimental measurements of  $\mu^*$  for the infra 2  $\mu\text{m}$  fraction of the soils presented in chapters 3 and 4.

La technique de préparation de la lame orientée est aussi déterminante. Il faut obtenir la meilleure orientation possible pour augmenter l'intensité des raies 00 $\ell$  et limiter l'intensité des autres raies  $hkl$ . Pour que le diffractogramme expérimental soit représentatif, il faut que la préparation analysée soit homogène. Il existe différents types de préparations de lames orientées (Moore and Reynolds, 1989), la préparation de routine la plus employée étant la préparation goutte. Elle a l'avantage d'être rapide pour une grande série d'échantillons; elle permet un dépôt épais et en général, l'orientation des particules est correcte. Par contre, le temps de séchage de la goutte conduit à une surface de dépôt hétérogène et lorsque la gamme de taille des particules est importante (comme dans de la fraction < 2  $\mu\text{m}$  où la taille des particules peut varier de 2 ordres de grandeur), il y a un risque de ségrégation des particules par sédimentation lors du séchage de la goutte. Ces artefacts de préparation sont limités si la vitesse de séchage est accélérée par chauffage (40°C) et si la fraction étudiée est soit plus fine (< 0.2  $\mu\text{m}$  ou moins), soit dans une gamme de taille de particules restreinte. La technique qui permet actuellement d'obtenir le dépôt le plus homogène reste le dépôt sur filtre. Cette préparation permet d'obtenir un dépôt homogène sans ségrégation des particules. Il est plus compliqué à réaliser et si la quantité d'échantillon est faible (cela dépend aussi du type d'échantillon), il n'est pas toujours possible à réaliser. Cette méthode ne permet pas de réaliser des dépôts orientés épais en une fois, il est parfois nécessaire de superposer plusieurs dépôts pour obtenir une épaisseur acceptable. La préparation par dépôt sur filtre est la méthode conseillée pour la modélisation les raies 00 $\ell$  d'un échantillon polyphasique.



### **Saturation à l'éthylène glycol**

La saturation de l'échantillon à l'éthylène glycol permet de caractériser les feuillets expansibles des minéraux argileux. Elle est primordiale pour le calcul des raies 00 $\ell$  d'un échantillon polyphasique car le calcul s'effectue au minimum sur l'échantillon à l'état naturel saturé avec un cation particulier (air dried en anglais (AD), en général saturé Ca) et après saturation à l'éthylène glycol (EG) (c'est le cas dans ce travail de thèse). La manière de saturer à l'éthylène glycol peut varier. Deux grandes tendances existent : la saturation par de l'éthylène glycol liquide (par spray ou déposé sur l'échantillon) ou par de l'éthylène glycol en phase gazeuse (Mosser-Ruck et al., 2005). La première technique est rapide mais si le dépôt d'éthylène glycol liquide est trop important, l'intensité du diffractogramme enregistré peut diminuer. La saturation par éthylène glycol vapeur est donc préférable. Pour les échantillons de sol étudiés, une saturation des échantillons à l'éthylène glycol pendant 24 h à environ 50°C sous vide (dans un dessiccateur à vide) a permis d'obtenir une saturation stable des échantillons (pas de variation des diffractogrammes pour des temps de saturation plus longs)

### **Les diffractogrammes supplémentaires**

Dans cette étude, le calcul des raies 00 $\ell$  pour un échantillon est limité à deux types de traitements, l'échantillon à l'état naturel saturé Ca séché à l'air (AD) et l'échantillon saturé éthylène glycol (EG). Par ailleurs, avant de calculer les 00 $\ell$  pour ces deux types de traitement, il est souvent nécessaire d'obtenir les diffractogrammes expérimentaux avec des traitements supplémentaires comme les chauffages à différentes températures, la saturation avec différents cations ou des tests particuliers (Hoffman Klemen, Tamura, Formamide...). Ils ne sont pas détaillés ici, les protocoles et l'objectif de ces tests sont présentés dans (Brindley and Brown, 1980) et dans la littérature. Il semble important de souligner que ces traitements supplémentaires permettent d'obtenir des informations d'entrée qui vont orienter et contraindre le calcul des raies 00 $\ell$ .

### Conditions d'enregistrement des diffractogrammes

Les conditions d'enregistrement du diffractogramme sont essentielles pour la validité et la qualité des données expérimentales qui vont être traitées. Le meilleur alignement possible du faisceau de rayons X et de l'échantillon est primordial pour éviter le décalage des pics de diffraction et être sûr des positions mesurées. Il peut être nécessaire d'introduire un standard dans l'échantillon (si possible lamellaire pour les échantillons de minéraux argileux). Un point important des conditions d'enregistrement des diffractogrammes est le contrôle de l'humidité relative, si et seulement si, l'échantillon contient des minéraux argileux dont les feuillets sont expansibles (smectite). C'est le moyen le plus sûr d'obtenir des diffractogrammes comparables pour une série d'échantillon (40% humidité relative par exemple). Si l'humidité n'est pas contrôlée (c'est le cas dans ce travail de thèse), il est important de mesurer au moins l'humidité relative du laboratoire pour avoir un ordre d'idée des conditions de l'enregistrement et surtout pour être sûr que les diffractogrammes des échantillons qui vont être comparés sont enregistrés dans des conditions relativement proches. Ce point est essentiel car l'état d'hydratation des feuillets expansibles (vermiculite ou smectite) fait fortement varier les positions, les intensités et les largeurs des raies 00 $\ell$  pour les minéraux argileux ayant une quantité importante de feuillets expansibles. C'est de ce fait un paramètre clef du calcul des raies 00 $\ell$  pour l'échantillon à l'état naturel.

#### III.4.2 Choix de la méthode d'inversion

##### La méthode d'inversion

Le calcul complet des raies 00 $\ell$  d'un diffractogramme expérimental pour un échantillon polyphasique revient à ajuster l'ensemble des paramètres qui ont été présentés de l'échelle du feuillet à l'échelle de l'agrégat pour chacune des phases présentes, ainsi que les proportions de ces phases. Il est important de rappeler que les paramètres qui sont ajustés n'ont pas pu être ou ne sont pas mesurables. Il est donc nécessaire de gérer un nombre très élevé de paramètres afin de reproduire au plus près le diffractogramme expérimental. Il est essentiel que tous les paramètres ajustés soient concordants avec la nature de l'échantillon.

Le logiciel utilisé (Sybilla©, Chevron Energy Technology Compagny) possède un module d'inversion automatique des paramètres (nous ne connaissons pas l'algorithme utilisé, mais devant le nombre de paramètres à ajuster et du temps de calcul relativement long, il s'agit probablement d'un simplex). Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants pour les

échantillons de sol qui ont été traités dans cette étude car : soit l'ajustement du diffractogramme expérimental était de mauvaise qualité pour des paramètres réalistes; soit l'ajustement était correct mais pour des paramètres aberrants. Le choix d'inverser manuellement les diffractogrammes expérimentaux a donc été fait.

Deux inconvénients sont liés à l'inversion manuelle. Tout d'abord l'inversion manuelle est très consommatrice en temps, parfois plusieurs mois pour une série d'échantillons. Ensuite, si une solution acceptable est trouvée, compte-tenu du nombre très élevé de paramètres, la solution trouvée n'est pas unique et elle est soumise aux compétences et à la subjectivité de l'utilisateur. Par ailleurs, l'avantage majeur de l'inversion manuelle est la capacité de l'utilisateur à évaluer la validité des paramètres choisis, à partir de ses connaissances sur le milieu et des données annexes.

Afin de limiter le nombre de solutions possibles pour un échantillon, il est nécessaire d'appliquer des contraintes supplémentaires sur les paramètres obtenus. A cet effet, Sakharov et al., 1999 ont développé la méthode *Multispecimen*. Un échantillon est saturé avec différents types de cations (Na, Ca, Mg, K) et les diffractogrammes expérimentaux sont enregistrés pour l'échantillon à l'état naturel et saturé à l'éthylène glycol pour chacune des saturations homoioniques. La méthode *Multispecimen* impose que les paramètres ajustés soient similaires pour reproduire l'ensemble des diffractogrammes expérimentaux enregistrés pour les différentes saturations et les différents traitements (aux variations dues aux traitements près). De plus, si l'échantillon est polyphasique, il faut que les proportions des différentes phases restent identiques pour tous les diffractogrammes expérimentaux. Enfin, il est essentiel que les paramètres trouvés soient cohérents sur un ensemble d'échantillons provenant d'une même série (méthode appliquée pour le milieu diagénétique ou hydrothermal).

Il est évident que toutes ces contraintes sont essentielles mais un tel travail déjà fastidieux à mettre en application pour des échantillons de diagénèse prendrait un temps considérable pour traiter des échantillons de sol. Il a donc été obligatoire de limiter les contraintes de la méthode *Multispecimen*. Ainsi, pour un échantillon, l'ajustement des paramètres a été réalisé pour les diffractogrammes de l'échantillon saturé avec du calcium (Ca) à l'état naturel (AD) et saturé éthylène glycol (EG). Les contraintes sur les proportions similaires entre les deux traitements et la cohérence des résultats pour des échantillons d'une même série (profil de sol dans le cas présent) ont été conservées.

### **Stratégie pour l'inversion manuelle**

La stratégie appliquée a consisté à introduire le moins de phases possible en utilisant les phases dans l'ordre des plus simples aux plus complexes, pour au final ajuster les proportions et les paramètres d'orientation pour les deux traitements. En pratique, lorsqu'ils sont présents, les minéraux argileux discrets sont introduits en premier car leurs raies 00 $l$  sont en général faciles à identifier et les positions sont proches de la rationalité. Les paramètres à l'échelle du feuillet et du cristal sont ajustés au plus proche du diffractogramme expérimental pour les deux traitements. Pour la fraction < 2  $\mu\text{m}$  des sols sous climat tempéré, trois à quatre phases de minéraux argileux discrets sont souvent fréquentes (comme la kaolinite, l'illite ou la chlorite). La suite dépend de la composition de l'échantillon car les autres types de minéraux argileux à introduire sont soit interstratifiés, soit composés de feuillets expansibles, et souvent les deux (interstratifiés avec des feuillets expansibles). Si l'échantillon contient un interstratifié contenant peu (moins de 10 % par exemple) ou pas de feuillets expansibles (illite/chlorite...), il a en général été introduit avant les autres minéraux argileux interstratifiés, si et seulement si, ses raies 00 $l$  sont évidentes pour les deux traitements. C'est aussi le cas des minéraux argileux interstratifiés ordonnés qui ont une sur-structure facilement identifiable. Si une phase riche en feuillets expansibles est présente (au moins 70 % de 1 et 2 couches d'eau et d'éthylène glycol) et en quantité suffisante pour être clairement identifiable, elle est introduite et un premier ajustement de ces paramètres est effectué, principalement pour la composition chimique des feuillets et la taille du domaine cohérent. Une première approximation sur ses probabilités d'empilement est alors réalisée. Les dernières phases introduites sont les minéraux argileux interstratifiés qui n'ont pas un type de feuillet en proportion largement dominante. A ce stade, les proportions des différentes phases sont temporairement ajustées pour s'approcher du diffractogramme expérimental et l'ajustement des paramètres concerne essentiellement les probabilités d'empilement des minéraux argileux interstratifiés et expansibles. De nombreuses solutions sont testées pour différentes proportions de feuillets et différents ordres d'empilement. Si une solution acceptable est trouvée pour un des deux traitements, elle est testée pour l'autre. S'il n'y a pas de concordance pour les deux traitements, l'ajustement recommence. Quand une solution est proche pour les deux traitements, l'ajustement final de l'ensemble des paramètres est fait en parallèle pour les deux traitements (principalement les compositions chimiques pour améliorer si nécessaire la qualité de l'ajustement) et si les paramètres et les proportions sont

valides pour les deux traitements, les paramètres sont ensuite testés pour un autre échantillon du profil de sol.

Si l'échantillon est trop complexe car le nombre de phases est trop important avec des tailles de domaine cohérent très variables (allant de 3 à 19 pour la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  des sols étudiés), la stratégie peut changer. C'est le cas du sol du chapitre 4. Dans ce cas, il a été nécessaire de calculer les raies 00 $\ell$  pour les fractions les plus fines ( $< 0.05 \mu\text{m}$ ) pour pouvoir les introduire dans le calcul de la fraction  $< 2\mu\text{m}$  et finalement trouver les autres phases plus grossières (supra  $0.05\text{-}2 \mu\text{m}$ ).

Ces extractions permettent de simplifier le milieu en diminuant le nombre de phases présentes, de les caractériser de façon 'individuelle' avant de reconstituer la complexité du milieu.

# Chapitre 3: Clay mineral characterisation of the < 2 µm fraction from experimental site of Versailles

## I Field description of soil profile (Moni, 2008)

### Neo Luvisol from loess deposit

**Geology** ..... loess deposit overlying limestone (Stampien)  
**Topography** ..... plain  
**Vegetation** ..... wheat  
**Location** ..... Les Closeaux; Versailles; France (48°48'N/02°05'E)

**0 – 30 cm - L1** – texture: *silt loam* – Munsell colour: *10 YR 4/3* – rock fragments: < 1 % – soil humidity: *humid* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky* – compaction : *low* – organic matter: *important and homogeneous* – macroporosity: *important (biological)* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *many fine roots* – hydromorphy: *no* – boundary: *distinct regular transition* – pedologic observations: *presence of exogenous coal*

**30 – 45 cm - L2** – texture: *silt loam* – Munsell colour: *10 YR 4/4* – rock fragments: < 1 % – soil humidity: *humid* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky* – compaction: *medium* – organic matter: *important and homogeneous* – macroporosity: *important (biological)* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *many fine roots* – hydromorphy: *root associated* – boundary: *gradual regular transition* – pedologic observations: *none*

**45 – 80cm - E** – texture: *silt loam* – Munsell colour: *10 YR 5/4* – rock fragments: < 1 % – soil humidity: *humid* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky* – compaction: *medium* – organic matter: *homogeneous* – macroporosity: *important (biological)* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *common and fine roots* – hydromorphy: *slight, Mn concretions* – boundary: *gradual regular transition* – pedologic observations: *none*

**80 – 100 cm - BT** – texture: *silty clay loam* – Munsell colour: *10 YR 5/4:6/4* – rock fragments: < 1 % – soil humidity: *moist* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky* – compaction: *medium* – organic matter: low and *homogeneous* – macroporosity: *important* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *common and fine roots* – hydromorphy: *slight, Mn concretions* – boundary: *gradual regular transition* – pedologic observations: *Clay coating aggregate, features of particle migration. Water table in April.*

**100 – 135 cm – BT/M** – texture: *silty clay loam* – Munsell colour: *10 YR 6/3 (grey zones) ; 7.5 YR 6/2 (ochre zones)* – rock fragments: < 1 % – soil humidity: *moist* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky to prismatic* – compaction: *medium* – organic matter: low and *homogeneous* – macroporosity: *important* – biological activity: *none* – root development: *common and fine roots* – hydromorphy: *high, Mn concretions, bleached zones and Fe migration* – boundary: *gradual regular transition* – pedologic observations: *Clay coating aggregate, features of particle migration. Water table in April. Horizon with mottled aspect.*

**135 – 165 cm – M** – texture: *silty clay loam* – Munsell colour: *10 YR 6/3 (grey zones); 7.5 YR 6/2 (ochre zones)* – rock fragments: < 1 % – soil humidity: *moist* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky to prismatic* – compaction: *medium* – organic matter: *low and homogeneous* – macroporosity: *important* – biological activity: *none* – root development: *common and fine roots* – hydromorphy: *high, Mn concretions, bleached zones and Fe migration* – boundary: *gradual undulating transition* – pedologic observations: *Clay coating aggregate, features of particle migration. Water table in April. Horizon with mottled aspect.*

**165 – 200 cm – IIC** – texture: *silty clay loam* – Munsell colour: *2.5 Y 8/2 (white zones); 10 FR 7/5 (yellow zones)* – rock fragments: *15% flints and gravels in the upper erosion zone; < 1 % below* – soil humidity: *moist* – structure: *rock* – compaction: *very high* – organic matter: *none* – macroporosity: *few* – biological activity: *none* – root development: *few fine* – hydromorphy: *slight* – pedologic observations: *the upper part of the horizon correspond to an erosion line and the deeper part to the substratum under the loess deposit. The substratum is limestone with numerous shells of bivalves.*

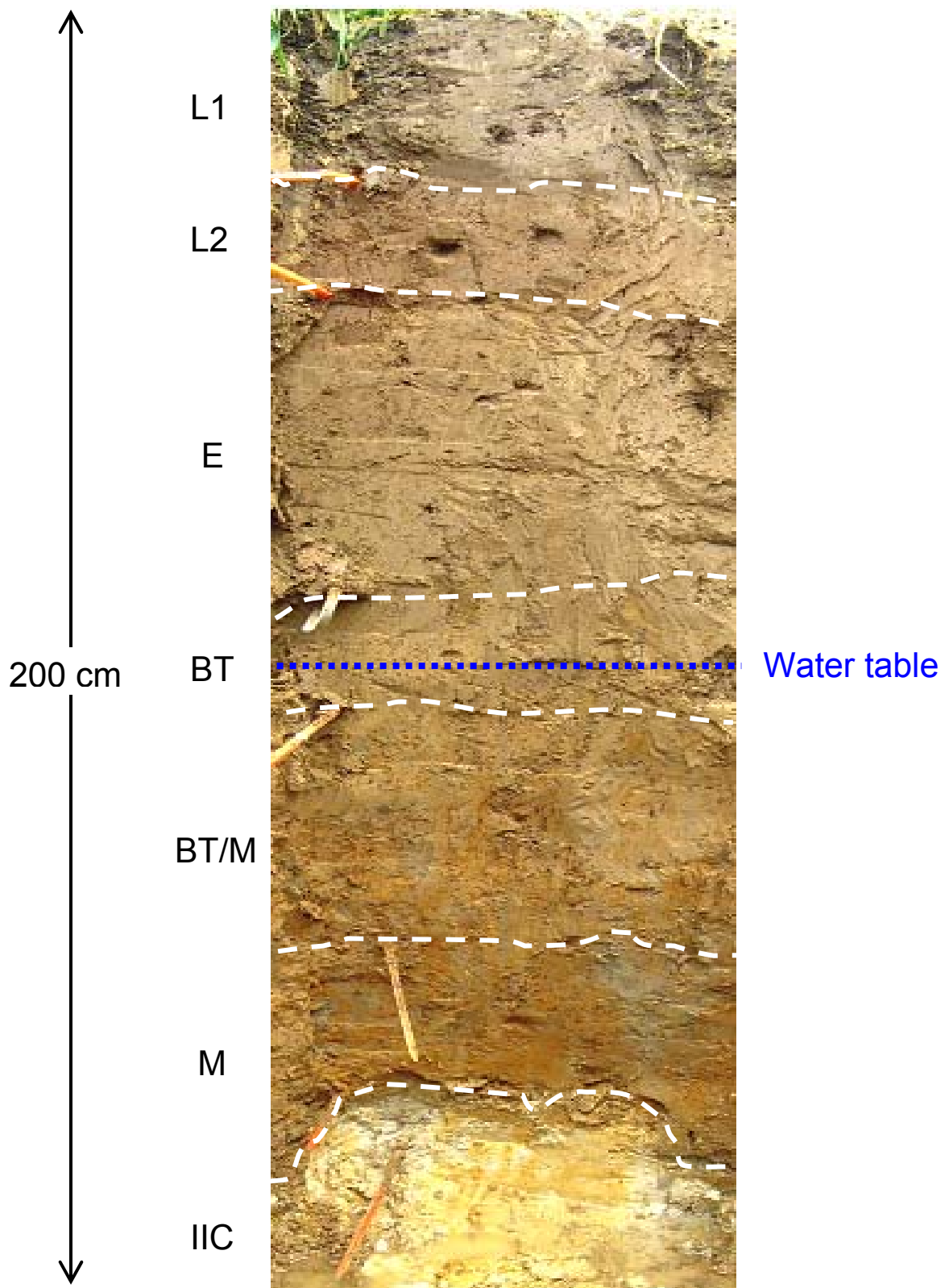


Figure 3.0: *photography of the soil profile from the experimental site of Versailles*



## II Advances in the characterisation of soil clay minerals using X-ray diffraction: from decomposition to direct profile fitting methods

### *II.1 Introduction*

The “clay fraction” (< 2  $\mu\text{m}$ ) of soils is commonly dominated by clay minerals which exert a key influence on their chemical and physical properties such as cation exchange capacity, surface area, and grain size distribution (Dixon and Weed, 1989). The pedogenetic history of soils is at least partly recorded by clay minerals (see the review of Wilson, 1999). Clay minerals forming the “clay fractions” of soils are most often complex mixtures of numerous phases; some of them being mixed layer minerals of contrasting compositions (Righi and Elsass, 1996). In addition, soil clay minerals present most often high variable chemical and structural compositions, poor crystallinity, and numerous crystal defects that hinder their identification.

Since a decade, numerical tools have improved the interpretation of the X-Ray diffractograms. The two widely used tools in soil science are NEWMOD software (Reynolds, 1985), that allows to calculate the XRD, and the decomposition program DECOMP-XR (Lanson, 1997) that enables to discriminate the different clay mineral phases contributing to the diffracted intensity for each peak (peak profile). The decomposition procedure is particularly useful to compare samples in series from a given geological setting (diagenetic or hydrothermal rocks, soil sections). It has been used in soil science to: (i) evaluate the effect of time in the evolution of soils (Egli et al., 2001; Egli et al., 2008; Hardy et al., 1999; Righi and Meunier, 1991; Righi et al., 1995; Vingiani et al., 2004); (ii) understand further in details the plant-soil-interactions (Barre et al., 2007b); (iii) characterise the organic matter-clay interactions involved in carbon storage (Fontaine et al., 2007); and (iv) highlight the role of macrofauna on clay transformations (Jouquet et al., 2007). However, in most cases, clay minerals are identified by referring to previous works (Lanson and Besson, 1992; Righi et al., 1995; Velde, 2001) where position and full width at half intensity maximum (FWHM) of the decomposed bands are attributed to specific mixed layered minerals (MLMs). This method is not rigorous enough since the diffraction peaks of MLMs are broad and their position variable according to the relative proportions of the different layers in the stacking. Except for regularly ordered MLMs, the diffraction peak series are irrational. To refine their

identification, the above-mentioned authors used NEWMOD (Reynolds, 1985) to calculate the diffractograms (00 $l$  peak series) for MLMs composed of two different types of layers (e.g. illite/smectite, kaolinite/smectite, ...). Then, the calculated XRD patterns are visually adjusted to the experimental one through a trial-error method. Other softwares are available for XRD pattern calculation of oriented clay minerals: Mulcalc (Le and Ferrell, 1996), WinStruct (Krumm, 1999), only for discrete phases); the Expert System (Plançon and Drits, 2000). The use of these softwares allowed to improve the interpretation of the XRD patterns of MLMs, nevertheless, the interpretation of the experimental XRD patterns of MLMs is confined to the analysis of the positions of basal reflections often ignoring their intensity and profile. This approach only restricted to basal reflection positions employs the peak migration curves and is restricted to two component systems in which the thicknesses of interstratified layers are fixed. Essential details of the actual structure of mixed-layer minerals may be poorly understood or even overlooked. Therefore more reliable results are achieved when not only the position but also the intensity and profile of the basal reflections coincide in the experimental and calculated XRD patterns (Drits, 2003).

Several attempts have been made to fit the experimental XRD patterns with calculated ones. (Huang and Ferrell, 1998) proposed the CLAY++ software which is based on the combination of simulated or pure mineral reference patterns. (Aparicio and Ferrell, 2001) used this software to determine the clay mineral assemblages from freshwater marsh samples. More recently, (Blanc et al., 2007) employed the Arquant software to study samples from clay-rock formations. The efficiency of these methods depends on the richness of the XRD pattern library. These programs have the advantage to focus on the estimation of the clay mineral assemblage but the large number of library patterns that have to be introduced to fit the XRD pattern alters the identification of the different clay mineral phases.

To overcome the drawbacks inherent to a visual comparison of calculated and experimental XRD patterns, (Drits and Sakharov, 1976) has developed the profile fitting method. To limit the fact that several structural models may fit the experimental XRD pattern equally well, the multispecimen XRD method was proposed by (Drits et al., 1997a) and (Sakharov et al., 1999a). The statistical model calculated should describe the XRD patterns obtained for several specimens of the same sample subjected to different treatments (saturation by different interlayer cations, glycolation, heating etc...). In addition, the best possible agreement between experimental and calculated reflections should be achieved as regards to their position, intensity and profile. A significant advantage of the profile fitting is that it can

be applied to mixed-layer structures containing 3, 4 or more interstratified components with different distributions of individual layer types. Another important advantage of this approach is that it provides quantitative phase analysis of samples consisting of discrete and interstratified clay minerals (Drits, 2003).

The profile fitting method which allows a better adjustment of the experimental XRD has been widely employed to study clay mineral transitions in diagenetic and hydrothermal series (Claret et al., 2004; Drits et al., 2004; Drits et al., 1997a; Inoue et al., 2005; McCarty et al., 2004; McCarty et al., 2008). To our knowledge, this method has not been applied to the study of soil clays mineral samples.

The present study focuses on the advances in the interpretation of XRD patterns for the “clay fraction” of soil samples from curve decomposition to direct experimental XRD profile fitting. The respective advantages of decomposition and profile fitting will be discussed according to soil science attempts.

## *II.2 Materials and methods*

### *II.2.1 Soil samples*

The soil studied is a Luvisol (WRB, 2006). Such soils are developed on loess deposits; it is located in the Closeaux Field Experiment, at the Experimental Station of the Institut National de la Recherche Agronomique (INRA - Château de Versailles, France). The soil profile has been divided into five horizons and sampled (table 3.1). Clear hydromorphy marks in the E, BT and BT/M horizons, and clay accumulation features in the porosity of the BT/M horizon were observed. The organic carbon content decreases from 1.4 % in the surface horizon to 0.2 % in the BT one, as usually observed in cultivated soils. The relative clay fraction amount (< 2µm) gradually increases with depth from 14.8 % at the surface to 25 % in the deepest horizon. The carbonate content is negligible in the soil profile and the cation exchange complex is essentially saturated by calcium.

Horizon	L1	L2	E	BT	BT/M
Depth, cm	0-30	30-45	45-80	80-100	100-135
<u>Physical properties</u>					
Clay fraction, %	14.8	19.5	18.9	22.3	25.0
Loam fraction, %	59.2	61.8	53.5	49.0	50.2
Sand fraction, %	26.0	18.7	27.6	28.7	24.8
Bulk density, g cm <sup>-3</sup>	1.50	1.51	1.58	1.61	1.62
<u>Chemical properties</u>					
Organic C. g kg <sup>-1</sup>	13.74	7.34	4.05	3.3	1.98
CaCO <sub>3</sub> . g kg <sup>-1</sup>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
pH	6.5	7.2	7.6	7.8	7.9
CEC soil pH. cmol <sup>-</sup> kg <sup>-1</sup>	11.73	12.90	13.53	14.60	16.53
Exchangeable Ca. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	9.73	11.5	11.37	11.60	12.50
Exchangeable Mg. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	0.89	0.86	1.05	1.40	1.86
Exchangeable K. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	0.03	0.04	0.04	0.058	0.08
Exchangeable Na. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	0.56	0.18	0.19	0.20	0.27

Table 3.1: Chemical and physical soil properties

## II.2.2 Clay fraction preparation for X-ray diffraction

Previous studies have established that chemical treatments such as the removal of organic matter or iron and aluminium oxi-hydroxides using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or DCB respectively (Mehra and Jackson, 1960) may alter the clay minerals and specially MLMs (Moore and Reynolds, 1989; Velde et al., 2003). Consequently, no chemical treatments were applied to the studied samples.

Five samples were taken off the soil horizons were air-dried and sieved at 2 mm to remove the coarse fragments. 100g of the sieved sample has been mixed with distilled water and disaggregated using shaking with glass balls. The < 50 µm fraction was separated using wet sieving and then dispersed using ultrasonic treatment (20 min at 600 W for 400ml) (Balesdent, 1996). The clay fraction (< 2 µm) was isolated from the silt one (2-50 µm) using repeated siphoning of the dispersed material (settling 18 h at 20 °C, siphoning the supernatant upper 22 cm from atmosphere interface). To reduce the water volume, the suspension was centrifuged. The supernatant remaining in suspension was filtered (0.45 µm) and added to the centrifugation residue. The whole clay fraction was freeze-dried.

As the soils were naturally calcium saturated, the clay minerals were studied in their natural state. The Ca saturation test (five saturation runs) did not revealed any difference between XRD patterns from natural and saturated samples (not shown).

Oriented mounts were prepared using the filter transfer method, recommended by (Moore and Reynolds, 1989) for quantitative XRD analysis. The filter is a Nucleopore polycarbonate (0.2  $\mu\text{m}$  pore size). For each oriented preparation, a 50 mg < 2  $\mu\text{m}$  fraction was deposited on zero background silicon wafer (Siltronix®) in order to avoid the glass X-ray fluorescence. The obtained oriented preparation is 37 mm in diameter. XRD patterns from each oriented samples ( $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  radiation; Panalytical X'pert Pro diffractometer equipped with an X'celerator detector) were obtained in the air dried state (AD - equilibrium at room humidity conditions  $\sim 35\%$ ) and after liquid ethylene glycol solvation using a spray (EG). The size of the divergence, two Soller and antiscatter slits are 0.25°, 2.3°, 2.3° and 0.5° respectively. The diffractograms were recorded in a scanning mode and converted to a step by step pattern (step of 0.017 °2 $\theta$  from 2.5 to 35°2 $\theta$ , using a 200 s counting time per step).

### II.2.3 XRD decomposition method

The decomposition procedure was performed according to the recommendations of (Lanson, 1997). The air dried and ethylene glycol saturated samples were decomposed from 3° to 14° 2 $\theta$   $\text{CuK}\alpha$ . For angles lower than 15° 2 $\theta$   $\text{Cu}$ , the doublet  $\text{K}\alpha_1$  and  $\text{K}\alpha_2$  does not induce a significant split of the peak into two partly overlapping bands. This allows to use the free software Fityk 0.8.2 for peak fitting (<http://www.unipress.waw.pl/fityk>); the obtained results are identical to those given by DecompXR (results not shown). After background stripping, the peak fitting was performed using Gaussian curves. The XRD patterns were decomposed using a progressively increasing number of elementary curves; the goal being to obtain a good fit with the smallest number of curves. The initial parameters of each elementary curves (position, FWHM and intensity) were chosen according to previous works on similar soil clay mineral assemblage (Pernes-Debuyser et al., 2003; Righi et al., 1995) and were optimized with the Levenburg–Marquardt algorithm.

### II.2.4 X-ray profile modelling method

The modelling of the X-ray diffractograms of the five samples (AD and EG) were performed using the multispecimen method developed by (Drits and Sakharov, 1976). We employed the Sybilla© software, developed by Chevron™, which is an advance graphic interface of the algorithm developed by (Drits and Sakharov, 1976). The software allows a direct comparison of the experimental and the calculated XRD profiles.

The calculated XRD pattern results from the addition of the individual contributions of all the clay phases. Sybilla is very convenient for calculating the XRD patterns of complex MLMs which are frequently encountered in the soil clay fractions. The instrumental and experimental parameters such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, slits width and length of the slides were introduced without further refinement. The sigmastar parameter ( $\sigma^*$ ) which corresponds to the distribution of particles orientation in the oriented preparations was fixed for each clay mineral phase according to the experimental work of (Rüping et al., 2005) (table 3.5). Crystallographic parameters for each type of layers are also taken into account by the algorithm. The Z atomic coordinates within the different clay layer frameworks were set as proposed by (Moore and Reynolds, 1989) except for bi-hydrated smectite. We used the Z atomic coordinates of the interlayer space corresponding to those proposed by (Ferrage et al., 2005b). The unit formulae of illite and smectite layers were taken from (Laird et al., 1991) who studied similar soils (table 3.2).

layer type	Layer thickness (Å)	Interlayer cation content*	Octahedral iron content*
Illite	10.00	1.5	0
Illite in MLM's	10.00	0.5	0.5
Smectite (1 water layer)	12.50	0.5	1.2
Smectite (2 water layers)	15.00	0.5	1.2
Smectite (1 glycol layer)	13.00	0.5	1.2
Smectite (2 glycol layers)	16.80	0.5	1.2
Chlorite	14.20	-	0
Kaolinite	7.20	-	-

\*number of atoms by structural unit formula

Table 3.2: Structural parameters of the clay layers used for the calculated XRD patterns.

For each MLM, the number, nature, proportion of different layer types and stacking sequences are adjustable parameters. At room humidity conditions (AD state), the hydration of smectite layers may vary from dehydrated ( $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ ) to mono-hydrated ( $d_{001} = 12.5 \text{ \AA}$ ) or bi-hydrated states ( $d_{001} = 15 \text{ \AA}$ ) (Ferrage et al., 2005b). It is assumed that illite and 0 water smectite cannot be differentiated in the AD state, so a part of the “illite layers” in the AD state may be 0 water smectite. These “illite-like” layers can expand in the EG state. Moreover, in the EG state, the number of EG sheets in the interlayer space of smectites is also considered as variable: it may vary from 1 EG sheet ( $d_{001} = 13 \text{ \AA}$ ) to 2 EG sheets ( $d_{001} = 16.8 \text{ \AA}$ ). The layer thickness was adjusted according to the water or ethylene glycol contents (Claret et al., 2004) (table 3.2). A lognormal distribution of the coherent scattering domain sizes (CSDS) was assumed (Drits et al., 1997b) and considered as a variable parameter. Reliability of the fit over the 3.5-35°  $\text{CuK}\alpha$  angular range was assessed using the unweighted residual error criterion R (Howard and Preston, 1989).

Sybilla provides the quantification of the relative proportions of clay mineral species in the studied samples. It is admitted that the quantities are given with an error of  $\pm 5\%$ .

The AD and EG experimental XRD patterns of the five samples were fitted in the 3.5-35°  $\text{CuK}\alpha$  range, using a trial-and-error approach without automatic refinement of the parameters. To ensure the reliability of the modelling we established a structural model that fits the X-Ray diffractograms both in AD and EG states.

## *II.3 Results*

### II.3.1 Qualitative description of experimental XRD patterns

The experimental XRD patterns of the “clay fraction” (AD and EG) of the five horizons are presented in figure 3.1. The different samples contain large amounts of quartz (4.26  $\text{\AA}$  and 3.34  $\text{\AA}$  peaks), trace amounts of feldspars (3.25  $\text{\AA}$  and 3.20  $\text{\AA}$ ) and poorly crystallized goethite (4.18  $\text{\AA}$ ). The XRD patterns show that the clay mineral assemblages are similar for all the horizons: kaolinite (7.15 and 3.58  $\text{\AA}$  peaks in AD and EG states), illite-mica (10.10 and 4.98  $\text{\AA}$  peaks in AD and EG states) and randomly ordered illite/smectite MLM (I/S) rich in smectite (broad band at 14.70 and 17.50  $\text{\AA}$  in the AD and EG states respectively; the peak at 3.34  $\text{\AA}$  (AD) becoming broader in the EG state). Small amounts of chlorite are detected (weak peak at 4.76  $\text{\AA}$ ; the others 00 $l$  orders being hidden by that of different clay minerals phases).

The 001 peak relative intensity of the randomly illite/smectite MLM (AD) increases from the L1 to the BT horizons in the AD and EG states. It becomes asymmetric in the BT/M horizon. These variations can be attributed to an increase of the smectite content.

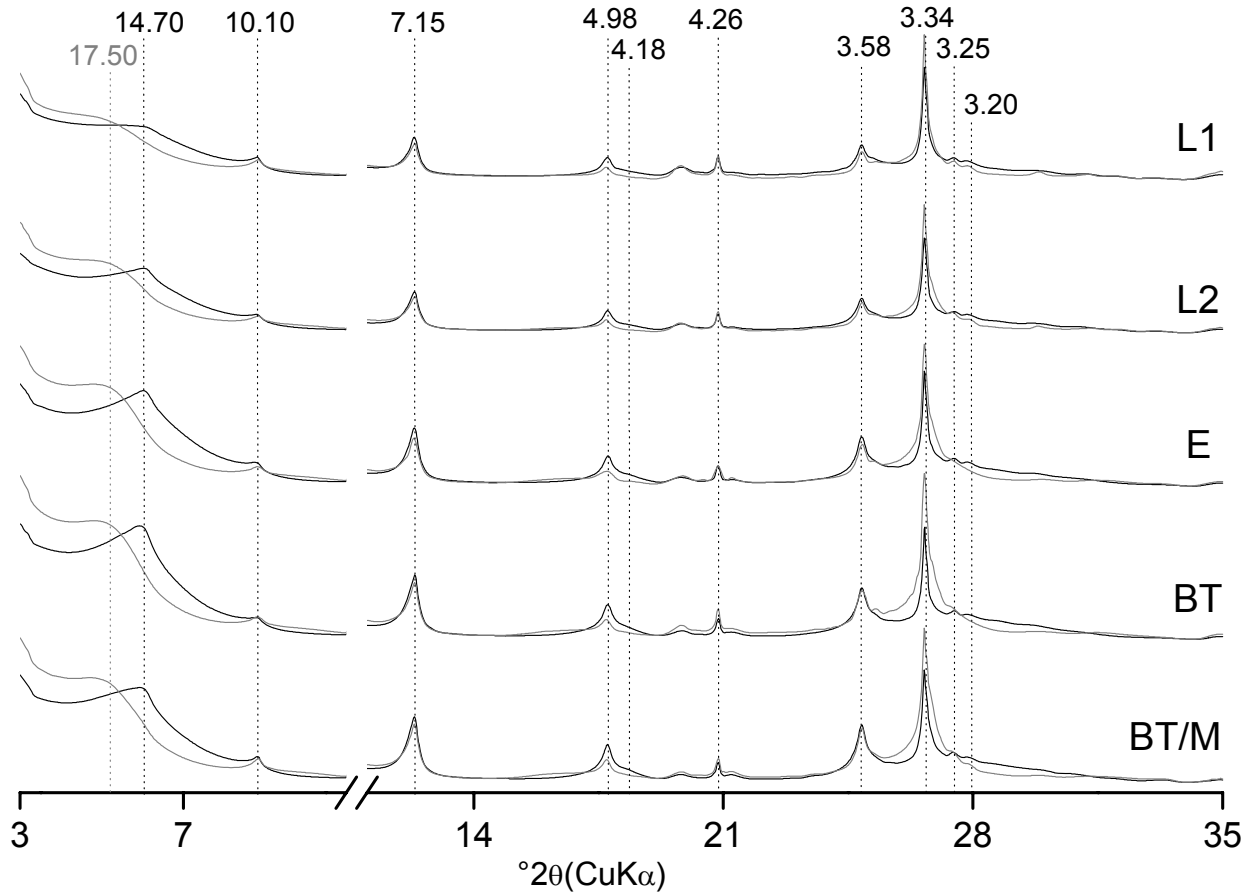


Figure 3.1: Experimental XRD of the “clay fraction” of the five horizons sampled. The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in nm) are outlined as dashed lines.

### II.3.2 XRD pattern decomposition results

The results of the XRD pattern decomposition of the five samples are presented in figure 3.2. The number of Gaussian curves (6 and 7 in the AD and EG states respectively) and their intensity, position and FWHM parameters (table 3.3) are remarkably similar for all the samples. This militates for a constant composition of the clay mineral assemblages throughout the soil profile. The illite-mica peak was decomposed into broad and narrow bands at 10.20 and 10.00 Å respectively to account for the broad CSDS distribution.



Sample	State	Illite/smectite (broad peak)		Illite/smectite (sharp peak)		Illite (broad peak)		Illite (sharp peak)		Kaolinite (broad peak)		Kaolinite (sharp peak)	
		Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM	Pos.	FWHM
L1	AD	14.90	1.72	14.40	0.39	10.20	0.52	10.00	0.19	7.30	0.73	7.20	0.25
	EG	17.40	1.35	15.50	0.66	10.10	0.61	10.00	0.20	7.25	0.62	7.20	0.24
L2	AD	14.90	1.64	14.60	0.39	10.20	0.46	10.00	0.19	7.30	0.76	7.20	0.28
	EG	17.30	1.28	15.50	0.75	10.10	0.59	10.00	0.21	7.30	0.73	7.20	0.26
E	AD	14.80	1.90	14.60	0.46	10.30	0.64	10.00	0.27	7.30	0.78	7.20	0.28
	EG	17.60	1.26	15.70	0.86	10.20	0.65	10.00	0.29	7.30	0.73	7.20	0.27
BT	AD	14.90	1.85	14.70	0.49	10.20	0.50	10.00	0.20	7.30	0.81	7.20	0.28
	EG	17.60	1.28	15.80	0.83	10.10	0.64	10.00	0.23	7.30	0.72	7.20	0.26
BT/M	AD	15.50	1.78	14.70	0.46	10.10	0.46	10.00	0.16	7.30	0.81	7.20	0.28
	EG	17.40	1.36	15.70	0.80	10.10	0.55	10.00	0.24	7.30	0.72	7.20	0.25

Table 3.3: Gaussian curve characteristics of decomposed XRD patterns for the five horizons sampled.

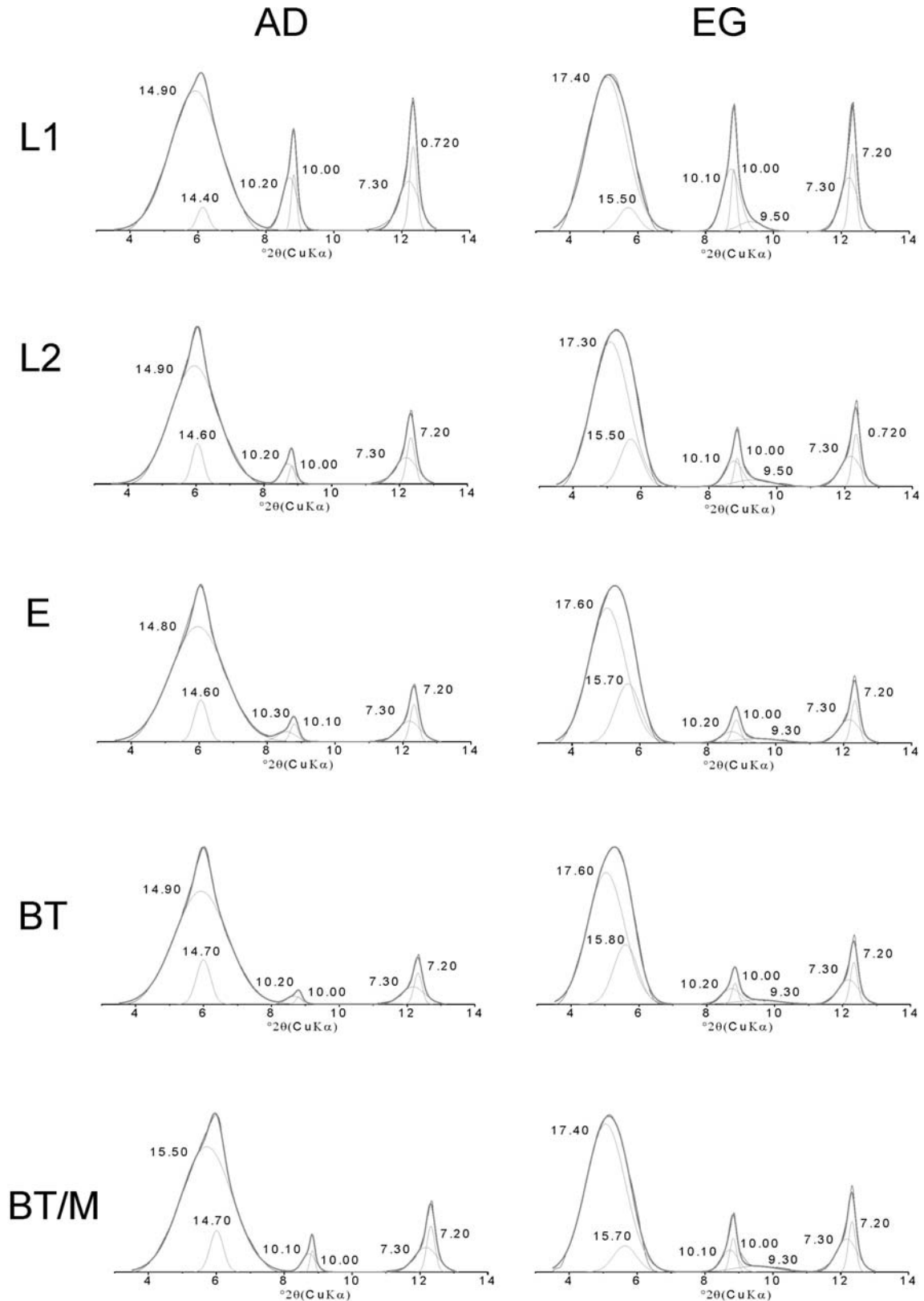


Figure 3.2: Decomposed XRD patterns of the “clay fraction” of the five horizons for AD and EG solvation states, in the 3° to 14° 2 $\theta$  CuK $\alpha$  angular range. The solid black lines represent the experimental patterns; solid grey lines correspond to the best fit curve and light grey lines are the computed elementary Gaussian curves.

Identically, the kaolinite peak was also decomposed into broad and narrow bands at 7.30 and 7.20 Å respectively. The randomly ordered illite-smectite MLM peak is decomposed into two bands: a small and narrow band at 14.60 Å and a broad one at 15.00 Å (15.50 Å for the BT/M horizon). Both the broad and narrow bands shift respectively to 17.50 Å and 15.80 Å after EG solvation. Besides, the shape of the two bands changes after EG solvation: the broad one tightens whereas the sharp one becomes wider. The band at 9.30 Å (EG) corresponds to the 002 peak of the MLM phase. In a previous study of the same type of soil, (Pernes-Debuyser et al., 2003) used the Newmod program to refine the identification of the clay minerals present in the surface samples from XRD patterns of oriented preparation in AD state. They attributed the two bands at 14.60 Å (wide) and at 15.00 Å (narrow) to 50% illite - 50% smectite (2 layers of water) MLMs having different CSDS: 1 to 4 layers and 3 to 6 layers respectively. A semi-quantitative estimation based on the surface area of the Gaussian curves was performed in order to obtain the relative variations of the clay mineral phase content along the soil profile (table 3.4). The quantification was performed using AD and EG XRD pattern decomposition. Important discrepancies of the semi-quantitative estimation between AD and EG states appear for illite/smectite MLMs (about 5 to 17 %). These estimations indicate that the illite/smectite MLM (broad peak) is widely dominant in the different horizons (> 60 %) and its relative proportion gradually increases from L1 to BT horizons. Illitic phases represent less than 10 % of the clay mineral assemblage except at the soil surface where it weakly increases (table 3.4). No trend appears for the kaolinite phases.

Sample	State	Illite/smectite (broad peak) (%)	Illite/smectite (sharp peak) (%)	Illite (broad peak) (%)	Illite (sharp peak) (%)	Kaolinite (broad peak) (%)	Kaolinite (sharp peak) (%)
L1	AD	70	3	8	3	10	6
	EG	64	5	12	4	10	7
L2	AD	76	6	4	1	8	5
	EG	67	13	5	2	8	5
E	AD	79	7	2	2	6	4
	EG	65	19	3	3	6	4
BT	AD	81	8	2	1	5	3
	EG	64	19	4	2	7	4
BT/M	AD	77	7	3	1	7	5
	EG	72	8	4	3	9	4

Table 3.4: Estimated clay mineral assemblage with integral curves obtained by decomposition method

### II.3.3 Profile fitting results

An example of the fitting procedure applied to XRD pattern (AD and EG) of BT horizon sample is illustrated in figure 3.3a-b. The optimum fit for the XRD patterns of the five samples of the soil profile in the AD and EG solvated states was obtained with two randomly ordered MLMs: illite/smectite and chlorite/smectite, a discrete smectite, illite and two kaolinites (Figures 3.3-3.4). In the AD state, the discrete smectite contributes significantly to the intensity of the peak at 14.70 Å and to the high-angle tail of the 3.30 Å maximum. The randomly ordered chlorite-smectite MLM fits the top of the peak at 14.70 Å and contributes to the wide peak in the range 18-19° 2 $\theta$  Cu K $\alpha$  (4.85-4.65 Å). The randomly ordered illite-smectite MLM fits the tail of the 14.70 Å peak and contributes significantly to the wide peaks in the 16° to 18° (5.50-4.90 Å) and 26° to 35° 2 $\theta$  CuK $\alpha$  (3.42-2.56 Å) regions. The illite contribution is coherent with the three first order reflexions (10.00-5.00-3.33 Å). Two kaolinite populations are necessary to fit the asymmetrical shape of the first and the second order peaks at 7.15 Å and 3.58 Å. The position and intensity of the peaks of illite and the two kaolinite phases remain constant in the AD and the EG states. By contrast, due to the presence of smectite, the peaks of the three others clay mineral phases shift to lower angle values (figures 3.3b and 3.4b).

The best fit obtained is presented in figure 3.4 and the corresponding structural parameters of the clay minerals used are listed in table 3.5. The structural parameters of the illite and kaolinite particle populations do not vary throughout the soil profile.

The proportion of illite in the two disordered MLMs is always higher than 50%. The composition of the MLMs is constant along the soil profile: 52 % of chlorite in the chlorite/smectite MLM except in surface (62%); 63 % of illite in the illite-smectite MLM. The two disordered MLMs contain 2 % to 13 % of mono-hydrated expandable layers (1W) in the AD state. For both chlorite/smectite and illite/smectite MLMs in the EG state, the layers having two EG sheets are largely dominant. The mean CSDS for chlorite/smectite is about 9 and decreases to 7 at the surface. It is about 6 for illite/smectite and increases to 9 in the surface horizon.

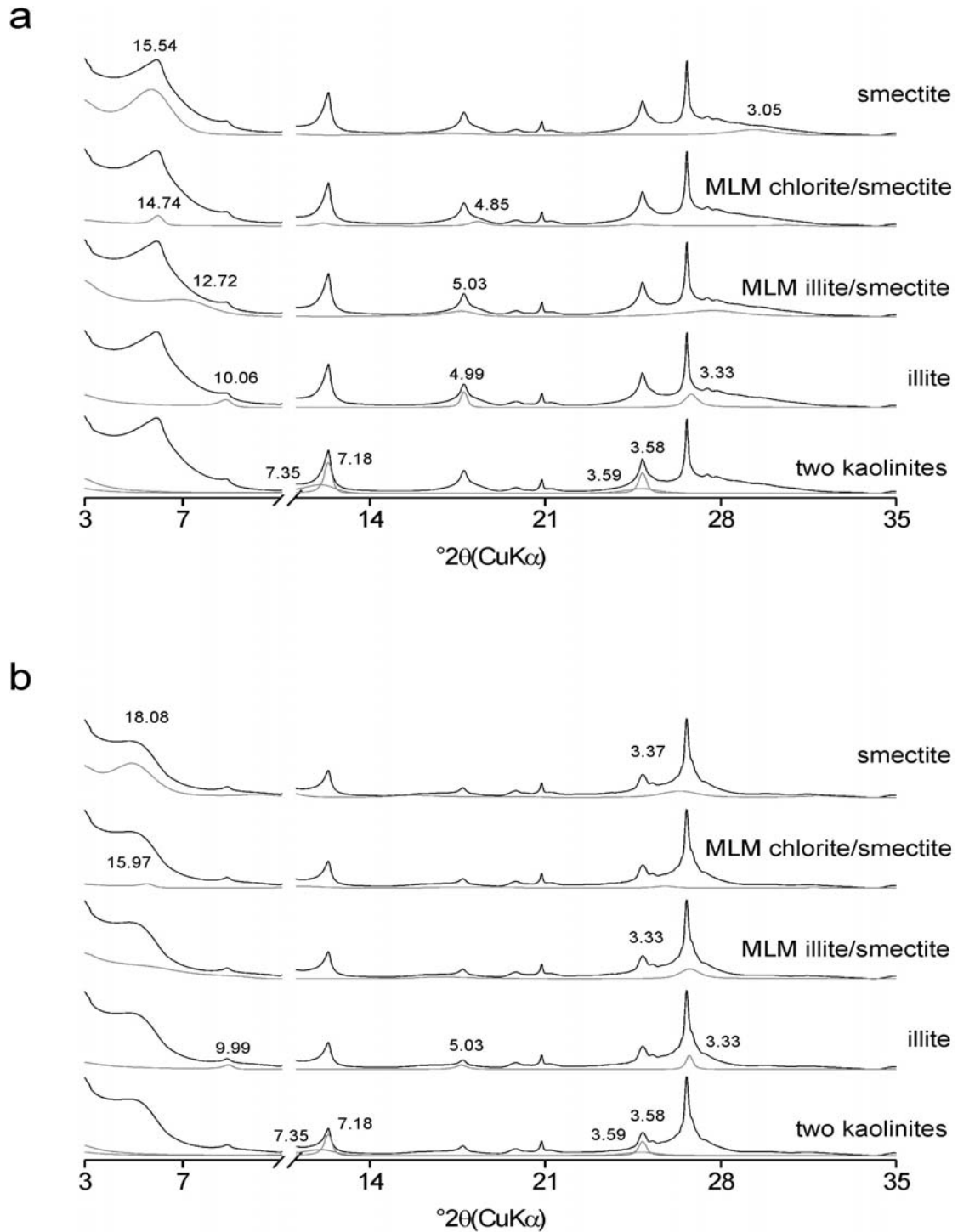


Figure 3.3: Contributions to the XRD experimental intensity of the calculated phases with direct profile fitting method for BT sample. Calculated phases are: discrete smectite, MLM chlorite/smectite, MLM illite/smectite, illite and two discrete kaolinite phases. Experimental XRD patterns are shown as solid black lines and the contribution of each calculated phase are represented by solid grey line. The broken axis indicates a scale change: scale factor  $\times 3$  over the 11-35 $^{\circ}$  CuK $\alpha$  range. (a) AD state; (b) EG solvation state.

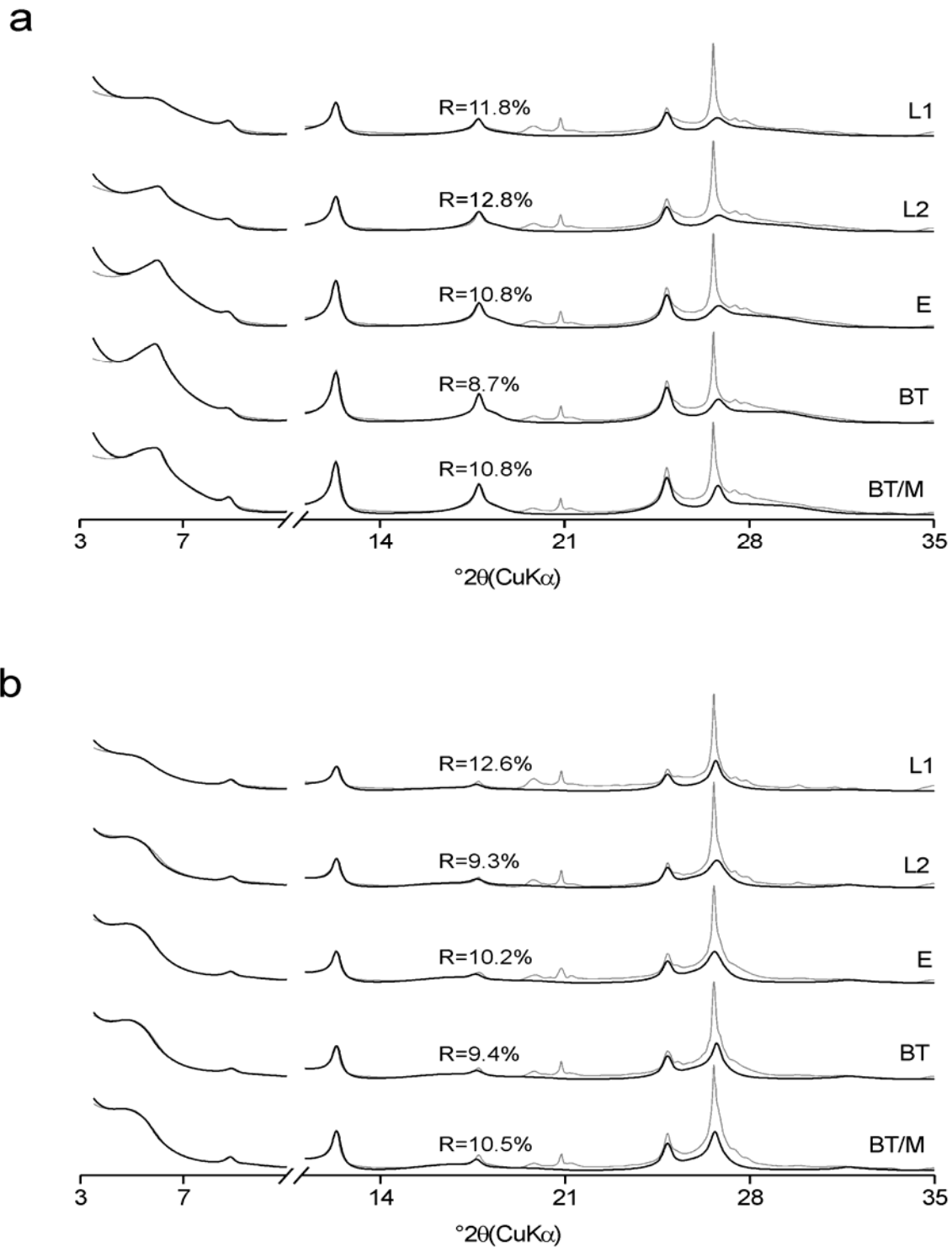


Figure 3.4: Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the five horizons sampled. The solid grey lines represent the experimental patterns; solid black lines correspond to the calculated clay mineral assemblage. The unweighted residual error criterion  $R$  is indicated for each sample as misfit percentage. The broken axis indicates a scale change: scale factor  $\times 3.5$  over the 11–35°  $\text{CuK}\alpha$  range. (a) AD state; (b) EG solvation state.

Phases	Properties	L1	L2	E	BT	BT/M
Smectite	$\sigma^*$	21	21	21	21	21
	CSDS	3	3	3	3	3
	S1w/S2w	33/67	46/54	47/53	36/64	23/77
	S1g/S2g	21/79	28/72	17/83	24/76	6/94
MLM chlorite/smectite (R0)	$\sigma^*$	17	17	17	17	17
	CSDS	7	9	9	9	9
	Ch/S1w/S2w	62/13/25	52/11/37	52/6/42	52/2/46	52/8/40
	Ch/S1g/S2g	62/0/38	52/0/48	52/6/42	52/0/48	52/0/48
MLM illite/smectite (R0)	$\sigma^*$	17	17	17	17	17
	CSDS	9	6	6	6	7
	I/S1w/S2w	63/6/31	63/13/24	63/11/26	63/13/24	63/7/30
	I/S1g/S2g	57/13/30	63/7/30	63/3/34	63/8/29	63/3/34
Illite	$\sigma^*$	17	17	17	17	17
	CSDS	18	18	18	18	18
	I/S2w	98/2	97/3	97/3	95/5	97/3
	I/S2g	98/2	97/3	97/3	97/3	97/3
Kaolinite	$\sigma^*$	18	18	18	18	18
	CSDS	20	20	20	20	20
Kaolinite	$\sigma^*$	18	18	18	18	18
	CSDS	6	6	6	6	6

Table 3.5: Coherent Scattering Domain Size (CSDS), sigmatar ( $\sigma^*$ ) and layers staking parameters of the calculated clay phases determined from direct profile fitting method for the five horizons sampled. S1w: smectite layer (1 water layer); S2w: smectite layer (2 water layer); S1g: smectite layer (1 ethylene glycol layer); S2g: smectite layer (2 ethylene glycol layer); Ch: chlorite layer; I: illite layer and R0: randomly ordered staking layers for MLM's.

The discrete smectites have a low mean CSDS (3) in all the horizons and bi-hydrated layers (2W) are dominant in the AD state. The proportions of 2W layers vary from 77 % in the BT horizon to 53 % in the E one. More than 70 % of the smectite layers fully swell (2EG sheets). Their proportion is very high (94 %) in the deepest horizon.

The estimation of the clay mineral proportions using the profile fitting method is given in table 3.6. These proportions are similar in the AD and EG states.

The dominant phase is the illite/smectite MLM which accounts for 30 to 40 % of the clay mineral assemblages. Illite and kaolinite (high and low CSDS) represent about 20 % each. The chlorite/smectite MLM content is less than 10 % along the soil profile. Considering an error of 5% in these quantifications, most of the clay phases excepted smectite do not show

significant variations with depth. The discrete smectite phase increases from 18 to 33 % from surface to BT horizon; the three other horizons contain approximately 25 % of discrete smectite.

Sample	State	Smectite (%)	MLM chlorite/smectite (%)	MLM illite/smectite (%)	Illite (%)	Kaolinite (high CSDS) (%)	Kaolinite (low CSDS) (%)
L1	AD	18	8	33	20	12	9
	EG	18	7	38	18	9	10
L2	AD	24	6	28	22	11	9
	EG	27	5	29	21	9	9
E	AD	25	6	31	18	11	9
	EG	26	5	33	17	11	8
BT	AD	33	6	24	18	11	7
	EG	32	8	26	17	10	7
BT/M	AD	23	6	30	21	12	8
	EG	23	7	32	18	11	9

Table 3.6: Estimated clay mineral proportions obtained from XRD profile fitting method

## II.4 Discussion

### II.4.1 1) Identification of soil clay minerals phases.

The clay mineral assemblage proposed by (Pernes-Debuyser et al., 2003) in a similar soil has been used to fit the experimental diffractograms from L1 horizon in AD and EG states (figure 3.5). The CSDS and the relative proportions of layers in MLMs given by (Pernes-Debuyser et al., 2003) were employed. The characteristic layers are the same than those defined in table 3.2 and the number of different layers in the interstratification was limited to two to compare the results with NEWMOD ones.

The calculated positions of the main diffraction peaks match well the experimental ones (figure 3.5). Nevertheless, important discrepancies appears in the 7-11°, 14-18° and 26° to 35° 2θ Cu Kα regions for AD and EG states and the shape of the experimental diffraction profile is not well reproduced (figure 3.5). This study shows that the broad CSDS distribution for a randomly ordered illite/smectite (50/50) MLM and for an illite phase proposed by (Pernes-Debuyser et al., 2003) is not pertinent. It does not account for the profile of the experimental diffractogram.



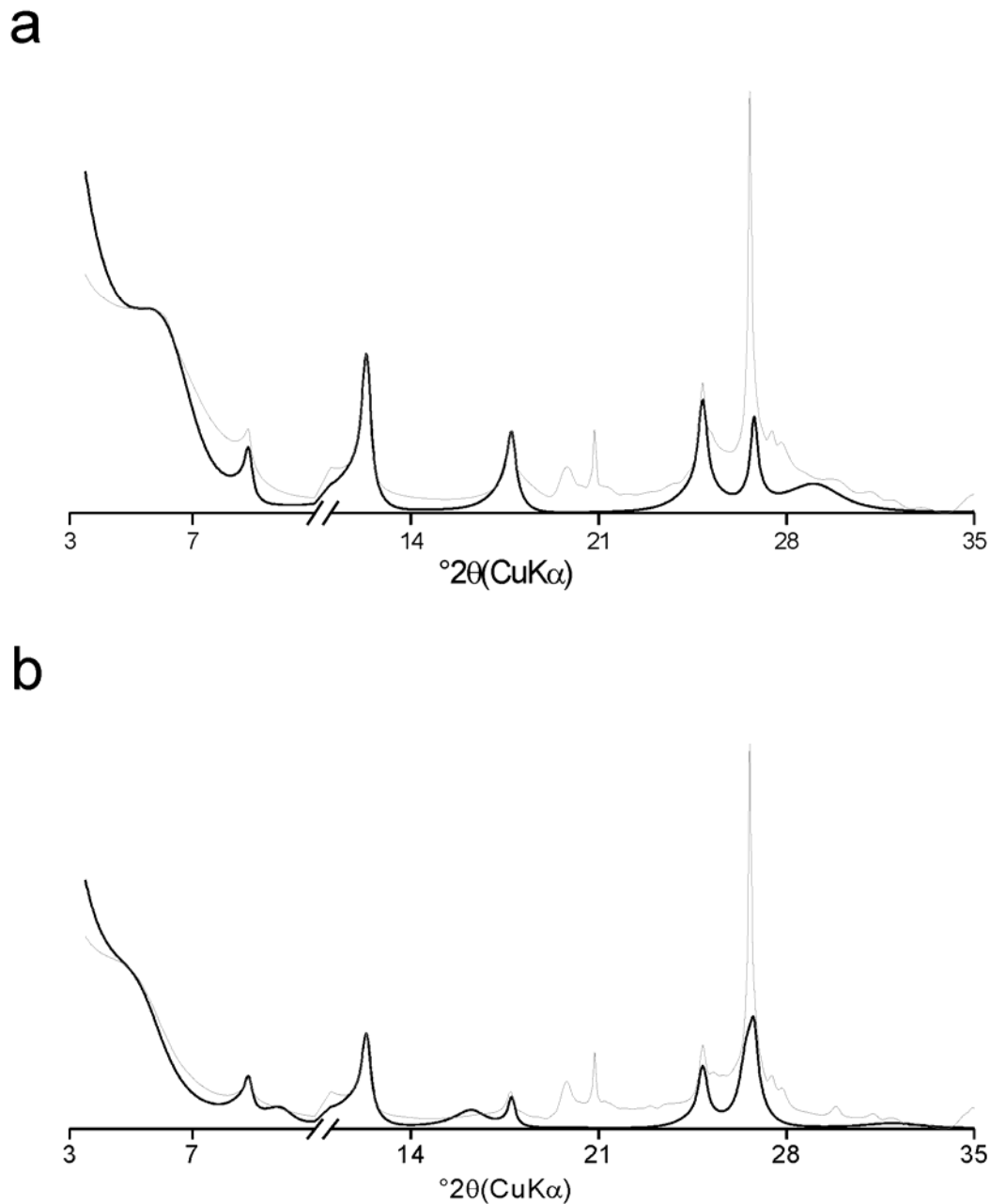


Figure 3.5: Comparison between experimental and calculated XRD patterns with the clay mineral assemblage of Pernes et al, 2003 for L1 horizons sampled. The solid grey lines represent the experimental patterns; solid black lines correspond to the calculated clay mineral assemblage. The broken axis indicates a scale change: scale factor  $\times 3.5$  over the 11-35° CuK $\alpha$  range. (a) AD state; (b) EG solvation state.

The discrepancy between the results obtained using NEWMOD on one hand and the direct profile fitting on the other hand was already demonstrated for diagenetic rock series (Claret, 2001; Claret et al., 2004). This highlights that profile fitting method allows a better adjustment to experimental XRD patterns.

The clay minerals phases employed in this study are a mixture of a discrete smectite phase with an illite-rich randomly ordered illite-smectite MLM (62/38) and a discrete illite having a high CSDS. Moreover, XRD patterns of the silt fraction (2-20  $\mu\text{m}$ ) from randomly ordered powders show the presence of a discrete chlorite phase (results not shown). In order to optimize the fit of the bands at 14.60-14.70  $\text{\AA}$ , at 4.85  $\text{\AA}$  and at 15.50-15.80  $\text{\AA}$  in the AD and EG states respectively, a randomly ordered chlorite-smectite MLM (52/48) has to be taken into account in the mineral assemblage. The chlorite has a complete “brucitic sheet” as shown by fit the first and third order diffraction bands (figure 3.3, MLM chlorite/smectite; 14.74  $\text{\AA}$  and 4.85  $\text{\AA}$ , AD state). The profile fitting and the decomposition methods gave similar results for the high and low CSDS kaolinite populations (sharp and broad peaks for decomposition).

The profile fitting method gives a relevant identification of clay minerals in complex assemblages and a good estimation of their respective proportions because it takes into account all the physical parameters of the different clay minerals in the whole experimental XRD profile. Besides, the proposed solutions have to be consistent in AD and EG states. In the present case, the decomposition method failed to give a coherent identification of the illite/smectite MLM. This drawback is due to the background stripping of the experimental diffractograms in the low angle domain which eliminates the first diffraction order of the disordered illite/smectite (62/38) MLM in the AD and EG states making their identification almost impossible. Besides, the simulation using NEWMOD does not adjust precisely the number of water and ethylene glycol sheets in the interlayer space of smectites. Recent works showed that these parameters significantly influence the shape of the XRD patterns (Ferrage et al., 2005a; Ferrage et al., 2005b; Ferrage et al., 2007).

#### II.4.2 2) Estimation of clay mineral assemblage

The mineral quantification of samples containing clays is usually assessed using several techniques including X-ray powder diffraction, cation exchange capacity, thermogravimetric analysis and microprobe analyses (Omotoso et al., 2006). The difficulty to quantify clay mineral species in complex assemblages using XRD patterns is principally due to their crystal state: low CSDS, numerous crystal defects and complex interstratifications.

Recent studies in soil science proposed to avoid quantification and to use relative proportions of the clay mineral assemblage obtained by the integrals of the decomposition curves (Barre et al., 2007b; Bortoluzzi et al., 2008; Fontaine et al., 2007). In some cases, weighted coefficients are used (Egli et al., 2008).

This study clearly demonstrates that the values estimated by the curve integrals determined by decomposition method (tables 3.4) greatly overestimate the contents in illite/smectite MLM, in smectite phases (70 to 90 %) compared to the quantities obtained using the profile fitting method (tables 3.6, about 50 to 60 %). On the contrary, the discrete illite phase being underestimated, and the most abundant phase determined by profile fitting method, MLM illite/smectite (63/37) with about 25 to 40 %, cannot be taken into account in the estimation obtained by the integrals of the decomposition curves (table 3.4 and 3.6) because of the background stripping. However, despite of the over- and underestimation, both methods show the same trend with depth for the illite/smectite MLM and smectite phases. The amount of the smectite-rich phase increases from the soil surface to the BT horizon while the amounts of the other clay phases do not vary (tables 3.4 and 3.6).

#### II.4.3 3) Impact of the determination clay species and their quantification on the interpretation of pedogenetic processes

Studying similar loess derived soils, (Jamagne et al., 1984) claimed that no striking differences exist in the mineralogy of the clay fractions between the different horizons even in the case of intense clay illuviation. These authors indicated that the clay fraction had “mixed composition with quartz, some feldspar, kaolinite, mica and a complex group of other layer silicates, including smectite and mixed layers of chloritic, micaceous, vermiculitic and smectitic layers in random interstratification”. In addition, they concluded that the relative increase of mica and trioctahedral chlorite amounts near the soil surface could be explained by the physical breakdown of coarse particles and/or the preferential migration of other minerals as already observed in Belgian soils (Van Ranst et al., 1982). The XRD profile

fitting leads here to the same conclusion, however, the clay mineralogy and especially that of the abovementioned “complex group of other silicates” is completed and we demonstrate that it is made of: discrete smectite, two randomly ordered illite/smectite (63/47) and chlorite/smectite (52/48) MLMs.

The crystallographic parameters of kaolinite, illite, illite-smectite and chlorite-smectite phases slightly vary through the soil profile. Only at the soil surface, the CSDS of the chlorite/smectite MLM decreases from 9 to 7 with a small increase of the chlorite layer content of 10 % at soil surface. The CSDS of the illite/smectite MLM increases from 9 to 6 (table 3.5). These results suggest, firstly, that the parental material (i.e. the loess deposit) was mineralogically homogenous, and secondly, that kaolinite, illite, illite-smectite and chlorite-smectite phases have not been significantly weathered during the ongoing pedogenesis.

The main noticeable variation concerns the discrete smectite phase. For discrete smectite phase, the proportions of one and two sheets of water or ethylene glycol in the AD and EG states respectively, vary between the horizons but are not correlated with soil depth. There is no correspondence between the amounts of 1W and 1EG layers: most often, the number of 1EG layer is lower than that of 1W. The proportion of 1 EG layers remains high and represents about 20 to 30 % of the discrete smectite phase (table 3.5), excepted for the deepest horizon where 1 EG layer represent only 6 %. The behaviour of the smectites from the deepest horizons is similar to that of the smectites from diagenetic series presenting an identical CSDS. They have approximately the same proportion of 1W and 2W layers in the AD state, while the content of 2EG layers is largely greater with less than 10 % of 1 EG. In soils the difference of behaviour of the smectites with water or ethylene glycol is partly due to the fact that they may contain high charge layers which expand with only 1EG layer. (Velde, 2001) suggested that one third of the expandable layers in clay minerals of the surface horizon of a cultivated soil should be of high charge. Accordingly, it can be suggested that a proportion of smectites swelling with one sheet of ethylene glycol exceeding 10% is characteristic of soil weathering processes.

The estimation of clay mineral phase amounts (table 3.6) reveals that the discrete smectite relative content is the lowest in surface (18 % L1) and increases with soil depth to a maximum in the BT horizon (33 %). The other horizons (L2, E, and BT/M) present similar contents around 23-27%. Illite/smectite MLM content decreases in BT horizon. Kaolinite, illite and chlorite/smectite MLM phases appear more stable along the soil profile. These results suggest that a preferential migration of discrete smectite occurs from soil surface to the BT horizon. Nevertheless, regarding the decrease of illite/smectite MLM in BT horizon, the assumption of

dissolution of the illite/smectite MLM inducing the crystallisation of a discrete smectite remains possible.

## *II.5 Conclusion*

Although the decomposition does not constitute an efficient technique to identify the different MLMs forming complex assemblages in soils, it remains a convenient method to study the global variations of the clay mineralogy of soil formed on homogeneous parental materials. It can be used safely to compare samples in a given profile.

Decomposition remains a simple and rapid useful tool to compare series of samples. The recent developments in diffraction technology allow a high-speed recording of the experimental diffractograms. The decomposition method could be the first step to analyse statistically the clay mineralogy of soils. For instance, spatial studies at the field scale on various physical and chemical parameters (i.e; total organic matter content, CEC, hydraulic conductivity...) could include not only the “clay fraction” content but also a rapid clay mineral characterization using decomposition.

The direct XRD profile fitting supplements and refines the identification of complex soil clay mineral assemblage with discrete species and mixed layer minerals. The complete clay mineralogical characterization achieved on the whole experimental XRD profile for two treatments allows to obtain relevant estimations of the relative clay mineral proportions. This complete characterisation offers the possibility to compare the qualitative and quantitative clay mineral assemblage variations between soils from different parental materials. Moreover, this method allows to describe the clay mineral reaction processes which occur at different-scales from profile to crystal even if the clay mineral assemblage are particularly complex. Nevertheless, the direct profile fitting of XRD patterns is a time consuming method which constitute a restriction for a routine use.

The mineralogical interpretation model proposed in this work may be used as a basis for further studies devoted to the mineralogy of soils forming on loess deposit which have a large extent in North America, Belgium and France and support crops and their evolution. Even at an exploratory stage, this model reveals that soil genesis, namely leaching (clay illuviation), does not induce important structural variations of the clay mineral species but mainly leads to a redistribution of the discrete smectites: relative depletion in surface and a relative enrichment in BT horizon (selective particle migration). Moreover, discrete smectite crystals seem to be more heterogeneous than in other natural context and we hypothesize that this can

be due to pedogenesis weathering conditions. Nevertheless, the assumption about discrete smectite crystallisation from illite/smectite MLM dissolution remains possible.

Finally, further developments of the model proposed in this paper may be useful for studies focused on the impact of fertilisation, human activities or plant uptake on the evolution of soil minerals.

## *II.6 Acknowledgments*

The authors are indebted with Chevron Energy Technology Company, a division of Chevron U.S.A. Inc. which authorized the use of Sybilla<sup>®</sup> software for academic applications. The authors want to specially thank Dr Douglas McCarty who helped them to use Sybilla<sup>®</sup>.

### III Chemistry and structure of interstratified smectite/illite in a soil developed on a loess deposit in France: evidence of smectite increasing in depth

#### *III.1 Introduction*

The first part of this chapter is dedicated to the contribution of the direct profile fitting method to characterise the complex clay mineral assemblages in soils. A new clay mineral assemblage was proposed for the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of the studied Luvisol developed on loess deposit. Based on the calculated amounts of clay phases in the complex mineral assemblage, the increase in smectite content in depth (BT horizon) has been attributed either to leaching and/or crystallisation of a discrete smectite phase. Nevertheless, further investigations are required to check that: i) the parameters obtained from the literature used for illite and smectite layers are relevant (principal phases); ii) the validity of the discrete smectite phase increase in depth.

#### *III.2 Materials and methods*

##### III.2.1 Location and characteristics of the soil samples

Soil location and characteristics were already described in the previous part. The present study was performed on L1 and BT horizons. Results previously obtained suggested that these horizons are respectively depleted and enriched in discrete smectite phase.

##### III.2.2 Fractions preparation

###### **< 2 $\mu\text{m}$ fraction extraction and treatment**

The bulk soil samples were air dried and sieved at 2 mm to remove coarse fragments. 10 g of < 2 mm sample were dispersed after five saturation stages by NaCl (1 M) without destruction of organic matter, and washed until chloride-free. The > 50  $\mu\text{m}$  fractions were separated using wet sieving. After agitation, the < 2  $\mu\text{m}$  fractions were isolated from the silt ones (2-50  $\mu\text{m}$ ) by sedimentation technique using repeated siphoning.

The < 2  $\mu\text{m}$  fraction was treated to remove the organic matter (5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  at 40°C) and amorphous and/or crystalline Fe oxi-hydroxides (DCB treatment, Mehra and Jackson, 1960) for XRD analyses. After five saturations with  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) and washing until chloride-free, the < 2  $\mu\text{m}$  fraction was freeze-dried.

### **Sequential fractionation and pretreatment for the < 2 $\mu\text{m}$ fraction of L1 and BT**

A sequential fractionation was obtained from 1 g of the total < 2  $\mu\text{m}$  fraction by centrifugation using a Biofuge stratos centrifuge. Organic matter and Fe oxi-hydroxides were removed before the extraction to ensure an effective dispersion. The  $\text{H}_2\text{O}_2$ -DCB-treated < 2  $\mu\text{m}$  fraction of the S2 horizon was sequentially fractionated to obtain four fine fractions (2-0.2  $\mu\text{m}$ ; 0.2-0.1  $\mu\text{m}$ ; 0.1-0.05  $\mu\text{m}$  and < 0.05  $\mu\text{m}$  according to the procedure employed by (Laird et al., 1991). Between each step of centrifugation, the sample was dispersed in distilled water by sonification (30 s at ~150 W for 40 ml). Starting from the < 0.05  $\mu\text{m}$  to 0.2-2  $\mu\text{m}$  fraction, each fraction was centrifuged until the supernatant became clear (8 to 10 steps of centrifugation). Finally, the different fractions were flocculated with  $\text{CaCl}_2$ , saturated four times with  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M), dialysed against distilled water until chloride-free and freeze-dried. In order to distinguish tetrahedral from octahedral charged smectites of the 0.05  $\mu\text{m}$  fraction Li saturation and heating at 300°C, which induces the suppression of the octahedral charge in dioctahedral smectite according to (Greene-Kelly, 1953), was performed.

## III.2.3 Analytical methods

### **X-ray diffraction**

Oriented mounts were prepared on glass slides (sample length: 3 cm) using the pipette method have a 3  $\text{mg cm}^{-2}$  density. XRD has been performed in air-dry state (~ 35% relative humidity) and ethylene glycol solvation state (24h at 50°C in glycol vapour under vacuum). The XRD patterns were obtained using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiations with a Panalytical X'pert Pro diffractometer equipped with an X'celerator detector. The size of the divergence, two Soller and antiscatter slits are 0.25°, 2.3°, 2.3° and 0.5° respectively. The XRD patterns were recorded in a scanning mode and converted to a step by step pattern (step of 0.033 °2 $\theta$  from using a 100 s counting time per step). Powder sample of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 horizon was prepared on a zero background silicon wafer and analysed using a counting time of 200 s per step.



## **FTIR**

Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was performed using KBr disks (1 mg of sample in 150 mg of KBr) pressed at 13 tons  $\text{cm}^{-2}$ . The KBr disks were heated to 110°C overnight to remove the adsorbed water. The FTIR spectra were recorded in the 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  range using a Nicolet 510 spectrometer (transmission mode) with a 2  $\text{cm}^{-1}$  resolution. The spectrometer was continuously purged with dry  $\text{CO}_2$ -depleted air.

## **Chemical analyses**

Chemical analyses of the < 0.05  $\mu\text{m}$  of L1 and BT horizons were obtained using a CAMECA SX 50 electron probe (EPMA) equipped with wavelength-dispersive spectrometers (WDS) (Camparis, Université Pierre et Marie Curie, Paris). Microanalyses were performed using pressed homogeneous disks (10 mg of < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction, 5mm diameter) along three different lines on each disk (50 points per line). The analysed elements are Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe. The analytical conditions were: current intensity: 4 nA; accelerating voltage: 15 kV; spot size: 1  $\mu\text{m}$ ; counting time: 10 s per element.

## **Simulation of XRD patterns**

The calculation of the XRD patterns was performed using Sybilla (see section II.2.4). In this case, the total chemistry of the sample obtained by EPMA was a constraint for the complete calculated XRD patterns. Accordingly, iron content in the octahedral sheets and potassium in the interlayer space and interlayer cations (Ca, Mg) contents were adjusted to closely correspond to the chemical analyses.

### *III.3 Results and discussion*

#### **III.3.1 Interest of sequential fractionation for clay mineral identification**

XRD patterns of the different size fractions for L1 and BT horizons (figure 3.6) show that non clay minerals such as quartz (peaks at 4.26 and 3.34  $\text{\AA}$ ), feldspars (peaks at 3.24 and 3.19  $\text{\AA}$ ) and goethite (peak at 4.47  $\text{\AA}$ ) are concentrated in the coarse fraction (0.2-2  $\mu\text{m}$ ). Their content is lower in the < 0.1  $\mu\text{m}$  fractions. The 7.16 and 3.57  $\text{\AA}$  diffraction peaks of kaolinite are

broader in the fine fractions attributed to indicating a decrease of the CSDS. Accordingly, the use of two kaolinite particle populations to account for the broad CSDS distribution of this phase in the calculated XRD patterns the < 2 µm fraction presented in the previous section of this chapter (chapter 2, section II) is justified. Despite, the fact that any kaolinite diffraction peak is present in the < 0.05 µm fraction, FTIR results indicate its presence in this fraction (bands at 3700 and 3623 cm<sup>-1</sup>; figure 3.7). This indicates either that kaolinite is present in very low amounts (<5%) or that it is a component of a MLM clay phase whose diffraction peaks are hidden due to overlapping.

A discrete illite phase is identified in the < 2µm and 0.2-2 µm fractions of the two horizons (diffraction peaks at 10.00 and 5.00 Å both in the AD and EG states). Illite is more abundant in the coarse fraction. Chlorite is also present in the 0.2-2 µm fraction of the two horizons (diffraction peak at 4.71 Å), not labelled in figure 3.6; the other peaks are overlapping with those of smectite and kaolinite. Peaks at 14.56 and 14.72 Å in the coarse fraction (L1 and BT horizons respectively, not labelled) shift at low angle in EG state. This indicates the interstratification of expandable 2/1 layers (smectite and/or vermiculite). In addition, the position and higher relative intensity of this diffraction peak in BT indicate a larger content in expandable layers. In the calculated XRD pattern of the < 2 µm fraction presented in this chapter (section II), the increase in smectite in the BT horizon is taken into account in the MLM chlorite/smectite R0. This phase presents a 003 order at 4.85 Å in AD which is observable in the 0.2-2 and 0.1-0.2 µm fractions for the two horizons. Accordingly, the MLM chlorite/smectite R0 previously proposed is in agreement with the sequential fractionation results.

In the 0.2-2 and 0.1-0.2 µm of the BT horizon peaks at 12.70 Å and 25.55 Å (AD state) shift to lower 2θ angles in EG indicating the presence of a regular MLM illite/smectite (over structure typical of a R1 ordered stacking). This mineral phase was not evidenced in the XRD patterns recorded on the < 2 µm fraction of this horizon. Consequently, further investigations are required (*i.e.*: a new sequential extraction) to attest its presence. The identification of this new phase does not question the clay mineral assemblage established in the section II for < 2 µm fraction as it weakly contribute to the diffracted intensity. However if its presence is confirmed by future experiments, a particular attention should be paid to its structural variation in the different horizons. This may lead to revisit the interpretation of the relative stability of the MLM illite/smectite in the soil.

For the two horizons, as the size fraction decreases, the smectite content increases as showed by larger increasing shift between AD and EG states. The < 0.05 µm fractions of the L1 and

BT horizons present the characteristic 001 order position of a smectite phase with values at 14.93 Å (AD) and 17.23 Å (EG) for L1 and 14.83 Å (AD) and 16.89 Å (EG) for BT respectively.

However, the broadening of the peaks without shift at low angle in the AD state and the high expandability (more than 17 Å) indicate either that the smectite phase has a low CSDS or is not a pure phase. In that case, the expandable phase could be a MLM smectite/illite and/or an assemblage of different phases containing smectite layers.

The results show that a fractionation with a threshold at 0.2 or 0.1  $\mu\text{m}$  is adapted to separate the coarse non clay phases from clay minerals. However, it shows that the fractionation 0.05  $\mu\text{m}$  (or less) is suitable because it allows to concentrate the smectite rich phases which are those presenting the largest variations in the soil horizons.

In addition, the detailed description of the XRD patterns obtained from the sequential fractionation demonstrate that the phases used in the calculated XRD patterns for L1 and BT in the section II of this chapter (before performing this fractionation) are appropriate.

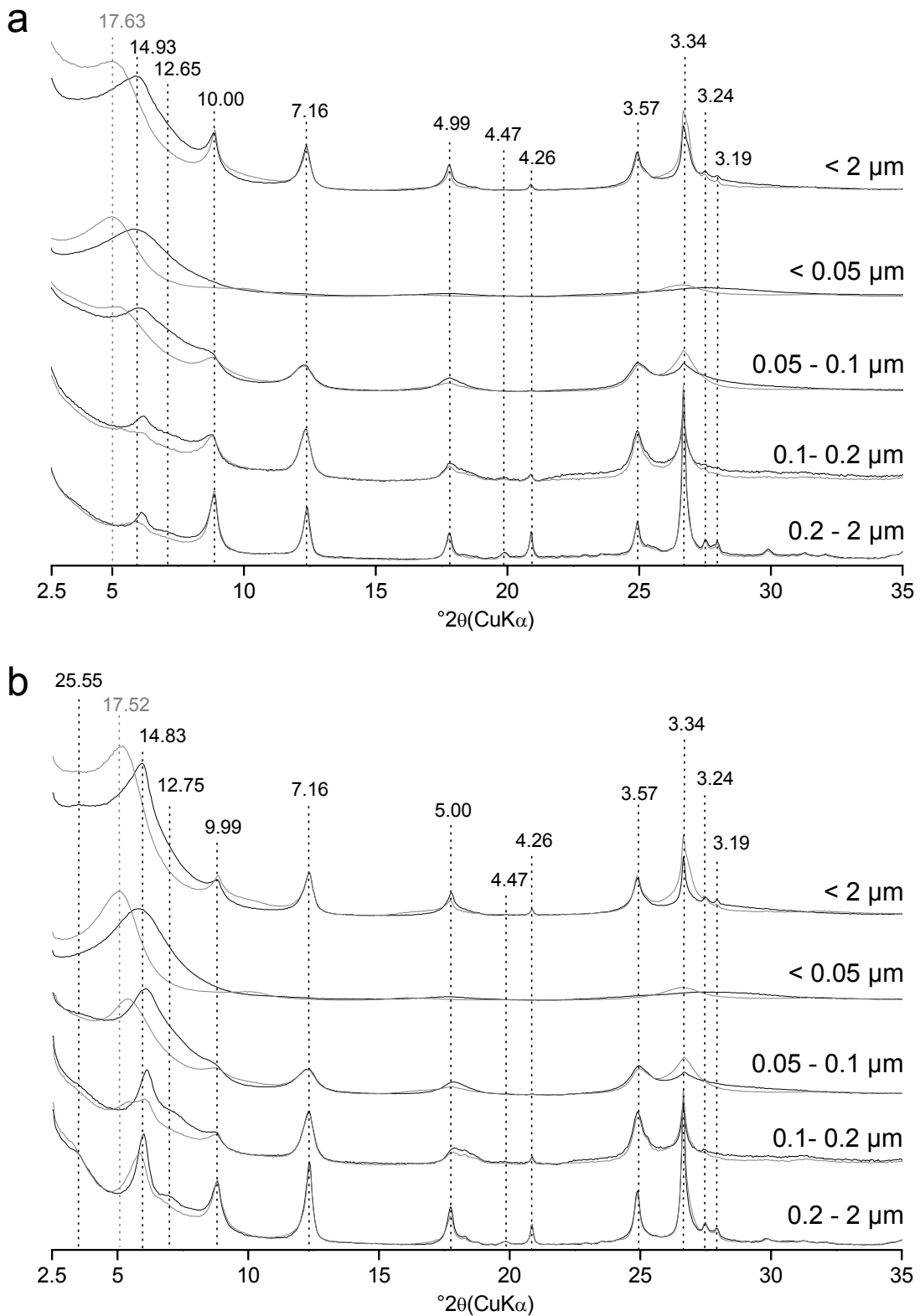


Figure 3.6: XRD profiles from sequential fractionation of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction: a-L1; b-BT. Solid black line and solid grey line correspond to AD and EG states respectively.

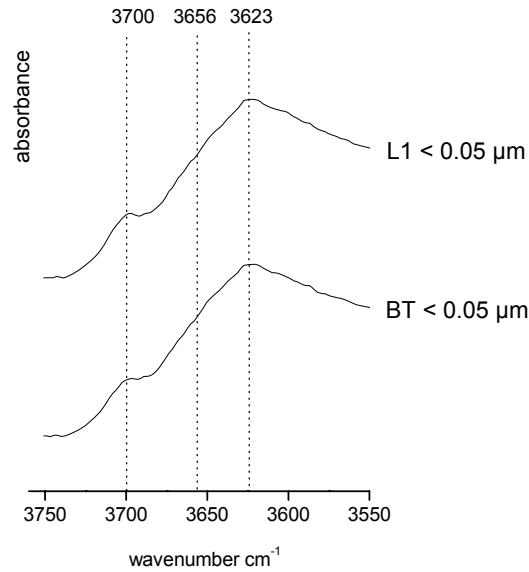


Figure 3.7: FTIR spectra of < 0.05 µm fraction of L1 and BT horizons. Dashed lines plotted correspond to the characteristics bands of kaolinite.

### III.3.2 Nature of the interstratified smectite/illite in the < 0.05 µm fraction

Laird et al., 1991 has previously used the sequential fractionation on similar soil developed on loess deposit (United States) to determine the chemical composition of illite and smectite layers in the fine fraction (< 0.02 µm). The obtained results indicate that the soil smectite is a high charge, Fe-rich beidellite as observed by several other authors (Badraoui and Bloom, 1990; Badraoui et al., 1987; Laird et al., 1991; Righi et al., 1998; Wilson, 1985). (Laird and Nater, 1993) postulated that soil illite layers do not correspond to illite as defined in diagenesis and hydrothermal environments. In the studied soils the structural formula of illite, calculated on a basis  $O_{20}(OH)_4$ , presents an interlayer charge of about 0.95 and 0.47 atoms of interlayer potassium, the other interlayer cations being calcium. These values are substantially lower than the limit of the illite layer charge.

This conclusion is ambiguous because the interlayer charge (0.95) and the layer charge (1.24) of the soil illite layer proposed by (Laird et al., 1991; Laird and Nater, 1993) are not equilibrated for a dioctahedral 2/1 clay structure. Consequently, these results cannot be considered as actual structural formula but rather as approximation of the chemical composition of soil illite and smectite layers. However, we employed these chemical composition in the calculation of the XRD patterns for < 2µm fraction because we considered they were more representative of ‘soil illite’ and ‘soil smectite’ than those used in diagenesis

and hydrothermal environments. The main chemical parameters that significantly affect the calculated XRD patterns are the octahedral iron content and in a less extend the quantity of potassium in the interlayer space of illite layers.

In this way, to check the reliability of the chemical parameters of illite and smectite layers from the literature for, the chemical composition of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction was determined for L1 and BT horizons.

An XRD powder diffraction result for L1 and BT horizons is illustrated in figure 3.8. It shows broad  $hkl$  peaks indicating that the clay mineral phases present in this fraction present a low CSDS. In addition, the 060 band at 1.50  $\text{\AA}$  implies that all the clay mineral phases are of a 2/1 dioctahedral type. The < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction is mainly composed of 2/1 clay minerals. In consequence the 150 chemical micro-analyses were used to estimate the site occupation of the 2/1 phases based on 11 oxygens (table 3.7). It is important to specify that the values do not correspond to structural unit formula which is normally obtained from pure clay mineral phases. In the present case, it is assumed that the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction corresponds to a mixture of different 2/1 dioctahedral clay mineral phases associated with kaolinite. Kaolinite being present in the < 0.05 $\mu\text{m}$  fraction in unknown quantities, this induces an additional error for formula calculated using the 11 oxygens basis.

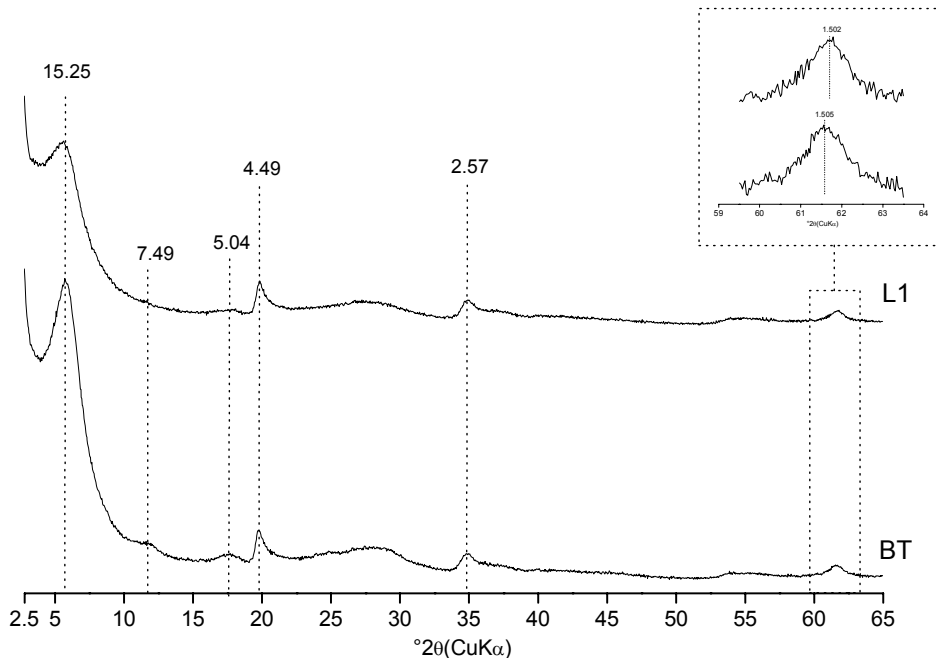


Figure 3.8: Experimental XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of L1 and BT soil horizons (disoriented samples) recorded in AD state (relative humidity: about 35%)

		Tetrahedral			Octahedral				Interlayer					$\Delta$ Charge
		Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Charge	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Charge	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Charge	
L1	Mean	3.43	0.57	0.57	1.22	0.63	0.15	0.15	0.15	0.16	0.07	0.01	0.62	0.09
	Standard deviation	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02
BT	Mean	3.47	0.53	0.53	1.24	0.59	0.17	0.17	0.13	0.18	0.07	0.01	0.64	0.06
	Standard deviation	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02

Table 3.7: Estimation of the mean octahedral occupation of 2/1 clay minerals from < 0.05 µm of L1 and BT (11 oxigens; n =150 analyses)

The results obtained for L1 and BT are closely similar: the layer and the interlayer charges are high (table 3.7). They are not equilibrated and the layer charge is mainly attributed to tetrahedral ionic substitutions for both samples which is typical of beidellite. The sample expandability (EG state) performed after the Greene-Kelly test (Li saturation and heating at 300°C) confirms the presence of beidellite in both samples (figure 3.9). Table 3.7 therefore shows that the 2/1 clay minerals are iron rich: about 1.2 Fe atoms per 22 charges. Figure 3.10 does not reveal any correlation between the octahedral iron and interlayer cation contents. Consequently, if we assume that potassium is exclusively associated with illitic layers, there is no difference of the octahedral iron content between illitic and smectitic layers.

In summary, these results confirm that the ‘soil smectite’ of the studied samples is a high charge iron rich beidellite for soil from loess deposit.

The iron content from literature which has been used to calculate XRD patterns of the clay mineral assemblage of the < 2 µm fraction in the section II of this chapter is close to the measured values for < 0.05 µm fraction.

The present analytical results indicate that the octahedral iron content is not correlated to the nature of the 2/1 clay layer (illite or smectite). This is significantly different of the interpretation proposed by (Laird et al., 1991; Laird and Nater, 1993). However, because these two works were tested on global measurements of polyphasic, they both induce uncertainties about the ‘actual’ chemical composition and layer structure of ‘soil illites’.

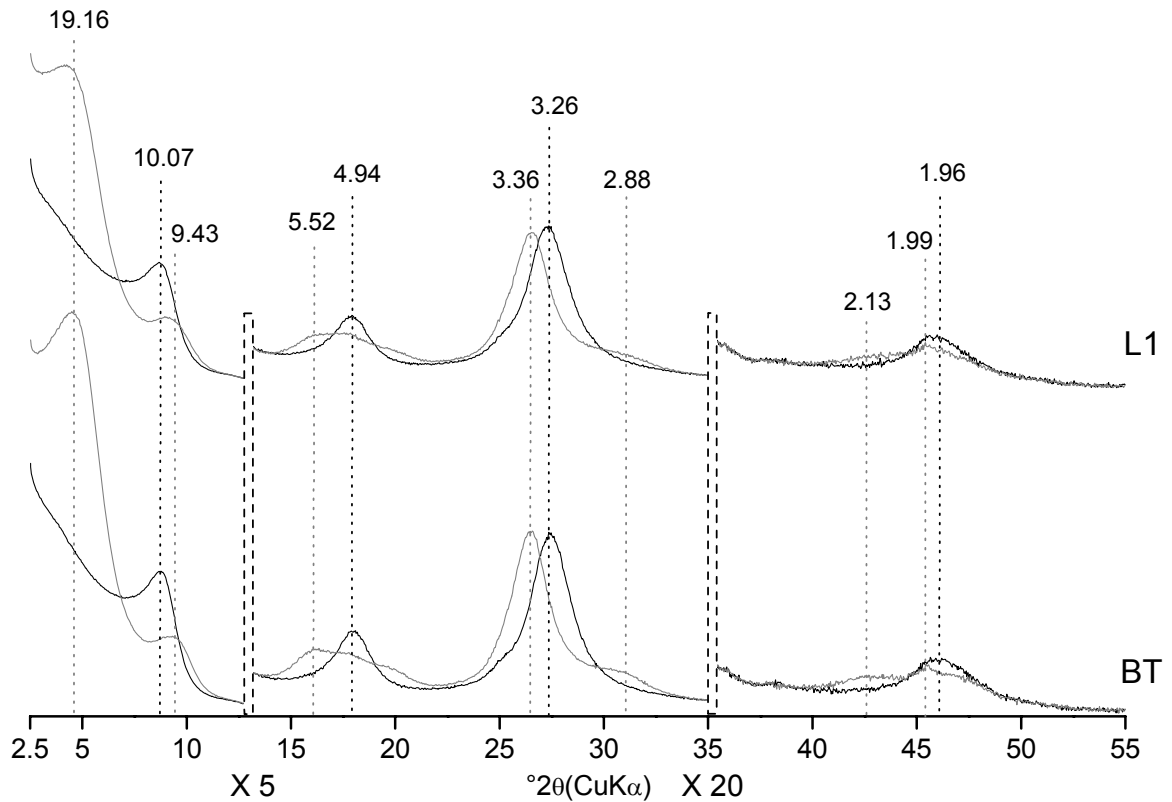


Figure 3.9: Experimental XRD of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of L1 and BT soil horizons (oriented samples) after Green-Kelly test. The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state, heating at 300°C and EG solvation, respectively. Peak positions (in nm) are outlined as dashed lines. After 11 and 35°2 $\theta$ CuK $\alpha$  scale factor is multiplied by 5 and 20 respectively.



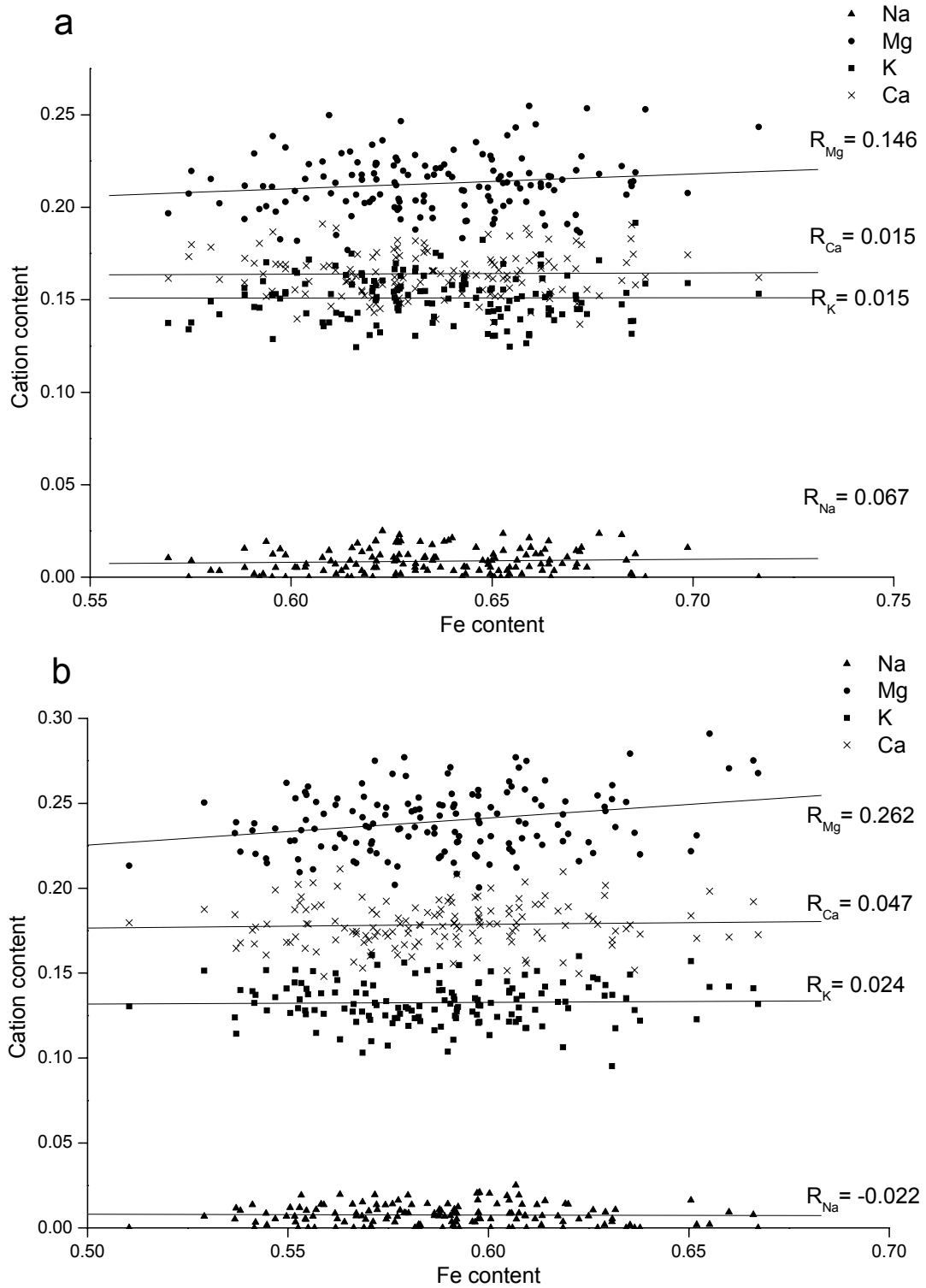


Figure 3.10: Variation of interlayer cation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) with octahedral iron contents. a-LI horizon; b-BT horizon

### III.3.3 Evidence of smectite increase in depth

The XRD patterns of the < 0.05 µm fraction in AD and EG states were calculated to highlight the variation of the mineralogical composition of clay assemblages from L1 to BT horizons. This calculation was based on three hypotheses: i) the proportion of layers having a  $d_{001}$  at 10Å is not similar in the AD and EG states. Some layers are smectite with zero water in interlayer space in AD state. They expand after glycolation; ii) the layers having a  $d_{001}$  at 10Å in the EG state. They correspond to illite layers; iii) kaolinite is present in low amount and 1/1 layers are iron free. As a constraint, the total octahedral iron content for XRD patterns calculation in the AD and EG states must closely respect the mean value of octahedral iron estimated by chemical analyses (11oxigens). The same constraint was imposed for the potassium in the XRD patterns calculation in the EG state.

Two clay mineral assemblages were proposed to fit the experimental XRD patterns of the < 0.05 µm fraction. This is common when one cation saturation is used (*i.e.* Ca). This is not sufficient to clearly discriminate the staking sequence of the MLM (Sakharov et al., 1999a).

The first proposed assemblage is shown in figure 3.11 for L1 and BT horizons in EG state; the corresponding parameters are listed in table 3.8.

2/1 layer type	Layer thickness (Å)	Interlayer cation content*	Octahedral iron content*	$\sigma_z$ (Å)	Water content*	Glycol content*
Kaolinite	7.16	-	0	0.1	-	-
0 glycol layer	9.98	1 (K)	1.2	0.2	-	-
1 glycol layer	13.50	0.7 (Ca)	1.2	0.5	-	2*2
2 glycol layers	16.75	0.7 (Ca)	1.2	0.5	2*0.8	4*1.9

Table 3.8: Structural parameters of the clay layers used for the first XRD patterns calculation of < 0.05 µm fraction from L1 and BT. \* Values calculated for  $O_{20}(OH)_4$ .

The clay mineral assemblage of the L1 horizon is composed of two MLM phases: a R0 kaolinite/smectite (10%) and a R1 segregated illite/smectite (90%). The MLM R0 kaolinite/smectite describes the XRD experimental patterns from 8 to 13°2θCuKα and from 23 to 26°2θCuKα.

A discrete smectite phase expanding with 2 ethylene glycol layers was added to the clay assemblage of the BT horizon (25%) to account for the peak at 17.52 Å in BT. The octahedral iron content is identical for illite and smectite layers from the L1 and BT samples (1.2 atoms

per  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ). The calculated XRD patterns of samples from the two horizons well fits the experimental ones excepted in the 14 to  $19^\circ 2\theta \text{CuK}\alpha$  angular range. In the experimental pattern the peak is at 5.44 Å whereas in the calculated one is at 5.56Å.

Moreover, the MLM R1 illite/smectite proposed is segregated for illite and smectite having two ethylene glycol layers whereas the stacking sequence of smectite having one layer ethylene glycol present MPDO characteristics ( $P_{1\text{EG}1\text{EG}} = 0$ ). This indicates that the succession of two layers 1EG-smectite is not allowed. Then, the staking sequence exhibit an order degree.

However, although this stacking sequence for the MLM illite/smectite corresponds to the best fit obtained at this stage of the work, the sensibility of the stacking probabilities is weak. This implies that the order hypothesis is not fully satisfying. In addition, the large segregation in the MLM illite/smectite lets us expect that this unique segregated phase could be replaced by an assemblage of another MLM phase.

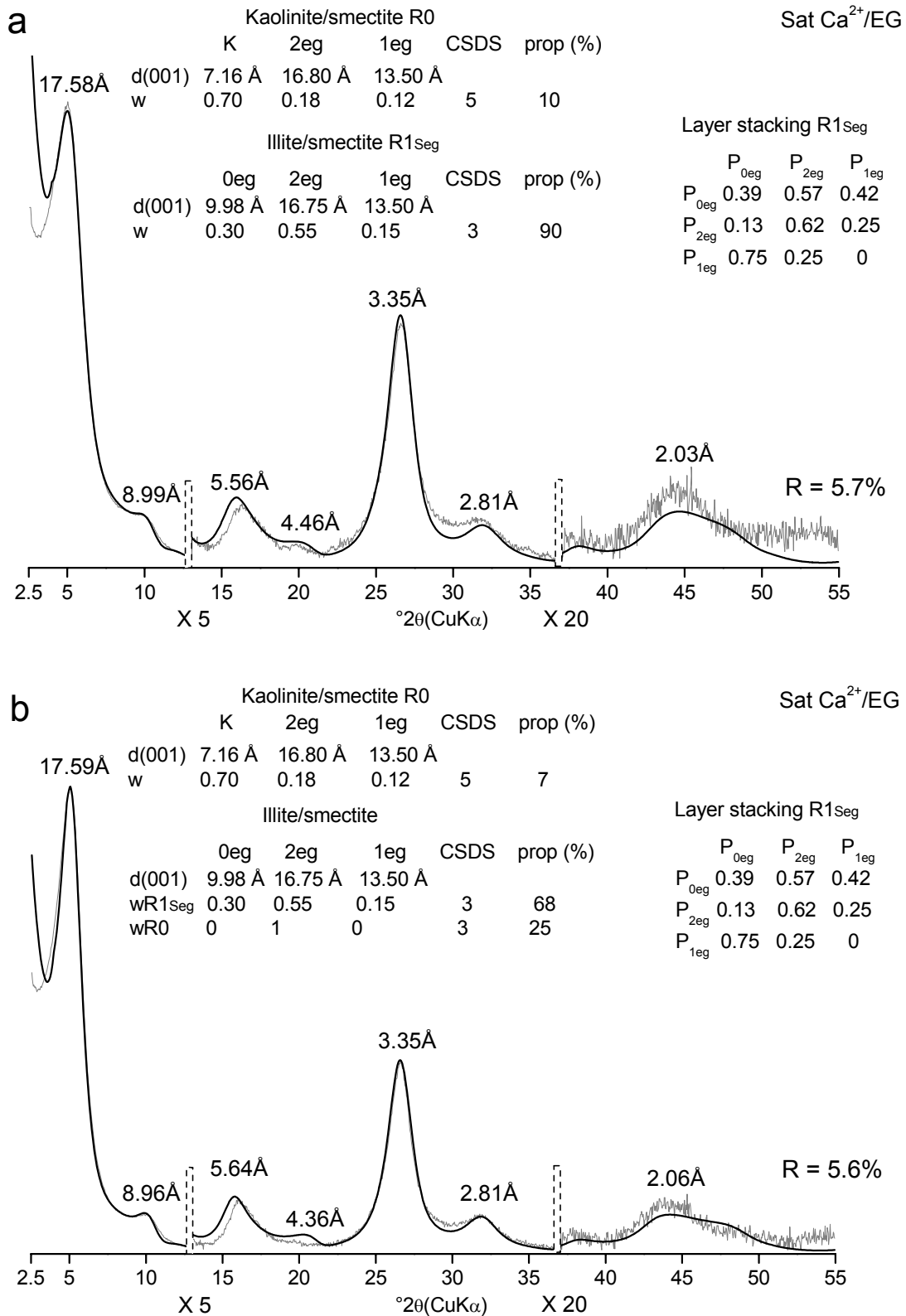


Figure 3.11: calculated XRD patterns of the < 0.05 μm fraction in EG state for the first XRD calculation proposed. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid. a – L1; b – BT horizon.

For this purpose, another clay mineral assemblage was calculated in order to take into account the above mentioned remarks: 1) presence of a MLM R0 kaolinite/smectite; 2) the MLM R1 segregated illite/smectite is replaced by a discrete smectite and two MLM R0 illite/smectite. The MLM R0 illite/smectite richer in illite presents a higher CSDS. Results in AD and EG states are presented in the figure 3.12 and 3.13 for the L1 and BT horizons respectively. The parameters used are listed in tables 3.9 and 3.10 for AD and EG states respectively. The octahedral iron content of the illite and smectite layers is adjusted to obtain a better fit.

The proposed mineral assemblage closely reproduces the experimental patterns in the EG state (figure 3.12b and 3.13b), but not in the AD one (figure 3.12a and 3.13a). An important misfit is remaining in the low angle domain (2 to  $5^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ ). Consequently the proposed mineral assemblage is certainly appropriated but needs some refinements: the stacking sequence has to be adjusted to fully reproduce the AD experimental pattern. Using this mineral assemblage of two MLM R0 illite/smectite, the hypothesis of order in the stacking sequence is not necessary. The shift between 14 and  $19^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$  is limited (figure 3.12b).

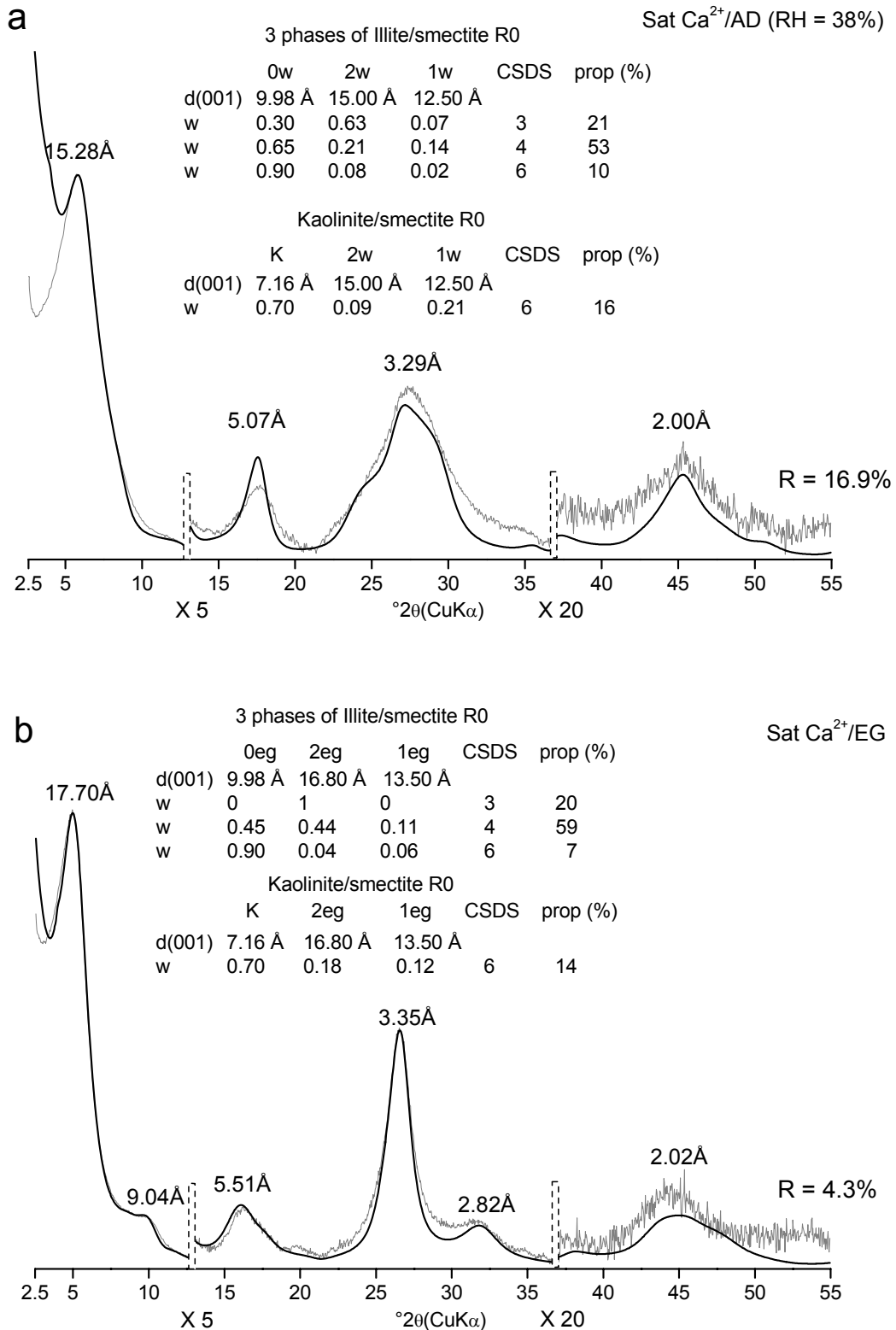


Figure 3.12: calculated XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of L1 for the second XRD calculation proposed. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. After 11 and 35 $^{\circ}2\theta\text{CuK}\alpha$  scale factor is multiplied by 5 and 20 respectively. a – AD state; b – EG state.

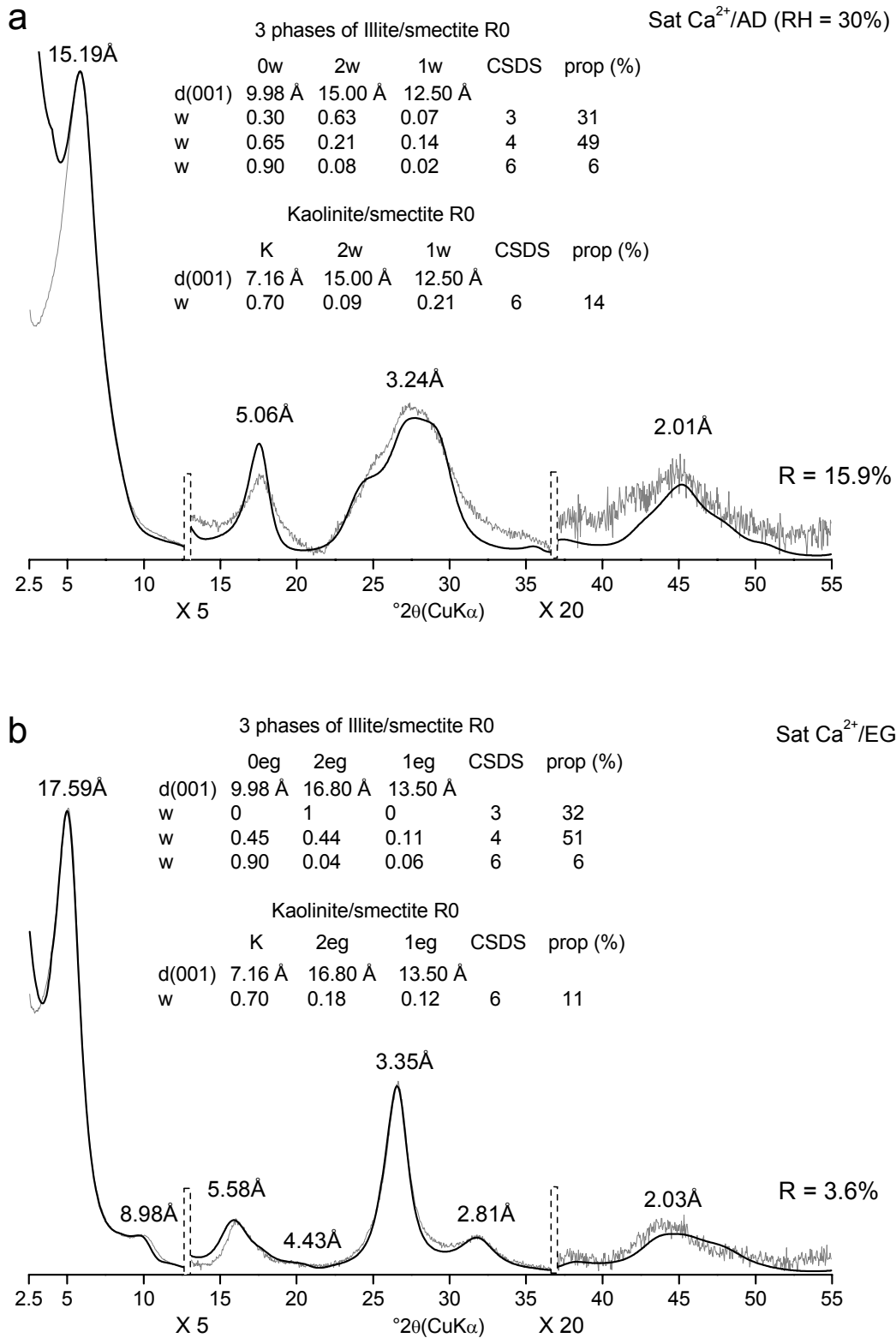


Figure 3.13: calculated XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of BT for the second XRD calculation proposed. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. After 11 and 35 $^{\circ}$ 2 $\theta$ CuK $\alpha$  scale factor is multiplied by 5 and 20 respectively. a – AD state; b – EG state.

The fractionation realised by (Laird et al., 1991) shows that the XRD of the fraction between 0.02 and 0.06  $\mu\text{m}$  is mainly composed by MLM illite/smectite, illite rich and/or low CSDS discrete illite.  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Moreover, although the chemical results indicate the absence of correlation between the octahedral iron content, better fits are obtained with low octahedral iron content in illite and high values in smectite layers (tables 3.9 and 3.10). Remind that the mean value is 1.2 per  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Despite the fact that the calculated XRD patterns in the EG state show that the fine fraction is composed of a randomly ordered (R0) MLM illite/smectite (Laird et al., 1991; Robert et al., 1991), the results obtained here are not precise enough to give the composition of the clay mineral assemblage forming the fine fractions. The mineral assemblage is composed either of a discrete smectite or a MLM illite/smectite rich in illite having a CSDS decreasing with increasing smectite content.

Mixed layer minerals in this soil are dominated by illite/smectite MLM as in most soils. However, XRD calculation reveal the presence of MLM R0 kaolinite/smectite which was never been identified in soils developed on loess deposit. The presence of this kaolinite/smectite R0 MLM may also account for kaolinite identified by FTIR but not by diffraction. Although their identification in the studied soils is due to the improvements of diffractogram interpretation using numerical tools, it has to be taken into account in the evolution of the clay mineral phases.

Finally, the two mineral assemblages proposed both indicate that the variations between L1 and BT are due to the discrete smectite phase. The two calculations show its content increases from L1 to BT horizon. Consequently, the interpretation based on XRD pattern calculation from < 2  $\mu\text{m}$  fraction is confirmed. The XRD patterns calculation of < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction further indicates that the discrete smectite phase is fully expandable (two glycol layers) in EG state. This is significantly different from the previous assumption based on the heterogeneity of expandability of smectite layers. This difference between the results obtained from the < 2  $\mu\text{m}$  and < 0.05  $\mu\text{m}$  fractions may be due to OM removal, DCB treatment and sequential fractionation which induce a better dispersion of the phases and subsequently might allow a better Ca saturation and expandability of smectite layers.

The particular behaviour of discrete soil smectites is the large differences between their heterogeneous hydration states in AD (0w to 2W) (figure 3.12a and 3.13a) and their homogeneity in the EG state (2EG) (figure 3.12b and 3.13b). The heterogeneity of the hydration state of beidellite in comparison with montmorillonite has been already mentioned (Ferrage et al., 2007). Accordingly, the heterogeneity in hydration behaviour of soil smectite, and especially the dehydrated state, could be explained by a beidellitic structure.



Clay phase	Layer type	Layer thickness (Å)	Interlayer cation content*	Octahedral iron content*		$\sigma_z$ (Å)	Water content*	
		L1-BT	L1-BT	L1	BT	L1-BT	L1	BT
MLM (R0) Kaolinite/smectite	K	7.16	-	0		0.1	-	
	S <sub>1W</sub>	12.50	0.8	1.9	1.6	0.3	3	2.5
	S <sub>2W</sub>	15.00	0.8	1.9	1.6	0.3	2*3	2*2.5
MLM (R0) Illite/smectite <sup>L</sup>	I/S <sub>0W</sub>	9.98	1	0.5		0.2	-	
	S <sub>1W</sub>	12.50	0.8	1.9	1.6	0.3	3	2.5
	S <sub>2W</sub>	15.00	0.8	1.9	1.6	0.3	2*3	2*2.5
MLM (R0) Illite/smectite <sup>H</sup>	I/S <sub>0W</sub>	9.98	1	1	0.9	0.1	-	
	S <sub>1W</sub>	12.50	0.8	1.9	1.6	0.3	3	2.5
	S <sub>2W</sub>	15.00	0.8	1.9	1.6	0.3	2*3	2*2.5
Smectite	S <sub>0W</sub>	9.98	0.8	1.9	1.6	0.3	-	
	S <sub>1W</sub>	12.50	0.8	1.9	1.6	0.3	3	2.5
	S <sub>2W</sub>	15.00	0.8	1.9	1.6	0.3	2*3	2*2.5

Table 3.9: Second model. Structural parameters of the clay layers used for the calculated XRD patterns of infra 0.05  $\mu\text{m}$  fraction from L1 and BT in AD state. \* Values for the unit structural formulae. MLM Illite/smectite<sup>L</sup> and Illite/smectite<sup>H</sup> are respectively MLM illite/smectite with Low and High CSDS in the figure 7 and 8

Clay phase	Layer type	Layer thickness (Å)	Interlayer cation content*	Octahedral iron content*		$\sigma_z$ (Å)	Water content*		Glycol content*
		L1-BT	L1-BT	L1	BT	L1-BT	L1	BT	L1-BT
MLM (R0) Kaolinite/smectite	K	7.16	-	0		0.1	-		-
	S <sub>1EG</sub>	13.50	0.8	1.9	1.6	0.5	-		2*1.7
	S <sub>2EG</sub>	16.80	0.8	1.9	1.6	0.5	0		4*1.7
MLM (R0) Illite/smectite <sup>L</sup>	I	9.98	1	0.5		0.3	-		-
	S <sub>1EG</sub>	13.50	0.8	1.9	1.6	0.4	-		2*1.5
	S <sub>2EG</sub>	16.80	0.8	1.9	1.6	0.4	2*1	2*0.6	4*1.5
MLM (R0) Illite/smectite <sup>H</sup>	I	9.98	1	0.5		0.3	-		-
	S <sub>1EG</sub>	13.50	0.8	1.9	1.6	0.4	-		2*1.5
	S <sub>2EG</sub>	16.80	0.8	1.9	1.6	0.4	2*1		4*1.5
Smectite	S <sub>2EG</sub>	16.80	0.8	1.9	1.6	0.5	0		4*1.7

Table 3.10: Second model. Structural parameters of the clay layers used for the calculated XRD patterns of infra 0.05  $\mu\text{m}$  fraction from L1 and BT in EG state. \* Values for the unit structural formulae. MLM Illite/smectite<sup>L</sup> and Illite/smectite<sup>H</sup> are respectively MLM illite/smectite with Low and High CSDS in the figure 7 and 8

### *III.4 Conclusion and perspectives*

The use of a sequential fractionation combined to XRD profile fitting has allowed to show that: i) the clay mineral assemblage of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction is consistent through the soil profile; ii) the increase in discrete smectite phase in depth is confirmed by XRD pattern calculation of < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction; iii) the composition of smectite layers in this soil is close to that proposed in the literature namely an iron rich beidellite whereas the nature of soil illite layers remains unclear.

The results presented in this part could be refined using different ionic saturations. Particularly, this could help to determine the composition of the MLM illite/smectite and discrete soil smectite phase.

In this way, a new sequential fractionation of the soil horizons should be valuable. As mentioned above, the improvement of the complete description and modelling the X-ray diffractograms requires analyses at the scale of the particles by TEM according to their morphology. Hence, the XRD profile fitting method could allow obtaining the crystallographic structure of soil smectite and its expandability under varying humidity conditions. Further investigations are required to test this hypothesis. Progress depends on our ability to isolate the soil smectites from MLM illite/smectite. As mentioned for illite layer, it is essential to take into account: i) the chemical analysis in order to obtain structural formulae for the soil smectite; ii) the XRD patterns calculation should be performed for different relative humidities in order to evaluate the differences between soil and diagenetic or hydrothermal smectite.

Finally, the modelling outputs give structural parameters and estimation of the quantities of the different clay mineral phases could be useful to i) describe the evolutions between different soils horizons and ii) explain the clay mineral transformations during pedogenesis.

# Chapitre 4: Clay mineral characterisation of the < 2 µm fraction from experimental site of Lusignan

## I Field description of soil profile (Hubert, F.; Caner, L.; Cam, C.)

### Cambisol from red clay

<b>Geology</b> .....	Red clay (Mesozoic)
<b>Topography</b> .....	table
<b>Vegetation</b> .....	grassland
<b>Location</b> .....	Les Verines; Lusignan; France (46°25'N/00°07'E)

**0 – 30 cm - L** – texture: *silt loam* – Munsell colour: *10 YR 5/6* – rock fragments: *flints (cm to dm) and iron nodules (mm)* ; about 5% – soil humidity: *dry* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky* – cohesion: *friable* – compaction : *low* – organic matter: *homogeneous* – macroporosity: *important (biological)* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *many common and fine roots* – hydromorphy: *no* – boundary: *distinct regular transition* – pedologic observations: *residual plough pan at 30 cm*

**30 – 50 cm - S1** – texture: *silt loam* – Munsell colour: *5 YRi 5/6* – rock fragments: *flints (cm to dm) and iron nodules (mm)* ; about 10% – soil humidity: *dry* – structure: *moderate medium to fine subangular blocky* – cohesion: *friable* – compaction: *medium* – organic matter: *diffuse* – macroporosity: *important (biological)* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *many common and fine roots* – hydromorphy: *no* – boundary: *gradual regular transition* – pedologic observations: *none*

**50 – 80cm - S2** – texture: *clay loam* – Munsell colour: *7.5 YR 5/8* – rock fragments: *flints (cm to dm) and iron nodules (mm)* ; about 15% – soil humidity: *dry* – structure: *moderate medium to fine angular blocky* – cohesion: *coherent* – compaction: *medium* – organic matter: *low, concentrated in earthworm burrows, roots channels and on the faces of aggregates* – macroporosity: *medium, fissure and burrows* – biological activity: *important (earthworm burrows)* – root development: *low, fine roots* – hydromorphy: *not clear; FeMn coating on aggregates faces* – boundary: *diffuse irregular transition (presence of tongues)* – pedologic

observations: *Clay coating aggregate faces and some FeMn concretions. Development of tongues less reddish than soil matrix and surrounded with a yellow-ochre aureole. Tongues start like cracks and become more tubular with depth. Roots and biological activity are concentrated in tongues.*

**80 – 120 cm - S<sub>Fe</sub>** – texture: *clay loam* – Munsell colour: *Hue 10R 3/4:3/6* – rock fragments: *rare flints (cm to dm) and iron nodules (mm) ; about 25%* – soil humidity: *dry* – structure: *prismatic to moderate medium angular blocky* – cohesion: *coherent* – compaction: *high* – organic matter: *low, concentrated in tongues with earthworm burrows, roots channels and on the faces of aggregates* – macroporosity: *low, fissure and burrows* – biological activity: *medium, (earthworm burrows) concentrated in tongues* – root development: *low, vertical fine roots concentrate in tongues* – hydromorphy: *not clear, some FeMn coating aggregate faces* – boundary: *diffuse irregular transition* – pedologic observations: *Clay coating aggregate faces and some FeMn concretions. Continuation of tongues from S2 and tongue ends at various depth with bleached aspect. Roots and biological activity are concentrated in tongues.*

**120 – 170 cm - M** – texture: *clay* – Munsell colour: *2.5R 3/6* – rock fragments: *rare iron nodules* – soil humidity: *dry* – structure: *massive to prismatic* – cohesion: *hardened* – compaction: *high* – organic matter: *low, concentrate in bleached cracks* – macroporosity: *very low, mainly cracks* – biological activity: *low, (earthworm burrows)* – root development: *none* – hydromorphy: *not clear, some FeMn coating aggregate faces* – pedologic observations: *Clay coating aggregate faces and some FeMn concretions. Large sub horizontal bleached cracks (cm) in the deeper part of horizon. Horizon with mottled aspect.*

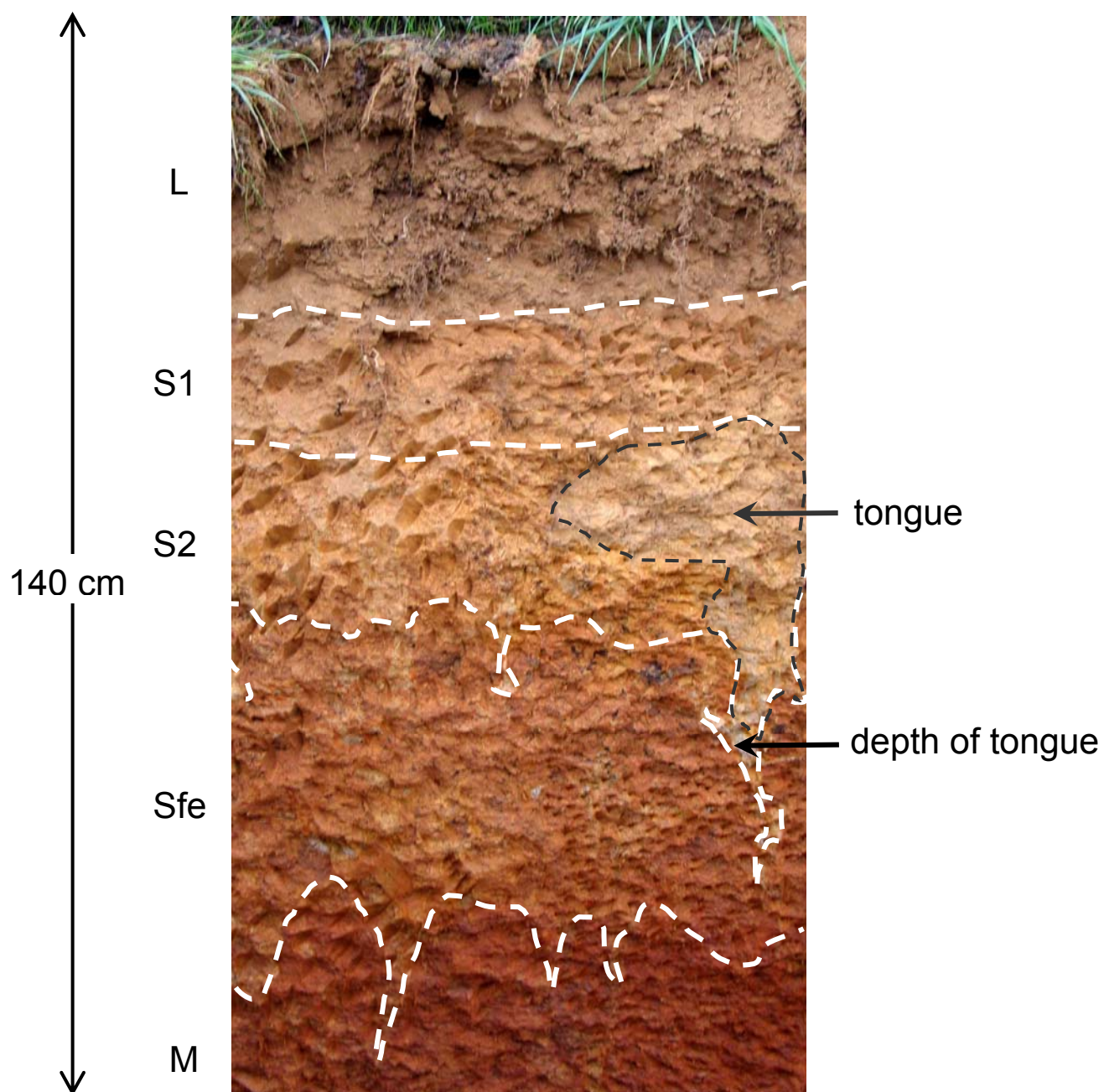


Figure 4.0: photography of the soil profile from experimental site of Lusignan

## II Is this red-brown soil of polygenic origin? Characterisation of complex clay mineral assemblage by XRD profile fitting method

### *II.1 Introduction*

A better understanding of the detailed nature of clay minerals in soils and the way in which they relate to overall soil chemical and physical properties and their mode of formation, provides a sound basis for a prediction of soil behaviour in terms of agriculture and environmental problems (Wilson, 1999). The clays in soils are most often complex mixtures of numerous mineral phases; a large part of them being mixed layer minerals (MLM's) of contrasting compositions (Righi and Elsass, 1996). In addition, the soil clay minerals most often have a highly variable chemical and structural composition, a poor crystallinity, and numerous crystal defects that hinder their identification. Usually, the identification of soil clay mineral is based on XRD patterns of oriented samples of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction. The (00l) basal reflections are commonly considered as the identification parameters (Moore and Reynolds, 1989). The major physical, chemical and biological soil properties are always interpreted according to the quantity and composition of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction. Clays are classically considered to be fully represented by the < 2  $\mu\text{m}$  fraction for temperate soils. This statement presents some drawbacks: i) non-clay mineral phases are often present (i.e. quartz, feldspar, oxide-hydroxides...); ii) clay particle size can span over 3 orders of magnitude (nm- $\mu\text{m}$ ) and the XRD contribution of coarse particles may hide those of the finest ones; iii) numerous different type of clays are usually present (illite, smectite, kaolinite, chlorite, vermiculite...). In spite of these problems, the clay mineral assemblages are necessarily analysed in this fraction.

The identification of the discrete clay mineral phases is easily performed using XRD. They are characterised by a rational peak series of basal reflections (00l). On the contrary, the identification of mixed layer clay minerals (MLMs) is more difficult because their 00l peak series are non-rational excepted for regularity (regular MLM). As discussed by (Drits, 2003), conventionally, in most of the publications, the interpretation of the experimental XRD patterns of MLMs is limited to the analysis of the positions of the basal reflections. Intensities and peak profiles are ignored. The determination is based on the peak migration curves from calculated two component systems in which the thicknesses of interstratified layers are

fixed. Essentials of the actual structure of mixed-layer minerals are not taken into account. Reliable results are obtained when not only the position but also the intensity and the profile of the basal reflections of the experimental and the calculated XRD patterns coincide perfectly. The comparison of experimental and calculated patterns is performed using the XRD profile fitting method developed by (Drits and Sakharov, 1976). Frequently, several solutions are acceptable. The best structural model is obtained using the multispecimen XRD method (Drits et al., 1997a; Sakharov et al., 1999a). The statistical calculated best solution must fit the XRD patterns obtained from several specimens of the same sample having experienced different treatments (saturation by different interlayer cations, glycolation, heating etc.). The significant advantages of the multispecimen method is that: 1) it can be applied to complex mixed-layer structures containing 3, 4 or more interstratified components with different distributions of individual layer types; 2) it provides quantitative phase analysis of samples consisting of discrete and interstratified clay minerals. Its drawback is that it is time-consuming.

In the present case, the origin of a red-brown soil, has been investigated through the variations of the complex clay mineral assemblage in the  $< 2\mu\text{m}$  fraction along the soil profile. The XRD profile fitting method was used. A particular attention has been paid to the characterisation of the finest clay particles ( $< 0.05 \mu\text{m}$ ).

## *II.2 Materials and methods*

### *II.2.1 Location and characteristics of the soil samples*

The study area is located at INRA of Lusignan, in the vicinity of Poitiers (France). It is a part of a long term ecological research site (LTER) that has been set up in 2003. The climate is temperate, with a mean annual rainfall of 870 mm and low variations of the annual temperature from  $4^{\circ}\text{C}$  in January to  $19^{\circ}\text{C}$  in July. The soil present a brown surface horizon above a bright red subsoil which is a remnant of an ancient ‘ferrallitic’ soil (weathering mantle). Approximately dated from the Mesozoic period, this ferrallitic soil mainly contains kaolinite and hematite in the fine fraction and iron nodules with Al substitutions in the coarser ones (Ducloux and Chesseron, 1989).

The soil was classified as a “Cambisol” (WRB, 2006). Five horizons were defined in the field: L, S1, S2,  $\text{S}_{\text{Fe}}$ , M. The iron nodules content (diameter of few millimetres) gradually increases with depth from surface to the top of the M horizons. A second soil profile was



described under a forest next to the experimental site from surface to 260 cm depth. The aspect of the parental material clearly changes and becomes mottled at about 200 cm. The iron nodule content widely decreases. Moreover, the soil presents a significant spatial heterogeneity at the profile scale. It is due to the presence of bleached tongues in the S and M horizons. They correspond to cracks between large polyedron in the S horizon and tubes in the M one. These tongues mainly constitute the active part of the soil: roots penetration, preferential flow and macrofauna.

The five upper horizons were sampled under grassland in the LTER site. Samples have been taken each 10 cm from surface to 150 cm depth. The parental material (250 cm depth) was sampled under the forest next to the site. Horizons were sampled in the soil matrix, the tongue samples are presented in the following section (III).

### II.2.2 Soil analysis

Chemical and physical soil properties (table 4.1) were determined for the five horizons using the standard French methods: particle size distribution (NF X 31-107), Total Organic Carbon (NF ISO 10694), CaCO<sub>3</sub> (NF ISO 10693), pH H<sub>2</sub>O (NF ISO 10390), CEC soil pH (NF X 31-130) and exchangeable cations; e.g. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>; (NF X 31-130).

Horizon	L	S1	S2	Sfe	M
Depth, cm	0-30	30-50	50-80	80-120	120-180
	<u>Physical properties</u>				
Clay fraction, %	15.4	22.3	29.1	31.9	42.3
Loam fraction, %	70.4	67.5	56.6	52.8	42.8
Sand fraction, %	14.2	10.2	14.3	15.3	14.9
	<u>Chemical properties</u>				
Total Organic Carbon. g kg <sup>-1</sup>	9.2	3.6	2.3	2	1.4
CaCO <sub>3</sub> . g kg <sup>-1</sup>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
pH H <sub>2</sub> O	6.5	6.6	7.1	6.2	4.8
CEC soil pH. cmol <sup>-</sup> kg <sup>-1</sup>	5.8	5.8	8.3	7.9	7.2
Exchangeable Ca. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	5.36	4.34	6.81	5.95	3.50
Exchangeable Mg. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	0.35	0.47	0.64	1.22	2.18
Exchangeable K. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	0.26	0.10	0.10	0.10	0.14
Exchangeable Na. cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	0.04	0.04	0.08	0.09	0.07

Table 4.1: Chemical and physical soil properties

### II.2.3 Particle-size fractionation

#### **Extraction and treatment of the < 2 µm fraction**

The bulk soil samples were air dried and sieved at 2 mm to remove coarse fragments. Then, 10 g of the < 2 mm fraction were dispersed after five saturation steps in a NaCl (1 M) solution without destruction of organic matter, and washed until chloride-free. The > 50 µm fractions were separated using wet sieving. After agitation, the < 2 µm fractions were isolated from the 2-50 µm one (silt) by sedimentation technique using repeated siphoning.

The < 2 µm fraction was treated to remove the organic matter (5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 40°C) and amorphous and/or crystalline Fe oxi-hydroxides (DCB treatment, Mehra and Jackson, 1960). After five saturations with CaCl<sub>2</sub> (0.5 M) and washing until chloride-free, the < 2 µm fraction was freeze-dried. These fractions are named H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-DCB treated.

#### **Sequential fractionation and pre-treatment for the < 2 µm fraction of S2**

The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-DCB-treated < 2 µm fraction of the S2 horizon was sequentially fractionated into four sub-fractions (2-0.2 µm; 0.2-0.1 µm; 0.1-0.05 µm and < 0.05 µm) according to the procedure employed by (Laird et al., 1991). Sequential fractionation was performed on 1 g of the total < 2 µm fraction by centrifugation using a Biofuge stratos centrifuge. Between each centrifugation step, the sample was sonified in distilled water (30 s at ~150 W for 40 ml). The < 0.05 µm to 0.2-2 µm fraction were collected using repeated centrifugation until the supernatant becomes clear (8 to 10 steps of centrifugation). Finally, the different fractions were flocculated and saturated four times with CaCl<sub>2</sub> (0.5 M), dialysed in distilled water until chloride-free, freeze-dried and then weighted. The formamide test has been applied to the < 0.05 µm fraction of the S2 horizon, to check the presence of halloysite (Churchman et al., 1984). A Li saturation and heating to 300°C has been applied to the same fraction (Greene-Kelly, 1953) in order to distinguish tetrahedral from octahedral charged smectites.

## II.2.4 Analytical methods

### **X-ray diffraction**

Oriented mounts were prepared on glass slides (sample length: 3 cm) using the pipette method have a 3 mg cm<sup>-2</sup> density. XRD has been performed in air-dry state (~ 35% relative humidity) and ethylene glycol solvation state (24h at 50°C in glycol vapour under vacuum). The XRD patterns were obtained using Cu-K $\alpha$  radiations with a Panalytical X'pert Pro diffractometer equipped with an X'celerator detector. The size of the divergence, two Soller and antiscatter slits are 0.25°, 2.3°, 2.3° and 0.5° respectively. The XRD patterns were recorded in a scanning mode and converted to a step by step pattern (step of 0.033 °2 $\theta$  from using a 100 s counting time per step). Powder sample of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 horizon was prepared on a zero background silicon wafer and analysed using a counting time of 200 s per step.

### **FTIR**

Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was performed using KBr disks (1 mg of sample in 150 mg of KBr) pressed at 13 tons cm<sup>-2</sup>. The KBr disks were heated to 110°C overnight to remove the adsorbed water. The FTIR spectra were recorded in the 400-4000 cm<sup>-1</sup> range using a Nicolet 510 spectrometer (transmission mode) with a 2 cm<sup>-1</sup> resolution. The spectrometer was continuously purged with dry CO<sub>2</sub>-depleted air.

### **Chemical analyses**

Chemical analyses of the < 0.05  $\mu\text{m}$  of L1 and BT horizons were obtained using a CAMECA SX 50 electron probe (EPMA) equipped with wavelength-dispersive spectrometers (WDS) (Camparis, Université Pierre et Marie Curie, Paris). Microanalyses were performed using pressed homogeneous disks (10 mg of < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction, 5mm diameter) along three different lines on each disk (50 points per line). The analysed elements are Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe. The analytical conditions were: current intensity: 4 nA; accelerating voltage: 15 kV; spot size: 1  $\mu\text{m}$ ; counting time: 10 s per element.

## TEM

The transmission electron microscope (TEM) observations were carried out on the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 horizon with a JEOL JEM2100 TEM, operating at 200 kV, equipped with a CCD Gatan ultrascan (2048 x 2048 pixels) and a EDX detector. The theoretical resolution of the JEOL JEM2100 is 0.14 nm for lattice images and 0.19 nm for point-to-point images. Grids were prepared by sonification of the sample, and were mounted on carbon coated copper grids by evaporating the suspended clay.

### II.2.5 Simulation of XRD patterns

The modelling of the X-ray diffractograms of the samples were performed using the profile fitting method developed by (Drits and Sakharov, 1976; Sakharov et al., 1999a). We employed the Sybilla© software, developed by Chevron™, which is an advance graphic interface of the algorithm developed by (Drits and Sakharov, 1976). The software allows a direct comparison of the experimental and the calculated XRD profiles. The calculated XRD pattern results from the addition of the individual contributions of all the clay phases present in the sample. Sybilla is very suitable for calculating the XRD patterns of complex MLMs which are frequently encountered in the soil < 2  $\mu\text{m}$  fraction.

Crystallographic parameters for each type of layers are also taken into account by the algorithm. The Z atomic coordinates within the different clay layer frameworks were set as proposed by (Moore and Reynolds, 1989) except for by-hydrated “2:1 expandable layer”. For this last phase we used the Z atomic coordinates of the interlayer space corresponding to those proposed by (Ferrage et al., 2005a). For each MLM, the number, the nature, the proportion of the different layer types and their stacking sequences are adjustable parameters. A lognormal distribution of the coherent scattering domain sizes (CSDS) was assumed (Drits et al., 1997b) and considered as a variable parameter.

In this study we will employ a terminology of the clay minerals based on their basal spacing observed by X-ray diffraction.

1:1 and 2:1:1 clay layers were respectively defined as kaolinite (K) and chlorite (Ch) as their identification is unambiguous. In the chlorite layer, an incomplete structure of the interlayer brucitic sheet is assumed in the discrete chlorite phase (65% complete) and in the MLM (50% complete).

For 2:1 clay minerals their expandability after glycolation is also taken into account. Illite layer is assumed to correspond only to non expandable 2:1 layers with a  $d_{001}$  at 10 Å with 0.75 potassium ( $\text{K}^+$ ) by half unit cell. These illite layers are constitutive of the high CSDS (about 20) illite crystal.

2:1 non expandable layers (“Nexp”) are layers displaying a  $d_{001}$  at 10 Å in air dried (AD) and ethylene glycol solvation (EG) states, without interlayer water or ethylene glycol sheets in AD and EG states respectively. Usually they correspond to low CSDS clay mineral phase (CSDS < 10). Their chemical composition was taken from “soil-illite” or “soil smectite” in (Laird et al., 1991) considering that they are more relevant than those of diagenetic illites for the purpose of this study. They present unit formulae close to that of smectite (Beidelite) with  $\text{K}^+$  as interlayer cation as but in lesser amount than in illite. They are named S0w and S0g in the text and are present as well as in discrete or in MLM phases.

“2:1 expandable layers” (“Exp”) are layers whose  $d_{001}$  shifts to low angles after EG solvation. At room humidity conditions (AD state), the hydration and layer thickness of “Exp” may vary from dehydrated (S0w – 10 Å) to mono-hydrated (S1w – 12.5 Å) or bi-hydrated (S2w – 15.0 Å) states (Ferrage et al., 2005b). In the EG state, the number of EG sheets in the interlayer space of “Exp” may be one (S1g) or two sheets (S2g) with respective basal spacing of 13.5 Å and 17.0 Å.

The instrumental and experimental parameters such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, slits width and length of the slides were introduced without further refinement. The sigmastar parameter ( $\sigma^*$ ), which corresponds to the degree of particle orientation in the oriented preparations, was fixed to the same value ( $5^\circ$ ) for all the clay phases in the structural models of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction in AD an EG states.

Sybilla also provide a quantification of the relative proportions of clay mineral species in the studied samples. It is admitted that the quantities are given with an error of  $\pm 5\%$ .

The AD and EG experimental XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 were fitted in the  $3.5\text{-}55^\circ$   $\text{CuK}\alpha$  range and in the  $3.5\text{-}35^\circ$   $\text{CuK}\alpha$  range for the < 2  $\mu\text{m}$  fraction along the soil profile, using a trial-and-error approach without automatic refinement of the parameters. To ensure the reliability of the modelling we established a structural model that allowed to fit the X-Ray diffractograms both in AD and EG states. Thus, the differences between the AD and EG fit solutions are assumed to be related to the non-equivalence between hydration and EG solvation states. These differences are measured in the three horizons.

## *II.3 Results*

### II.3.1 Soil profile

The chemical and physical characteristics of the soil profile are presented in table 4.1. The soil exhibits a strong variation of clay contents from surface (15.4%) to depth (42.3%). No carbonates are present. The pH varies between 6 and 7 for the four upper horizons and decreases to 4.8 in the deepest horizon. The CEC at soil pH is low in all the soil profile (< 10  $\text{cmol-kg}^{-1}$ ). It slightly increases in the S2 horizon. The dominant exchangeable cation is calcium due to liming. The total organic carbon is relatively low in surface (9.6  $\text{g kg}^{-1}$ ). It drastically decreases under the L horizon.

The experimental XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction treated  $\text{H}_2\text{O}_2$  and DCB (AD and EG) of the L, S2, M (140cm) and M (250 cm) are presented in figure 4.1. These four samples are representative of the main clay mineral variations occurring along the soil profile. The amounts of quartz (4.26 Å and 3.34 Å) is large at soil surface and decreases with depth to complete disappearing at 250 cm depth. Feldspars (3.25 Å) are less abundant and show the same trend than quartz. The XRD patterns show that the clay mineral assemblages are similar in the three upper horizons. The amount of kaolinite (7.18 Å and 3.58 Å peaks in AD and EG) increases with depth, illite (10.01 Å and 4.99 Å peaks in AD and EG) and chlorite and/or vermiculite (14.36 Å peak in AD and EG) do not vary. A randomly ordered (R0) illite/smectite and/or vermiculite MLM is present (12.09 Å peak in AD). The proportion of expandable 2:1 layers increases with depth as shown by the increasing shift of the peak at 12.09 nm to low angles (from 4 to  $7^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ ) in EG state for the deep horizons.

The XRD patterns of the parental material at 250 cm display only the 001 and 002 orders of kaolinite. As in the upper horizons, the asymmetry of the kaolinite peaks probably indicates the presence of two kaolinite particle populations with a large to small CSDS.

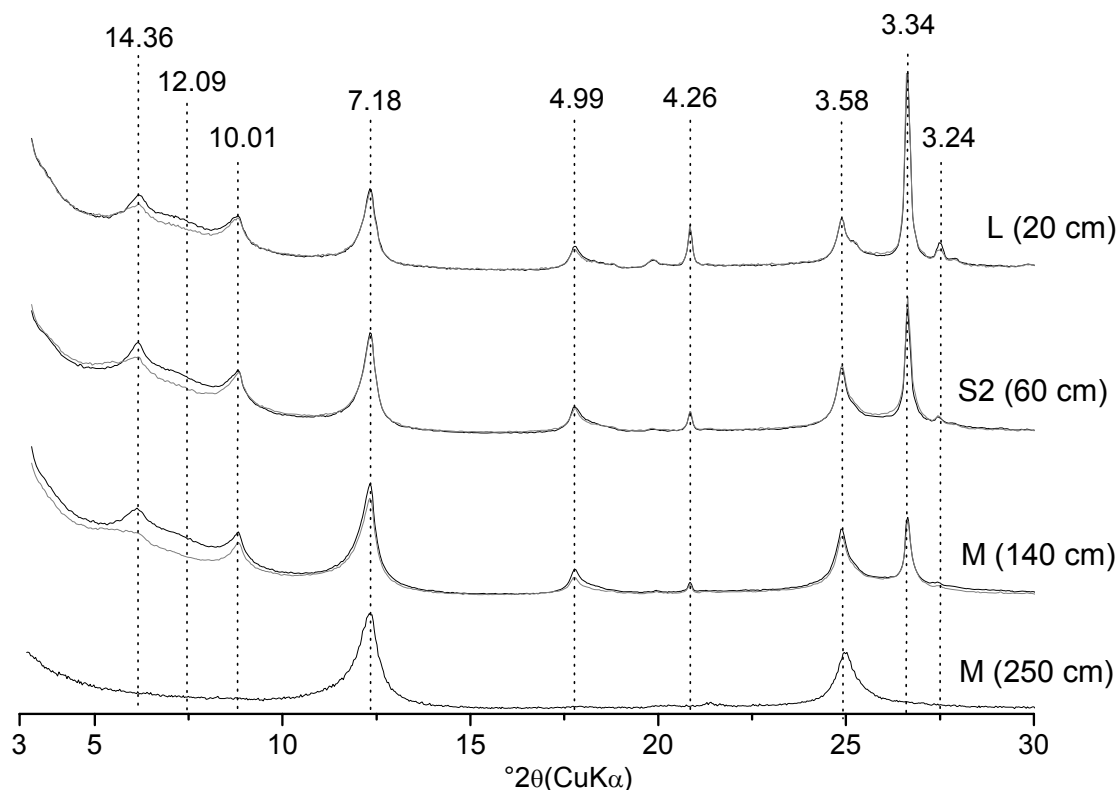


Figure 4.1: Experimental XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of L, S2, M (140 cm) and M (250 cm) soil horizons (oriented samples). The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in  $\text{\AA}$ ) are outlined with dashed lines.

### II.3.2 Characterisation of fine clay fractions

#### Sequential fractionation of the < 2 $\mu\text{m}$ fraction of S2

XRD patterns and mass percentages of each particle size fractions (<0.05  $\mu\text{m}$ ; 0.05-0.1  $\mu\text{m}$ ; 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ; 0.2-2  $\mu\text{m}$ ) are presented in figure 4.2. The percentages are based on gravimetric recoveries for each fraction and have been normalised to 100%. Total recovery was 83 % of the starting weight. Coarse fraction 0.2-2  $\mu\text{m}$  represents 21% of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction; it concentrates quartz and feldspars. The clay mineral assemblage of the coarse fraction is composed of well crystallised kaolinite (7.18 and 3.58  $\text{\AA}$ ), illite (10.01, 4.99 and part of 3.34  $\text{\AA}$  peaks) and chlorite or vermiculite (14.36  $\text{\AA}$ ). The peak at 24.03  $\text{\AA}$  with a second order at 12.09  $\text{\AA}$  indicates the presence of a regular (R1) illite/chlorite or illite/vermiculite MLM. The 0.2-2  $\mu\text{m}$  fraction contains a low amount of expandable 2:1 clay minerals (EG state).

The 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ , 0.1-0.05 and < 0.05  $\mu\text{m}$  sub-fraction represents 15 %, 32 % and 32 % of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction respectively. Quartz and feldspars are absent in the sub-fractions < 0.1  $\mu\text{m}$ . The clay mineral assemblages are identical in fractions 0.2-2, 0.1-0.2, 0.05-0.1  $\mu\text{m}$ . The regular (R1) illite/chlorite or illite/vermiculite MLM looses its regularity in sub fractions < 0.2  $\mu\text{m}$ . Two trends clearly appear in regard of the size fractionation:

- a displacement of the peak positions to lower angles and a broadening of the peaks (decrease of the CSDS) with decreasing fraction size;
- the differences between AD and EG states become greater in the small size fractions indicating an increase in the quantity of expandable 2:1 layers. The important peak position shift and broadening after glycolation observed in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction needs additional investigations for clay mineral phase identification

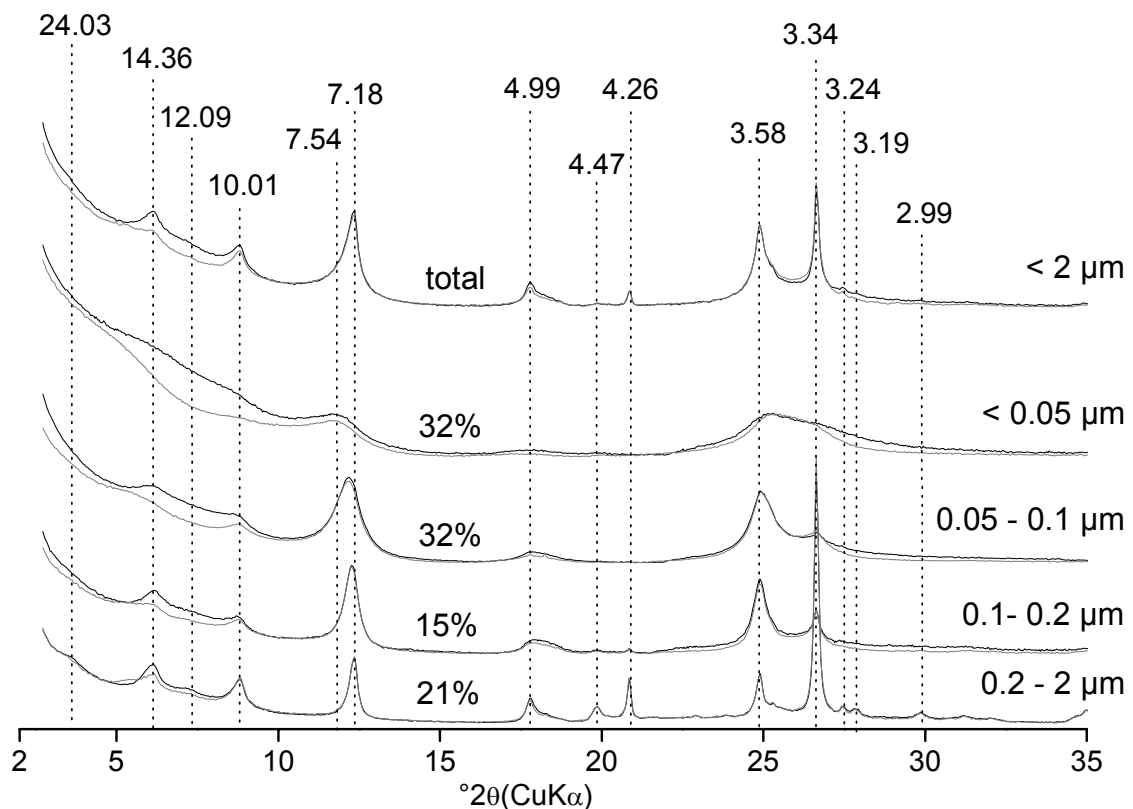


Figure 4.2: Experimental XRD of the size fractions of < 2  $\mu\text{m}$  fraction of S2 soil horizon (oriented samples). The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in  $\text{\AA}$ ) are outlined as dashed lines. The percentages are based on gravimetric recoveries for each size fraction and have been normalised to 100%.



**Characterisation of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2**

The width and the large asymmetry of the diffraction peaks from randomly oriented powder XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 (figure 4.3a) indicate that all the clay minerals have a low CSDS. The 060 peak at 1.49  $\text{\AA}$  implies that these clay minerals are dioctahedral. The peak positions and intensities of the (02, 11) at 4.45  $\text{\AA}$ , (13, 20) at 2.57  $\text{\AA}$  and (15, 24, 31) at 1.69  $\text{\AA}$  are typical of metahalloysite (Bailey, 1980). The profile of the peaks is close to that of halloysites (Brindley and Brown, 1980). Nevertheless, important discrepancies are noticeable for the 00 $l$  peak series as the 001 and the 002 orders are shifted to 7.57  $\text{\AA}$  (7.41  $\text{\AA}$  for 7 $\text{\AA}$ -halloysite) and 3.53  $\text{\AA}$  (3.60  $\text{\AA}$  for 7 $\text{\AA}$ -halloysite) respectively. Oriented XRD patterns with different treatments (AD, EG, heating at 300°C, formamide), are presented in the figure 4.3b. They show that the position and shape of the peaks at 7.54  $\text{\AA}$  and 3.54  $\text{\AA}$  do not vary whatever the treatment. The peak at 14.37  $\text{\AA}$  in AD shifts toward higher angles in the EG state (Ca saturation) and toward 10.15  $\text{\AA}$  after Li saturation and heating. After Li saturation and heating at 300°C a part of the clay assemblage remains expandable in the EG state. This indicates that tetrahedral charged layers (beidellite) are present. The peak at 10.15  $\text{\AA}$  observed for the Ca saturated samples slightly shifts after glycolation suggesting the presence of illite layers.

FTIR spectra of the different size fractions of S2 horizon are presented in figure 4.4. Complete FTIR spectra (figure 4.4a) show that the smaller the fraction size, the broader the absorption bands. This indicates a decrease of crystallinity of the minerals in the fine fractions. The broad band between 3500 - 3150  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the adsorbed water present, is more important in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction. The characteristic band of illite at 834  $\text{cm}^{-1}$  is observed in all the fractions (not shown). The three bands at 3697, 3653 and 3620  $\text{cm}^{-1}$  typical of kaolinite are present in all the fractions (figure 4.4b), attesting the presence of poorly crystallised kaolinite in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction.

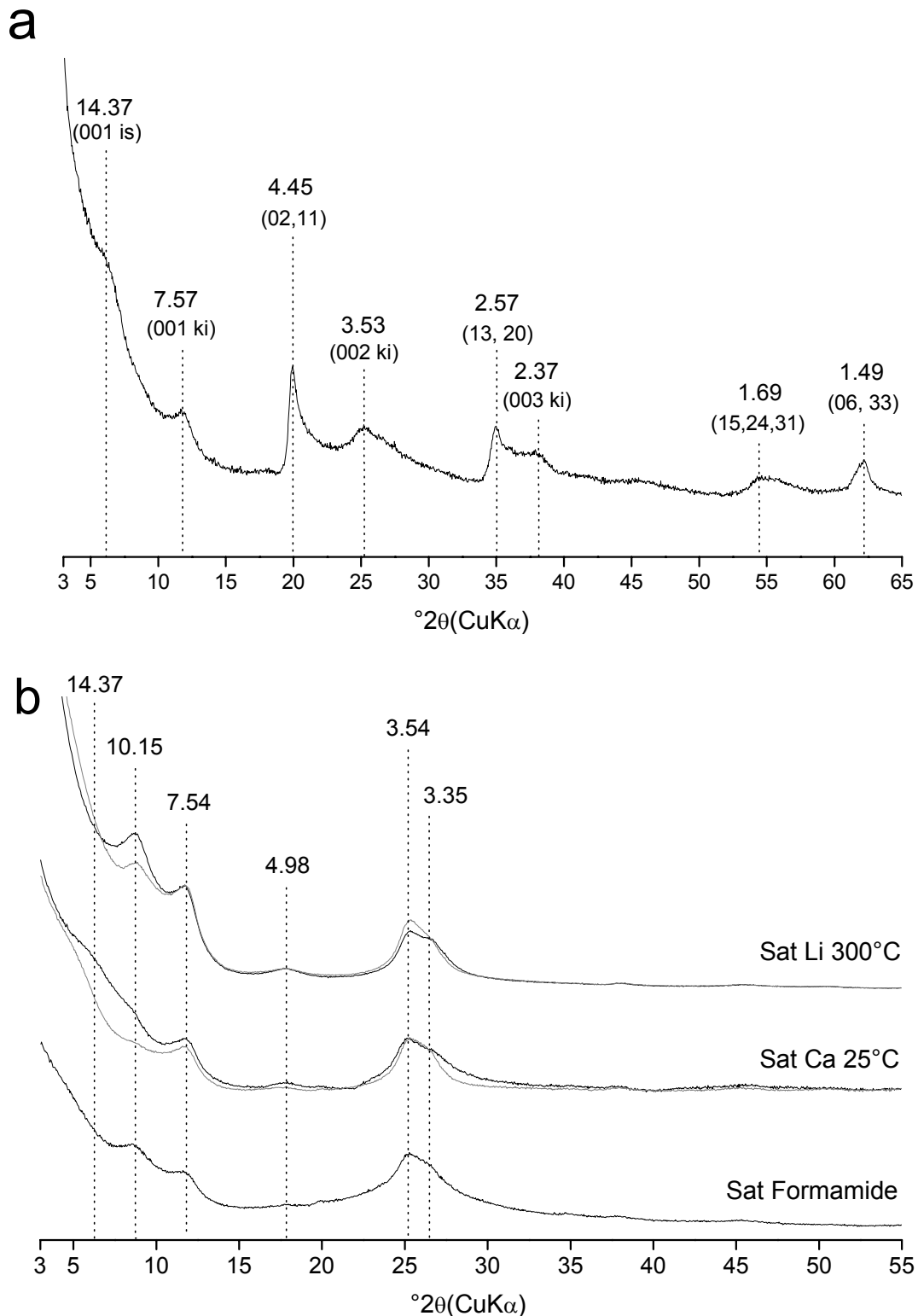


Figure 4.3: a – Experimental XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 soil horizon (disoriented samples) recorded in AD state. b – Experimental XRD of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 soil horizon (oriented samples) under various treatments. The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in nm) are outlined as dashed lines.

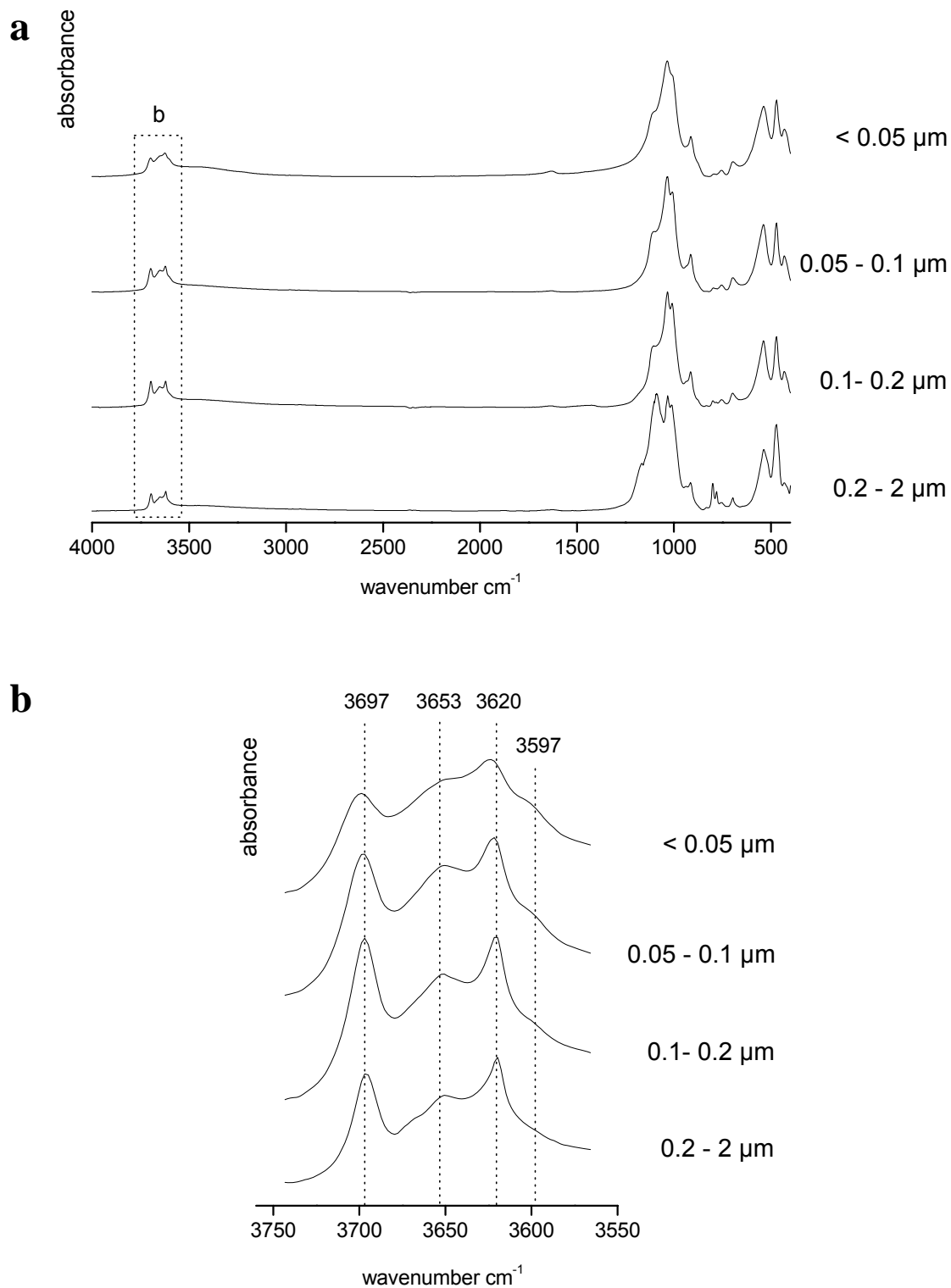


Figure 4.4: a – FTIR spectra of the sequential fractionation of < 2  $\mu\text{m}$  fraction of S2 soil horizon. b – zoom on the FTIR analyses to highlight the characteristic bands of kaolinite between 3550 and 3750  $\text{cm}^{-1}$ . Band positions (in  $\text{cm}^{-1}$ ) are outlined as dashed lines.

TEM observations (figure 4.5) show three types of particles morphology in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction:

- thin elongated particles few nanometers thick (figure 4.5a). They were seldom found in the sample may most probably be due to their low contrast with the background induced by their low thickness.
- coarse rounded particles few micrometers in diameter (figure 4.5b). These coarse rounded particles are always surrounded by sub-hexagonal ones.
- fine sub-hexagonal particles which appear to be the dominant phase (figure 4.5c-d). The mean particle length is about  $45 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$  (calculated on 218 particles) with a maximum and minimum length of 92 nm and 17 nm respectively.

EDX analyses were performed on the different types of particles (5 for sub-hexagonal; 4 for coarse rounded; and 2 for elongated particles). The sub-hexagonal particles present the higher Al/Si ratio whereas coarse rounded ones contain more potassium than the other morphologies. All the analysed particles contain Fe, Ca, Na and Mg cations. EPMA analyses of 0.05  $\mu\text{m}$  fraction were also performed on disk.

The 150 chemical analyses are presented in table 4.2. The chemical data were plotted in a  $\text{M}^+ - 4\text{Si} - \text{R}^{2+}$  ternary system (figure 4.6). Results show that the mean chemical composition of the clay mineral assemblage is located on a line between the domain of kaolinite and soil illite and/or smectite (Laird et al., 1991) with a slight shift towards the beidellite domain.

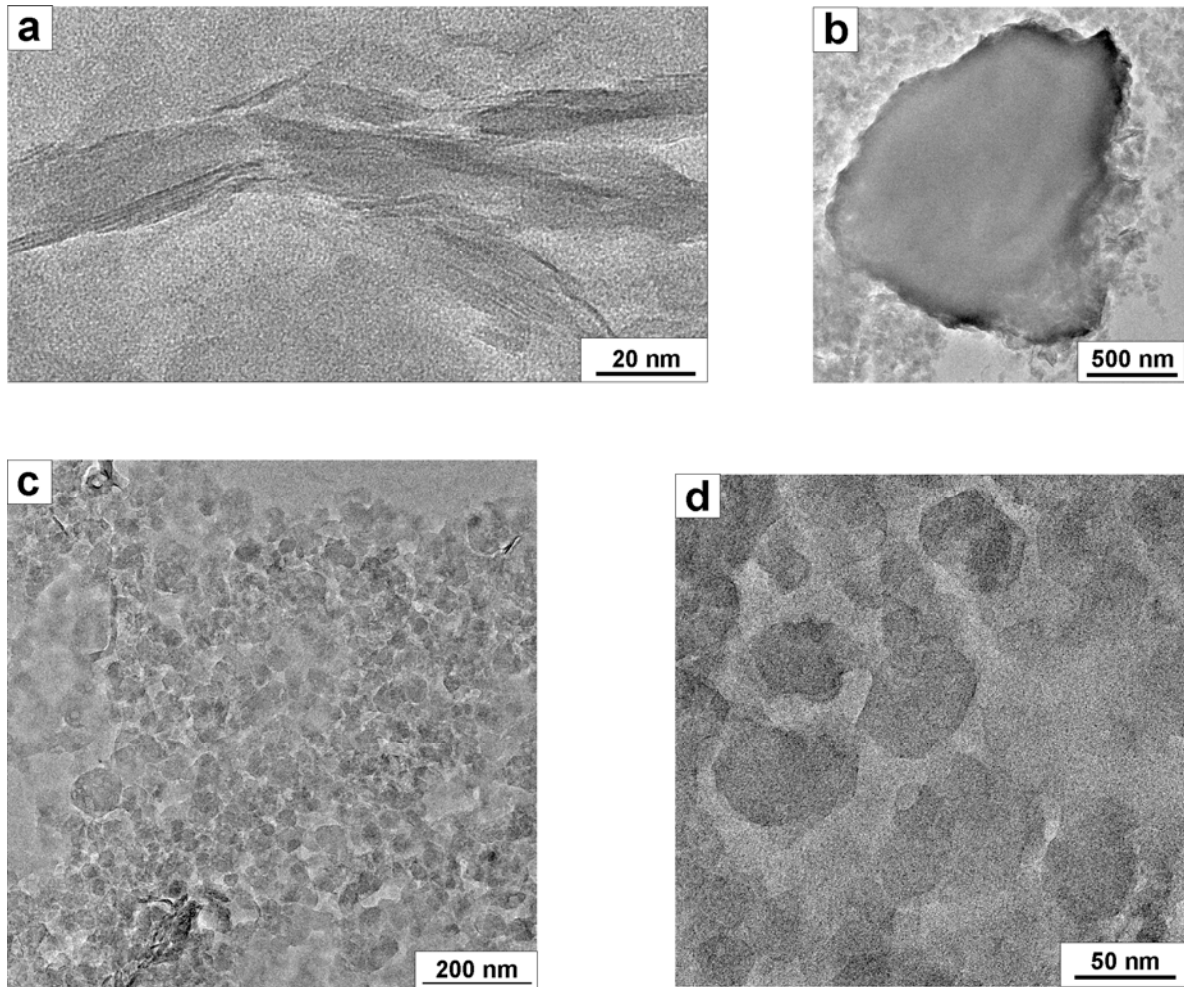


Figure 4.5: TEM images showing the different morphological types of particles in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 soil horizon. a – thin elongated particles; b – coarse rounded particles; c – fine sub-hexagonal particles; d – zoom on fine sub-hexagonal particles.

Infra 0.05 $\mu\text{m}$ of S2 (wt.% oxides ; $n = 150$ )										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Sum
Mean	48.18	31.09	5.61	1.17	1.31	0.08	1.23	0.05	0.31	89.03
Standard deviation	2.10	0.70	0.33	0.09	0.12	0.05	0.11	0.06	0.11	2.36

Table 4.2: Electron microprobe analyses from infra 0.05  $\mu\text{m}$  of S2 (wt.% oxides;  $n$  analyses)

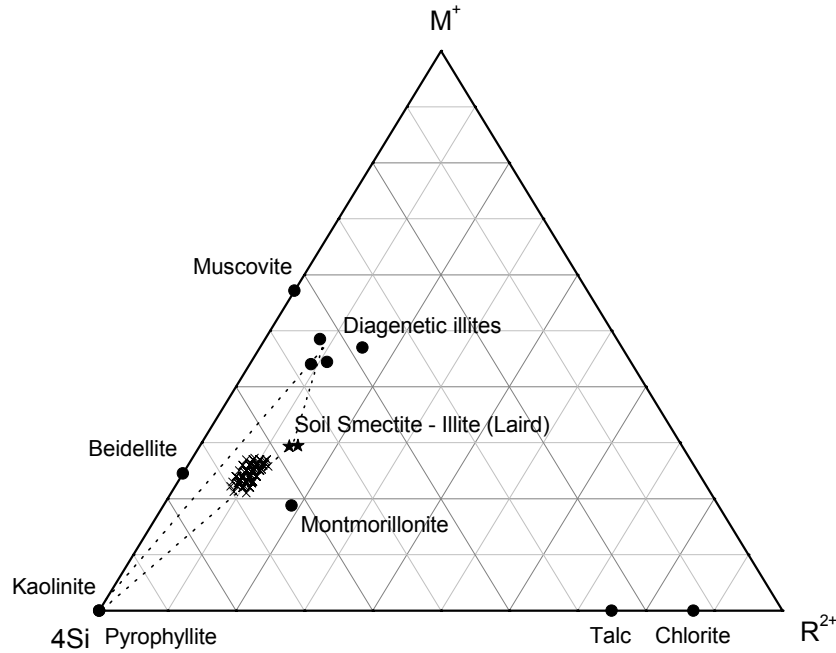


Figure 4.6: The 150 chemical electron microprobe analyses from < 0.05 µm of S2 soil horizon plotted in a  $M^+ - 4Si - R^{2+}$  ternary system.

### XRD modelling of the < 0.05 µm fraction of S2

The complete modelling of experimental XRD of the < 0.05 µm fraction was performed on Ca saturated sample in AD and EG states. Three MLMs were introduced to fit the experimental patterns, i) a kaolinite/Nexp (K/Nexp, R1segregated Pbb = 0.35; 79/21), CSDS = 7, ii) a MLM Nexp/Exp rich in Nexp (Nexp/Exp<sup>H</sup>, R0; 85/15), CSDS = 6, iii) a MLM Nexp/Exp rich in expandable layers (Nexp/Exp<sup>L</sup>, R0; 40/60), CSDS ~ 3 (figure 4.7).

We assumed that the mono and bi-hydrated expandable layers (“Exp”) in AD state ( $d_{001} = 12.5 \text{ \AA}$  and  $15 \text{ \AA}$  respectively) may expand with one or two ethylene glycol layers in EG state ( $d_{001} = 13.5 \text{ \AA}$  or  $17 \text{ \AA}$ ). In contrast, the “Exp” layers with 0W in AD state ( $d_{001} = 9.98 \text{ \AA}$ ) expand with only one ethylene glycol layer ( $d_{001} = 13.5 \text{ \AA}$ ) in EG state. The results indicate that in the Nexp/Exp MLM (40/60) with low CSDS 20 % of expandable layers are dehydrated (0W), whereas in the Nexp/Exp MLM (rich in “Nexp”) (85/15) with a higher CSDS only 5 % of expandable layers are 0W.

The calculated XRD pattern with three phases fits well the experimental patterns for position, width and relative intensity of the diffraction peaks. However, the fit is not satisfying i) between  $9$  and  $11^\circ 2\theta$  CuK $\alpha$  with a calculated intensity lower than that of the experimental one for AD and EG states and ii) between  $16$  and  $19^\circ 2\theta$  CuK $\alpha$  with a peak width at  $5.08 \text{ \AA}$  which is thinner in AD and larger in EG state compared to the experimental one.

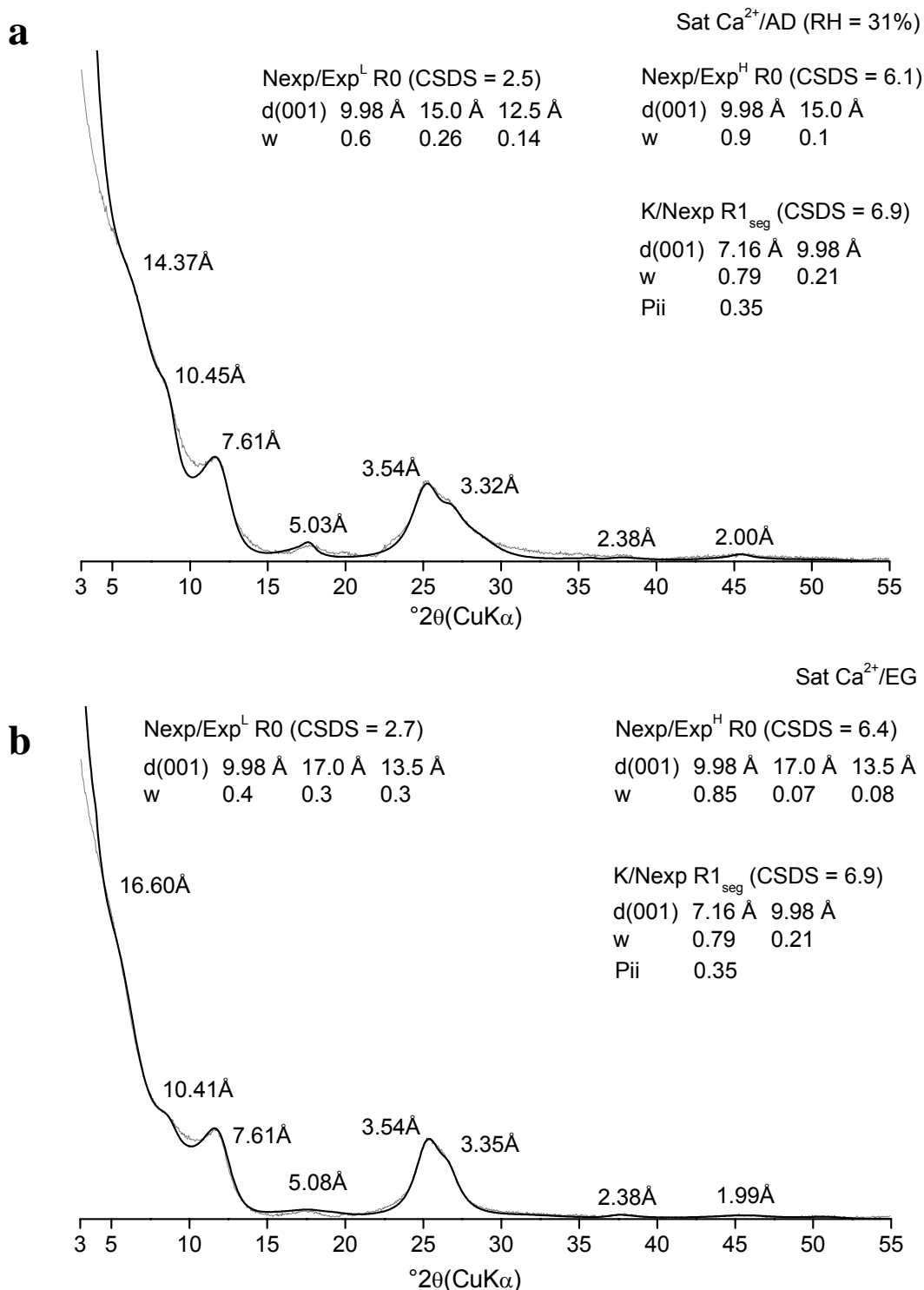


Figure 4.7: Complete calculated XRD patterns of the < 0.05 µm fraction of S2 soil horizon with MLM R1 segregated kaolinite/Nexp (MLM k/Nexp); low CSDS MLM R0 Nexp/Exp (MLM Nexp/Exp<sup>L</sup>) and high CSDS MLM R0 Nexp/Exp (MLM Nexp/Exp<sup>H</sup>). Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state.

### II.3.3 XRD pattern modelling of the < 2 µm of soil profile

The mineral phases introduced in the calculation of the XRD experimental patterns of the S2 < 0.05 µm fraction were also used to fit the experimental patterns of the < 2µm fraction of the three soil samples. To take into account the assemblage present in the coarse fractions (0.05-2 µm, figure 4.2), five other clay mineral phases were added with four discrete phases (or quasi discrete in the case of illite) and a MLM. Three of these discrete phases present a mean high CSDS: illite (CSDS = 22), chlorite (CSDS = 10) and kaolinite (CSDS = 19). Kaolinite with a CSDS = 7 was added to account for the broad CSDS distribution of this phase. Moreover, a three component MLM Nexp/chlorite/Exp (R0; ~ 55/30/15; MLM Nexp/Ch/Exp in table 4.3) with a CSDS = 14 was added. The same clay mineral assemblage with the identical stacking sequence for each clay mineral phase was employed to fit the patterns of the three soil samples (table 4.3) (excepted for MLM Nexp/chlorite/Exp, + 5 % of “Nexp” layers in S2 and M horizons).

The calculated XRD patterns obtained (figure 4.8) fit well the experimental ones for the three samples both in the AD and EG states. The calculated intensity is however overestimated at low angles < 6 °2θ CuKα. As well as for the calculated XRD patterns of < 0.05 µm, between 9 and 11°2θ CuKα, the calculated XRD patterns present lower intensities than the experimental ones for AD and EG states.

The estimation of the clay mineral assemblage performed using the XRD profile fitting method is presented in table 4.4. For the three samples, similar estimations were obtained for AD and EG states with only a maximum difference of 3 % for MLM Nexp/Ch/Exp in the S2 horizon. MLM Nexp/Exp rich in “Exp” is a minor phase, though it increases from 1 % in the L horizon to about 5 % in S and M horizons. The MLM Nexp/Exp rich in “Nexp” contents decrease from 14 % at soil surface to 8 % in the deepest horizon. The MLM Nexp/Ch/Exp is a major phase of the clay mineral assemblage and decreases with depth from 24 % to 15 %. Illite appears to be more stable with a mean proportion of about 15 % along the soil profile. Its content slightly decreases with depth. Chlorite is the minor phase with a mean proportion of about 2 %. The total kaolinite content (high and low CSDS) represents about 25 % in L and S horizon and largely increases in the deepest horizon to about 38 % mainly related to the increase of the low CSDS kaolinite content. The MLM K/Nexp appears stable along the soil profile with about 17 % of the total clay mineral assemblage.



Phases	Properties	L (20 cm)	S2 (60 cm)	M (140 cm)
MLM Nexp/Exp <sup>L</sup> (R0)	CSDS	2.5	2.5	2.5
	S0w/S1w/S2w	60/14/26	60/14/26	60/14/26
	S0g/S1g/S2g	40/30/30	40/30/30	40/30/30
MLM Nexp/Exp <sup>H</sup> (R0)	CSDS	8	8	8
	S0w/S1w/S2w	90/0/10	90/0/10	90/0/10
	S0g/S1g/S2g	85/7/8	85/7/8	85/7/8
MLM Nexp/Ch/Exp (R0)	CSDS	14	14	14
	S0w/Ch/S1w/S2w	55/29/7/9	60/26/8/6	60/26/8/6
	S0g/Ch/S1g/S2g	55/29/7/9	60/26/8/6	60/26/8/6
Illite	CSDS	22	22	22
	I/Ch	97/3	97/3	97/3
	I/Ch	97/3	97/3	97/3
Chlorite	CSDS	10	10	10
Kaolinite	CSDS	19	19	19
Kaolinite	CSDS	7	7	7
MLM K/Nexp (R1, Pbb = 0.35)	CSDS	7	7	7
	K/S0w	79/21	79/21	79/21
	K/S0g	79/21	79/21	79/21

Table 4.3: Coherent Scattering Domain Size (CSDS) and layers staking parameters of the calculated clay phases determined from direct profile fitting method for the three sampled. S1w: smectite layer (1 water layer); S2w: smectite layer (2 water layer); S1g: smectite layer (1 ethylene glycol layer); S2g: smectite layer (2 ethylene glycol layer); Ch: chlorite layer; I: illite layer and R0: randomly ordered staking layers for MLM's.

Sample	State	MLM Nexp/Exp <sup>L</sup> (%)	MLM Nexp/Exp <sup>H</sup> (%)	MLM Nexp/Ch/Exp (%)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (high CSDS) (%)	Kaolinite (low CSDS) (%)	MLM K/Nexp (%)
L (20 cm)	AD	1	14	22	17	3	19	7	17
	EG	1	15	23	16	2	19	7	17
S2 (60 cm)	AD	5	10	22	16	4	21	9	13
	EG	4	10	25	16	2	20	10	13
M (140cm)	AD	5	9	17	15	2	18	20	14
	EG	5	7	16	16	1	18	21	16

*Table 4.4: Estimate clay mineral assemblage obtain by XRD profile fitting method*

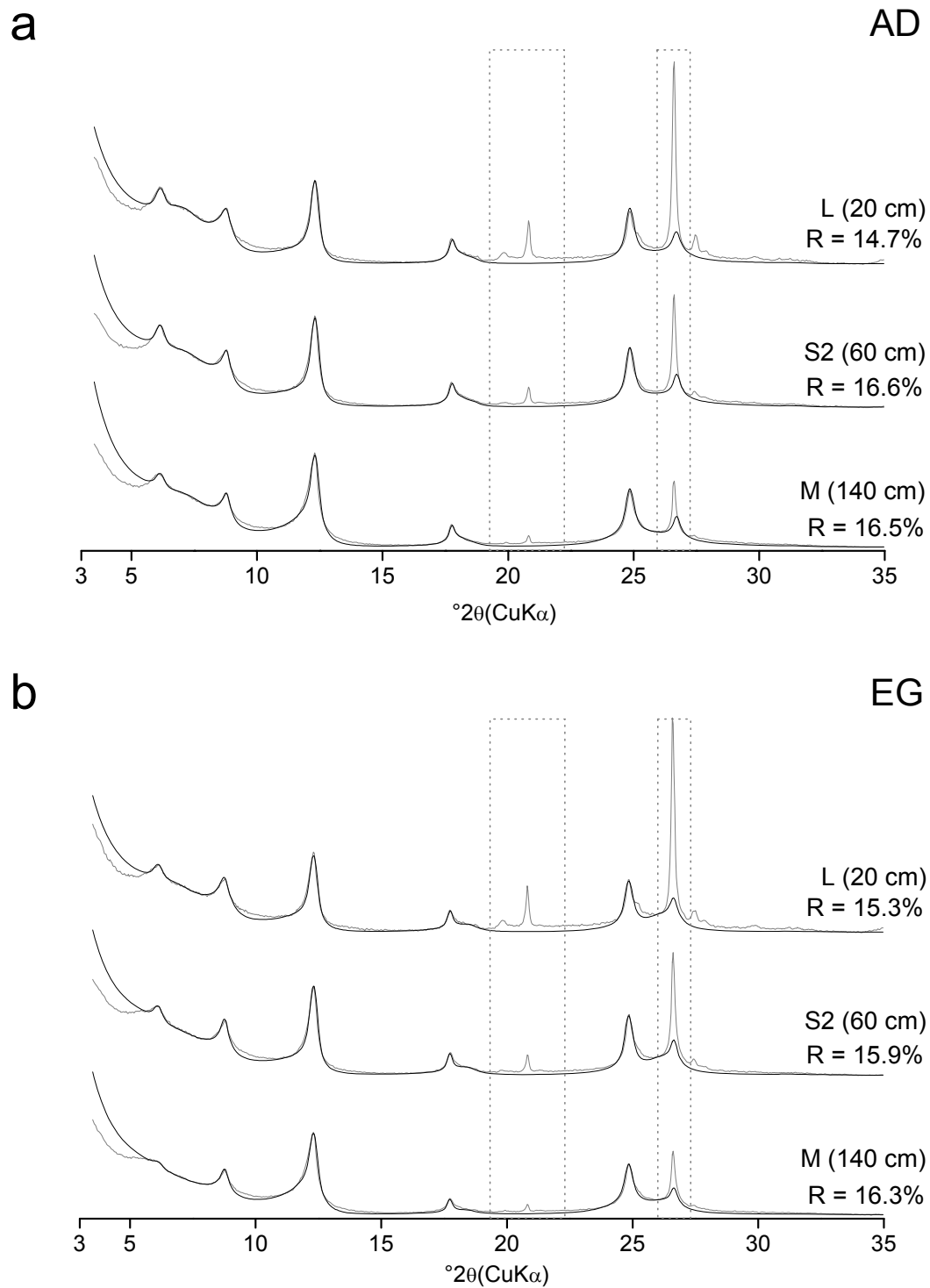


Figure 4.8: Complete calculated XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of L, S2 and M soil horizons. The clay mineral phases used and their proportions are presented in the tables 3 and 4 respectively. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state.

## *II.4 Discussion*

### **II.4.1 Interest of sequential fractionation of < 2 $\mu\text{m}$ fraction for complex clay mineral assemblage**

In soil science, the conventional fraction extracted to quantify the clay content is the < 2  $\mu\text{m}$  fraction. The other chemical, physical and biological soil features are compared to this fraction; therefore, the characterisation of the soil clay mineral assemblage is focused on the < 2  $\mu\text{m}$  fraction. Nevertheless, according to the constraints already exposed in the introduction, the < 2  $\mu\text{m}$  fraction is a complex mineral assemblage where the clay phases are difficult to identify.

It is necessary to constrain more the model in order to reduce these problems. The sequential fractionation of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction in sub-micronic fractions was performed. We employed the methodology recommended by (Laird et al., 1991) using fractionation thresholds arbitrarily chosen according to values commonly accepted for “fine clay fraction” extraction: <0.2  $\mu\text{m}$ ; <0.1  $\mu\text{m}$  and <0.05  $\mu\text{m}$ . Gravimetric recoveries show that the coarse clay fraction (> 0.2  $\mu\text{m}$ ) represents about a fifth of the whole < 2  $\mu\text{m}$  fraction. The XRD results (figure 4.2) show that this fraction concentrates the non-clay mineral phases and the (well crystallised) clay phases. The 0.2-0.05  $\mu\text{m}$  fractions are the most abundant ones; they represent approximately half of the <2  $\mu\text{m}$  fraction. X-ray patterns of these two fractions are very close (figure 4.2). Thus, fractionation at 0.1  $\mu\text{m}$  is not appropriated for this soil. By contrast, the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction which accounts for 32 % of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction exhibits an XRD profile largely different from the coarser fractions (figure 4.2). The relevance of its extraction is evident for clay mineral identification because their very broad diffraction peaks and displacements after glycolation cannot be detected in the whole sample. Thereby, the finest clay phases which represent a third of the whole sample are hidden by the coarse ones when identification is only based on the < 2  $\mu\text{m}$  fraction. These results clearly show the relevance of the finest clay fraction extraction. Thus, a simple fractionation at < 0.2 or < 0.1  $\mu\text{m}$  fraction has a limited interest and allows only to eliminate the coarse mineral phases. A complete sequential fractionation appears to be not necessary because it is time consuming for little results. The best methodological compromise seems to be a double fractionation of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction in order to: i) concentrate the non-clay minerals and the coarse clay minerals (at 0.2  $\mu\text{m}$  or 0.1  $\mu\text{m}$ ); ii) highlight the finest clay minerals which are hidden in coarse fractions (at 0.05  $\mu\text{m}$  or less if the amount of the finest fraction stays significant).

#### II.4.2 Assumptions about clay mineral assemblage of the < 0.05 $\mu\text{m}$ fraction

The large proportion and the complex X-ray diffractogram of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction (figures 4.2 and 4.3b) yield the identification of the clay mineral assemblage hazardous. Consequently, detailed studies involving XRD with various treatments, FTIR, TEM and microprobe analysis were performed to have constraints for XRD profile fitting.

The shape and positions of the peaks in the X-ray powder diffractogram match to that of halloysite; however the 001 and 002 peak positions are shifted. The shift of the 001 peak to low angles may be attributed to a low CSDS or to the interstratification between halloysite 10Å and halloysite 7Å (Bailey, 1980). Nevertheless, the 002 order shifts towards high angles which indicates that low CSDS is not a sufficient explanation. In addition, no displacement of the 001 and 002 peak positions were observed after formamide treatments (figure 4.3b). Despite the discussed efficiency of the formamide test to detect the presence of halloysite (Joussein et al., 2007), we consider that halloysite is not present in our samples (no peak position displacement either after formamide treatment or heating that 10 Å).

Moreover, FTIR results (figure 4.4b) confirm the presence of poorly crystallised kaolinite, iron rich (band at 3597  $\text{cm}^{-1}$ ; Balan et al., 2007) and the absence of halloysite in the sample. The shape of the XRD profile non-oriented powder patterns clearly shows that kaolinite is associated with one or two other dioctahedral clay minerals in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction. The shift of the peak at 14.37 Å in AD state toward lower angles after glycolation and collapsing at 10.15 Å after heating at 300°C (figure 3b) reveals the presence of an expandable 2:1 clay mineral. The (Greene-Kelly, 1953) test indicates that a part of the expandable 2:1 layers present a tetrahedral charge. The broadening of the diffraction peak at 14.37 Å indicates that the phase has a low CSDS.

In summary, the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction contain a dioctahedral 2:1 phase rich in expandable layers with octahedral and significant tetrahedral charges as often described in soils (Wilson, 1985). The peak positions at 10.15 Å, 4.98 Å and 3.35 Å in AD state (saturation Ca) which slightly shift in the EG state and the band at 834  $\text{cm}^{-1}$  on FTIR confirms the presence of illite.

TEM observations (figure 4.5) show the presence of three particle morphologies. According to their sub-hexagonal morphology and their high Al/Si ratio the small particles, which are the most abundant, correspond to the kaolinite phase (figure 4.5c and 4.5d). The small and thin elongated particles may correspond to the phase rich in expandable layers (figure 4.5a). The third coarse-rounded type of particles of some micrometers extend (figure 4.5b) which contain more potassium than the two other type of particles may correspond to illite. When plotted in

the  $M^+ - 4\text{Si} - R^{2+}$  ternary diagram (figure 4.6), the chemical analyses are situated on a line between kaolinite, 'soil illite' or 'soil smectite' chemical composition (Laird et al., 1991). They are close to the 'soil illite' and 'soil smectite' domains. The presence of coarse illite observed by TEM must be taken into account, so three poles may be defined: kaolinite, illite and 'soil illite' or 'soil smectite'.

#### II.4.3 Modelling of the experimental XRD patterns: from 0.05 $\mu\text{m}$ to < 2 $\mu\text{m}$ fractions.

The direct XRD modelling of the experimental XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  leads to important uncertainties. A two steps methodology for the XRD modelling of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction: i) XRD modelling of experimental XRD patterns of the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction to obtain the structural characteristics of the clay mineral assemblage; ii) implementation of the calculated clay mineral assemblage of 0.05  $\mu\text{m}$  fraction in the modelling of the experimental XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction. Then, the identification of the other clay phases is made possible (non-satisfied peak positions).

The calculated XRD patterns of < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction is composed of three different phases according the above-mentioned assumptions. Figure 4.9 illustrates the calculated XRD patterns (001 and 002 orders) for a kaolinite with a low CSDS (4) and highlights that this mineral phase reproduces well the position and the intensity of the 001 peak. However, the position of the 002 order is shifted to a lower angle and its intensity is misfitted. So, discrete kaolinite with a low CSDS cannot explain the XRD results.

The only way to fit the XRD peak position and intensity at 7.54 (001) and 3.54  $\text{\AA}$  (002) is to consider the interstratification of kaolinite with 2:1 layers: a kaolinite/smectite MLM is common in soils (Hughes et al., 1993). This MLM matches the AD peak positions, but not in the EG state because the 001 and 002 peak positions do not shift. Consequently, the 2:1 layers are not expandable. Ma and Eggleton (1999) using TEM observations, have shown that the surface (or cover) layers of poorly-ordered kaolinite can be slightly "expandable 2:1 layers". These structures are common in soil kaolinite. The "non expandable 2:1 layers" (10  $\text{\AA}$ ) occurred as surface layers" in well-ordered kaolinite. Interstratification between kaolinite and "2:1 non expandable layer" was rarely described. (Drits et al., 1997a) and (Sakharov et al., 1999b) described a kaolinite/illite/vermiculite phase in the Upper Jurassic shales from North Sea and onshore Denmark (K-I-V R0, CSDS of 8, from 90/5/5 to 94/3/3 along the diagenetic series). In our case, no vermiculite layers have been detected.

According to the above-mentioned results and referring to (Drits et al., 1997a) and (Sakharov et al., 1999b), we considered that the kaolinite/ “2:1 no expandable layer” (“Nexp”) MLM is present in the studied soils. We calculated the corresponding 00ℓ peak series. Figure 4.9 shows that the best fit of peak positions and intensities of the 001, 002 and 003 series in the AD and EG states is obtained with a MLM kaolinite/Nexp R1 segregated (79/21; Pii = 0.35) with CSDS = 7.

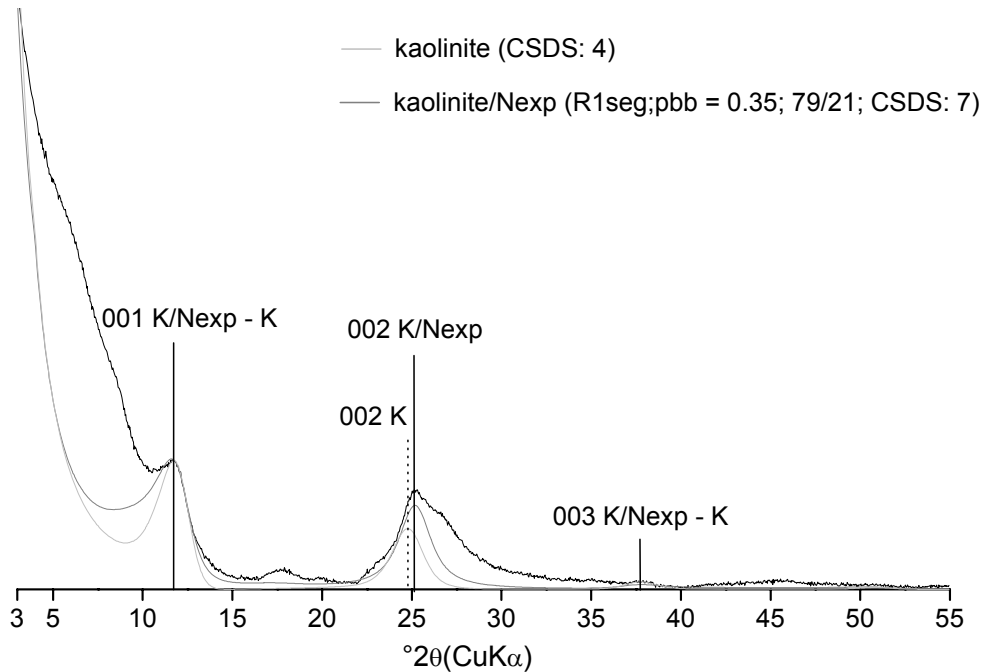


Figure 4.9: Example of calculated XRD patterns for low CSDS kaolinite (CSDS = 4) and MLM kaolinite/Nexp (R1 segregated Pbb = 0.35, 79/21, CSDS = 7) on experimental XRD patterns of < 0.05 µm fraction of S2 soil horizon in AD state. The solid grey and light grey traces represent low CSDS kaolinite and MLM kaolinite/Nexp respectively.

The 2:1 mineral phase containing expandable layers is a Nexp/Exp (R0; 40/60) MLM CSDS ~ 3 (figure 4.7). About 20 % of the 2:1 layers are dehydrated (0w) in the AD state but expand after glycol treatment. This is coherent with a beidellitic smectite: the presence of 0W 2:1 layers in the AD state at a relative humidity about 35 % has been described by (Ferrage et al., 2005b). Moreover, the charge location of 2:1 layers in soils are more heterogeneous than in diagenetic ones and high charge beidellite are common (Wilson, 1985). These characteristics of soil 2:1 expandable layers (“Exp”) may increase the proportion of 0W 2:1 layers at room humidity.

The chemical analyses of the 0.05 µm fraction are coherent with the presence of high charge expandable 2:1 layers (dehydrated at room humidity but expanding after glycol treatment). The broad diffraction peaks for this phase indicate a low CSDS (~ 3). This implies important uncertainties about its hydration state.

The third calculated phase is a Nexp/Exp rich in Nexp (R0; 85/15) MLM CSDS = 6 (figure 4.7). This phase fits the peak positions and intensities of the 001, 003 and 004 orders at 10.45, 3.32 and 2.00 Å in the AD and EG states. However discrepancies are observed for the 002 order at 4.98 Å: the calculated peak position is at 5.03 Å in the AD state. This misfit may be corrected by replacing 4 % of the “Exp” by chlorite layers in the MLM. However, the aim here is to obtain the clay mineral assemblage of the < 2 µm fraction, thus this accuracy is not necessary.

In a second step these three phases identified in the < 0.05 µm fraction were introduced in the calculation of the complete XRD patterns of the < 2 µm fraction. The other size fractions (0.05-0.1 µm, 0.1-0.2 µm, 0.2-2 µm) were not employed as the diffraction peaks of the different minerals present are observable in the < 2 µm fraction. The shift of the peak positions observed with decrease size is mainly due to CSDS decrease. This is taken into account in the log normal distribution of CSDS in the program.

The phases added for calculated the experimental XRD of < 2 µm fraction correspond to four discrete clay mineral phases plus MLM: illite CSDS = 22, chlorite CSDS = 10, kaolinite CSDS = 19, kaolinite CSDS = 7; Nexp/chlorite/Exp MLM (R0; 60/26/14; MLM Nexp/Ch/Exp) MLM CSDS = 14 (table 3.3).

The parameters determined for clay mineral assemblage of the < 2µm fraction of S2 allowed a good fit between experimental and calculated XRD in AD and EG states for samples from L and M horizons (figure 4.8). The proportions of the different clay phases are similar for AD and EG states. This confirms that the mineral phases are “actual” components of the soil (table 4.4).

Accordingly, the calculated proportion of the different clay minerals in the assemblage calculated can be used in the different horizons to highlight the clay mineral variations along the soil profile.



#### II.4.4 Complete clay mineral assemblage of the < 2 µm fraction along the soil profile: pedogenesis assumptions.

The apparent complexity of such soils was discussed by many authors. Different hypotheses of the pedogenesis were proposed. The first assumption was to consider that the deep horizons are developed into weathered products inherited from late Secondary-Tertiary ferrallitic weathering environments, while the upper horizons result from a cover of quaternary silt (Duchaufour, 1965; Millot, 1964; Welsch, 1903). (Riedel, 1960) suggested that the soil was developed under Mediterranean climate whereas. (Duchaufour, 1965; Millot, 1964) supposed a soil formation under humid tropical climate. (Chesseron, 1986) concluded that bottom rubefied and surface horizons together originate from a paleo-ferrallitic soil and that silt deposit was incorporated in the upper horizons.

The results show that the same mineral assemblage exists along the soil profile (table 4.4 and figure 4.8). Relative proportion estimations of the clay minerals (table 4.4) indicate that the significant accumulation of kaolinite in the M horizon is related to the increase in kaolinite with low CSDS content (about 20 % at 140 cm depth). Similar observations have been made on lateritic soil (Bocquier et al., 1984; Cantinolle et al., 1984). These authors explain that the accumulation of kaolinite in deep horizon is due to the crystallisation of poorly ordered and small size kaolinite presenting iron substitution in octahedral sites. In this study, the substitution of Al by Fe in the low CSDS kaolinite is observable in the FTIR spectra (figure 4.4b, weak band at 3597 cm<sup>-1</sup>). Iron substitution in octahedral sites of low CSDS kaolinite was not taken into account in the calculated XRD patterns as in the present case it does not induce significant changes in the clay mineral assemblage calculated.

The first step in the pedogenesis forming this soil can be considered as ‘ferrallitic’ with an intense leaching of silicon and alkalises that limited the formation of large quantities of 2:1 or 2:1:1 clay phases. However, these phases represent more than half of the whole < 2 µm fraction content from L to S2 horizons (table 4.4). The high CSDS of illite, chlorite and MLM Nexp/Chlorite/Exp and their gradual decrease with soil depth without crystallographic structure changes suggests they are from detrital origin.

These results indicate that the 2:1 or 2:1:1 phases did not form *in situ* but were inherited from the upper silt deposit (Chesseron, 1986). In addition the conservation of their crystallographical features suggests that they were incorporated to the soil after the ‘lateritic’ pedogenesis. Then, they were physically and/or biologically incorporated through the profile. Despite low content (maximum of about 5%), the proportion of the Nexp/Exp MLM with low CSDS increases with depth from L to M but is absent at 250 cm depth. This distribution in the

different horizons may be related to preferential migration evidenced by the occurrence of bleached tongues in the soil.

Leaching supports the fact that the soil was developed by processes close to that of Luvisols observed on loess deposits in northern France (Jamagne et al., 1984) under the current temperate climate. Pedogenic processes cannot be considered as identical because the original clay mineral assemblage is different, BT horizon is absent and hydromorphy features have not been observed in the studied soil.

The < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction presents a clay mineral assemblage which is very different from that of the coarser ones. In addition, it contains clay minerals rarely described in soils (kaolinite/Nexp MLM). Only (Bortoluzzi et al., 2008) reported comparable X-ray diffraction patterns in the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of the parent parental material (sandstone) of a “Rhodic Acrisol” under subtropical climate in Brazil.

However, at this stage of the present it is not possible to detail the formation of this kaolinite/Nexp MLM identified in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction. The comparison with (Bortoluzzi et al., 2008) work supplements our data and illustrates that they may have a wider extent than really known. Their mis-identification may be linked to their peculiar X-ray diffraction signature that hinders their identification without appropriate numerical treatments of the patterns.

## *II.5 Conclusion*

This study reveals that improvements of the particle size fractionation and numerical X-ray diffractograms interpretation allows to better identify, quantify and precise the soil evolution in a complex polygenetic soil.

Firstly, a fractionation of the conventional 'clay fraction' < 2 $\mu\text{m}$  in sub-micronic fractions allowed i) to 'concentrate' the non-clay minerals and the residual coarse clay minerals in the > 0.2  $\mu\text{m}$  or 0.1  $\mu\text{m}$  and ii) to highlight the finest clay minerals that are hidden by coarse fractions by extracting the < 0.05  $\mu\text{m}$ . This fractionation may be suitable when the < 2  $\mu\text{m}$  still present a complex clay mineral assemblage with several MLM phases which is usually the case of soil under temperate climate.

Secondly, the direct X-ray diffractogram profile fitting allows accurate identification and quantification of complex clay mineral assemblage with numerous MLM phases. In the present study it revealed the occurrence of a mixed layers containing kaolinite with non expandable 2:1 clay mineral that was previously mentioned in few works.

In the present study, clay mineral quantification confirmed that the soil firstly developed under a 'ferrallitic' weathering environment that induced the formation of large quantities of low CSDS kaolinite in the deepest horizon. More recent deposition of silt mainly composed of illite, chlorite and MLM "2:1 non-expandable layer"/chlorite/"2:1 expandable layer" was progressively incorporated in the soil without important mineralogical changes. The current pedogenesis under temperate climate induces few clay mineral structural changes but a slow clay migration affecting the finest and more expandable phase.

## *II.6 Acknowledgments*

The authors are indebted with Chevron Energy Technology Company, a division of Chevron U.S.A. Inc. which authorized the use of Sybilla software for academic applications. The authors want to specially thank Dr Douglas McCarty who helped them to use Sybilla.

## III Evolution of clay mineral assemblage in matrix and tongue area along the soil profile

### *III.1 Introduction*

The soil studied in this part was vertically divided into five horizons after field description. Clay mineralogy is complex but slightly varies along the soil profile. The same calculated clay mineral assemblage allows to describe the XRD patterns for the complete soil profile. The main differences are related to changes in the relative proportions of the different clay mineral phases. The upper part of the soil profile (L, S1, S2 and S<sub>Fe</sub>) is dominated by illite, chlorite and associated MLM's whereas in the deepest horizon (M), kaolinite content clearly increases. Thus, as hypothesized in the last chapter, the polygenic origin of this soil is confirmed.

As shown by field observations, the soil profile presents structural heterogeneities due to vertical horizon development and also lateral changes at the profile scale (see soil field description, chapter 4, section I). These lateral heterogeneities correspond to tongues. Tongues are present from the upper part of the S2 horizon (about 50 cm) to the upper part of the M one (about 120/150 cm). These areas clearly constitute the principal active parts of the soil with preferential flow paths, roots developments, macrofauna activity and as a consequence, organic matter accumulation. Hence, three questions about clay mineralogy are addressed in this section: i) does clay mineralogy of tongue vary with increasing depth? ; ii) does clay mineralogy of tongue differ from soil matrix? iii) if clay mineralogy differences occur, which process(es) may be suspected?

### *III.2 Material and methods*

#### III.2.1 Sampling strategy of tongue

Tongue morphology varies with depth and present large crack morphology in the S2 horizon. In contrast, in  $S_{\text{Fe}}$  and M, tongues become more cylindrical and their width largely decreases with depth. The end part of tongue appears more clayey and is usually white-grey with few centimetres length and less than five centimetres width. A tongue continuously visible along the soil profile was chosen and sampled each 10 cm from 50 to 100 cm depth (table 4.5). The samples between 90 and 100 cm correspond to the end of the tongue and looks-like a white-grey, bleached area. Close to the tongue, another white-grey area was sampled to compare the influence of depth onto “tongue end” mineralogy. Soil matrix horizons are the same than those presented in the previous part of this chapter (chapter 4 section II).

#### III.2.2 Sample analysis and methods used

The  $< 2 \mu\text{m}$  fraction was extracted following the procedure presented in the section II (chapter 4). The  $< 2 \mu\text{m}$  fractions of tongue samples were not treated with CBD (Mehra and Jackson, 1960) because their iron content (lower than in matrix) was not a difficulty for XRD analysis. XRD sample preparation, acquisition and calculated XRD patterns strategies were identical than those of matrix samples presented in the section II (chapter 4).

### III.3 Results and discussion

#### III.3.1 Matrix and tongue textures.

Soil matrix texture (table 4.5) varies along the soil profile with an increase of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction from 15.4% in surface to 33.4% at the top of the M horizon. Between S2 and S<sub>Fe</sub> horizons, the < 2  $\mu\text{m}$  fraction in the soil matrix is quite constant with respectively 29.1% and 31.9 %. These horizons correspond to the level within tongues occur. Tongues texture follows similar trends than matrix. The < 2  $\mu\text{m}$  fraction slightly increases with depth from 27.6% at 60 cm depth to 29.6% at 100cm depth. The top of the tongue at 50 cm depth present lower clay content (24.7%) compared to the matrix at the corresponding depth. It is due to sampling strategy: the value for the S2 horizon corresponds to a mean value of the horizon whereas the tongue sample at this depth corresponds to the transition between S1 and S2 horizons.

The clear similarity of < 2  $\mu\text{m}$  fraction content between tongue and matrix is noticed in the deeper horizon M with 33.3% in tongue and 33.4% in matrix. As a result, no significant fine particles accumulation is noticeable in the deeper part of tongue. Accordingly, the first field assumption that white-grey zones at the end of the tongues were enriched in < 2  $\mu\text{m}$  fraction is not established.

Tongue Sample	Depth cm	Clay fraction %	Loam fraction %	Sand fraction %	Matrix Sample	Depth cm	Clay fraction %	Loam fraction %	Sand fraction %
					L	0-30	15.4	70.4	14.2
					S1	30-50	22.3	67.5	10.2
T <sub>S2-50</sub>	50-60	24.7	61.7	13.6					
T <sub>S2-60</sub>	60-70	27.6	58.7	13.7	S2	50-80	29.1	56.6	14.3
T <sub>S2-70</sub>	70-80	27.2	56.1	16.7					
T <sub>SFe-80</sub>	80-90	28.0	56.5	15.5					
T <sub>SFe-90</sub>	90-100	29.6	56.7	13.7	S <sub>Fe</sub>	80-120	31.9	52.8	15.3
T <sub>M-130</sub>	130	33.3	54.3	12.4	M*	130	33.4	48.9	17.7

Table 4.5: Results about the texture of matrix and tongue along the soil profile

### III.3.2 Clay mineral assemblage of the < 2 $\mu\text{m}$ fraction: comparison between matrix and tongue along the soil profile

00 $\ell$  series of clay mineral assemblage from the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of soil matrix and tongue samples were calculated in air dried (saturation Ca) and ethylene glycol saturation. Profile fitting results and relative proportions estimated are presented in figures 4.10 and 4.11 and in tables 4.6 and 4.7 respectively. Profile fitting results show that the same clay mineral assemblage can be used in both matrix and tongues samples along the soil profile. Taking into account agreement in terms of peak positions and intensity of the different clay phases between the experimental and calculated XRD profiles in both the AD and EG states, the accuracy of fit is satisfactory (see figures 4.10 and 4.11). In addition, the relative proportion of clay mineral phases calculated for AD and EG states for the same sample are closely similar.

As a result, no significant clay mineral phases change occur along the soil profile whatever the location of the sample within tongues or the soil matrix. Consequently, only the relative proportions of clay mineral phases vary. The relative proportion variations of soil matrix were already discussed in the section II of this chapter in term of soil pedogenesis; the results from S1 and S<sub>Fe</sub> horizons (table 4.7) confirm the previous assumptions. The calculated relative proportions of clay mineral phases from tongue show a large increase of low CSDS kaolinite in the deepest tongue sample (T<sub>M-130</sub>). Except this feature, relative proportions of clay mineral phases may be considered as constant along the tongue from T<sub>S2-50</sub> to T<sub>SFe-90</sub>. The direct comparison of the relative proportions of clay mineral phases between matrix and tongue indicates slight differences (table 4.8). The results clearly show that illite and MLM Nexp/chlorite/Exp relative content increase (about 10%) in tongue whereas kaolinite (low and high CSDS) content decreases (about 6 to 10%). Finally, the MLM Nexp/Exp content also decreases in tongue.

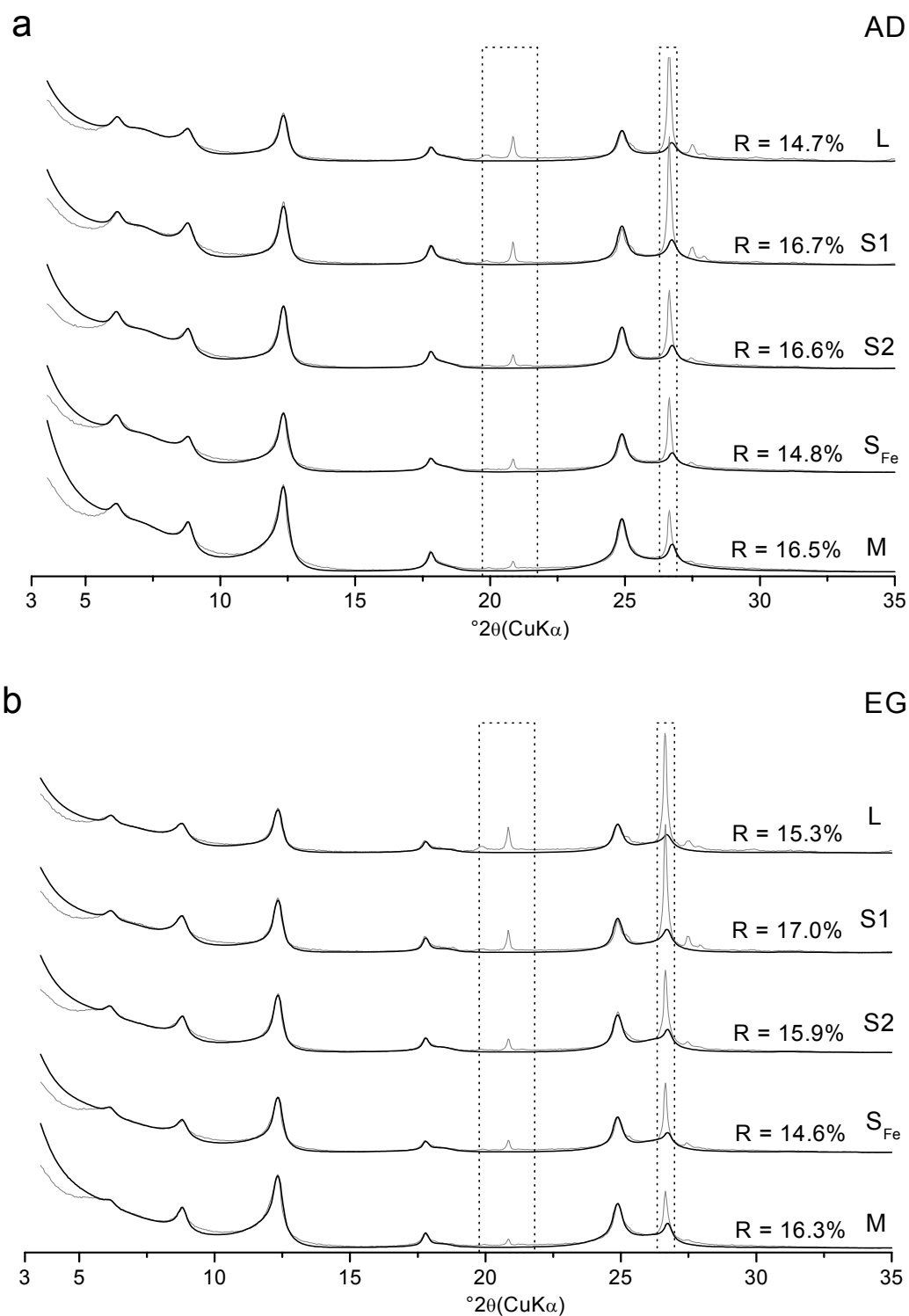


Figure 4.10: Complete calculated XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of L, S1, S2,  $S_{\text{Fe}}$  and M soil horizons. The clay mineral phases used and their proportions are presented in table 4.6 and 4.7 respectively. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state. R values are calculated from 3.5 to 35  $^{\circ}2\theta\text{CuK}\alpha$ . Dotted area correspond to part of the diffractogram does not take into account for R calculation.



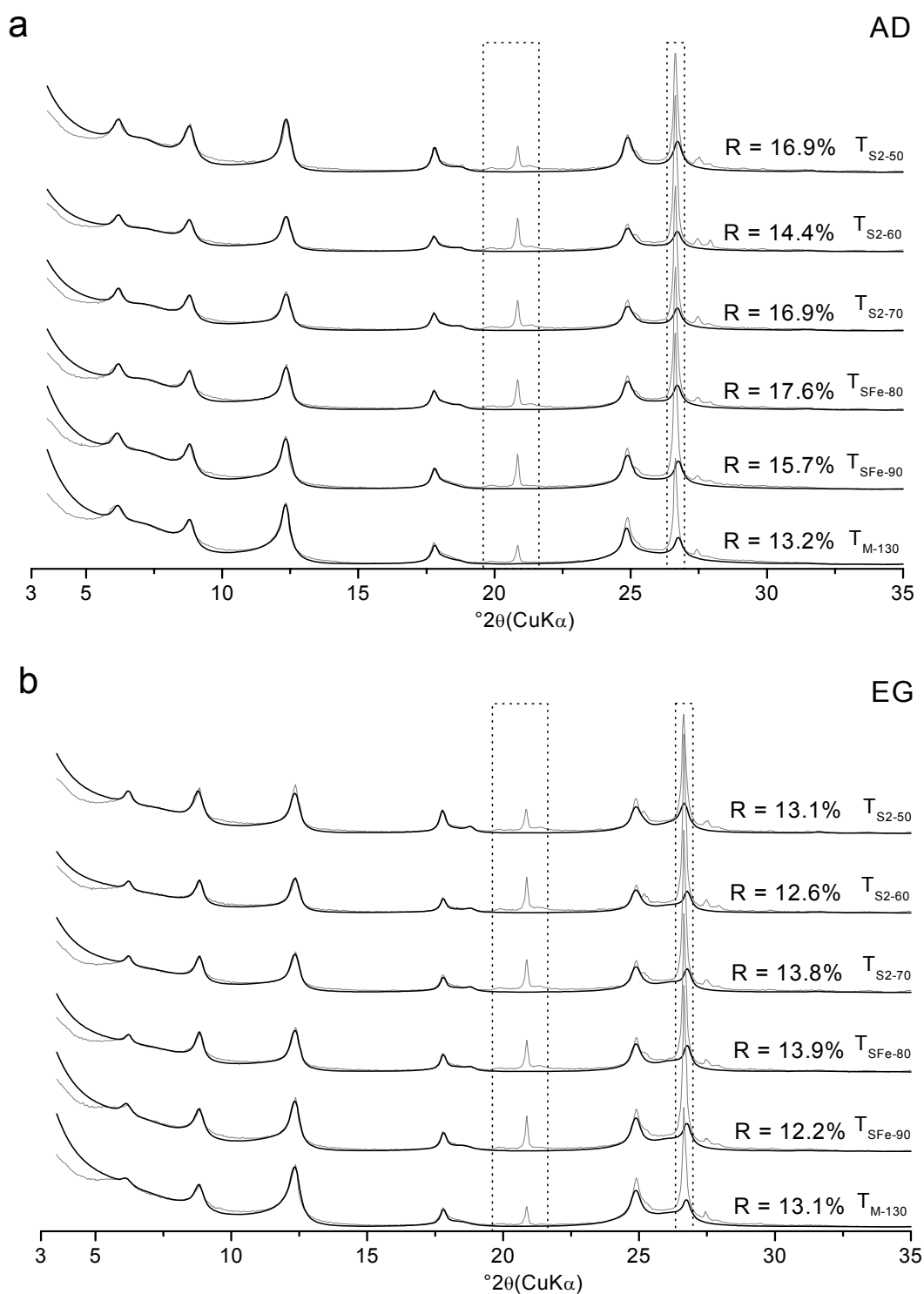


Figure 4.11: Complete calculated XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of tongue samples. The clay mineral phases used and their proportions are presented in the table 4.6 and 4.7 respectively. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state. R values are calculated from 3.5 to 35  $^{\circ}2\theta\text{CuK}\alpha$ . Dotted area correspond to part of the diffractogram does not take into account for R calculation.

Sample	State	MLM Nexp/Exp <sup>L</sup> (%)	MLM Nexp/Exp <sup>H</sup> (%)	MLM Nexp/Ch/Exp (%)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (high CSDS) (%)	Kaolinite (low CSDS) (%)	MLM K/Nexp (%)
L	AD	1	14	22	17	3	19	7	17
	EG	1	15	23	16	2	19	7	17
S1	AD	2	14	20	21	3	20	7	13
	EG	2	15	19	20	2	21	7	14
S2	AD	5	10	22	16	4	21	9	13
	EG	4	10	25	16	2	20	10	13
S <sub>Fe</sub>	AD	6	11	22	12	3	19	13	14
	EG	6	12	21	13	1	20	12	15
M	AD	5	9	17	15	2	18	20	14
	EG	5	7	16	16	1	18	21	16

Table 4.6: Calculated estimations of clay mineral phases for soil horizon samples

Sample	State	MLM Nexp/Exp <sup>L</sup> (%)	MLM Nexp/Exp <sup>H</sup> (%)	MLM Nexp/Ch/Exp (%)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (high CSDS) (%)	Kaolinite (low CSDS) (%)	MLM K/Nexp (%)
T <sub>S2-50</sub>	AD	3	10	24	23	5	16	5	14
	EG	2	10	25	24	4	17	5	13
T <sub>S2-60</sub>	AD	3	8	25	24	5	16	7	12
	EG	3	8	28	23	4	15	7	12
T <sub>S2-70</sub>	AD	4	9	23	24	5	16	6	13
	EG	4	8	27	25	3	14	7	12
T <sub>SFe-80</sub>	AD	4	8	26	21	4	15	5	17
	EG	3	7	27	21	3	16	5	18
T <sub>SFe-90</sub>	AD	4	10	24	19	2	15	8	18
	EG	3	9	26	17	2	16	8	19
T <sub>M-130</sub>	AD	4	9	23	18	2	17	14	13
	EG	3	8	26	15	2	16	17	13

Table 4.7: Calculated estimations of clay mineral phases for tongue samples

### III.3.3 Assumptions about tongue development

(Jamagne, 1973; Jamagne et al., 1984) described the tongues observed in degraded Luvisols as characteristic of the “degradation” of an existing argillic horizon in a glossic soil under temperate climate. (Jamagne, 1973) concludes that the tongues result of “a secondary clay migration” due to acidic and reductive conditions according to (De Conick et al., 1976): “These features bring about a reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  compounds. The Fe-poor clay is more mobile and is moved out of the bleached spots and the upper parts of the tongues downwards”. Usually, relative accumulation of quartz and kaolinite are noticeable in tongues. Increase in mica (or illite) and trioctahedral chlorite in the upper part of the degraded tongue appears due to physical breakdown and/or relative accumulation as a result of preferential migration of other clays minerals. Moreover, (Jamagne, 1973) indicated that tongues generate the transformation of expandable 2/1 clay minerals in HIM’s or dioctahedral chlorite by intercalation of aluminium in the interlayer space (with interlayer Aluminium).

As in soils on loess deposit, tongue of the studied soil result from relative accumulation of coarse clay minerals and non clay minerals (illite, chlorite, associated MLM’s and quartz) accompanied by a decrease in fine clay mineral phases (MLM Nexp/Exp) due to preferential translocation and/or dissolution. Nevertheless, an important discrepancy with tongues observed in soils developed on loess deposit persists as the relative contents in kaolinite, and most particularly in low CSDS ones, is decreasing in the tongue of the studied soil. The preferential dissolution of kaolinite in the tongues could be an explanation, but it is not consistent with i) the persistence of MLM Kaolinite/Nexp which should follow the same trend and ii) the fact that tongues are preferential flow path favourable to the stability of kaolinite phases.

In tongues, evidence of biological activity concentration shown by field observations implies that bioturbation by macrofauna and plants could indirectly influence the clay mineral assemblage. Deep incorporation of the silt deposit in tongues from surface may be due to continuous earthworm burrowing and root channels and/or preferential migration of soil microaggregates.

Another hypothesis is set out to explain the persistence of MLM Kaolinite/Nexp in the tongue and the increase of this phase in the  $S_{\text{Fe}}$  horizon (+ 4%). Field observations showed that iron oxides nodules from the tongues present clear degradation features with surrounding of purplish-red through yellow halo and a diminished cohesion. (Moni, 2008) separated the iron

nodules from the soil matrix in the different soil horizons from a soil profile close to the soil profile studied here (in the same field). XRD powder diffraction of these iron nodules (> 2mm) was performed after crushing them. Results show that goethite, hematite, Mn oxides, rutile and quartz are presents in these nodules along the soil profile (figure 4.12). Moreover, quartz relative content decreases with depth and clay minerals are associated to iron nodules only from 60 to 110 cm (S2-C1). The clay minerals phases presents are closely similar to those determined in the < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction and correspond to MLM Nexp/Exp and MLM Kaolinite/Nexp. Thus, the degradation of the nodules could release the adsorbed and/or embedded clay mineral phases that might, at least, partly explain the increase of MLM Kaolinite/Nexp in  $S_{\text{Fe}}$ . Moreover, we hypothesize that MLM Nexp/Exp potentially released continue to decrease due to preferential migration and/or dissolution.

### III.3.4 Conclusion

The results show that tongue zone and matrix present similar particle-size distribution. Tongue zone of the studied soil presents similarity with degradation tongues observed in soils developed on loess deposit according to the increase in quartz, illite, chlorite and associated MLM's and, in a shorter extent, to the decrease in fine particles rich in expandable layers. These features, in addition to the evident release of iron, tend to indicate that tongues of the studied soil originate from a similar degradation process than in soils on loess deposit namely iron depletion by reducing conditions followed dissolution and/or preferential migration of fine clay particles.

In order to explain the homogeneity of the clay mineral assemblage in the whole tongue accompanied by a decrease in kaolinite relative content and an increase MLM Kaolinite/Nexp relative contents we hypothesize that: i) bioturbation is involved in the formation of the tongues by mixing the material of the tongues with the upper horizons, and ii) degradation of the iron nodules and liberation of the associated clay minerals.

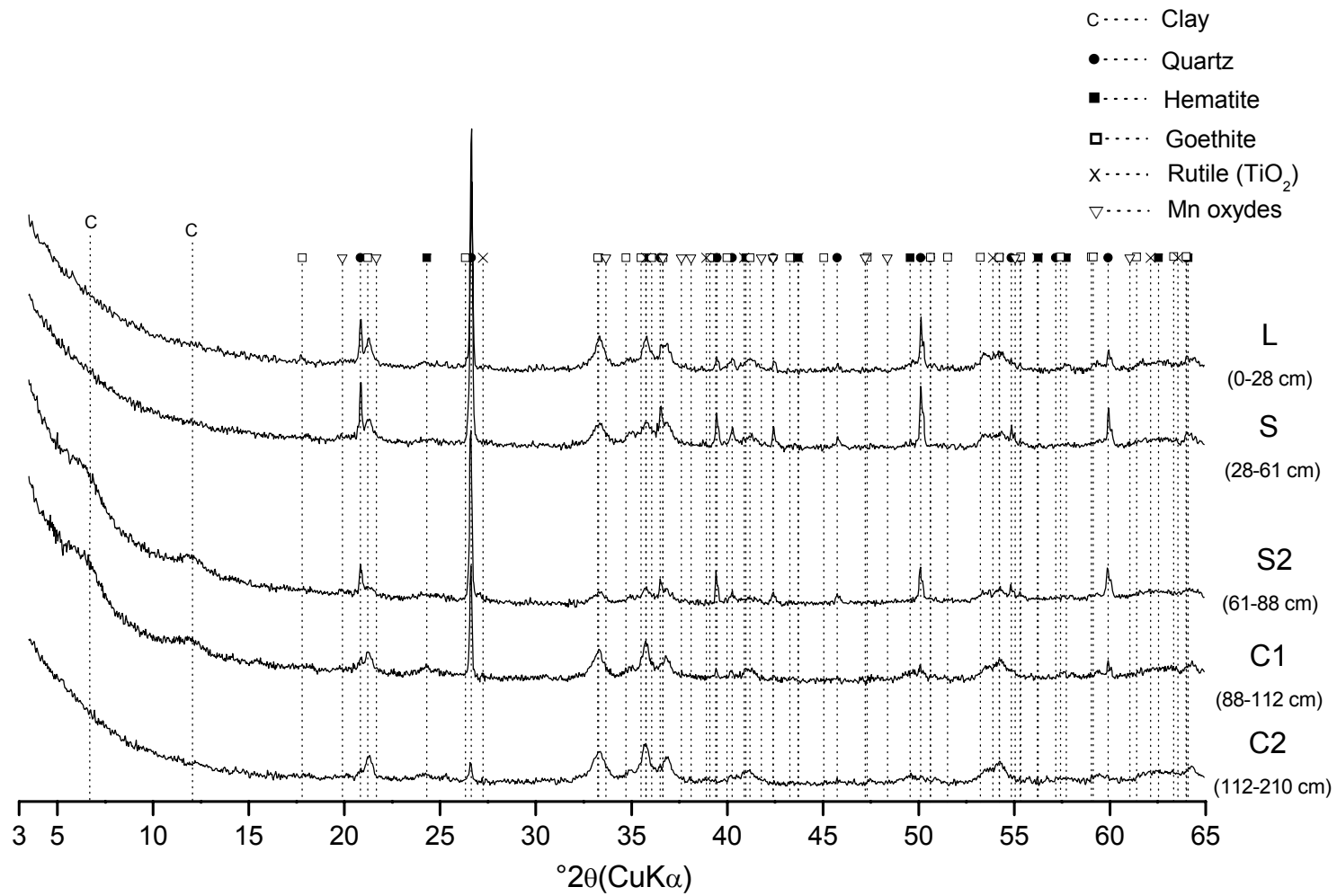


Figure 4.12: XRD powder of iron nodules > 2 mm from a soil profile in the same field at Lusignan.

Sample	State	MLM Nexp/Exp <sup>L</sup> (%)	MLM Nexp/Exp <sup>H</sup> (%)	MLM Nexp/Ch/Exp (%)	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (high CSDS) (%)	Kaolinite (low CSDS) (%)	MLM K/Nexp (%)
S <sub>2</sub> vs. T <sub>S<sub>2</sub></sub>	AD	-2	-1	+2	+8	+1	-5	-3	0
	EG	-1	-1	+2	+8	+2	-5	-4	-1
S <sub>Fe</sub> vs. T <sub>S<sub>Fe</sub></sub>	AD	-2	-2	+3	+8	0	-4	-7	+4
	EG	-3	-4	+6	+6	+2	-4	-6	+4
M vs. T <sub>M</sub>	AD	-1	0	+6	+3	0	-1	-6	-1
	EG	-2	+1	+10	-1	+1	-2	-4	-3

Table 4.8: Absolute variations of clay mineral phases relative content estimated between soil horizons and tongue samples for similar depths.

---

# Conclusion

## I Discussion générale

L'un des enjeux majeur de la minéralogie des sols est l'identification des phases et la détermination des proportions relatives de l'assemblage complexe de minéraux argileux. La diffraction des rayons X est la méthode utilisée pour l'identification des minéraux argileux, mais les modèles utilisés jusqu'à présent pour l'interprétation des diffractogrammes se limitaient aux minéraux argileux discrets et interstratifiés à deux composantes. De plus ces modélisations ne permettaient pas d'obtenir les proportions relatives des différentes phases de minéraux argileux présents.

Pour faire face à ces limitations, le choix s'est porté sur l'utilisation d'un modèle cristallographique qui permet de reproduire la totalité du diffractogramme expérimental. Dans cette étude, le modèle a été utilisé sur la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  de deux types de sols. L'objectif était de déterminer les variations de l'assemblage des minéraux argileux de cette fraction pour les horizons des profils de sols afin de rendre compte des processus pédologiques qui y sont liés.

### *I.1 Aspect méthodologique pour l'étude des minéraux argileux des sols*

Dans les sols développés sous les climats tempérés, qui n'induisent pas de variations minéralogiques intenses, l'assemblage minéralogique argileux est complexe et la majeure partie correspond à des phases interstratifiées ayant un empilement aléatoire des feuillets (R0). Ainsi, les assemblages des minéraux argileux de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  des deux sols étudiés sont polyphasiques et six à huit phases ont été nécessaires pour ajuster le diffractogramme calculé au diffractogramme expérimental. La complexité de ces assemblages, notamment pour les minéraux argileux interstratifiés et/ou à faible taille de domaine cohérent (CSDS) peut être questionnée. Pour cela, dans un second temps, des séparations infra-microniques ont été réalisées pour contraindre la modélisation et justifier les phases introduites.



Les fractions généralement extraites dans les sols sont les fractions  $< 0.2$ ,  $< 0.1 \mu\text{m}$  et plus rarement  $< 0.05 \mu\text{m}$ . Les résultats obtenus pour les deux profils de sol montrent que la séparation à  $0.2$  ou  $0.1 \mu\text{m}$  est particulièrement intéressante pour séparer les fractions les plus grossières. Elles sont souvent composées de minéraux argileux discrets et interstratifiés (avec des CSDS élevés) et de phases accessoires (quartz, feldspaths...). Par contre, les fractions  $< 0.2$  et  $< 0.1 \mu\text{m}$  contiennent encore un cortège complexe de minéraux argileux et ne permettent pas de clairement identifier les phases à faible CSDS. Un seuil de séparation en taille plus bas est nécessaire ( $< 0.05 \mu\text{m}$ ). L'exemple du sol de Lusignan montre que la fraction  $< 0.05 \mu\text{m}$  représente environ un tiers de la masse de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ . De plus, les phases qui la composent n'auraient a priori pas été prises en compte de manière correcte dans l'assemblage proposé pour  $< 2 \mu\text{m}$  car leurs pics de diffraction sont totalement masqués par ceux des fractions grossières.

Ce travail de thèse propose donc dans le cas de l'étude de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  des sols, pour lesquels les assemblages de minéraux argileux sont complexes, d'effectuer un fractionnement de cette fraction avec deux coupures : une à  $0.2 \mu\text{m}$  pour mieux caractériser les phases grossières et une à  $0.05 \mu\text{m}$  (ou moins si nécessaire) pour pouvoir déterminer les phases à faible CSDS.

Le diffractogramme expérimental de ces sous fractions peut être calculé avant d'être intégré dans le calcul de l'assemblage minéralogique de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  totale. Il est aussi essentiel de connaître les proportions relatives des sous fractions afin de pouvoir justifier de leur introduction et in fine, vérifier dans l'assemblage total, si les proportions relatives calculées correspondent, au moins de manière approchée, aux proportions expérimentales.

La méthode de fractionnement proposée peut paraître excessive car elle implique un protocole de préparation beaucoup plus long que l'extraction de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ . Toutefois, il est important de rappeler que le calcul du diffractogramme expérimental est une méthode très consommatrice de temps et s'applique en général sur un nombre restreint d'échantillons. De ce fait, cette étape supplémentaire d'extraction peut être justifiée. De plus, l'extraction des fractions fines offre la possibilité d'étudier les phases les plus sensibles aux variations des conditions du sol.

## *1.2 Implication minéralogique*

Le principal résultat de cette thèse est l'obtention d'un assemblage minéralogique valide pour la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  pour les horizons des deux profils de sols étudiés. Cet assemblage minéralogique permet une description complète de l'ensemble des phases et de leurs proportions relatives. Les assemblages proposés ont été obtenus à partir du calcul des diffractogrammes expérimentaux séchés à l'air (AD, saturé Ca) et saturés à l'éthylène glycol (EG) entre  $3$  et  $35^\circ 2\theta \text{CuK}\alpha$ . Un niveau de précision de ce type n'avait jamais été proposé pour des sols. Ce résultat peut paraître limité car la littérature récente contient des études où les phases des minéraux argileux des sols sont définies et où les proportions relatives sont estimées à partir de la diffraction des rayons X.

Il semble ici nécessaire de souligner la difficulté d'obtenir ces résultats. Si des minéraux argileux interstratifiés sont présents, la seule méthode qui permette à ce jour d'obtenir à la fois une identification cohérente des minéraux argileux et l'estimation de leurs proportions relatives est le calcul des raies 00 $l$  à partir d'un diffractogramme expérimental. Cette affirmation est restrictive néanmoins, cette méthode est la seule qui prenne en compte l'ensemble des paramètres connus sur la diffraction des minéraux argileux reposant sur des bases physiques et cristallographiques. Ce rappel est nécessaire car cette méthode n'avait encore jamais été utilisée pour des échantillons de sol.

Au niveau de la minéralogie des sols étudiés, les résultats obtenus sur les assemblages des minéraux argileux montrent l'abondance des minéraux argileux interstratifiés R0 dans les sols. Ces minéraux sont majoritaires par rapport aux minéraux argileux discrets dans la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  ainsi que dans les fractions les plus fines étudiées ( $< 0.05 \mu\text{m}$ ). Les minéraux interstratifiés les plus couramment décrits dans les sols sont les illite/smectite R0. Par ailleurs, des minéraux argileux interstratifiés contenant des feuillets de chlorite sont identifiés dans les deux sols, dont un interstratifié à trois composantes, alors qu'ils sont rarement décrits dans la littérature (chlorite/smectite R0 à Versailles et illite/chlorite/smectite R0 à Lusignan). Le calcul des diffractogrammes expérimentaux des fractions fines ( $< 0.05 \mu\text{m}$ ) montre que des minéraux argileux interstratifiés contenant des feuillets de kaolinite sont aussi présents dans un kaolinite/smectite R0 à Versailles et dans un kaolinite/2:1 non expansible R1 ségrégué à Lusignan. L'interstratification entre des feuillets de kaolinite et de feuillets 2:1 non expansibles n'a été décrite, à notre connaissance, qu'une seule fois (Sakharov et al., 1999b) pour des échantillons issus d'une série diagénétique. L'hypothèse de son existence dans les sols est donc pour la première fois avancée.

La variation de l'état d'hydratation en AD et de solvatation en EG n'est en général pas prise en compte pour la description des feuillets expansibles dans les phases discrètes de smectite ou dans les minéraux argileux interstratifiés des sols. Il apparaît cependant à l'issue de ce travail de thèse, qu'il soit indispensable de tenir compte de cette variation pour calculer les diffractogrammes expérimentaux en AD et EG lorsque des feuillets expansibles sont présents. Les résultats sur les deux sols indiquent la présence d'une proportion élevée de feuillets déshydratés qui gonflent après saturation à l'éthylène glycol. Cette hypothèse est à confirmer par des expérimentations en contrôlant l'humidité relative lors de la diffraction, mais il pourrait s'agir ici d'une des particularités des feuillets expansibles dans les sols par rapport aux environnements diagénétiques et hydrothermaux.

Les analyses complémentaires au calcul des diffractogrammes ont également montré que les feuillets expansibles du sol de Versailles étaient des beidellites riches en fer octaédrique, ce qui est communément décrit pour ces phases dans les sols (Wilson, 1999). Les résultats sur les feuillets 2:1 non expansibles des sols obtenus semblent indiquer une plus faible quantité de potassium interfoliaire que des feuillets d'illite diagénétiques comme déjà supposé par (Laird et al., 1991).

### *1.3 Implication pédologique*

Les sols qui ont été étudiés proviennent tous les deux de sites expérimentaux de l'INRA, destinés à des expérimentations longues durées. L'assemblage des minéraux argileux a été décrit sur l'ensemble des horizons des profils de sol pour la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ . Ces données pourront servir à l'interprétation des autres caractéristiques pédologiques étudiées pour ces sols afin d'évaluer le rôle des minéraux argileux. La méthode utilisée permet une description complète de l'assemblage des minéraux argileux des sols, aussi bien en termes de phases minérales que de proportions relatives. Les données obtenues sont donc comparables entre différents profils de sols ce qui constitue une avancée importante pour croiser des données entre des sites sur des types de sols différents comme dans le cas présent.

Pour les deux sols étudiés, il apparaît clairement que la structure des minéraux argileux n'évolue pas dans les profils de sols, les mêmes paramètres étant utilisés pour décrire l'ensemble des horizons d'un profil. Par contre, il existe des variations notables au niveau des proportions relatives des minéraux argileux, traduisant les processus pédogénétiques qui sont et/ou ont été actifs.

Les résultats sur l'assemblage des minéraux argileux du sol de Versailles pour la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  montrent que sur les six phases présentes, seule l'augmentation de la proportion relative de smectite est significative entre l'horizon de surface L1 et l'horizon en profondeur BT. Les autres phases ne varient pas significativement. Les résultats sur la comparaison de la fraction  $< 0.05 \mu\text{m}$  entre L1 et BT montre que l'augmentation est bien due à une phase de smectite discrète. La composition du loess à partir duquel le sol s'est développé semble homogène pour l'assemblage des minéraux argileux. Le processus pédologique communément admis à l'origine de l'augmentation préférentielle de la phase de smectite en profondeur est le lessivage. Toutefois, l'hypothèse de la néoformation de la phase de smectite discrète en profondeur n'est pas écartée.

Le sol de Lusignan est nettement plus enrichi en kaolinite que le sol de Versailles. La proportion relative des kaolinites avec un faible CSDS augmente fortement en profondeur indiquant clairement les caractéristiques d'un paléosol ferrallitique. Le sol actuel dérive de l'incorporation d'un dépôt de limons en surface comme le montre la diminution progressive avec la profondeur des phases d'illite, de chlorite et d'interstratifié illite/chlorite/smectite qui ne peuvent être héritées du paléosol ferrallitique. Le lessivage des minéraux argileux interstratifiés à faible CSDS riches en feuillets expansibles (smectites) a été montré avec l'augmentation de leur proportion relative avec la profondeur.

La formation des zones de glosses est probablement due à des écoulements préférentiels. Sur le terrain, ces zones correspondent à des zones de départ du fer. Ces glosses induisent une légère hétérogénéité de l'assemblage des minéraux argileux dans le sol. Leur assemblage de minéraux argileux est homogène et diffère de la matrice du sol par : i) un enrichissement relatif des phases d'illite, d'interstratifié illite/chlorite/smectite et de chlorite ; ii) un appauvrissement des kaolinites et des interstratifiés à faible CSDS riches en feuillets expansibles. Le départ de ces derniers semble dû à un lessivage préférentiel dans les glosses et/ou à de la dissolution. L'enrichissement en phases issues du dépôt de limons et l'homogénéisation de la minéralogie des glosses sont attribués à la bioturbation et/ou à la migration de ces phases depuis la surface. Enfin, l'enrichissement au niveau de l'horizon  $S_{\text{Fe}}$  en interstratifiés kaolinite/2:1 non expansibles dans les glosses pourrait être dû à la dégradation (réduction) des nodules de fer dans les glosses car ces phases semblent être liées à ces nodules dans S2 et  $S_{\text{Fe}}$ .

## II Perspectives

### *II.1 Perspectives à court terme*

Ce travail de thèse reste exploratoire. L'étude de la fraction  $< 0.05 \mu\text{m}$  du sol de Versailles a été incluse dans ce mémoire même si les résultats ne sont pas définitifs. En effet, les modèles proposés pour des horizons L1 et BT doivent être améliorés en EG et AD pour mieux ajuster les diffractogrammes expérimentaux. Le modèle cristallographique proposé ne permet pas d'inclure la totalité du magnésium mesuré dans les feuillets 2/1 sur une base de calcul de 11 oxygènes. Une partie du magnésium est inclus dans l'espace interfoliaire. Un autre modèle dans lequel une partie des feuillets de smectite avec une couche d'éthylène glycol est remplacée par des feuillets de chlorite (avec une couche brucitique incomplète) est en cours d'élaboration. Les résultats préliminaires montrent que cet assemblage permet d'améliorer l'ajustement au diffractogramme expérimental en EG mais il n'a pas été testé en AD et la correspondance avec la chimie n'a pas été validée.

Par ailleurs l'étude du sol de Lusignan a mis en évidence la présence d'un interstratifié kaolinite/2:1 non expansible ségrégré. Cette phase n'avait jamais été décrite dans des sols et nous suggérons des analyses complémentaires (DRX, MET-EDX, FTIR) des concrétions des horizons  $S_{\text{Fe}}$ , où elle semble concentrée pour confirmer les hypothèses sur son existence et son origine.

### *II.2 Perspectives à moyen terme*

Les calculs de diffractogrammes expérimentaux obtenus dans cette thèse constituent une avancée encourageante pour l'utilisation de cette méthode dans les sols. Ces travaux ont néanmoins montré que l'ajustement précis des diffractogrammes calculés aux diffractogrammes expérimentaux nécessite de mieux contraindre le modèle.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les diffractogrammes en AD ont été enregistrés à température et humidité ambiantes de la pièce. Dans le cas d'échantillons contenant des feuillets expansibles de smectites, ces conditions d'acquisition compliquent le calcul car il a été montré que les smectites des sols ont un comportement très hétérogène vis-à-vis de l'hydratation et de la solvatisation. Cette hétérogénéité de comportement des smectites avec l'eau et le glycol semble être une particularité des smectites des sols. Cette particularité doit être

précisée pour améliorer nos connaissances sur le rôle de ces minéraux expansibles à forte CEC sur les propriétés des sols.

Pour mieux caractériser ces phases expansibles et améliorer l'ajustement entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme expérimental il apparaît essentiel d'enregistrer les diffractogrammes en conditions d'humidité contrôlée.

Le but final de la modélisation des DRX de sols est la quantification relative des différentes phases de l'assemblage minéralogique. Ces travaux ont mis en évidence les paramètres importants qui doivent être pris en compte pour avoir une quantification cohérente. Premièrement, il a été montré que le paramètre d'orientation des particules dans l'échantillon ( $\sigma^*$ ) joue un rôle capital dans le calcul des proportions des différentes phases. Deuxièmement, l'utilisation de techniques complémentaires comme les analyses spectroscopiques (FTIR), l'observation morphologiques et l'analyse chimique au MET apportent des contraintes au modèle. Ces contraintes ont été employées dans ce travail mais une plus grande importance doit leur être accordée en collaboration avec des équipes menant des recherches sur ces thématiques.

L'objectif d'origine de cette thèse était de caractériser les interactions entre la matière organique et les minéraux argileux à l'échelle de la particule. Devant la difficulté d'avoir une caractérisation des minéraux argileux, nous nous sommes focalisés uniquement sur ces derniers pour essayer d'améliorer leur identification. La caractérisation de la matière organique est aussi très complexe et la corrélation entre les deux est souvent difficile à mettre en évidence pour des échantillons naturels.

Des analyses de spéciation du carbone en microscopie des rayons X couplée à la spectroscopie NEXAFS du carbone ont été réalisées sur les fractions fines (0.2-0.05  $\mu\text{m}$  et < 0.05  $\mu\text{m}$  sans destruction de la matière organique) de l'horizon de surface des deux sols sur la ligne STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) PolLux de la source de lumière suisse (SLS, Viligen). L'objectif est de corréler les analyses spectroscopiques pour le carbone avec la minéralogie précise des phases argileuses. Le traitement des données spectroscopiques obtenues est en cours et les premiers résultats sont présentés en annexe 2.

### *II.3 Perspectives à long terme*

L'emploi de la méthode de modélisation directe des diffractogrammes d'assemblages argileux complexes a permis de dépasser les problèmes théoriques qui limitaient l'interprétation de la minéralogie des argiles dans les sols. La perspective à long terme qui apparaît la plus importante est de diffuser cette méthode pour étendre son application dans les sols. L'emploi de cette nouvelle approche numérique du traitement des DRX permettrait de faire émerger une réflexion concertée autour de l'étude des assemblages de minéraux argileux des sols dont le rôle est capital sur le fonctionnement biogéochimique du sol. Cette première étude ne permet pas de pouvoir décrire avec précision les processus de néoformation et de transformation des minéraux argileux dans les sols comme dans les contextes diagénétiques et hydrothermaux mais la méthode employée offre cette possibilité qu'il faut développer.

---

# Bibliographie générale

- Aparicio, P. and Ferrell, R.E., 2001. An application of profile fitting and CLAY++ for the quantitative representation (QR) of mixed-layer clay minerals. *Clay Minerals*, 36(4): 501-514.
- Badraoui, M. and Bloom, P.R., 1990. Iron-rich high-charge beidellite in Vertisols and Mollisols of the High Chaouia region of Morocco. *Soil Science Society of America Journal*, 54(1): 267-274.
- Badraoui, M., Bloom, P.R. and Rust, R.H., 1987. Occurrence of high-charge beidellite in a vertic haplaquoll of northwestern Minnesota. *Soil Science Society of America Journal*, 51(3): 813-818.
- Bailey, S.W., 1980. Structures of layer silicates. In: G.W. Brindley and G. Brown (Editors), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, pp. 1-123.
- Baize, D. and Girard, M.C., 1995. *Référentiel pédologique*, Paris, 332 pp.
- Balan, E., Fritsch, E., Allard, T. and Calas, G., 2007. Inheritance vs. neoformation of kaolinite during lateritic soil formation: A case study in the Middle Amazon basin. *Clays and Clay Minerals*, 55(3): 253-259.
- Balesdent, J., 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *Fractionnements des matières organiques: apport à l'étude de la dynamique du carbone de sols cultivés et à sa modélisation*, 47(4): 485-493.
- Barre, P., Velde, B. and Abbadie, L., 2007a. Dynamic role of "illite-like" clay minerals in temperate soils: Facts and hypotheses. *Biogeochemistry*, 82(1): 77-88.
- Barre, P., Velde, B., Catel, N. and Abbadie, L., 2007b. Soil-plant potassium transfer: Impact of plant activity on clay minerals as seen from X-ray diffraction. *Plant and Soil*, 292(1-2): 137-146.
- Berger, M.J. et al., 1990-1998. XCOM. In: N.S.R.D. (XGAM) (Editor).
- Blanc, P., Legendre, O. and Gaucher, E.C., 2007. Estimate of clay minerals amounts from XRD pattern modeling: The Arquant model. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(1-7): 135-144.



- Bocquier, G., Muller, J.P. and Boulange, B., 1984. Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation. Association Française pour l'étude des sols, Livre jubilaire du cinquantième: 123-138.
- Bonneau, M. and Souchier, B., 1994. Pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol, Paris, 665 pp.
- Bortoluzzi, E.C., Tessier, D., Rheinheimer, D.S. and Julien, J.L., 2006. The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: An estimation of permanent and pH-dependent charges. *European Journal of Soil Science*, 57(3): 356-364.
- Bortoluzzi, E.C., Velde, B., Pernes, M., Dur, J.C. and Tessier, D., 2008. Vermiculite with hydroxy-aluminium interlayer and kaolinite formation in a subtropical sandy soil from south Brazil. *Clay Minerals*, 43: 155-163.
- Bouchet, A., Meunier, A. and Sardini, P., 2000. Minéraux argileux: Structure cristalline, Identification par diffraction de rayons X, Mémoire 23. TotalFinaElf, Pau, 136 pp.
- Brindley, G.W. and Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society Monograph N°5. Mineralogical Society, London, 485 pp.
- Cantinolle, P. et al., 1984. Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des canonnettes (SE de la France). *Clay Minerals*, 19: 125-135.
- Chenu, C. and Bruand, A., 1998. Constituants et organisation du sol. In: I. éditions (Editor), Sol interface fragile. Stengel, P. Gelin, S., Paris, pp. 213.
- Cheseron, C., 1986. Contribution à l'étude des relations sol-plante. Lupin et luzerne dans les terres rouges à châtaigniers du Poitou-Charentes, Université de Poitiers, Poitiers, 199 pp.
- Churchman, G.J., Whitton, J.S., G.G.C., C. and Theng, B.K.G., 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 32: 241-248.
- Claret, F., 2001. Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien, Laboratoire souterrain Meuse-Haute-Marne, Université Joseph Fourier, Grenoble, 160 pp.
- Claret, F. et al., 2004. Clay minerals in the Meuse-Heute Marne underground laboratory (France): does clay diagenetic evolution depend on organic matter? *Clays & Clay Minerals*, 52(5): 515-532.

- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G. and Ryan, J.A., 2005. Methods for speciation of metals in soils: A review. *Journal of Environmental Quality*, 34(5): 1707-1745.
- De Conick, F., Favrot, J.C., Tavernier, R. and Jamagne, M., 1976. Dégradation dans les sols lessivés hydromorphes sur matériaux argilo-sableux. Exemple des sols de la nappe détritique boubonnaise (France). *Pédologie*, 26(2): 105-151.
- Denef, K. and Six, J., 2005. Clay mineralogy determines the importance of biological versus abiotic processes for macroaggregate formation and stabilization. *European Journal of Soil Science*, 56(4): 469-479.
- Denef, K., Six, J., Merckx, R. and Paustian, K., 2002. Short-term effects of biological and physical forces on aggregate formation in soils with different clay mineralogy. *Plant and Soil*, 246(2): 185-200.
- Dixon, J.B. and Weed, S.B., 1989. *Minerals in Soil Environments*. no. 1. Soil Science Society of America Inc. USA. , Madison, 1244 pp.
- Drits, V.A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 38: 403-432.
- Drits, V.A., Lindgreen, H., Sakharov, B.A., Jacobsen, H.J. and Zviagina, B.B., 2004. The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark). *Clay Minerals*, 39(4): 367-390.
- Drits, V.A. and Sakharov, B.A., 1976. X-Ray structure analysis of mixed-layer minerals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Moscow*, 256 pp.
- Drits, V.A., Sakharov, B.A., Lindgreen, H. and Salyn, A., 1997a. Sequential structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from the North Sea and Denmark. *Clay Minerals*, 32: 351-371.
- Drits, V.A., Srodon, J. and Eberl, D.D., 1997b. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation. *Clays & Clay Minerals*, 45: 461-475.
- Drits, V.A. and Tchoubar, C., 1990. *X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag, Berlin, 371 pp.
- Duchaufour, P., 1965. *Précis de pédologie*, Paris, 413 pp.
- Duchaufour, P., 1995. *Abrégé de pédologie: sol, végétation, environnement*, Paris, 291 pp.
- Ducloux, J. and Chesseron, C., 1989. Les terres rouges à chataîgniers de l'ouest de la France. *Ann. Soc. Sci. nat. Charente-Maritime*, 7: 853-868.

- Egli, M., Mirabella, A. and Fitze, P., 2001. Clay mineral formation in soils of two different chronosequences in the Swiss Alps. *Geoderma*, 104(1-2): 145-175.
- Egli, M. et al., 2008. Clay minerals, oxyhydroxide formation, element leaching and humus development in volcanic soils. *Geoderma*, 143(1-2): 101-114.
- Ergun, S., 1970. Calculation of profiles of two-dimensionnal X-ray reflections from layered structures. *Journal of Applied Crystallography*, 3: 153-156.
- Ferrage, E., 2004. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par modélisation des raies 00l de diffraction des rayons X - Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne., Université Joseph Fourier, Grenoble, 326 pp.
- Ferrage, E. et al., 2005a. New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 00l reflections. *Chemistry of Materials*, 17(13): 3499-3512.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A. and Drits, V.A., 2005b. Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90: 1358-1374.
- Ferrage, E. et al., 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, 92(10): 1731-1743.
- Fontaine, S. et al., 2007. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. *Nature*, 450(7167): 277-280.
- Girard, M.C., Walter, C., Rémy, J.C., Berthelin, J. and Morel, J.L., 2004. *Sols et environnement*, Paris, 816 pp.
- Gobat, J.M., Aragno, M. and Matthey, W., 2003. *Le sol vivant*, Lausanne, 568 pp.
- Greene-Kelly, R., 1953. The identification of montmorillonoids in clays. *J. Soil Sci*: 233-237.
- Guggenheim, S. et al., 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6): 761-772.
- Guinier, A., 1964. *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, Paris, 740 pp.
- Hardy, M., Jamagne, M., Elsass, F., Robert, M. and Chesneau, D., 1999. Mineralogical development of the silt fractions of a Podzoluvisol on loess in the Paris Basin (France). *European Journal of Soil Science*, 50(3): 443-456.

- Hillel, D., 1974. L'eau et le sol: principes et processus physiques, Louvain, 288 pp.
- Howard, S.A. and Preston, K.D., 1989. Profile fitting of powder diffraction patterns. In: D.L. Bish and J.E. Post (Editors), *Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 217-275.
- Huang, K. and Ferrell, R., 1998. Clay++: a computer program for quantitative clay mineral analysis. Department of Geology and Geophysics E235 Howe/Russell Geoscience Complex, Baton Rouge, LA 70803, USA.
- Hughes, R.E., Moore, D.M. and Reynolds R.C., J., 1993. The nature, occurrence, and origin of kaolinite/smectite. In: H.H. Murray, W.M. Bundy and C.C. Harvey (Editors), *Kaolin Genesis and Utilization*, 1. Clay Minerals Society, pp. 291-323.
- Inoue, A. et al., 2005. Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. *Clays and Clay Minerals*, 53: 423-439.
- Jackson, M.L., 1965. Clay transformations in soil genesis during the Quaternary. *Soil Science*, 99: 15-21.
- Jagodzinski, H., 1949a. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen: I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus der Röntgenintensitäten. *Acta Crystallographica*, 2: 201-207.
- Jamagne, M., 1973. Contribution à l'étude pédologique des formations loessiques du Nord de la France, Gembloux. Belgium, 445 pp.
- Jamagne, M., De Coninck, F., Robert, M. and Maucorps, J., 1984. Mineralogy of clay fractions of some soils on loess in northern France. *Geoderma*, 33(4): 319-342.
- Jouquet, P., Bottinelli, N., Lata, J.C., Mora, P. and Caquineau, S., 2007. Role of the fungus-growing termite *Pseudacanthotermes spiniger* (Isoptera, Macrotermitinae) in the dynamic of clay and soil organic matter content. An experimental analysis. *Geoderma*, 139(1-2): 127-133.
- Joussein, E., Petit, S. and Delvaux, B., 2007. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science*, 35(1-2): 17-24.
- Korzhinskii, D.S., 1959. Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals (translation), New York, 143 pp.
- Krumm, S., 1999. Simulation of XRD patterns from oriented clay minerals by WinStruct. *Computers and Geosciences*, 25(4): 501-509.

- Lagaly, G., 2001. Pesticide-clay interactions and formulations. *Applied Clay Science*, 18(5-6): 205-209.
- Laird, D.A., Barak, P., Nater, E.A. and Dowdy, R.H., 1991. Chemistry of smectitic and illitic phases in interstratified soil smectite. *Soil Science Society of America Journal*, 55(5): 1499-1504.
- Laird, D.A. and Nater, E.A., 1993. Nature of the illitic phase associated with randomly interstratified smectite/illite in soils. *Clays & Clay Minerals*, 41(3): 280-287.
- Lanson, B., 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction profile (profile fitting): A convenient way to study clay minerals. *Clays & Clay Minerals*, 45: 132-146.
- Lanson, B. and Besson, G., 1992. Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. *Clays & Clay Minerals*, 40: 40-52.
- Le, T.H. and Ferrell, R., 1996. MULCALC. Department of Geology and Geophysics E235 Howe/Russell Geoscience Complex, Baton Rouge, LA 70803, USA.
- Ma, C. and Eggleton, A., 1999. Surface layer types of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscopy study. *Clays and clay Minerals*, 47(2): 181-191
- McCarty, D.K. et al., 2004. Heterogeneous mixed-layer clays from the Cretaceous, Greensand, Isle of Wight, southern England. *Clays and Clay Minerals*, 52(5): 552-575.
- McCarty, D.K., Sakharov, B.A. and Drits, V.A., 2008. Early clay diagenesis in gulf coast sediments: New insights from XRD profile modeling. *Clays and Clay Minerals*, 56(3): 359-379.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays & Clay Minerals*, 7: 317-327.
- Méring, J., 1949. L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica*, 2: 371-377.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer, Heildeberg, 472 pp.
- Meunier, A., 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals*, 55(4): 380-388.
- Meunier, A., Sardini, P., Robinet, J.C. and Prêt, D., 2007. The petrography of weathering processes: facts and outlooks. *Clay minerals*, 42(4): 415-435.
- Meunier, A. and Velde, B., 1979. Weathering mineral facies in altered granites: the importance of local small-scale equilibria. *Mineral Mag*, 43: 261-268.

- Millot, G., 1964. Géologie des argiles. Altération, Sédimentologie, Géochimie., Paris, 499 pp.
- Moni, C., 2008. Stabilisation physique et physico-chimique de la matière organique dans les horizons profonds du sol, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 141 pp.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C., Jr, 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, 322 pp.
- Mosser-Ruck, R., Devineau, K., Charpentier, D. and Cathelineau, M., 2005. Effects of ethylene glycol saturation protocols on XRD patterns: A critical review and discussion. *Clays and Clay Minerals*, 53(6): 631-638.
- Mystkowski, K., Srodon, J. and Elsass, F., 2000. Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. *Clay Minerals*, 35(3): 545-557.
- Omotoso, O., McCarty, D.K., Hillier, S. and Kleeberg, R., 2006. Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd reynolds cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54(6): 748-760.
- Pedro, G., 1994. Les conditions de formation des constituants secondaires. In: Masson (Editor), *Pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Bonneau, M. Souchier, B., Paris, pp. 665.
- Pedro, G., 2008. Le sol, maillon-clé de la gestion écosystémique de la biosphère anthropisée. *Etude et Gestion des sols*, 15(1): 69-76.
- Pernes-Debuyser, A., Pernes, M., Velde, B. and Tessier, D., 2003. Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France). *Clays and Clay Minerals*, 51(5): 577-584.
- Plançon, A. and Drits, V.A., 2000. Phase analysis of clays using an expert system and calculation programs for X-ray diffraction by two- and three-component mixed-layer minerals. *Clays and Clay Minerals*, 48(1): 57-62.
- Reynolds, R.C., Jr, 1985. NEWMOD: A computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layered clays. Reynolds, R.C., Jr, Hanover, NH.
- Reynolds, R.C., Jr, 1986. The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays & Clay Minerals*, 34: 359-367.
- Riedel, C.E., 1960. Etude des potentialités des sols issus du département de la Vienne: les sols issus des terres rouges. livrets 5, 5b, Chambre d'agriculture de la Vienne.
- Righi, D. and Elsass, F., 1996. Characterization of soil clay minerals: Decomposition of X-ray diffraction diagrams and high-resolution electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 44(6): 791-800.

- Righi, D. and Meunier, A., 1991. Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrachrept) developed in a granitic saprolite. *Clays & Clay Minerals*, 39(5): 519-530.
- Righi, D., Terribile, F. and Petit, S., 1998. Pedogenic formation of high-charge beidellite in a Vertisol of Sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, 46(2): 167-177.
- Righi, D., Velde, B. and Meunier, A., 1995. Clay stability in clay-dominated soil systems. *Clay Minerals*, 30(1): 45-54.
- Robert, M., 1996. *Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement*, Paris, 241 pp.
- Robert, M., Hardy, M. and Elsass, F., 1991. Crystallochemistry, properties and organization of soil clays derived from major sedimentary rocks in France. *Clay Minerals*, 26(3): 409-420.
- Rüping, K., Dohrmann, R., Jahn, R. and Kleber, M., 2005. Texturmessungen an Tonmineralen in orientierten Präparaten - Eine kritische Diskussion zur Tonmineralquantifizierung. In: R. Dohrmann and S. Kaufhold (Editors), DTTG 2005. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e. V., Celle, pp. 56-72.
- Sakharov, B.A., Lindgreen, H. and Drits, V.A., 1999b. Mixed-layer kaolinite-illite-vermiculite in North Sea shales. *Clay Minerals*, 34(2): 333-344.
- Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A. and Drits, V., 1999a. Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting. *Clays and Clay Minerals*, 47(5): 555-566.
- Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A. and Drits, V.A., 1999. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting. *Clays and Clay Minerals*, 47(5): 555-566.
- Schwartz, E., 1997. *Cours de systématique*, Université de Neuchâtel. Suisse.
- Srodon, J., Elsass, F., McHardy, W.J. and Morgan, D.J., 1992. Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, 27: 137-158.
- Van Ranst, E., De Coninck, F., Tavernier, R. and Langohr, R., 1982. Mineralogy in silty to loamy soils of central and high Belgium in respect to autochthonous and allochthonous materials. *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, 91(1): 27-44.
- Velde, B., 2001. Clay minerals in the agricultural surface soils in the Central United States. *Clay Minerals*, 36(3): 277-294.

- Velde, B., Goffe, B. and Hoellard, A., 2003. Evolution of clay minerals in a chronosequence of poldered sediments under the influence of a natural pasture development. *Clays and Clay Minerals*, 51(2): 205-217.
- Velde, B. and Meunier, A., 2008. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*, Heidelberg, 406 pp.
- Vingiani, S., Righi, D., Petit, S. and Terribile, F., 2004. Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a red-black soil sequence from basalt in Sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, 52(4): 473-483.
- Wattel-Koekkoek, E.J.W., Buurman, P., Van Der Plicht, J., Wattel, E. and Van Breemen, N., 2003. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. *European Journal of Soil Science*, 54(2): 269-278.
- Wattel-Koekkoek, E.J.W., Van Genuchten, P.P.L., Buurman, P. and Van Lagen, B., 2001. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. *Geoderma*, 99(1-2): 27-49.
- Welsch, J., 1903. Réunion extraordinaire de la Société Géologique de France. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 4, 3: 785-1026.
- Wilson, M.J., 1985. Soil smectites and related interstratified minerals: recent developments. In: L.G. Schultz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton (Editors), *Proceedings of the international Clay Conference*. The clay Mineral Society, Denver, pp. 167-173 (1987).
- Wilson, M.J., 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34(1): 7-25.
- WRB, I.W.G., 2006. *World Reference Base for Soil Resources 2006*, Rome., 145 pp.



# Table des tableaux

<i>Table 1.1: Chemical composition of the half unit cell of the principal phyllosilicates. <math>x=Si</math> for <math>R^{3+}</math> substitution in the tetrahedral sheet; <math>y=R^{2+}</math> for <math>R^{3+}</math> substitutions in the octahedral sheet; <math>z=</math> number of octahedral vacancies (<math>&lt; &gt;</math>); IC= interlayer charge. (Velde and Meunier, 2008)</i>	29
<i>Table 1.2: Examples of C.E.C. and external, internal and total specific surface areas</i>	34
<i>Table 1.3: Principal mechanisms, weathering processes and secondary clay minerals formed in soils at the global scale. *-the last 14 % represent areas without soil or weathered cover (desert, glacier...) (adapted from Pedro, 1994)</i>	41
<i>Table 2.1: <math>d_{001}</math> standard values for the clay mineral layers used in this study. * indicates the range of variation for smectite due to the type of interlayer cation</i>	62
<i>Table 2.2: range of variation for the different parameters used for each clay mineral layer type. * the difference is due to the presence of one (no water layer) or two ethylene glycol later (water layer potentially present) in the interlayer space of expandable clay (smectite)</i>	78
<i>Table 2.3: number of parameters potentially variable for MLM's with 2, 3 or 4 different types of layers for R0 and R1 order</i>	79
<i>Tableau 2.4: experimental measurements of <math>\mu^*</math> for the infra 2 <math>\mu m</math> fraction of the soils presented in chapters 3 and 4</i>	86
<i>Table 3.1: Chemical and physical soil properties</i>	98
<i>Table 3.2: Structural parameters of the clay layers used for the calculated XRD patterns</i>	100
<i>Table 3.3: Gaussian curve characteristics of decomposed XRD patterns for the five horizons sampled</i>	103
<i>Table 3.4: Estimated clay mineral assemblage with integral curves obtained by decomposition method</i>	105
<i>Table 3.5: Coherent Scattering Domain Size (CSDS), sigmatar (<math>\sigma^*</math>) and layers staking parameters of the calculated clay phases determined from direct profile fitting method for the five horizons sampled. S1w: smectite layer (1 water layer); S2w: smectite layer (2 water layer); S1g: smectite layer (1 ethylene glycol layer); S2g: smectite layer (2 ethylene glycol layer); Ch: chlorite layer; I: illite layer and R0: randomly ordered staking layers for MLM's</i>	109
<i>Table 3.6: Estimated clay mineral proportions obtained from XRD profile fitting method</i>	110
<i>Table 3.7: Estimation of the mean octahedral occupation of 2/1 clay minerals from <math>&lt; 0.05 \mu m</math> of L1 and BT (11 oxigens; <math>n = 150</math> analyses)</i>	125
<i>Table 3.8: Structural parameters of the clay layers used for the first XRD patterns calculation of <math>&lt; 0.05 \mu m</math> fraction from L1 and BT. * Values calculated for <math>O_{20}(OH)_4</math></i>	128
<i>Table 3.9: Second model. Structural parameters of the clay layers used for the calculated XRD patterns of infra <math>0.05 \mu m</math> fraction from L1 and BT in AD state. * Values for the unit structural formulae. MLM Illite/smectite<sup>L</sup> and Illite/smectite<sup>H</sup> are respectively MLM illite/smectite with Low and High CSDS in the figure 7 and 8</i>	135

<i>Table 3.10: Second model. Structural parameters of the clay layers used for the calculated XRD patterns of infra 0.05 <math>\mu\text{m}</math> fraction from L1 and BT in EG state. * Values for the unit structural formulae. MLM Illite/smectite<sup>L</sup> and Illite/smectite<sup>H</sup> are respectively MLM illite/smectite with Low and High CSDS in the figure 7 and 8 .....</i>	<i>136</i>
<i>Table 4.1: Chemical and physical soil properties.....</i>	<i>143</i>
<i>Table 4.2: Electron microprobe analyses from infra 0.05 <math>\mu\text{m}</math> of S2 (wt.% oxides; n analyses) .....</i>	<i>155</i>
<i>Table 4.3: Coherent Scattering Domain Size (CSDS) and layers staking parameters of the calculated clay phases determined from direct profile fitting method for the three sampled. S1w: smectite layer (1 water layer); S2w: smectite layer (2 water layer); S1g: smectite layer (1 ethylene glycol layer); S2g: smectite layer (2 ethylene glycol layer); Ch: chlorite layer; I: illite layer and R0: randomly ordered staking layers for MLM's.....</i>	<i>159</i>
<i>Table 4.4: Estimate clay mineral assemblage obtain by XRD profile fitting method.....</i>	<i>160</i>
<i>Table 4.5: Results about the texture of matrix and tongue along the soil profile.....</i>	<i>172</i>
<i>Table 4.6: Calculated estimations of clay mineral phases for soil horizon samples.....</i>	<i>176</i>

# Table des figures

<i>Figure 1.1: Schematic representation of soil as an interface between atmosphere, biosphere, hydrosphere and geosphere. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 1.2: the five factors of soil formation .....</i>	<i>15</i>
<i>Figure 1.3: the three phases of soil development.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 1.4: Multi-scale soil arrangement (adapted from Gobat et al., 2003).....</i>	<i>20</i>
<i>Figure 1.5: tetrahedral sheet. a- tetrahedral; b- the hexagonal structure of tetrahedral sheet .....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 1.6: octahedral sheet structure. a-dioctahedral sheet ; b-trioctahedral sheet.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 1.7: the four clay layer structures. a-type 1/1; b-type 2/1 without layer charge; c-type 2/1 with negative layer charge compensated by interlayer cations; d-type 2/1/1 negative charge compensated by an interlayer hydroxyl sheet. 1-3-tetrahedral sheet; 2-octahedral sheet; 4-interlayer space with cations; 5-interlayer space with hydroxyl sheet.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 1.8: the different stacking modes of clay minerals (the 2/1 layers are represented by a hexagonal cavity of the tetrahedral sheet). ....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 1.9: the main types of particles and aggregates of clay minerals; a-epitaxy, i.e. growth on a crystalline support; b-aggregation of crystallites by Coulomb forces or hydroxide or organic matter deposits; c-coalescence: neighboring crystals are joined by the growth of common layers(Velde and Meunier, 2008). ....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 1.10: variable charge of clay minerals. Influence of pH on the silanol (Si-OH) and aluminol (Al-OH) functions at the interrupted edges of a kaolinite. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 1.11: simplified model representing the relationship between the microsystems and the chemical potential difference and the evolution of the rock properties with increasing alteration.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 2.1: constructive and destructive interference. Sine wave representing an X-ray; a-amplitude and <math>\lambda</math> –wavelength. <math>\Sigma</math> represents the summation of the two X-ray.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 2.2: constructive interference of waves scattered by regularly spaced row of atoms. a-wavefronts from each atoms with constructive interference between each crossing circles ; b-a single parallel wavefront of scattered, reinforcing waves ; c-reinforcing scattering at the other than the direction of primary beam. Ray A', for example is perpendicular to wavefront A (Moore and Reynolds, 1989). ....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 2.3: Diffraction from a single row of atoms. 1 and 2 are incident rays; 1' and 2' are diffracted rays (Moore and Reynolds, 1989). ....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 2.4: Diffraction from two rows of atoms illustrating Bragg's law. 1 and 3 are two incident rays of the incident beam and 1' and 3' are two rays of the diffracted beam. AG is the normal to the plane causing diffraction and the two rows of atoms are separated by distance d (Moore and Reynolds, 1989). ....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 2.5: examples of Structure Factor for three different clay mineral types (1/1, 2/1, 2/1/1). ....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 2.6: atomic scattering factor for common cations in clay minerals.....</i>	<i>56</i>

<i>Figure 2.7: influence of layer chemistry. Example of octahedral iron content in illite on calculated diffractograms. Diffractograms are normalized on the 001 reflection. Illite has a mean CSDS (see part II.2.1) of 15, interlayer cation content and octahedral iron content (when present) are respectively 1.5 (K<sup>+</sup>) and 1 (Fe<sup>3+</sup>) by unit cell.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 2.8: influence of layer chemistry. Example of interlayer potassium content in illite on calculated diffractograms. Diffractograms are normalized on the 001 reflection. Illite has a mean CSDS (see part II.2.1) of 15; interlayer cation content (K<sup>+</sup>) varies from 1 to 1.8 by unit cell.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 2.9: disorders of the first and of the second type. a- an ideal one dimensional structure; b-disorder of the first type. Variations of the atomic position around the theoretical position; c- disorder of the second type. Variation of atomic position by translation (adapted from Ferrage, 2004).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 2.10: influence of the disorder of the first type. Calculated diffractograms of illite (CSDS = 10, see part II.2.1) with variation of Bi from 2 to 4 Å<sup>2</sup> for anions and from 1.5 to 3 Å<sup>2</sup> for cations. The broken axis indicates a scale change: scale factor × 10 over the 11-35° CuKα range.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 2.11: influence of the disorder of the second type. Calculated diffractograms of illite (CSDS = 15, see part II.2.1) with variation of σ<sub>z</sub> from 0 to 0.2 Å.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 2.12: interference function for a crystal of illite with a CSDS of 10 (Coherent Scattering Domain Size).....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 2.13: Example of the interference function peak shape for illite between the different distributions of CSDS (Coherent Scattering Domain Size) normalized with lognormal, Ergun and no distribution.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 2.14: calculated interference function for CSDS of 3, 6 and 10 for illite.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 2.15: apparent irrationality due to the CSDS decrease from 20 to 7.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 2.16: Mixed layer minerals; a- relationship between succession probability of two A layers (PAA) and layer A content (WA) establishing mixing, segregation and interstratification domains; schematic diagram of regularly ordered (a-R1 MPDO), randomly ordered (b-R0) and physical mixture (c).....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 2.17: diffractogram of MLM illite/chlorite R1 MPDO 50/50.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 2.18: influence of interstratification on the diffraction peaks positions. Diffractogram of MLM illite/chlorite R0 for various illite/chlorite proportions. The height of the dash line for discret clay minerals correspond to the relative intensities of diffraction peaks.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 2.19: influence of interstratification on the diffraction peaks positions. Diffractogram of MLM illite/chlorite (60/40) with various stacking orders; physical mixture (R1seg 1, PCC=1); partial segregation (R1seg 0.8 and R1seg 0.6, PCC = 0.6 and 0.8 respectively); random stacking (R0 0.4, PCC = 0.4); partial order (R10.2, PCC = 0.2) and maximum order (R1 MPDO, PCC = 0).....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 2.20: influence of hydration states on the peak position, width and relative intensity. Example of a smectite with 2 water layers (2w) in the interlayer space and smectite with 70 %, 20% and 10% of 2, 1 and 0 water layers respectively.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 2.21: Influence du paramètre de distribution de l'orientation des cristaux : σ*.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 2.22: influence of σ* on the relative intensities of diffraction peaks for an illite with a CSDS of 7.....</i>	<i>72</i>

Figure 2.23: incident intensity loss at low diffraction angles (Moore and Reynolds, 1989)...	73
Figure 2.24: Increased incident loss of X-ray energy at high diffraction angles (Moore and Reynolds, 1989).....	74
Figure 2.25: calculated diffractogram with the contribution of illite, MLM illite/smectite (R0 75/25) and MLM chlorite/smectite (R0 80/20). The clay mineral phases are in equivalent proportion. Overlapping is presented between dotted lines.....	76
Figure 2.26: influence of $\sigma^*$ on the relative proportions of clay mineral phases.....	82
Figure 2.27: comparison between background of silicon and glass plates.....	85
Figure 3.0: photography of the soil profile from the experimental site of Versailles.....	94
Figure 3.1: Experimental XRD of the “clay fraction” of the five horizons sampled. The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in nm) are outlined as dashed lines.....	102
Figure 3.2: Decomposed XRD patterns of the “clay fraction” of the five horizons for AD and EG solvation states, in the $3^\circ$ to $14^\circ$ $2\theta$ $\text{CuK}\alpha$ angular range. The solid black lines represent the experimental patterns; solid grey lines correspond to the best fit curve and light grey lines are the computed elementary Gaussian curves.....	104
Figure 3.3: Contributions to the XRD experimental intensity of the calculated phases with direct profile fitting method for BT sample. Calculated phases are: discrete smectite, MLM chlorite/smectite, MLM illite/smectite, illite and two discrete kaolinite phases. Experimental XRD patterns are shown as solid black lines and the contribution of each calculated phase are represented by solid grey line. The broken axis indicates a scale change: scale factor $\times 3$ over the $11\text{--}35^\circ$ $\text{CuK}\alpha$ range. (a) AD state; (b) EG solvation state.....	107
Figure 3.4: Comparison between experimental and calculated XRD patterns for the five horizons sampled. The solid grey lines represent the experimental patterns; solid black lines correspond to the calculated clay mineral assemblage. The unweighted residual error criterion $R$ is indicated for each sample as misfit percentage. The broken axis indicates a scale change: scale factor $\times 3.5$ over the $11\text{--}35^\circ$ $\text{CuK}\alpha$ range. (a) AD state; (b) EG solvation state. ....	108
Figure 3.5: Comparison between experimental and calculated XRD patterns with the clay mineral assemblage of Pernes et al, 2003 for L1 horizons sampled. The solid grey lines represent the experimental patterns; solid black lines correspond to the calculated clay mineral assemblage. The broken axis indicates a scale change: scale factor $\times 3.5$ over the $11\text{--}35^\circ$ $\text{CuK}\alpha$ range. (a) AD state; (b) EG solvation state.....	111
Figure 3.6: XRD profiles from sequential fractionation of the $< 2 \mu\text{m}$ fraction: a-L1; b-BT. Solid black line and solid grey line correspond to AD and EG states respectively.....	122
Figure 3.7: FTIR spectra of $< 0.05 \mu\text{m}$ fraction of L1 and BT horizons. Dashed lines plotted correspond to the characteristics bands of kaolinite. ....	123
Figure 3.8: Experimental XRD patterns of the $< 0.05 \mu\text{m}$ fraction of L1 and BT soil horizons (disoriented samples) recorded in AD state (relative humidity: about 35%) .....	124
Figure 3.9: Experimental XRD of the $< 0.05 \mu\text{m}$ fraction of L1 and BT soil horizons (oriented samples) after Green-Kelly test. The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state, heating at $300^\circ\text{C}$ and EG solvation, respectively. Peak positions (in nm) are outlined as dashed lines. After $11$ and $35^\circ 2\theta \text{CuK}\alpha$ scale factor is multiplied by 5 and 20 respectively.....	126

<i>Figure 3.10: Variation of interlayer cation (<math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>) with octahedral iron contents. a-L1 horizon; b-BT horizon .....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 3.11: calculated XRD patterns of the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction in EG state for the first XRD calculation proposed. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid. a – L1; b – BT horizon.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 3.12: calculated XRD patterns of the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction of L1 for the second XRD calculation proposed. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. After 11 and <math>35^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha</math> scale factor is multiplied by 5 and 20 respectively. a – AD state; b – EG state.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 3.13: calculated XRD patterns of the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction of BT for the second XRD calculation proposed. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. After 11 and <math>35^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha</math> scale factor is multiplied by 5 and 20 respectively. a – AD state; b – EG state.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 4.0: photography of the soil profile from experimental site of Lusignan.....</i>	<i>140</i>
<i>Figure 4.1: Experimental XRD patterns of the <math>&lt; 2\mu\text{m}</math> fraction of L, S2, M (140 cm) and M (250 cm) soil horizons (oriented samples). The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in <math>\text{\AA}</math>) are outlined with dashed lines. ....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 4.2: Experimental XRD of the size fractions of <math>&lt; 2\mu\text{m}</math> fraction of S2 soil horizon (oriented samples). The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in <math>\text{\AA}</math>) are outlined as dashed lines. The percentages are based on gravimetric recoveries for each size fraction and have been normalised to 100%. ....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 4.3: a – Experimental XRD patterns of the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction of S2 soil horizon (disoriented samples) recorded in AD state. b – Experimental XRD of the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction of S2 soil horizon (oriented samples) under various treatments. The solid and grey traces represent XRD patterns recorded in the AD state and after EG solvation, respectively. Peak positions (in nm) are outlined as dashed lines. ....</i>	<i>152</i>
<i>Figure 4.4: a – FTIR spectra of the sequential fractionation of <math>&lt; 2\mu\text{m}</math> fraction of S2 soil horizon. b – zoom on the FTIR analyses to highlight the characteristic bands of kaolinite between <math>3550</math> and <math>3750 \text{ cm}^{-1}</math>. Band positions (in <math>\text{cm}^{-1}</math>) are outlined as dashed lines. ....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 4.5: TEM images showing the different morphological types of particles in the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction of S2 soil horizon. a – thin elongated particles; b – coarse roundness particles; c - fine sub-hexagonal particles; d – zoom on fine sub-hexagonal particles.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure 4.6: The 150 chemical electron microprobe analyses from <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> of S2 soil horizon plotted in a <math>\text{M}^+ - 4\text{Si} - \text{R}^{2+}</math> ternary system. ....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 4.7: Complete calculated XRD patterns of the <math>&lt; 0.05 \mu\text{m}</math> fraction of S2 soil horizon with MLM R1 segregated kaolinite/Nexp (MLM k/Nexp); low CSDS MLM R0 Nexp/Exp (MLM Nexp/Exp<sup>L</sup>) and high CSDS MLM R0 Nexp/Exp (MLM Nexp/Exp<sup>H</sup>). Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state. ....</i>	<i>157</i>
<i>Figure 4.8: Complete calculated XRD patterns of the <math>&lt; 2 \mu\text{m}</math> fraction of L, S2 and M soil horizons. The clay mineral phases used and their proportions are presented in the tables 3 and 4 respectively. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state. ....</i>	<i>161</i>

Figure 4.9: Example of calculated XRD patterns for low CSDS kaolinite (CSDS = 4) and MLM kaolinite/Nexp (R1 segregated Pbb = 0.35, 79/21, CSDS = 7) on experimental XRD patterns of < 0.05  $\mu\text{m}$  fraction of S2 soil horizon in AD state. The solid grey and light grey traces represent low CSDS kaolinite and MLM kaolinite/Nexp respectively. .... 165

Figure 4.10: Complete calculated XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of L, S1, S2, S<sub>Fe</sub> and M soil horizons. The clay mineral phases used and their proportions are presented in table 4.6 and 4.7 respectively. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state. R values are calculated from 3.5 to 35  $^{\circ}2\theta\text{CuK}\alpha$ . Doted area correspond to part of the diffractogram does not take iinto account for R calculation. .... 174

Figure 4.11: Complete calculated XRD patterns of the < 2  $\mu\text{m}$  fraction of tongue samples. The clay mineral phases used and their proportions are presented in the table 4.6 and 4.7 respectively. Experimental and calculated XRD patterns are shown as solid grey and solid black lines respectively. a – in AD state; b – in EG state. R values are calculated from 3.5 to 35  $^{\circ}2\theta\text{CuK}\alpha$ . Doted area correspond to part of the diffractogram does not take into account for R calculation..... 175

Figure 4.12: XRD powder of iron nodules > 2 mm from a soil profile in the same field at Lusignan..... 180

# Annexes



# Annexe 1 : Processus pédologiques (Gobat, 2003)

PROCESSUS	DESCRIPTION	CARACTERES PEDOLOGIQUES	PRINCIPALES REFERENCES (Baize, 1995)
<b>Processus liés à l'humification (climats froids ou tempérés)</b>			
Décarbonatation	Dissolution des carbonates par l'eau enrichie en gaz carbonique	Pas d'effervescence (ou faible) à HCL dans la terre fine. Libération de la MO bloquée par les ciments calcaires.	CALCOSOL, CALCISOL, MAGNESISOL, DOLOMITOSOLS, FLUVIOSOL BRUNIFIE, ORGANOSOL CALCIQUE, RENDISOL.
Décalcification	Lixiviation de l'ion calcium	Baisse du taux de saturation, du pH et de la stabilité du complexe argilo-humique.	BRUNISOL MESOSATURE, BRUNISOL OLIGOSATURE, CALCISOL, MAGNESISOL, ORGANOSOL CALCIQUE.
Brunification	Augmentation du rôle du fer dans la pédogenèse, en particulier dans la liaison organo-minérale.	Formation de l'horizon S. Coloration brune du sol. Diminution du stock de MO. Activation du cycle biogéochimique.	BRUNISOL, FLUVIOSOL BRUNIFIE.
Lessivage	Entraînement mécanique des argiles fines des horizons supérieurs vers les horizons profonds.	Formation des horizons E et BT. Acidification. Diminution de l'activité biologique.	LUVISOLS, NEOLUVISOLS.

Podzolisation	Destruction des argiles, migration de chélates organo-métallique et insolubilisation de matière organique et de composés ferro-aluminiques en profondeur.	Formation d'un horizon E cendreux et des horizons BPh et BPs. Horizons à limites nettes et aux couleurs vives et tranchées.	PODZOSOLS
Andosolisation	Insolubilisation rapide des précurseurs humiques par l'aluminium.	Formation de microagrégats très foncés et très stables. Processus sur roches volcaniques ou riches en minéraux altérables sous climat frais et humide.	ANDOSOLS
<b>Processus conditionnés par de forts contrastes saisonniers (climats continentaux)</b>			
Mélanisation	Incorporation profonde de MO par bioturbation. Minéralisation rapide et stabilisation de matière organique. Néoformation modérée d'argiles gonflantes.	Horizon Ach épais, de couleur noire. Formation d'un horizon K en profondeur.	CHERNOSOLS, KASTANOSOLS, PHAEOSOLS.
Calcification	Formation de croûtes calcitiques, par précipitation du calcium mobilisé.	Formation d'un horizon K en profondeur, meuble (Kc) ou induré (Km).	KASTANOSOLS.
Vertisolisation	Néoformation d'argiles gonflantes. Incorporation profonde de MO par les mouvements vertiques (gonflements et retraits alternés des argiles).	Structure à fentes de retrait en période de dessiccation. Formation des horizons SV et V.	VERTISOLS

## Processus à base d'altération géochimique prolongée (climats méditerranéens, tropicaux, équatoriaux)

Fersiallisation	Forte néoformation d'argiles. Cristallisation importante et rapide des oxydes de fer libérés par l'altération (rubéfaction).	Dominance des argiles 2/1. Sol coloré en rouge par les oxydes de fer (horizon FS).	FERSIALSOLS
Ferrugination	Altération forte des minéraux primaires. Fortes pertes en bases. Désilification plus ou moins importante.	Dominance des argiles 1/1 néoformées. Baisse du taux de saturation. Lessivage réduit.	FERRISOLS (Sols ferrugineux)
Ferrallitisation	Altération complète des minéraux primaires à l'exception du quartz. Evacuation quasi totale de la silice. Néoformation complète d'argiles de type 1/1.	Pas d'argiles 2/1. Sol très épais, atteignant plusieurs mètres. Cristallisation de l'aluminium (gibbsite) allitisation et des oxydes de fer (ferrallitisation).	FERRALSOLS (Sols ferrallitiques)

## Processus liés aux conditions physico-chimiques de la station (tous climats)

### a) Processus de réduction liés à l'eau

Hydromorphie	Réduction et ségrégation locale du fer, par saturation permanente ou temporaire des pores par l'eau (réductrice). Hydromorphie temporaire de surface (horizon g) ou permanente de profondeur (horizon G).	Formation des horizons An, g ou G. Taches d'oxydation du fer dans les zones temporairement aérées (horizon Go). Teinte gris-verdâtre dans les zones réduites (horizon Gr).	HISTOSOLS, REDOXISOLS, REDUCTISOLS.
--------------	--	--	---

## b) Intervention de l'ion sodium

Salinisation	En présence d'une nappe salée à teneurs comparables en sels de sodium et alcalino-terreux, augmentation de la part de $\text{Na}^+$ sur le complexe d'échange.	Remontée du sel par capillarité et précipitation en surface sous forme d'efflorescences blanches. $\text{pH} < 8,7$ . Structure grumeleuse et aérée. Rapport $\text{Na/T} < 15 \%$ (horizon Sa)	SALISOLS
Sodisation	Augmentation forte de la saturation du complexe absorbant en sodium.	Rapport $\text{Na/T} > 15\%$ , atteignant souvent 30 % (horizon Na). Structure devenant poudreuse.	SODISOLS
Alcalinisation	En présence d'eau douce (pluies, abaissement de la nappe salée), lessivage et hydrolyse des argiles sodiques, qui libèrent du $\text{Na}^+$ dans la solution du sol.	Formation d'un horizon BT natrique, a $\text{pH} > 9$ . Rapport $\text{Na/T}$ atteignant 50% ou plus.	SODISOLS
Sulfatoréduction	Processus faisant intervenir le soufre, variant d'état en fonction du Eh (sulfures ou sulfates).	Structure massive. Couleur gris-verdâtre parsemée de tâches noires (sulfures de fer, horizon TH) dans les zones les plus réduites, ou de taches jaunes et rouille dans les zones temporairement aérées (sulfates de fer, horizon U).	SULFATOSOLS THIOSOLS.

# Annexe 2: Organic matter stabilisation onto fine clay fractions of two soils: Application of STXM and C NEXAFS spectroscopy

## **Foreword**

The experiments were performed on the PolLux end station of the Swiss Light Source (SLS, Viligen, Switzerland) from 24/09 to 29/09/2008, though the results presented in this sections are preliminary and not completed.

## **Introduction**

This study investigates the association of organic matter with fine clay fraction size ( $< 0.04 \mu\text{m}$  and  $0.04\text{-}0.2 \mu\text{m}$ ) using-synchrotron based STXM and C NEXAFS spectroscopy. The C NEXAFS microspectroscopy based on soft X-rays allows identifying the functional groups of the soil organic matter (Lehmann et al., 2005, 2007; Solomon et al., 2005, 2007, Wan et al., 2007, Kinyangi et al., 2006, Schäfer et al., 2003, 2007; Rothe et al., 2000, 2004) without any damage to the sample. The combination of advanced clay mineral characterisation and functional characterisation of soil organic matter at nanoscale will be helpful to investigate the processes involved in the association of organic matter with clay particles.

## **Materials and methods**

The samples studied in this chapter correspond to the surface horizon of the soil from Lusignan and from Versailles described in the previous parts. These samples were chosen because they contain the largest amount of carbon to test the feasibility of the method.

As in the former chapters we have shown that sub-micronic fractionation allows a better accuracy in the characterisation of the clay mineralogy of the soil we have chosen to perform this extraction before STXM and C K-edge NEXAFS. The spectroscopy measurements were performed on fraction  $< 0.04 \mu\text{m}$  and  $0.04\text{-}2 \mu\text{m}$  and on humic substances extracted following the IHSS procedure.

The soils (1 g) were dispersed by saturation with 1M NaCl (5 times) and ultrasonification without destruction of organic matter. After saturation the soils were not washed to avoid lost of fine fractions. The extraction was performed by the same procedure described in previous chapter with a biofuge stratos centrifuge. The extractions were carried out until the supernatant becomes clear (8-10 extractions). In the first extraction the amount of fractions obtained was low due to the large ionic strength; it increased in the 3-6 ones and decreased after. The fractions <0.04  $\mu\text{m}$ , 0.04-2  $\mu\text{m}$ , 0.2-2  $\mu\text{m}$  were extracted. After extraction the different fractions were flocculated by adding 0.5 M CaCl<sub>2</sub> and washed by dialysis to avoid any lost of particles. Hence they were freeze dried.

On these fractions we performed the following analyses: total C and N contents, FTIR spectra using the procedure described in the previous chapters.

The STXM measurements were made on silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) window on which a droplet of suspension was deposited and air-dried. Although this procedure does not preserve spatial relations among the constituents of the soils micro aggregates it was chosen because allows to simplify the clay mineral assemblage what is important to precise the interaction between organic matter and clay constituents.

The scanning transmission X-ray microscope (STXM) is a synchrotron-based technique that allow chemical mapping of samples. The soft X-rays are focused onto the sample by a Fresnel zone plate, and the transmitted energy is recorded with a detector. The spatial resolution is about 40 nm.

Coupled with STXM, NEXAFS images were recorded at different energies below and above the C absorption K-edge (284.3 eV), the K absorption L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges (respectively 294.6 and 297.3 eV), the Ca absorption L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges (respectively 346.2 and 349.7 eV) and the Fe absorption L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges (respectively 706.8 and 719.9 eV) at the PolLux end station of the Swiss Light Source (SLS). The synchrotron beamline delivers a flux of 10<sup>7</sup> photons s<sup>-1</sup> with an energy band width of about 0.1 eV for soft X-rays.

The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> windows were observed at low magnification to locate suitable particles with the energy fixed at 288 eV just above the C K-edge. The background photon flux transmitted by the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> window ( $I_0$ ) was measured within an area devoid of soil particles, and the photon flux transmitted through the sample ( $I$ ). The optical density (OD) was obtained by the formula  $OD = \log(I/I_0)$ .

When a region of interest was selected particles were scanned at higher magnification over the energy range 275-305 eV, to map the carbon and potassium absorption spectra using the stack mode. The stack measurements for C NEXAFS were obtained with steps in energy of

0.02 eV and dwell times of 2 ms. These particles were also scanned at the energies corresponding to the Ca and Fe absorption.

Individual images scanned across all energy levels were analysed using aXis2000 software (Analysis of X-ray Images and Spectra, Hitchcock 1997), aligned mathematically to correct for mechanical shift and extract the C NEXAFS spectra.

## Results

### *X-ray diffraction*

The X-ray diffraction was performed on these samples without destroying either organic matter and/or iron oxi-hydroxides.

The mineral assemblage was not yet studied in details but first analyses show (Figure 1) that the mineral assemblage is similar to the one obtained after destruction of organic matter presented in the chapter III and IV.

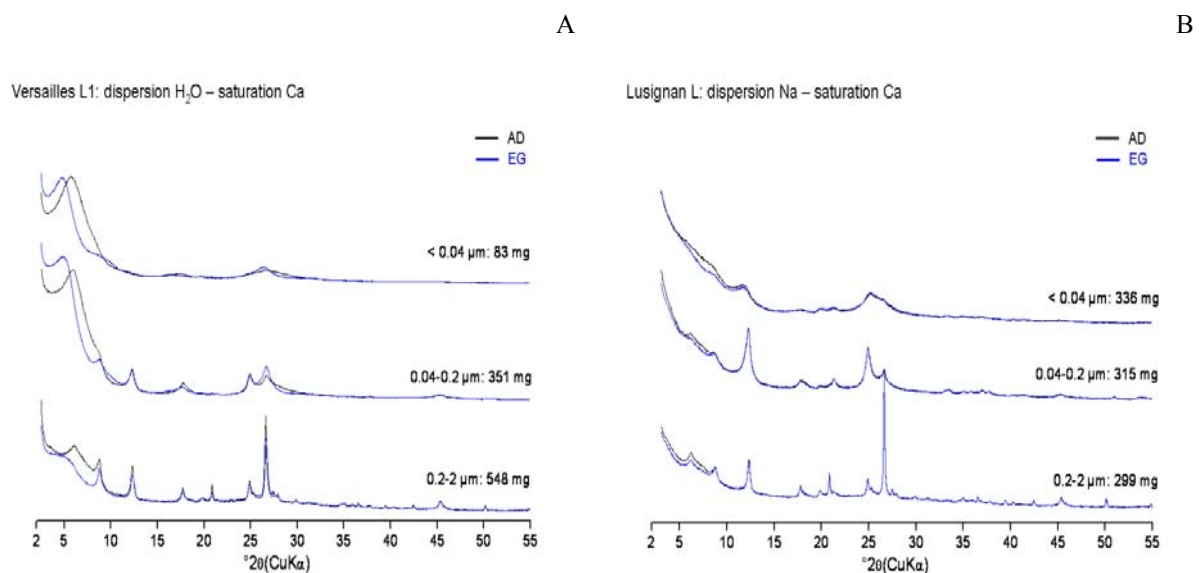


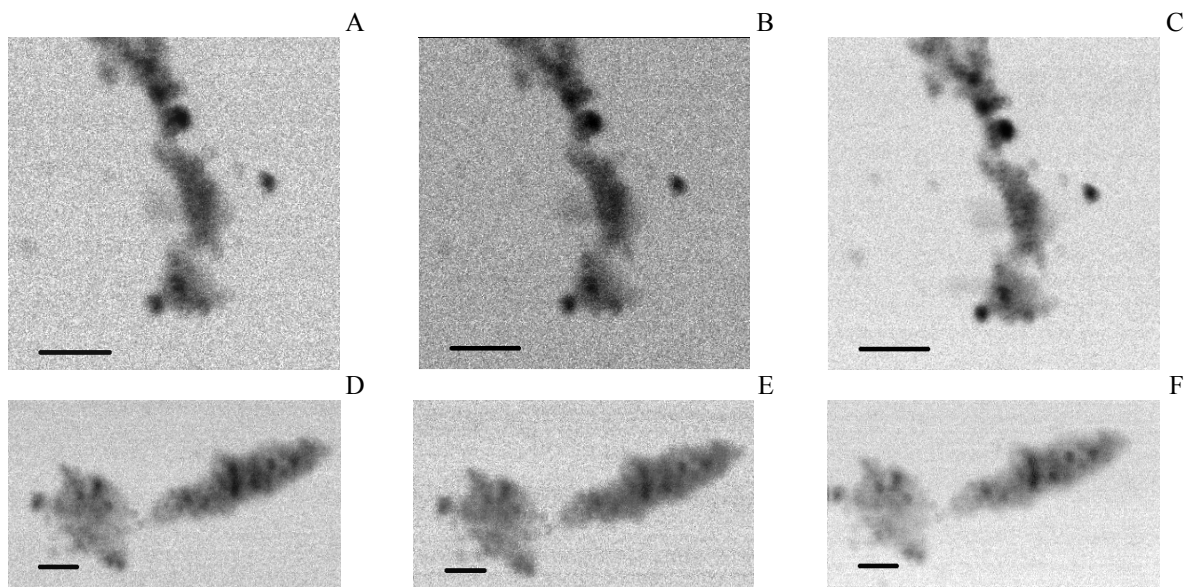
Figure 1: X-ray diffractograms of the fraction size obtained without destruction of organic matter. (A) soil from Versailles, (B) soils from Lusignan

These diffractograms show that the fact to extract without destroying organic matter does not strongly modify the clay mineral assemblage for the fractions. The mass percent of the different fractions are different as the percent of < 0.04 μm fraction is lower probably due to the fact that organic matter (and iron oxi-hydroxydes) cements the smallest particles in micro aggregates.

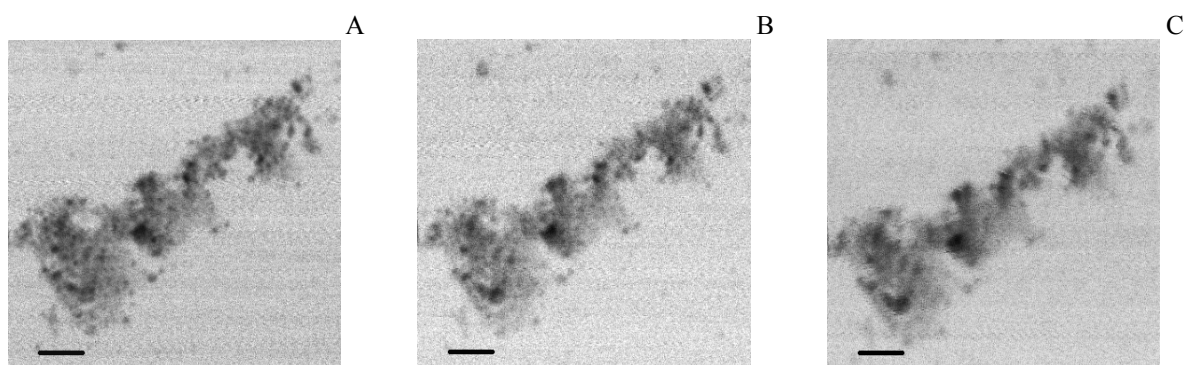
### ***High resolution X-ray images***

The high resolution X-ray images are illustrated in Figures 2-5 for the two soils fractions. These images were obtained by converting the images to OD using an area without any particles as  $I_0$ . They show that the fractions observed correspond to micro aggregates of small particles. These aggregates do not correspond to aggregates as they are observed in the undisturbed soil but are due to the flocculation of the clay fraction with 0.5 M CaCl<sub>2</sub>.

The absorptions within the different energies are close indicating that carbon and calcium are evenly distributed on the particles. This feature will have to be confirmed by analysing the images recorded at different energies during the stacks to map the carbon.



*Figure 2: X-ray images of  $< 0.04 \mu\text{m}$  fraction of Versailles (A, D): 287 eV, (B, E): 293 eV, (C, F): 347 eV (scale<sub>A,B,C</sub> = 5  $\mu\text{m}$ , scale<sub>D,E,F</sub> = 2  $\mu\text{m}$ )*



*Figure 3: X-ray images of 0.04-0.2  $\mu\text{m}$  fraction of Versailles (A): 287 eV, (B): 293 eV, (C): 347 eV (scale = 2  $\mu\text{m}$ )*



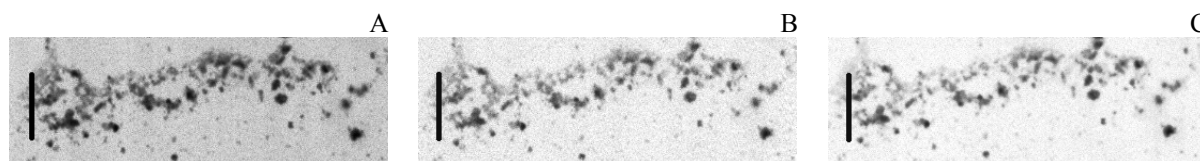


Figure 4: X-ray images of 0.04-0.2  $\mu\text{m}$  fraction of Lusignan (A): 287 eV, (C): 347 eV (scale = 5  $\mu\text{m}$ )

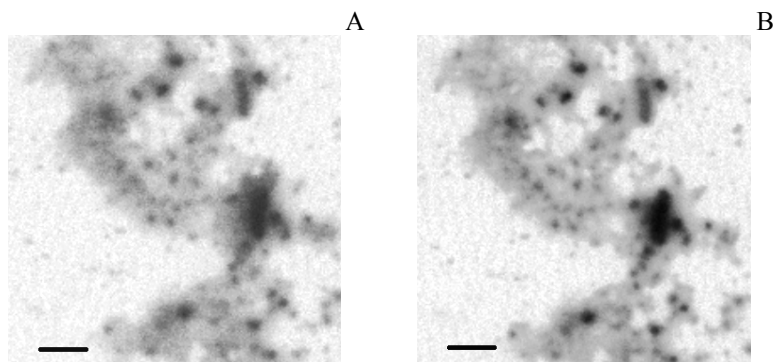


Figure 5: X-ray images of 0.04-0.2  $\mu\text{m}$  fraction of Lusignan (A): 287 eV, (B): 347 eV (scale = 2  $\mu\text{m}$ )

### ***Carbon spectra of the different samples***

The C NEXAFS spectra of the different analysed samples obtained from the images scanned in stack mode are illustrated in Figures 6 to 9.

The absorption peaks at certain energy levels were assigned to functional groups according to Benzerara et al. (2004), Lehmann et al. (2005) and Wan et al. (2007). The energies were shifted corresponding to values in the literature by -1.5 eV according to the potassium L<sub>2</sub>- and L<sub>3</sub>-edges taken as a reference.

### ***NEXAFS spectra of the humic compounds***

The spectra of the humic compounds are illustrated in Figure 6A for Versailles and Figure 6B for Lusignan.

The humin fraction of Versailles (Figure 6A) shows a distinct peak for aromatic C (283.6 eV), phenolic groups (285.2 eV) and aliphatic carbon (286.0 eV). The humic acids present also a distinct absorption peak at 283.6 eV (aromatics) which is in addition more centred to the mean value of adsorption of this functional group. Phenolic groups (285.2 eV) are also present but with a lower absorbance than in humin. In contrast humic acids do not present a peak in the aliphatic region, and a small peak corresponding to carboxyl groups (287.0 eV).

Fulvic acids present spectra close to that of humic acids but with higher absorption in the regions of aliphatic and carbonyl functional groups (respectively 286.0 and 287.0 eV).

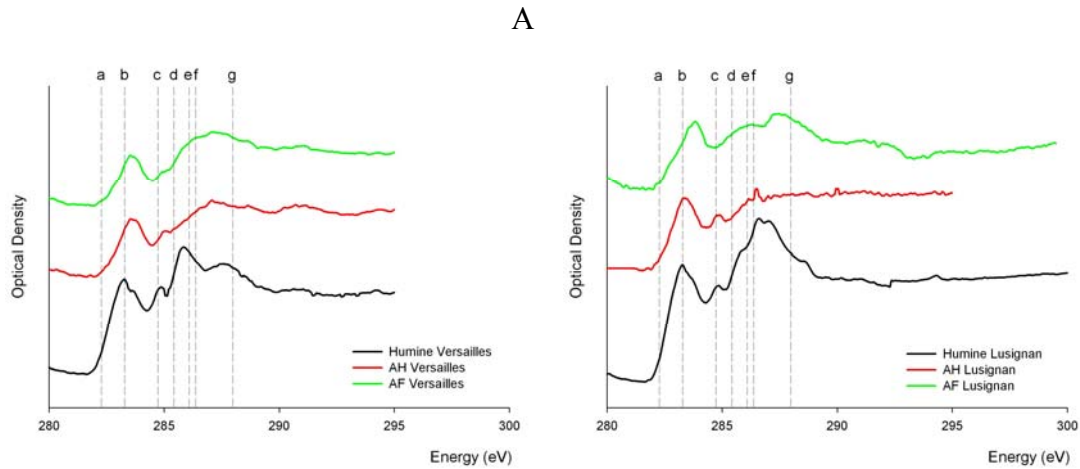


Figure 6: C NEXAFS spectra of the humic compounds extracted from the two soils (A) Versailles, (B): Lusignan. (black: humin, red: Humic Acids, green: Fulvic Acids). The vertical dashed lines correspond to the mean values of the absorption energies of the different functional groups according to the references mentioned in the text : (a) quinonic, (b) aromatic, (c) phenolic, (d) aliphatic, (e) peptidic, (f) carboxyl and (g) carbonyl/carbonates.

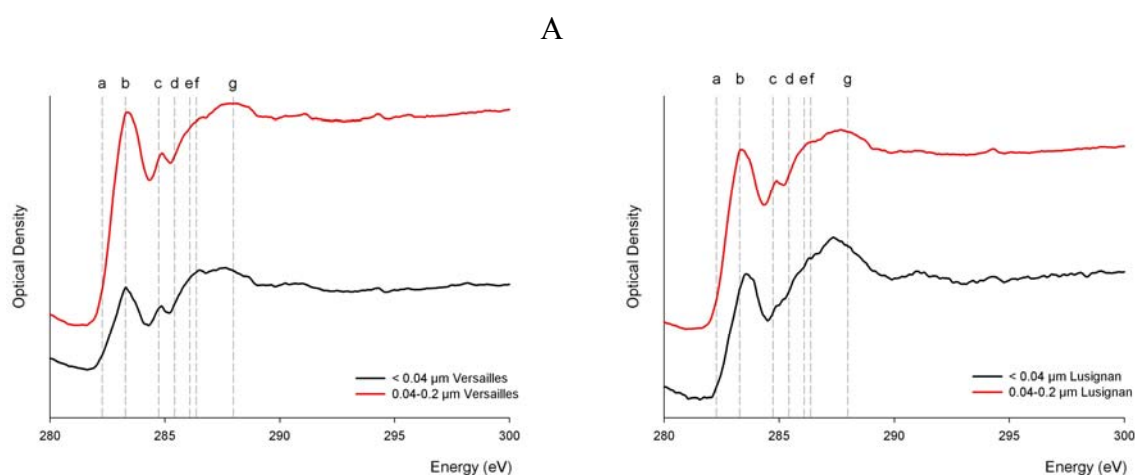
The humin fraction (Figure 6B) of the soil from Lusignan presents intense peaks corresponding to aromatics (283.6 eV), phenolics (285.2 eV), aliphatic (286.0 eV) and carboxyl groups (287.0 eV). The humic acids present peaks in the aromatic (283.6 eV), phenolic (285.2 eV) and carboxyl region (287.0 eV) whereas aliphatic carbon (286.0 eV) does not seem to be abundant. The fulvic acids present peaks in the region of aromatic, aliphatic and carbonyl energies, while phenolic groups are less represented.

The humin of the two soils (Figure 6) present a peak of the aromatic carbon that is shifted to lower energy than those of humic and fulvic acids and than ones the assigned energy in published data. According to Lehmann et al. (2005) and Liang et al. (2006) it can be hypothesized that this shift can be partly due to the presence of so-called 'black carbon' that should present an absorption peak at 283 eV taking into account the shift in energy of our data.

### *NEXAFS spectra of the fraction size of the two soils*

The < 0.04  $\mu\text{m}$  fraction of the soils from Versailles (Figures 7-9) presents an absorbance in the following regions: aromatic (283.6 eV), phenolic (285.2 eV), aliphatic (286.0 eV) and carboxyl (287.0 eV).

The 0.04-0.2  $\mu\text{m}$  fractions presents an intense absorption band corresponding to the aromatic groups (283.6 eV) and less intense bands in the region of aliphatic and carbonyls (respectively 286.0 and 287.0 eV).



*Figure 7: C NEXAFS spectra of fraction size of the two soils (A) Versailles, (B): Lusignan (black: < 0.04  $\mu\text{m}$ , red: 0.04-0.2  $\mu\text{m}$ ). The vertical dashed lines correspond to the mean values of the absorption energies of the different functional groups according to the references mentioned in the text : (a) quinonic, (b) aromatic, (c) phenolic, (d) aliphatic, (e) peptidic, (f) carboxyl and (g) carbonyl/carbonates.*

The < 0.04  $\mu\text{m}$  fraction of the soils from Lusignan present a distinct band at 283.6 eV (aromatics) and after a more diffuse absorption between the energies corresponding to aliphatic and carbonyl ones.

The 0.04-0.2  $\mu\text{m}$  fraction presents an intense absorption in the aromatic region and a distinct peak in the phenolic one. The absorption is also more diffuse in the region of aliphatic and carbonyl functions (286.0 to 287.0 eV).

For both soils, the absorptions are very low at the potassium edges (not shown with the scaling of the graphs) compared to the carbon one. These fractions also present absorption bands at the calcium edges (not shown) which has to be related to the calcium saturation of the samples.

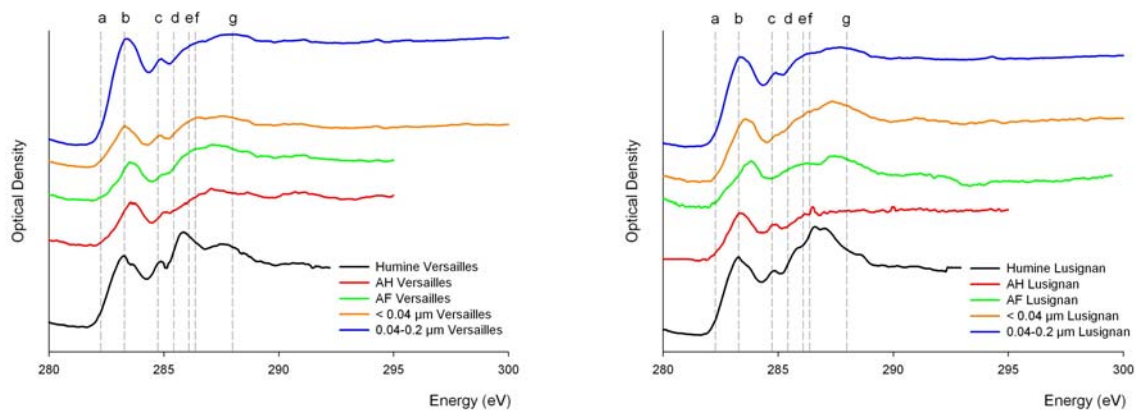


Figure 8: C NEXAFS spectra of the humic compounds extracted from the two soils and the two fraction size (A) Versailles, (B): Lusignan (black:  $< 0.04 \mu\text{m}$ , red:  $0.04\text{-}0.2 \mu\text{m}$ ). The vertical dashed lines correspond to the mean values of the absorption energies of the different functional groups according to the references mentioned in the text : (a) quinonic, (b) aromatic, (c) phenolic, (d) aliphatic, (e) peptidic, (f) carboxyl and (g) carbonyl/carbonates.

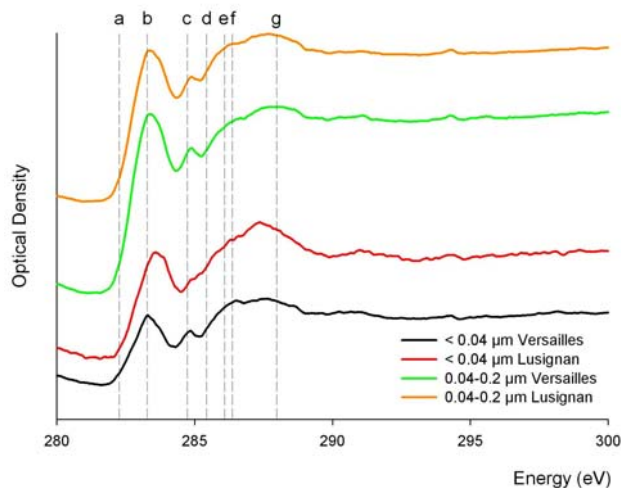


Figure 9: C NEXAFS spectra of fraction size from the two soils. The vertical dashed lines correspond to the mean values of the absorption energies of the different functional groups according to the references mentioned in the text: (a) quinonic, (b) aromatic, (c) phenolic, (d) aliphatic, (e) peptidic, (f) carboxyl and (g) carbonyl/carbonates.

From these results, it seems that the two soils fractions ( $<0.04$  and  $0.04\text{-}0.2\mu\text{m}$ ) for Versailles soils are a combination of clays particles and essentially fulvic acid and/or humic acids as shown by aromatic phenolic and carboxylic groups (Figure 8A). The signature of humin derived carbon appears to be less important.

For the soil from Lusignan (Figure 8B), there is a difference between the two fractions since the presence of phenolic C is only shown in the coarse fractions and the spectra present similitude with that of humic acids and humin, whereas the fine fraction ( $< 0.04 \mu\text{m}$ ) present a signature close to that of fulvic acids.

## **Discussion**

These results show that organic matter extracted from the two soils present similar C NEXAFS spectra and also similar to published data. Humic acids and fulvic acids present similar signature while in humin the aromatic carbon is likely to be more abundant. A part of the carbon present in the humin shows a similar signature to 'black carbon' that has to be confirmed by further analyses of the spectra.

The largest differences between the  $< 0.4 \mu\text{m}$  and  $0.04\text{-}0.2 \mu\text{m}$  fractions in the two soils appear to be a larger absorption in the aromatic region for the coarser fractions compared to the small ones. The fraction size of the soils present also close by signature for the two soils. The  $< 0.04 \mu\text{m}$  fraction of the soil from Lusignan presents a distinct absorption band corresponding to the phenolic groups (Figures 8-9) while they are absent in the soil from Versailles.

These results arise questions on the way that organic matter is associated to the clay minerals because the clay mineralogy between the two soils is quite different whereas the organic matter presents similar behaviour. This has to be studied in detail by comparing the content of organic matter associated to the clay minerals by the help of total carbon determination.

Secondly, the C NEXAFS spectra between the  $< 0.04 \mu\text{m}$  and  $0.04\text{-}0.2 \mu\text{m}$  fraction are not largely different. Accordingly, it can be suggested that the way that organic is associated to the clay minerals in the  $< 2 \mu\text{m}$  (on which this study was performed) is not directly linked to the size fraction. Wan et al. (2007) already showed that the organic matter present at the border or within aggregates presented similar signature.

## **Concluding remarks**

Although preliminary, these results showed that with the use of synchrotron based STXM and C NEXAFS spectroscopy we are able to identify the different functional groups of organic matter that represent the molar structure of the organic matter associated to the clay particles. Usually these experiments are performed on undisturbed soil aggregates of ten micrometers to study the spatial distribution of the carbon forms within the structure of the aggregates. In this

study we have chosen to work on separated sub-micronic clay fractions that do not provide spatial distribution of carbon but gives details on the association of organic matter with fraction of known clay mineralogy. Comparison of data obtained at the aggregate scales and at the ‘purified’ clay mineral scale should provide valuable data to investigate the process of organic matter stabilisation by the clays.

### **Acknowledgements**

The samples of the soil from Versailles were provided by Christophe Moni and Claire Chenu from Bioemco. The experiments at the PoLLux beamline (Swiss Light Source, Viligen Switzerland) were made with the contribution of Fabien Hubert and Laurent Caner (Hydrasa, University Poitiers), Emmanuel Joussein (GRESE University Limoges), Hervé Rogeon (SRSN, University Poitiers) and Emmanuelle Montargès-Pelletier (LEM-CNRS Nancy). Joerg Rabbe, Benjamin Watts and George Tzvetkov from the PoLLux Beamline are gratefully acknowledged for their help during the experiments. The PoLLux end station was financed by the German Minister fuer Bildung und Forschung (BMBF), contract 05 KS4WE1/6.

### References

Benzerara K., Yoon T. H., Tyliczszak T., Constantz B., Spormann A. M. and Brown, Jr., G. E. 2004. Scanning transmission Xray microscopy study of microbial calcification. *Geobiology* 2, 249–259.

Hitchcock 1997. Axis2000 *Analysis of X-ray Images and Spectra*.

<http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>

Kinyangi, J., D. Solomon, Liang, B., Lerotic, M., Wirick, S. and Lehmann, J. 2006. Nanoscale Biogeocomplexity of the Organomineral Assemblage in Soil: Application of STXM Microscopy and C 1s-NEXAFS Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, **70**, 1708-1718.

Lehmann, J., Liang, B., Solomon, B., Lerotic, M., Luizao, F., Kinyangi, J. Schafer, F., Wirick, F., and Jacobsen, C. 2005. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. *Global Biogeochemical Cycles*. 2435-2447.

Lehmann, J., J. Kinyangi and Solomon, D. 2007. Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. *Biogeochemistry*, **85**, 45-57.

Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J. O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizao, F. J. Petersen, J. Neves, E. G. 2006. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1719-1730.

Rothe, J., Denecke, M. A. and Dardenne, K. 2000. Soft X-Ray Spectromicroscopy investigation of the Interaction of Aquatic Humic Acid and Clay Colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **231**, 91-97.

Rothe, J., M. Plaschke, and Denecke, M.A. 2004. Scanning transmission X-Ray microscopy as a tool for natural organic molecules. *Radiochimica Acta*, **92**, 711-715.

Schäfer, T., Chanudet, V., Claret, F. and Filella, M. 2007. Spectromicroscopy Mapping of Colloidal/Particulate Organic Matter in Lake Brienz, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 41, 7864-7869.

Schäfer, T., N. Hertkorn, Artinger, R., Claret, F. And Bauer, A. 2003. Functional group analysis of natural organic colloids and clay association kinetics using C(1s) spectromicroscopy. *Journal De Physique. IV*, 104, 409-412.

Solomon, D., Lehmann, J., Kinyangi, J. Liang, B. and Schafer, T. 2005. Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society of America Journal*, **69**, 107-119.

Solomon, D., Lehmann, J., Kinyangi, J., Amelung, W., Lobe, I., Pell, A., Riha, S., Ngoze, S., Verchots, L., Mbugua, D., Skjemstad, J. and Schafer, T. 2007. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems. *Global Change Biology*, **13**, 511-530.

Wan, J., Tyliszczak, T. and Tokanuga, T. K. 2007. Organic carbon distribution, speciation, and elemental correlations within soil microaggregates: Applications of STXM and NEXAFS spectroscopy. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **71**, 5439-5449.

## Résumé

Malgré le rôle primordial que jouent les minéraux argileux sur les propriétés du sol, leur identification et de surcroît leur quantification reste une difficulté majeure. La méthode utilisée dans ce travail consiste à ajuster directement les diffractogrammes de rayons X calculés avec ceux enregistrés pour deux traitements sur un même échantillon (saturé calcium séché à l'air et saturé éthylène glycol) pour en reproduire toutes les caractéristiques (positions et largeur des pics, rapport des intensités relatives). Cette méthode, déjà performante pour les contextes hydrothermaux et diagénétiques, est pour la première fois utilisée sur des échantillons de sol.

Les assemblages des minéraux argileux de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$  ont été déterminés pour les horizons de deux profils de sol sur lesquels des sites expérimentaux de l'INRA (Versailles et Lusignan) sont installés. Les résultats indiquent que les assemblages sont complexes avec six à huit phases. Les minéraux interstratifiés (R0) sont abondants dans les deux sols. La caractérisation de ces assemblages complexes nécessite le calcul des diffractogrammes expérimentaux pour les fractions fines ( $< 0.05 \mu\text{m}$ ) afin de prendre en compte les minéraux argileux à faible taille de domaine cohérent.

Dans les deux cas, les variations minéralogiques sont faibles et le même assemblage permet de décrire l'ensemble du profil des deux sols. Par ailleurs, les proportions relatives varient. Dans le cas du Néoluvisol du site de Versailles (les Closeaux), les phases d'interstratifié illite/smectite (R0 ~60/40) et smectite sont dominantes. Le processus de migration préférentielle et/ou de néoformation des smectites a été mis en évidence. La description de l'assemblage des minéraux argileux du Cambisol du site de Lusignan montre que les interstratifiés illite/chlorite/smectite et les kaolinites sont dominants. Les résultats montrent que le sol actuel résulte d'un paléosol ferrallitique dans lequel un dépôt de limons s'est incorporé.

Mots clés : sol, minéraux argileux, diffraction des rayons X, modélisation, pédogénèse.

## Abstract

Clay minerals play a key role in major soil properties such as soil structure, CEC and organic matter stabilisation. Nevertheless, accurate identification and more often quantification of clay mineral assemblage of soils is doubtful. In this work, we applied, for the first time to soil samples; direct X-Ray diffraction pattern fitting method that was developed for diagenetic clays. It afforded great improvements in the identification and relative quantification of clay mineral assemblage with several mixed layer minerals (MLMs). The fitting software directly compute a theoretical (*00l*) reflection set which is adjusted to the experimental XRD patterns obtained both in the air-dried (AD, Ca saturation) and ethylene glycol solvated (EG) states.

The clay mineral assemblage of the  $< 2\mu\text{m}$  fraction was determined for each horizons of two soil profiles from different INRA experimental sites (Versailles and Lusignan). Results show in both soils that clay mineral assemblage is complex with about six to eight clay mineral phases. R0 MLMs are abundant in both cases. In order to describe the clay minerals with low coherent scattering domain size, calculation of experimental diffractogram was performed on the  $< 0.05 \mu\text{m}$  fraction for both soils.

Results show that for both soils, slight mineralogical variations are observed. The same clay mineral assemblage fits all the soil horizons of the two soil profiles. However, relative proportions change between soil horizons. Clay mineral assemblage of the Luvisol from Versailles (les Closeaux) is dominated by MLM illite/smectite (R0 ~60/40) and smectite. Smectite leaching and/or dissolution from soil surface to BT horizon was attested. Clay mineral assemblage of the Cambisol from Lusignan was dominated by MLM illite/chlorite/smectite and kaolinite. Results show that the actual soil derives from the incorporation of silt in a paleo ferrallitic soil.

Key words: soil, clay minerals, X ray diffraction, profile fitting, pedogenesis