



HAL
open science

PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION

Laurent Caner

► **To cite this version:**

Laurent Caner. PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION. Sciences de la Terre. Université de Poitiers, 2011. tel-00605819

HAL Id: tel-00605819

<https://theses.hal.science/tel-00605819>

Submitted on 4 Jul 2011

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.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Université de Poitiers – UFR Sciences Fondamentales et Appliquées
Spécialité : Sciences de la Terre de l'Univers, de l'Espace
Terre solide et enveloppe superficielle



Aluandic Umbrisol développé sur rhyodacite – Rio Grande do Sul – Brésil – 07/2010

PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION

Soutenue le lundi 7 février 2011, devant le jury composé de

M. Jacques RANGER	Directeur de recherches INRA, Nancy	Rapporteur
M. Markus EGLI	Professeur – University of Zurich – Irchel, Suisse	Rapporteur
M. Philippe HINSINGER	Directeur de recherches INRA, Montpellier	Rapporteur
M. Emmanuel FRITSCH	Directeur de Recherches IRD, Nouméa	Examineur
M. Alain MEUNIER	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
M. Paul SARDINI	Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers	Examineur
M. Eric VAN RANST	Professeur Dr., Université de Gand, Belgique	Examineur

INTRODUCTION GENERALE.....	- 3 -
PARTIE A : Informations administratives.....	- 6 -
PARTIE B : Présentation scientifique.....	- 18 -
CHAPITRE I – Les phyllosilicates des sols.....	- 19 -
Introduction.....	- 20 -
I – Les phyllosilicates des sols :	- 21 -
I.1 Structure des phyllosilicates :	- 21 -
II – Les différentes familles de phyllosilicates.....	- 24 -
II.1 Les phyllosilicates simples	- 24 -
II.2 Les minéraux interstratifiés	- 35 -
III – La diffraction des rayons X appliquée aux phyllosilicates des sols.....	- 42 -
III.1 Facteurs intervenant sur l’intensité diffractée	- 42 -
III. 2 Application à un échantillon naturel polyphasique.....	- 47 -
CHAPITRE II – De la description qualitative des diffractogrammes a la modelisation	- 50 -
Introduction.....	- 51 -
I – Décomposition des diffractogrammes :	- 51 -
I.1 Rappels sur la procédure de décomposition.....	- 51 -
I.2 Exemple sur le sol du site expérimental des Closeaux de l’INRA de Versailles ...	- 54 -
I.3 Exemple sur le sol du site expérimental des de la forêt de Breuil (Morvan).....	- 58 -
I.3 Exemple des sols podzolisés de l’île d’Oléron	- 61 -
II – Modélisation des diffractogrammes :	- 68 -
II.1 Programme MLM	- 68 -
II.1 Programme de modélisation Sybilla © Chevron.....	- 78 -
III – Intérêt du fractionnement infra-micrométrique.....	- 91 -
III.1 Introduction	- 91 -
III.2 Comprendre la pédogenèse des Terres Rouges à Châtaigner du site de l’ORE de l’INRA de Lusignan.....	- 92 -
III.3 Rôle des minéraux argileux sur la stabilisation de la matière organique dans la fraction < 2 µm d’un Cambisol et d’un Néo-Luvisol.....	- 104 -
IV – Intérêt de la modélisation des diffractogrammes pour la minéralogie des sols	- 109 -

CHAPITRE III – Projet de recherches	- 111 -
Introduction	- 112 -
I – Thématiques de recherche a developper	- 113 -
I.1 : Identification et quantification des minéraux argileux de la fraction < 2 µm. ...	- 113 -
I.2 : Caractériser les intergrades hydroxy-alumineux	- 119 -
I.3 : Caractérisation des stades initiaux de l'altération.....	- 122 -

INTRODUCTION GENERALE

Depuis mon recrutement à Hydrasa en 2002 j'ai consacré mes activités de recherche à l'étude des minéraux argileux des sols. Il s'agit de comprendre leur évolution dans le milieu naturel (pédogenèse, dynamique de la matière organique) mais aussi d'étudier à travers elles les perturbations liées à l'action anthropique. L'étude de la fraction minérale des sols a constitué pour moi un changement de thématique par rapport à mes travaux de doctorat axés sur la pédogenèse et la signature paléo-environnementale des sols d'altitude du sud de l'Inde aussi bien que les sujets abordés en post-doctorat concernant l'écologie des sols et le rôle de la faune dans la dynamique de l'azote.

Cette reconversion thématique a été accompagnée par deux personnes, Dominique RIGHI et Alain MEUNIER à HydrASA, tous deux passionnés par les argiles, qui ont partagé leurs connaissances sur les propriétés et structure des minéraux argileux des sols. Leurs points de vue parfois différents sur les processus de formation des argiles dans les sols m'ont convaincu qu'il y avait un champ de recherche original à développer pour comprendre le rôle des minéraux argileux dans les processus pédologique. En premier lieu, il fallait revisiter les méthodes d'identification pour établir une minéralogie précise et complète. Les argiles en science des sols comme dans d'autres domaines sont trop souvent considérées comme limitées à la fraction $< 2 \mu\text{m}$. Dominique Righi a été un des premiers à monter l'intérêt de l'étude des minéraux argileux fins (infra-micrométriques) pour comprendre les processus fondamentaux des sols (échange cationique, altération). En réalité, la « fraction $< 2 \mu\text{m}$ » des sols correspondent à un mélange de phyllosilicates composés de particules dont la taille varie de quelques dizaines de nm à quelques microns et des minéraux accessoires (oxy-hydroxydes, quartz, feldspaths, ...). Elle comprend des minéraux primaires hérités, des minéraux secondaires néoformés et des minéraux secondaires transformés. Pour chacune de ces catégories, la composition chimique hétérogène. Ces « phases » forment des associations complexes avec la matière organique et les oxy-hydroxydes de fer.

Les minéraux argileux ont une importance particulière pour la durabilité des sols et leurs fonctions dans les écosystèmes. La fertilité d'un sol dépend en partie de la nature des minéraux argileux présents. La fertilité 'actuelle' peut être estimée par le flux d'éléments provenant de l'altération et la capacité du sol à les retenir sur le complexe absorbant (Ranger, 2002). La réserve totale en minéraux altérables constitue la fertilité potentielle du sol (Ranger, 2002 ; Herbillon, 1986). Les minéraux argileux sont le résultat des processus d'altération. Ils

sont constamment en voie de modification dans un milieu où les conditions physico-chimiques varient. Ce sont donc, non seulement des indicateurs des processus de pédogenèse sur le long terme (siècle, millénaire) mais également des témoins du fonctionnement du sol à l'échelle annuelle ou pluriannuelle.

Parmi les argiles, les minéraux expansibles comme les smectites et les vermiculites sont particulièrement sensibles aux conditions de l'environnement dans lesquelles on les rencontre. Les modifications environnementales se traduisent par des modifications subtiles de l'interfoliaire (échange de cations, présence d'aluminium).

La durabilité de la fertilité d'un sol est fonction des taux d'altération et des prélèvements par les plantes et l'exportation des cultures. L'étude des minéraux argileux contribue à la compréhension des processus qui ont lieu à l'interface entre la roche et les plantes. Les recherches sur les processus et les taux d'altération qui produisent le milieu dans lequel les organismes peuvent se développer (milieu poreux et contenant des nutriments) devraient être des priorités pour orienter les stratégies culturales et de conservation des sols. Les roches non altérées ne constituent pas un milieu propice au développement d'écosystèmes du fait de l'absence d'un réseau poral et de nutriments assimilables pour les organismes. Lorsque la roche s'altère en saprolite puis que le sol s'installe, la désagrégation physique et l'altération biogéochimique produisent 1) un réseau de pores assurant la rétention de l'eau et 2) des minéraux secondaires, notamment certains minéraux argileux, pouvant retenir les nutriments (Ca, Mg, K, ...) libérés par la dissolution ou la transformation des minéraux primaires. Les organismes peuvent ainsi puiser les éléments nécessaires à leur développement dans la roche altérée et le sol.

Malgré leur importance capitale ces deux processus ne sont que partiellement connus. Les taux d'altération et de développement de la porosité associée dans les zones d'altération suscitent encore beaucoup de questions. Les assemblages minéralogiques complexes des sols notamment les plus fins ainsi que leur réactivité sont méconnus. Ces deux questions sont le centre des thématiques que je souhaite explorer dans les prochaines années au sein d'HydrASA. Chacune d'elle est un axe de recherche fédérateur de l'unité.

Durant les quatre dernières années, l'application des techniques numériques de décomposition et de modélisation des diffractogrammes a fait progresser considérablement notre connaissance de la minéralogie des sols. Jusqu'alors, seule la position des pics de diffraction servait à identifier les espèces argileuses. La modélisation des diffractogrammes permet de tirer l'information contenue dans la totalité du profil de diffraction. Ceci permet, par exemple,

de caractériser les espèces interstratifiées « exotiques » dont la faible taille du domaine cohérent ne leur confère qu'une faible contribution à l'intensité diffractée. Ces « phases minérales » sont très abondantes dans les sols. Ainsi commence-t-on à découvrir des minéraux dont on supposait l'existence mais que l'on n'avait pas pu mettre en évidence dans des échantillons naturels : interstratifiés à trois composants (illite/smectite/chlorite), interstratifiés kaolinite/illite etc. Une étude quantitative réaliste de la minéralogie des sols, et notamment des phyllosilicates, était, jusqu'à maintenant, très laborieuse voire impossible (Ezzaïm *et al.*, 1999a,b) ; elle devient un objectif raisonnable maintenant.

La modélisation des DRX ouvre de nouvelles perspectives à plus ou moins long terme pour la minéralogie des sols : il est possible de quantifier des modifications faibles de la composition minéralogique des sols. Ces avancées permettent de répondre à différents besoins :

- Améliorer l'identification et la connaissance des phyllosilicates et notamment les espèces les moins bien cristallisées présentes dans les fractions fines. Ces phyllosilicates peuvent être des espèces simples mais très certainement des espèces interstratifiées complexes avec plus de deux composants.
- Obtenir une quantification réaliste des différents phyllosilicates, voir de l'ensemble des minéraux présents dans un échantillon de sol.
- Proposer des relations quantitatives entre la minéralogie et propriétés des sols (MO, CEC, agrégation, teneur en eau, ...).
- Préciser les processus de pédogenèse notamment en milieu tempéré.
- Préciser les processus d'altération et de formation du sol notamment dans les premiers stades d'altération en couplant minéralogie quantitative et pétrographie quantitative.

PARTIE A : INFORMATIONS ADMINISTRATIVES

CURRICULUM VITAE

Laurent CANER, 39 ans

Marié, 3 enfants (18/03/1998 – 27/09/2002 – 07/12/2005)

Service militaire effectué en 1995

Maître de Conférences - Université de Poitiers

UMR 6269 CNRS/INSU HYDRASA

40, avenue du recteur Pineau - 86022 POITIERS

Etudes et diplômes

2000 - Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I réalisée au Centre de Pédologie Biologique de Nancy et à l'Institut Français de Pondichéry (Inde). Titre : Les sols humifères des “Hautes Terres” du massif des Nilgiri en Inde du sud. Formation d'andosols sur une ancienne couverture ferrallitique en relation avec les évolutions climatiques des derniers millénaires. Soutenue le 28 janvier 2000. Mention très honorable et félicitations du jury.

1995 : DEA National de Sciences du Sol – Université Henri Poincaré – Nancy I

1994 : Diplôme d'Ingénieur Agronome, École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Agro-alimentaires de Nancy - ENSAIA – Spécialité Science et Génie de l'Environnement.

1991-1993 : Tronc commun des études d'agronomie de l'ENSAIA de Nancy

1989-1991 : Classes préparatoires Technologiques aux grandes écoles agronomiques (TB') au lycée Ozanne de Toulouse

1989 : Baccalauréat Technologique F7 de Biochimie au lycée Louise Michel de Grenoble avec la mention bien

1986-1989 : Etudes secondaires technologiques au lycée Louise Michel de Grenoble

Publications

1. **CANER L.**, JOUSSEIN E., SALVADOR-BLANES S., HUBERT F., SCHLICHT J.-F. & DUGOU N. 2010. Short time clay minerals evolution in a chronosequence of soils in Oléron Island (France). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **173**, 591-600.

2. ZAMPELLA M., ADAMO P., **CANER L.**, PETIT S., RIGHI D. & TERRIBILE, F. 2010. Chromium and Copper in Micromorphological Features and Clay Fractions of Volcanic Soils with Andic Properties. *Geoderma*, **157**, 185-195.
3. HUBERT F., **CANER L.**, MEUNIER A., & LANSON B. 2009. Advances in the characterisation of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science*, **60**, 1093-1105.
4. BÉTARD F., **CANER, L.**, GUNNELL Y. & BOURGEON, G. 2009. Illite neoformation in plagioclase during weathering: evidence from semi-arid Northeast Brazil. *Geoderma*, **152**, 53-62.
5. BERTRAN P., **CANER L.**, LANGOHR R., LEMEE L. & D'ERRICO F. 2008. Continental palaeoenvironments during MIS 2 and 3 in southwest France: the La Ferrassie rockshelter record. *Quaternary Science Reviews*, **27**, 2048-2063.
6. MONTAGNE D., CORNU S., LE FORESTIER L., HARDY M., JOSIERE O., **CANER L.** & COUSIN I. 2008. Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol: input of mineralogical data in mass balance modelling. *Geoderma*, **145**, 426-438.
7. HUBERT F., HALLAIRE V., SARDINI P., **CANER L.** & HADDAGJ D. 2007. Pore morphology changes induced by biological processes under tillage and no-tillage practices, *Geoderma*, **142**, 226-236.
8. **CANER L.**, LO SEEN D., GUNNELL Y., RAMESH B.R. & BOURGEON G. 2007. Spatial heterogeneity of land cover response to climatic change in the Nilgiri highlands (southern India) since the Last Glacial Maximum. *The Holocene*, **17**, 195-205.
9. **CANER L.**, ZELLER B., DAMBRINE E. & PONGE J.,-F. 2004. Origin of the nitrogen assimilated by soil fauna living in decomposing beech litter. *Soil Biology and Biochemistry*, **36**, 1861-1872
10. **CANER L.**, TOUTAIN F., BOURGEON G. & HERBILLON A.J. 2003. Occurrence of sombric-like subsurface A horizons in some andic soils of the Nilgiri Hills (Southern India) and their palaeoecological significance. *Geoderma*, **117**, 251-265.
11. **CANER L.** & BOURGEON G. 2001a. Sur les possibilités de reconstitutions paléo-environnementales offertes par les andosols des hautes terres tropicales. Exemple des Nilgiri (Inde du Sud). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série Ila*, **333**, 725-731.
12. **CANER L.** & BOURGEON G. 2001b. Andisols of the Nilgiri highlands: new insight into their classification, age and genesis. In: Sahyadri: The Great Escarpment of the Indian

Subcontinent. Patterns of Landscape Development in the Western Ghats. GUNNELL Y. and RADHAKRISHNA B.P. (Eds.), *Geological Society of India Memoir*, No 47, Bangalore, India.

13. **CANER L.**, BOURGEON G., TOUTAIN F. & HERBILLON A. J. 2000. Characteristics of Non-Allophanic Andisols derived from Low Activity Clay Regoliths in Nilgiri Hills (Southern India). *European Journal of Soil Science*, 51, 353-363.

Publications soumises

14. **CANER L.**, PETIT S., JOUSSEIN E., FRITSCH E. & HERBILLON A.J. Accumulation of organo-metallic complexes in laterites and formation Aluandic Andosols in the Nilgiri Hills (Southern India): similarities and differences with Umbric Podzols. *European Journal of Soil Science*, Accepted with revision.
15. ALARY K., BABRE D., **CANER L.**, FEDER F., SZWARC M., NAUDAN M. & BOURGEON, G. A modified Pipette method for Particle-Size Analysis of soil samples rich in short-range ordered minerals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Submitted.
16. HUBERT, F., **CANER, L.**, FERRAGE, E. & MEUNIER A. Unraveling complex <2 µm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-sized sub-fractions. Implication for soil pedogenesis and reactivity. *American Mineralogist*. Submitted.

Conférences invité

University Hohenheim, Stuttgart – October 2009. L. CANER, F. HUBERT, A. MEUNIER. Identification and quantification of soil clay minerals assemblage.

Annual Meeting of the Israel Society of Clay research, Sdeh Boker – 2008 – F. HUBERT, L. CANER, A. MEUNIER. Use of clay mineral assemblage variations as tracers of soil with polygenetic origin.

Université Fédérale du Rio Grande do Sul (UFRGS) à Porto Alegre et Université Fédérale de Santa Maria (UFSM) (Rio Grande do Sul - Brésil). L. CANER & Paul SARDINI. Characterisation of soil clay mineral assemblages and associated porosity during weathering.

Conférences internationales :

- CANER L.**, HUBERT F., MONI C. & CHENU C. 2010. Impact of clay mineralogy on stabilisation of organic matter in the clay fraction of a Neo-Luvisol and a Cambisol. 19th World Congress of Soil Science. Brisbane, Australie.
- HUBERT F., **CANER L.** & MEUNIER A. 2010. Use of direct XRD pattern fitting to quantify clay mineral assemblage changes and unravel soil change processes. Australian Clay Mineral Society Meeting. Brisbane, Australie.
- HUBERT F., **CANER L.** & MEUNIER A. 2009. Identification and quantification of soil reactive clays minerals by direct XRD profile fitting. International Clay Conference, Castellaneta Marina, Italy.
- HUBERT F., **CANER L.** & MEUNIER A. 2009. Solving complex pedogenesis: use of direct XRD pattern fitting to quantify clay mineral assemblage changes. International Clay Conference, Castellaneta Marina, Italy.
- HUBERT F., **CANER L.**, MONI C., CHENU C. & MEUNIER A. 2008. Direct X-Ray diffraction pattern fitting: an advance in the characterisation of soil clay minerals. Eurosoil, Vienne.
- CANER L.**, JOUSSEIN E., SALVADOR-BLANES S., HUBERT F., SCHLICHT J.-F. & DUIGOU N. 2008. Short time clay minerals evolution in a chronosequence of micropodzols in oleron island (France). Eurosoil, Vienne.
- BÉTARD F., **CANER L.**, GUNNELL Y. & BOURGEON G. 2008. Using Δ pH as a geochemical index of illite neof ormation in saprolite. Eurosoil, Vienne.
- LACARCE E., CURMI P., FRITSCH E. & **CANER L.** 2008. Mineralogical and geochemical changes associated with the loss of vertic properties in the upper horizons of a Vertisol. Eurosoil, Vienne.
- HUBERT F., **CANER L.** & MEUNIER A. 2008. Advance in soil clay minerals characterisation: Direct X-ray diffraction profile fitting method. European Geoscience Union, Vienne, Austria.
- ZAMPELLA M., ADAMO P., **CANER L.**, PETIT S. & RIGHI D. 2006. Clay Mineralogy and Trace Elements Content in Volcanic Polluted Soils from South Italy. 18th World Congress of Soil Science. Philadelphia, USA.

Communications nationales :

- GALLIER J., HUBERT F., ROBINET J.C., SARDINI P. & **CANER**, L. 2010. Characterizing soil macroporosity by X-ray microfocus computed tomography and quantification of the soil coring effects. 14th International Conference on Experimental Mechanics, Advanced developments applied to structures, materials and environmental issues. 4-9 July 2010 Poitiers. Oral.
- HUBERT F., **CANER L.** & MEUNIER A. 2008. Apport de la modélisation directe des diffractogrammes expérimentaux pour la caractérisation des minéraux argileux des sols. R.S.T. Nancy. Oral.
- HUBERT F., & **CANER L.** 2007. Modélisation de diffractogrammes d'argiles de sol : phases statique et mobile. Journées Nationales pour l'Etude des Sols, Angers. Oral
- CANER L.**, MARESCHAL L., TURPAULT M.P., RIGHI, D. & RANGER J. 2007. Minéralogie des argiles fines de sols forestiers. Etude de l'effet d'une substitution d'essences forestières sur la minéralogie des argiles. Journées Nationales pour l'Etude des Sols, Angers. Oral
- HUBERT F., **CANER L.** & CHABBI A. 2006. MO des horizons profonds : influence de la migration particulaire. Colloque du groupe français de l'IHSS à Carqueiranne. Poster
- Posters:
- CANER L.**, HUBERT F., MONTARGES PELLETTIER E., JOUSSEIN E., ROGEON H., CHENU C., MONI C., CLARET F. & WATTS B. 2009. Organic matter stabilisation onto fine clay fractions of two soils: Application of STXM and C NEXAFS spectroscopy. International Clay Conference, Castellana Marina, Italy. Poster
- HUBERT F., ROGEON H., **CANER L.**, LEMEE L., AMBLES A., RIGHI D. & CHABBI A. 2006. Characterisation of organo-mineral associations potentially leachable in soils. Bridging clays, Oléron, France. Prix du meilleur poster 2006 du Groupe Français des Argiles. Poster
- LUCAS A-F., EL ALBANI A., POREL G. & **CANER L.** 2006. Etude d'une alterite de granite sous couverture sédimentaire. Site Expérimental Hydrogéologique du Deffend (Université de Poitiers). Colloque Association Sédimentologies Français. Bordeaux.

Encadrement doctoral et scientifique

Co-encadrement de thèse

HUBERT Fabien : 2005-2008

Sujet : Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique.

Université d'inscription : Université de Poitiers – Lieu de réalisation : HydrASA Poitiers

Encadrement : D. RIGHI puis A. MEUNIER (25%) et L. CANER (75%).

Financement : bourse MENRT et frais de fonctionnement financés sur Programme ECCO/ANR ACBB « Carbone profond » coordonnée par Cornélia RUMPEL (Bioemco)

OBONE N'TOMA Rachel : 2010 – 2013 (en cours)

Sujet : Caractérisations pétrologiques et physico-chimiques des parcelles expérimentales de l'IGAD dans les secteurs de Ntoum et de Nkan (GABON): interactions sols-eaux-plantes.

Université d'inscription : Université de Poitiers

Lieu de réalisation : HydrASA Poitiers (50 %) Université de Masuku (Gabon) (50 %)

Encadrement : A. MEUNIER (10 %), L. CANER (40 %) et A.EDOUMINKO Université de Masuku (Gabon) (50 %)

Participation à l'encadrement de thèses lors de séjours à HydrASA

LACARCE Eva. 2006. Evolution structurale, minéralogique et géochimique d'une séquence Vertisol – Alfisol. Etude dans la zone de transition climatique du sud de l'Inde sur socle Archéen.

MONTAGNE David. 2006. Impact de la mise en culture et du drainage sur l'évolution récente des sols : cas des Luvisols Dégradés de l'Yonne. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

BETARD François. 2007. Montagnes humides au cœur du Nordeste brésilien semi-aride : le cas du massif de Baturité (Ceará). Apports d'une approche morphopédologique pour la connaissance et la gestion des milieux. Thèse de doctorat, Université Paris-Sorbonne.

CELERIER Julien. 2008. Caractérisation moléculaire et dynamique de la matière organique de compost (déchets verts / biodéchets) dans un sol. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

MARESCHAL Louis. 2008. Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan). Thèse de doctorat Université Nancy-Henri Poincaré.

Encadrements d'étudiants en Maîtrise et Master

MOSSLER Pierre. 2010. Minéralogie des argiles d'horizons de surface d'un sol acide du Morvan. Evolution des argiles sous différentes essences forestières. Master 1 Matériaux Naturels eau et Expertise Environnementale

RADTKE Leopoldo. 2010. Characterization of basaltic rocks weathering and soil formation in the Parana basin. Master National Argile. Co-encadrement avec A. MEXIAS Université Fédérale de Rio Grande do Sul, Brésil. Master National Argile 1^{ère} année.

ONDO ALLOGHO Armand-Serge. 2009. Etude des argiles d'un sol sulfato acide de la région de Kollo au Niger. Master 1 Matériaux Naturels eau et Expertise Environnementale.

BARDET Sylvain. 2009. Etude de la minéralogie des argiles de deux profils de Luvisols du bassin Parisien. Master 1 Matériaux Naturels eau et Expertise Environnementale.

DIGUOU Nelly. 2007. Répartition spatiale de micropodzols de la forêt de Saint-Trojan (Ile d'Oléron). Master 1 Géomatériaux-Eaux

SCHLICHT Jean-Frédéric. 2007. Etude physico-chimique et minéralogique des micropodzols de la forêt de Saint-Trojan (Ile d'Oléron). Master 1 Géomatériaux-Eaux

GALLIER Jonathan. 2007. Caractérisation de la macroporosité du sol de l'ORE de l'Inra de Lusignan par microtomographie. Master 2 Géomatériaux-Eaux, co-encadré avec P. SARDINI (Hydrasa).

MABICKA-OBAME Rolf. 2006. Etude d'une chronoséquence de micropodzols de l'île d'Oléron. Master 1 Géomatériaux-Eaux.

LUCAS Anne-Françoise. 2005. Etude d'une altérite de granite sous couverture sédimentaire du Site Expérimental Hydrogéologique du Deffend (Université de Poitiers). Maîtrise Science de la Terre et de l'Univers.

DEBOUTE Yohan. 2004. Etude des argiles provenant de l'altération pédologique d'une rhyolite métamorphisée. Maîtrise Science de la Terre et de l'Univers.

MARESCHAL Louis. 2004. Effet des essences forestières sur la minéralogie des argiles d'un sol acide (Breuil, Morvan). Evolution des argiles sous différentes essences forestières. DEA National de Science du Sol.

WERTER François. 2003. Mesure de la cristallinité de la gibbsite par spectroscopie infrarouge. Maîtrise Science de la Terre et de l'Univers.

Membre de jury de thèse (examinateur)

ROGEON Hervé. 2010. Influence de la gestion des sols sur la structure et la dynamique du carbone organique. Thèse de doctorat, Université de Poitiers. Dir. A. AMBLES & L. LEMEE

HUBERT Fabien. 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré : implications minéralogique et pédologique. Thèse de doctorat, Université de Poitiers. Dir. A. MEUNIER & L. CANER

GONZALEZ DUGO Victoria. 2006. Effet du déficit hydrique sur l'état de nutrition azotée chez les graminées fourragères. Thèse de doctorat, Université de Poitiers. Dir. J. L. DURAND, INRA Lusignan.

Participation à des comités de pilotage de thèse

MARESCHAL Louis. 2005. Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan). Thèse de doctorat Université Nancy-Henri Poincaré. Resp. M.-P. TURPAULT INRA Nancy. 2005-2008.

ADAM Issifou. 2009 & 2010. Cartographie fine et suivi détaillé de la salinité des sols d'un périmètre irrigué au Niger en vue de leur remédiation. Thèse cohabilitée Agrocampus-ouest & Université Abdou Moumouni – Niger. Resp. C. WALTER & D. MICHOT Agrocampus et Y. GUERO au Niger

Enseignement

Responsabilités en enseignement

- 2008-2011 : Responsable de la première année du Master Matériaux Naturels Eaux et Expertise Environnementale de l'université de Poitiers. Participation à l'établissement du contrat quadriennal 2008-2011 du master de géosciences de l'université de Poitiers.

- 2004-2007 : Responsable de la première année du Master Géomatériaux–Eaux et Géotechnologie Environnementale de l'université de Poitiers

-2002-2003 : Responsable de la deuxième année de la Maîtrise de Science et Techniques Géotechnologie Environnementale de l'université de Poitiers

Responsabilité de plusieurs UE d'enseignement : Science des sols en LIII et M1, Géologie en LIII Pro, Stages de terrain de Master 1, Stage en entreprise et en laboratoire de Master 1.

Service complet assuré depuis 2002

Service 2008-2009 : 130 H eq. TD en Licence, 69 h eq. TD en Master – Total : 199 H eq. TD

Service 2009-2010 : 162 H eq. TD en Licence, 96 h eq. TD en Master – Total : 258 H eq. TD

Depuis la mise en place du LMD2 – 2008 à aujourd'hui.

Niveau	UE	Enseignement
L1 SVG	Stages de terrain	½ jour terrain : découverte des sols de la région de Poitiers
	Crises et ressources de la Planète Terre	CM/TD : le sol une ressource non renouvelable
L3 Terre et Environnement	Science des sols	CM/TD : constituants et propriétés des sols. Propriétés physiques et chimiques TP : propriétés physiques et chimiques des sols
	Stages de terrain	TP : Terrain milieu sédimentaire sur l'île de Noirmoutier
L3 Pro Usage et qualité des sols et des eaux	Hydrogéologie/pédologie	CM/TD : constituants des sols. Propriétés physiques et chimiques. Formation des sols TP : terrain de description des sols
	Géologie	CM/TD : roches sédimentaires TP : description macroscopiques de roches sédimentaires
L3 Pro Mesure de la qualité des milieux (IUT Châtelleraut)	Science des sols	CM/TD : propriétés des sols TP : description de sols, mesure pH et tests pollution hydrocarbures
M1 Matériaux Naturels Eaux et Expertise Environnementale	Pédologie appliquée	CM/TD : Formation des sols. Notions de classification des sols, cartographie des sols. TP : analyse de cartes des sols
	Stages de terrain	TP : stage de 2.5 jours sur la mesure de conductivité hydraulique et de cartographie des sols
	Stages en entreprise et laboratoire	Gestion des stages en entreprise et en laboratoire.
M2 Matériaux Naturels Eaux et Expertise Environnementale	Argiles dans les systèmes géologiques	CM : identification des argiles dans les sols. Modifications minéralogiques des sols.
M2 MNA	Interactions argiles / MO / organismes dans les sols	CM, TD et TP sur l'évolution des argiles sous l'effet de la végétation

Enseignement pour des filières externes

Depuis 2005 : Terrain : description des sols de la région de Poitiers pour le master IBHV de Tours (Resp. S. SALVADOR-BLANES)

2002-2006 : Cours/TD de sciences des sols à l'Université de La Rochelle en master 1. (Resp. F. LEVEQUE)

Responsabilités

- 2008 : Membre (élu pour 4 ans) du conseil d'administration de l'Association Française pour l'Etude du Sol (AFES).

- 2009 : Secrétaire Général (élu) de l'Association Française pour l'Etude du Sol (AFES).

Membre de comité scientifique de conférences nationales et internationales

- 2007 : Membre du conseil scientifique des 8^è Journées Nationales d'Etude des Sols (Angers 2007)

- 2007 : Chairman de la session 'Pédologie' – 8^è Journées Nationales d'Etude des Sols (Angers 2007)

- 2008 : Co-Chairman (Prof. Karl STAHR) de la session 'Soil Mineralogy' at the Eurosoil Meeting – Vienne Autriche

Organisation Nationale

- 2009 : Ecole Thématique « Phyllosilicates des sols » - procédures d'identification et de quantification des phyllosilicates des sols par diffraction des rayons X. 26-27/10/2009 Université de Poitiers – HYDRASA

Responsabilités scientifiques

Participation à des projets de recherche nationaux et internationaux

- 2005-2009 : Participation à l'ANR ECCO « Carbone Profond des sols » coordonnée par C. RUMPEL – UMR BIOEMCO. Responsable scientifique de la partie « minéralogie des sols et rôle des minéraux argileux dans la séquestration du carbone ».

- 2003-2007 : Participation au projet "Structural geomorphology and morphopedology in the State of Ceará, Brazil". Projet Coordonné par J. P. Peulvast & Y. Gunnell (France) and V. Claudino Sales (Federal University of Ceará, Brasil) Funding: Federal University of Ceará / Université Paris-Sorbonne. Responsable du volet minéralogie des sols et pédogenèse.

- 2007–2009 : Participation au projet Excellence Environnementale Développement des Eco-Industries. Impact des périodes de sécheresse sur la nature et la dynamique de la matière organique du sol. Financement : Région Poitou-Charentes. Rôle des minéraux argileux dans la stabilisation de la matière organique

PARTIE B : PRESENTATION SCIENTIFIQUE

CHAPITRE I

LES PHYLLOSILICATES DES SOLS

INTRODUCTION

La fraction argileuse granulométrique, inférieure à 2 μm , est en général dominée par les phyllosilicates mais comporte des minéraux finement divisés en quantité variable (quartz, calcite, oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, oxydes de titane, ...). Ce sont surtout les minéraux argileux qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques des sols (sorption d'éléments chimiques ou de molécules, surface spécifique, agrégation). Ils sont également des marqueurs des processus pédogénétiques qui ont eu lieu depuis l'altération du matériau parental dont ils sont, pour une partie, les produits (Wilson, 1999).

La fraction argileuse présente une hétérogénéité importante de composition chimique des minéraux, de taille granulométrique (quelques dizaines de nm à quelques dizaines de μm) et de structure cristalline. De ce fait l'identification, et à fortiori, la quantification des différentes espèces qui constituent la fraction argileuse est très complexe

I – LES PHYLLOSILICATES DES SOLS :

Dans cette section des notions sur la structure des phyllosilicates seront présentées d'une part pour souligner les spécificités des phyllosilicates des sols et d'autre part pour introduire des notions qui seront ensuite utilisées pour leur identification. Une interprétation correcte des diffractogrammes des minéraux argileux nécessite de bien connaître leur structure pour s'assurer de la validité du modèle minéralogique et des paramètres employés. Les principales références sont Brindley & Brown (1980), Moore & Reynolds, (1989); Bouchet *et al.* (2000).

I.1 Structure des phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, on peut les caractériser par la superposition de plans atomiques parallèles à leur face 00 ℓ . Les phyllosilicates sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations.

A – La couche tétraédrique

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure I-1A). Ce cation est principalement Si⁴⁺ (SiO₄)⁴⁻, fréquemment Al³⁺ (AlO₄)⁵⁻, et plus rarement Fe³⁺ (FeO₄)⁵⁻. Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Figure I-1B). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (Figure I-1C). Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite).

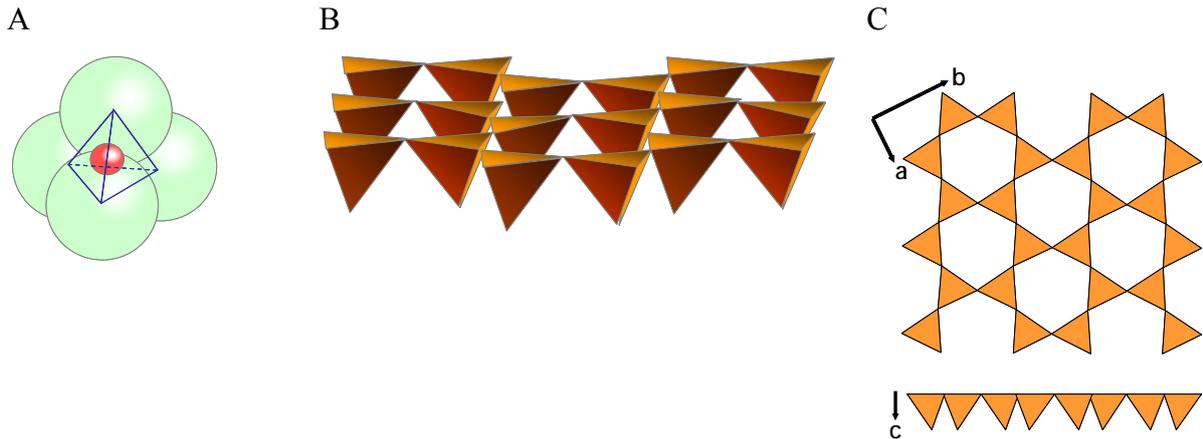


Figure I-1 : A : Tétrahèdre (SiO_4^{4-}) ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates C : vue selon la direction b ou c

Les dimensions de la maille correspondant à 4 tétraèdres sont $a = 0,536 \text{ nm}$ et $b = 0,927 \text{ nm}$. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de $0,212 \text{ nm}$.

B – La couche octaédrique

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (Figure I-2A). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure I-2B). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins); la couche est dite trioctaédrique (Figure I-2C). Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins; la couche est dite dioctaédrique (Figure I-2D).

La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale. Les dimensions de la maille dépendent du cation. Les dimensions d'une couche dioctaédrique alumineuse sont $a = 1,50 \text{ nm}$, $b = 0,864 \text{ nm}$ et l'épaisseur c est de $0,274 \text{ nm}$. Celles d'une couche trioctaédrique magnésienne sont $a = 1,411 \text{ nm}$, $b = 0,943 \text{ nm}$ et $c = 0,245 \text{ nm}$. La mesure de la dimension b est réalisée sur des diffractogrammes de poudres désorientées (d_{060}); elle permet de différencier les phyllosilicates di ou trioctaédriques.

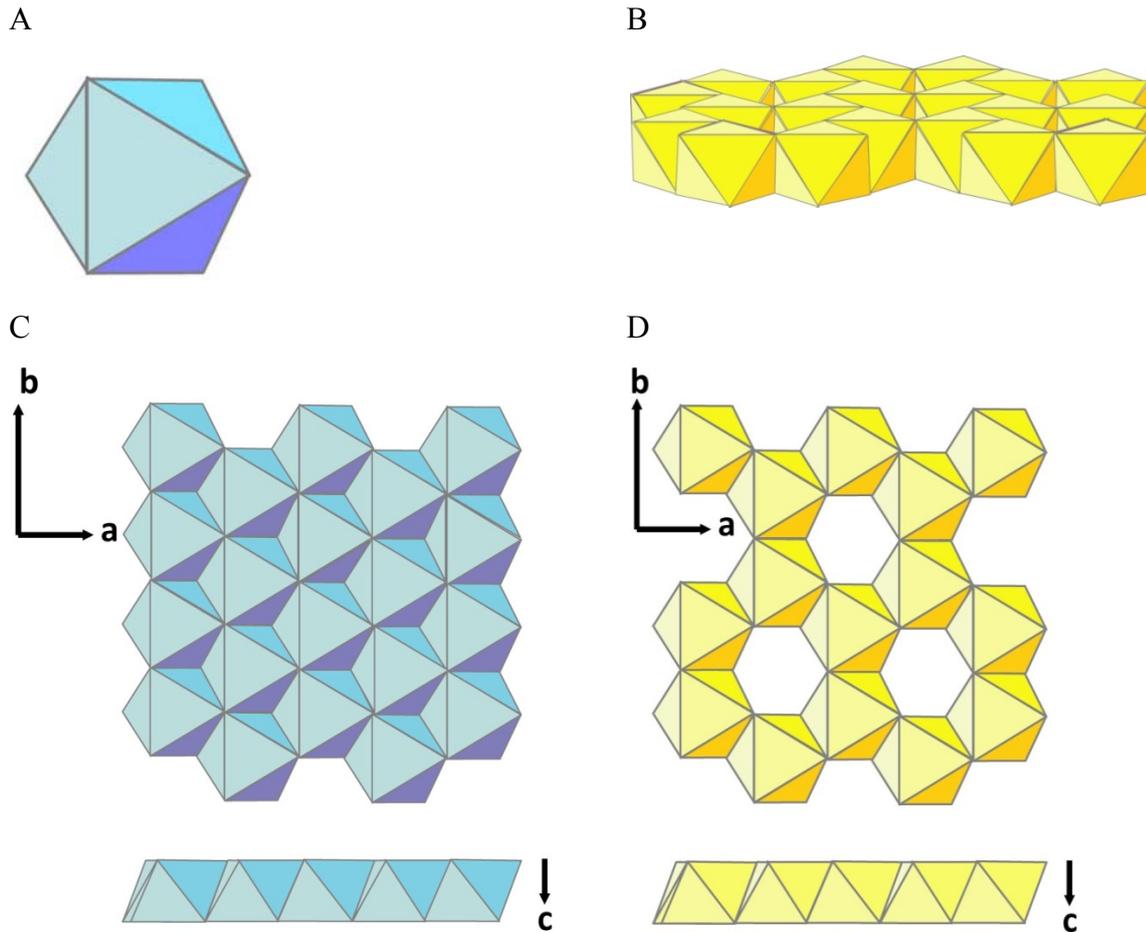


Figure I-2 : A : Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates. C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique

C – Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres. Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur liaison (Figure I-3).

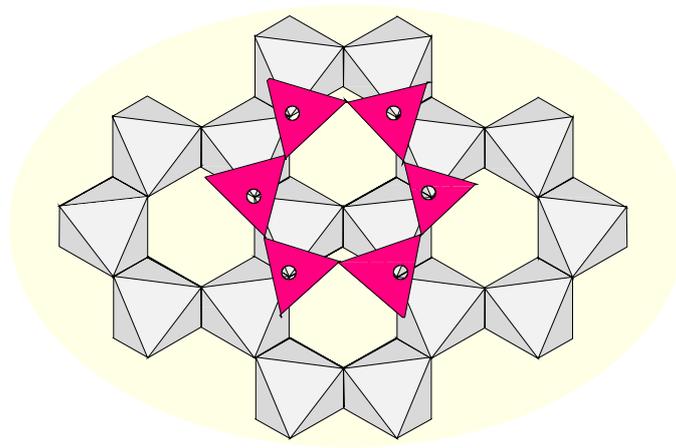


Figure I-3 : Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique dans les phyllosilicates (d'après Velde & Meunier 2008)

II – LES DIFFERENTES FAMILLES DE PHYLLOSILICATES

Les familles de phyllosilicates sont distinguées par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (espèces simples) ou différents (espèces interstratifiées). La chimie des feuillets, le taux de substitution, l'occupation octaédrique et la nature des cations interfoliaires, et sont également pris en compte pour différencier les phyllosilicates.

II.1 Les phyllosilicates simples

Ils correspondent à l'empilement de feuillets tous identiques au sein d'une particule (Figure I-4). Les feuillets de type 1:1 correspondent à la liaison entre une couche octaédrique et une couche tétraédrique. Les feuillets de type 2:1 sont composés d'une couche octaédrique centrale liée à deux couches tétraédriques. La composition chimique du feuillet élémentaire est donnée sous la forme d'une formule unité. La composition chimique du minéral formé par un empilement de feuillets déterminant une symétrie globale est donnée par la formule structurale.

Type de feuillets	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1/1	Kaolinite/ Serpentinite	Kaolinite	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Halloysite
		Serpentinite	Chrysotile, Lizardite
2/1	Pyrophyllite/ Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
		Talc	Talc
	Mica	Mica dioctaédrique	Muscovite, paragonite, Illite
		Mica trioctaédrique	Phlogopite, Biotite
	Smectites	Smectite dioctaédrique	Beidellite, Montmorillonite
		Smectite trioctaédrique	Saponite, Hectorite
2/1/1	Chlorites	Chlorite dioctaédrique	Donbassite Chlinochlore (Mg)
		Chlorite trioctaédrique	Chamosite (Fe) Sudoite

Figure I-4 : principaux groupes de phyllosilicates

A – Les phyllosilicates 1:1

La maille des phyllosilicates 1:1 contient 4 octaèdres occupés par Al^{3+} et par 4 tétraèdres occupés par Si^{4+} (Figure I-5). La majeure partie des phyllosilicates 1:1 rencontrés dans les sols sont dioctaédriques avec de l'aluminium en position octaédrique. Ces minéraux appartiennent à la famille des kaolinites dont la formule unité est $Si_4O_{10}Al_4(OH)_8$.

Le feuillet de kaolinite est neutre car la charge négative de la charpente anionique est entièrement compensée par la charge positive des cations tétraédriques et octaédriques.

Cette famille regroupe les kaolinites et les halloysites. La distance inter-réticulaire (d_{001}) de la kaolinite est de 0,715 nm (Figure I-5). Elle ne varie pas par hydratation ou solvatation à l'éthylène glycol. La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, cependant une couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire (Hofmann *et al.*, 1934; Churchman & Carr, 1975, Joussein *et al.*, 2005). La distance basale de l'halloysite hydratée est donc de 1,0 nm mais celle-ci peut se déshydrater irréversiblement sous la forme de l'halloysite 0,7 nm, ou gonfler après traitement à la formamide (Churchman & Carr, 1975, Joussein *et al.*, 2005). Le test à la formamide sert d'ailleurs à différencier l'halloysite de la kaolinite.

Dans les sols les phyllosilicates 1:1 trioctaédriques (lizardite/chrysotile) sont très peu communs sauf dans le cas de sols développés sur des roches ultrabasiqes (serpentes). Dans ces sols des éléments comme le nickel peuvent substituer l'aluminium (Nepouite : $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Ni}_6(\text{OH})_8$).

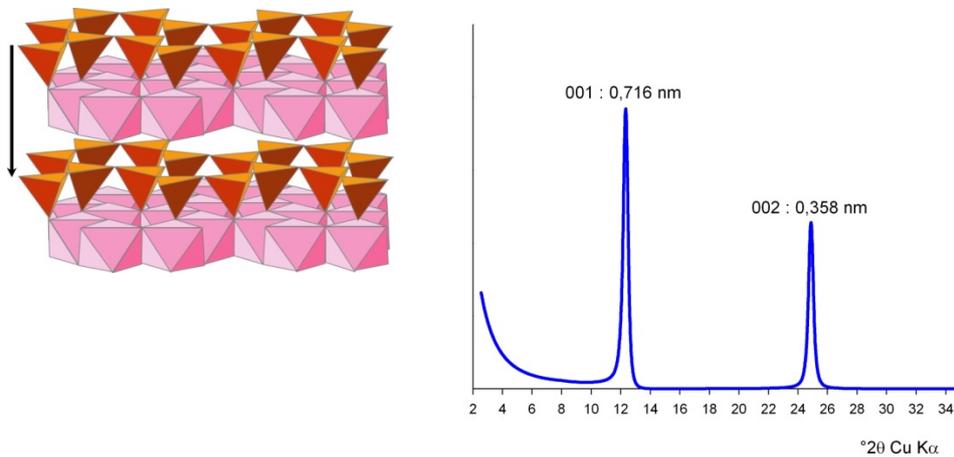


Figure I-5 : Structure de la kaolinite et DRX de lame orientée correspondant

B – Les phyllosilicates 2:1

La charge négative de la charpente anionique du feuillet 2:1 peut être totalement compensée par les cations tétraédriques et octaédriques (Figure I-6). Les minéraux 2:1 à feuillet neutre sont principalement des minéraux de haute température et sont peu communs dans les sols, la pyrophyllite $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_4(\text{OH})_4$ pour le pôle dioctaédrique et le talc $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_4$ pour le pôle trioctaédrique. La distance inter réticulaire (d_{001}) de la pyrophyllite est de 0,92 nm et celle du talc 0,935 nm.

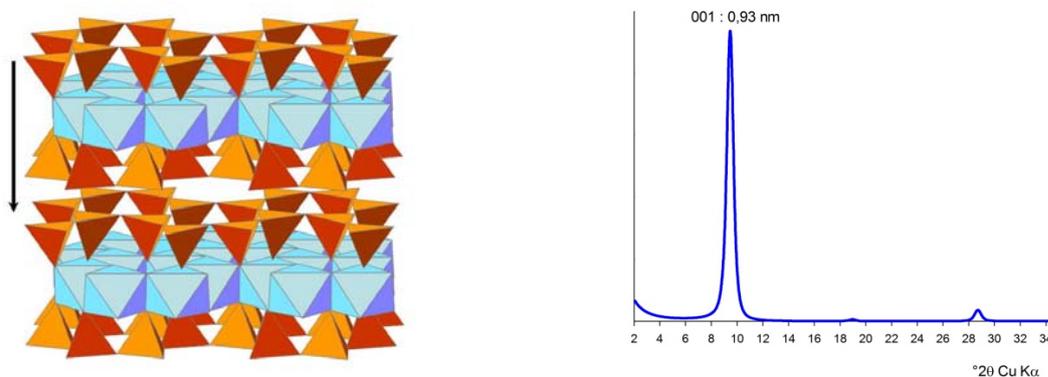
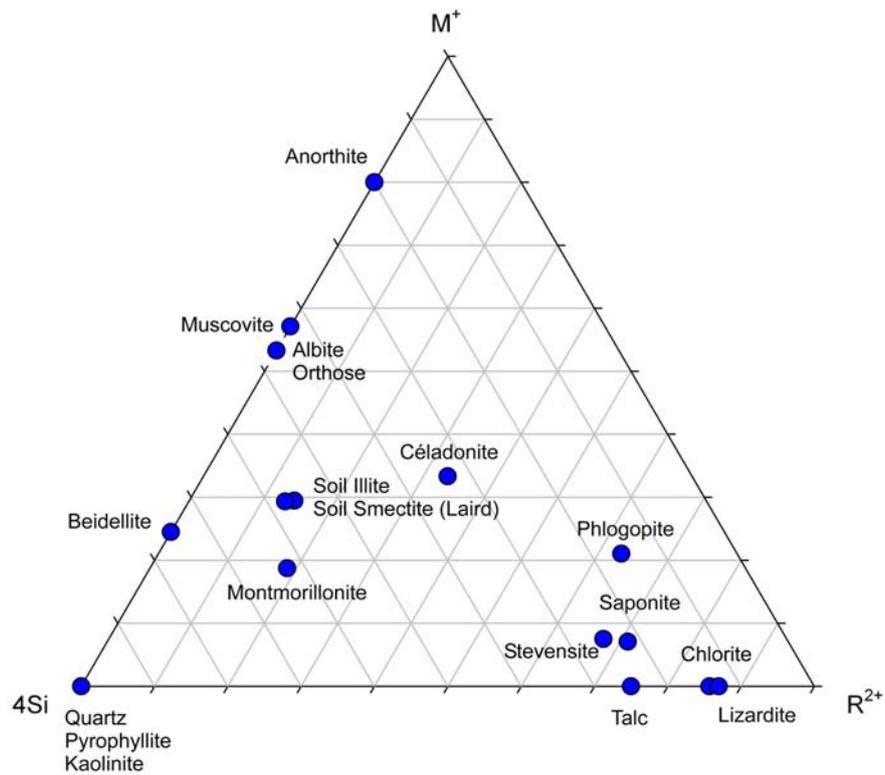


Figure I-6 : Structure d'un minéral 2:1 sans charge (talc) et DRX de lame orientée correspondant

Cependant la plupart des phyllosilicates 2:1 rencontrés dans les sols présentent des substitutions cationiques dans les tétraèdres et les octaèdres. Ces substitutions sont contrôlées par le diamètre des ions (règles de Pauling). Dans les tétraèdres les principaux cations rencontrés sont Si^{4+} et Al^{3+} et parfois Fe^{3+} . Les substitutions octaédriques correspondent au remplacement d'un cation trivalent (R^{3+} ex. Al^{3+}) par un cation bivalent (R^{2+} ex. Mg^{2+}). Les possibilités de substitutions en couche octaédrique sont plus importantes (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ...) du fait de la plus grande taille de l'octaèdre. Les substitutions entraînent un excès de charges négatives du feuillet qui n'est pas compensé par les cations octaédriques et tétraédriques mais par une couche de cations interfoliaires. Les cations interfoliaires peuvent se trouver sous forme de cations 'libres' ou d'une couche octaédrique en position interfoliaire. Les substitutions dans les sites tétraédriques et octaédriques des minéraux 2:1 et 2:1:1 conduisent à de larges gammes de composition chimique qui peut être étudiée au moyen des projections dans des diagrammes ternaires qui permettent de différencier les minéraux en fonction de la proportion des différents cations (Figure I-7). Les diagrammes les plus utilisés pour les minéraux argileux sont le diagramme $\text{M}^+ - 4\text{Si} - \text{R}^{2+}$ pour les minéraux dioctaédriques et le diagramme $\text{M}^+ - 4\text{Si} - 3\text{R}^{2+}$. M^+ correspond à la somme des charges électriques des cations alcalins et alcalino-terreux : $\text{M}^+ = \text{K}^+ + \text{Na}^+ + 2 \text{Ca}^{2+}$. 4Si correspond au taux de saturation de la couche tétraédrique sur une base $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ qui correspond à la demi-maille des minéraux 2:1. $4\text{Si} = \text{Nb de Si dans la formule structurale} / 4$. R^{2+} correspond à la somme des cations autre que Ca^{2+} : $\text{R}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$. Pour les minéraux trioctaédriques cette somme est divisée par 3 pour calculer le taux de remplissage des 3 sites octaédriques. $3\text{R}^{2+} = (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Mn}^{2+})/3$.

A



B

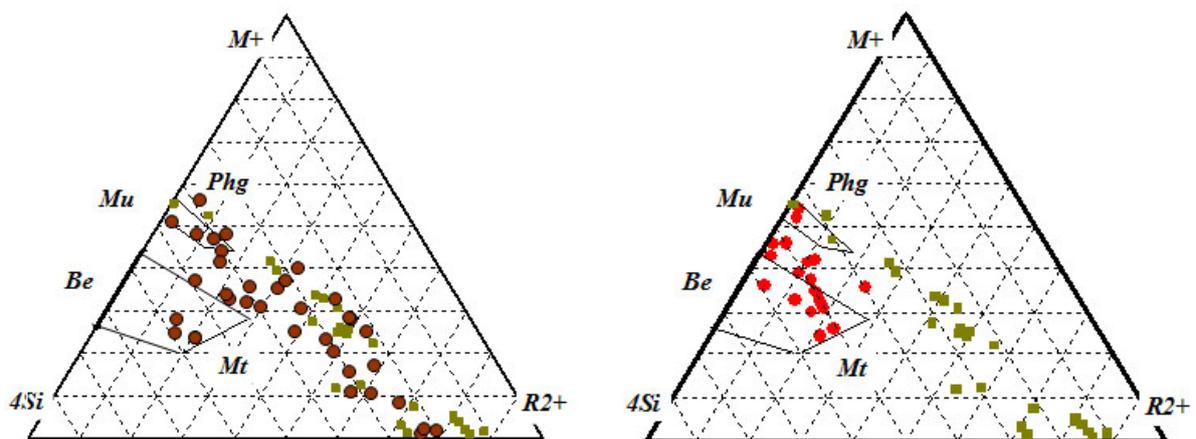


Figure I-7 : A) Projection de la composition chimique de différents minéraux dans le diagramme ternaire M^+ – $4Si$ – R^{2+} (Velde, 1985, Bouchet *et al.*, 2000, Meunier 2005). B) Exemple des phyllosilicates des horizons E de podzols de Finlande (Gillot *et al.*, 2000) ; cette projection permet de différencier les minéraux selon leur taux d'occupation octaédrique et les cations interfoliaires et ainsi de suivre l'évolution des minéraux au cours de l'altération.

Les minéraux 2:1 avec cations interfoliaires

Des cations alcalins et alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) non liés entre eux neutralisent les charges négatives du feuillet. Ces cations sont liés par des liaisons faibles aux couches tétraédriques de deux feuillets successifs. Selon la charge du feuillet on différencie plusieurs types de minéraux.

- Les micas (muscovite $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{Al}_2\text{OH}_2\text{K}$, phengite $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{Al}, \text{Mg})_2\text{OH}_2\text{K}$, phlogopite $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{Mg})_3\text{OH}_2\text{K}$) et biotite $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{OH}_2\text{K}$) et les illites $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}][\text{Al}_{2-y}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_y]\text{OH}_2\text{K}_{(x+y)}$ avec $x+y < 1$ ont des charges respectives de -1,0 et de -0,75 à -0,9 par demi-maille et comme cation interfoliaire majoritaire le potassium (parfois NH_4^+) (Figure I-8). Ce cation est déshydraté et en général localisé dans la cavité ditrigonale des couches tétraédriques basales. Le feuillet 2:1 « haute charge » est un feuillet non expansible après hydratation et solvataion à l'éthylène glycol (EG). La distance inter-réticulaire des micas est de 1,00 nm et celle de l'illite varie de 1,00 à 1,02 nm en fonction de la taille du domaine cohérent (Figure I-8).

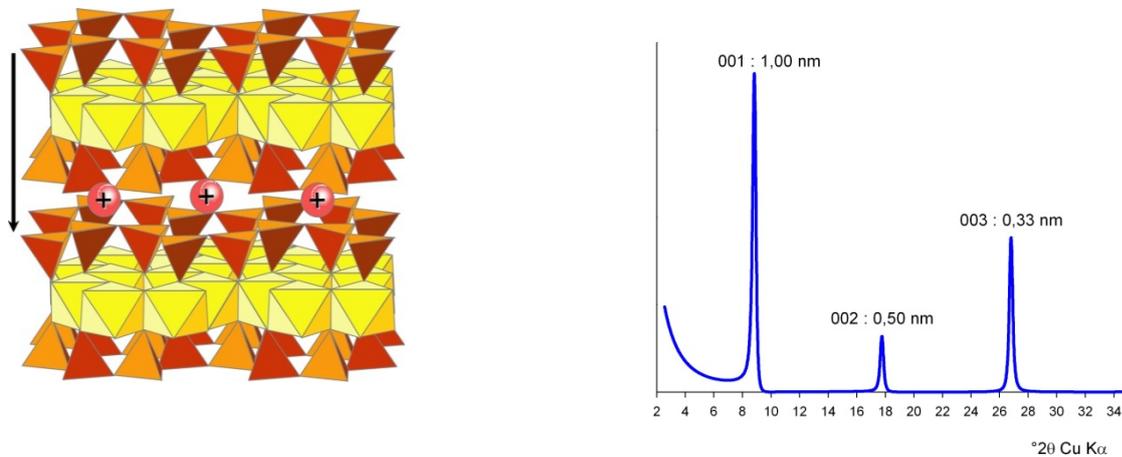


Figure I-8 : Structure d'une illite et DRX de lame orientée correspondant

- Les vermiculites présentent une charge comprise entre -0,6 et -0,7 compensée par K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+ . Le feuillet de vermiculite « haute charge » est théoriquement un feuillet non expansible après solvataion à l'éthylène glycol. La distance inter-réticulaire des vermiculites est de 1,45 nm. Les vermiculites sont expansibles après solvataion au glycérol ($d = 1,45$ nm).

- Les smectites possèdent une charge comprise entre -0,6 et -0,3 compensée par K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+ . Le feuillet de smectite « basse charge » est expansible car les cations interfoliaires peuvent s'hydrater avec 0, 1 ou deux couches d'eau dans les conditions des sols.

L'éthylène glycol ou le glycérol peuvent également se loger dans l'espace interfoliaire sous la forme d'une ou deux couches. La dimension de l'espace interfoliaire de ces minéraux varie en fonction de l'humidité relative ou de la présence de molécules polaires (Figure I-9). La distance inter réticulaire des smectites, dont le cation interfoliaire est le calcium, est comprise entre 0,98 nm (0 couche d'eau), 1,25 nm (1 couche d'eau) et 1.52 nm (2 couches d'eau) en fonction de l'humidité ambiante (Figure I-10). En présence d'éthylène glycol ces minéraux gonflent à 1,35 nm (1 couche EG) et 1,70 nm (2 couches EG) (Ferrage, 2004, Ferrage *et al.*, 2005a,b, 2007). La nature, la localisation des substitutions, la charge du feuillet, ainsi que la nature du cation octaédrique dominant, sont utilisées pour différencier les smectites. Dans les sols sont principalement rencontrées des smectites dioctaédriques : les beidellites ont des charges tétraédriques ($[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x]\text{O}_{10}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{OH})_2\text{M}^+_x$), et les montmorillonites possèdent des charges octaédriques ($\text{Si}_4\text{O}_{10}[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-y}\text{Mg}_y](\text{OH})_2\text{M}^+_y$).

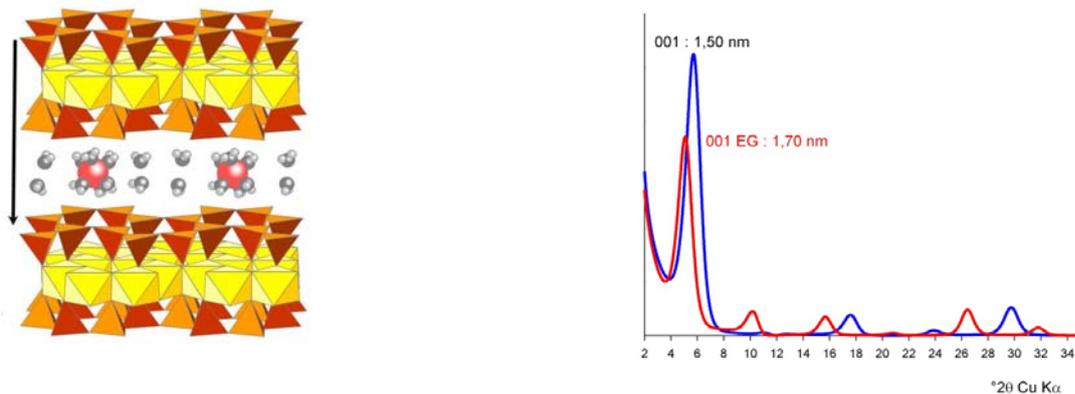


Figure I-9 : Structure d'une smectite et DRX de lame orientée correspondant (Bleu : DRX sec à l'air, rouge : DRX après solvatisation à l'éthylène glycol)

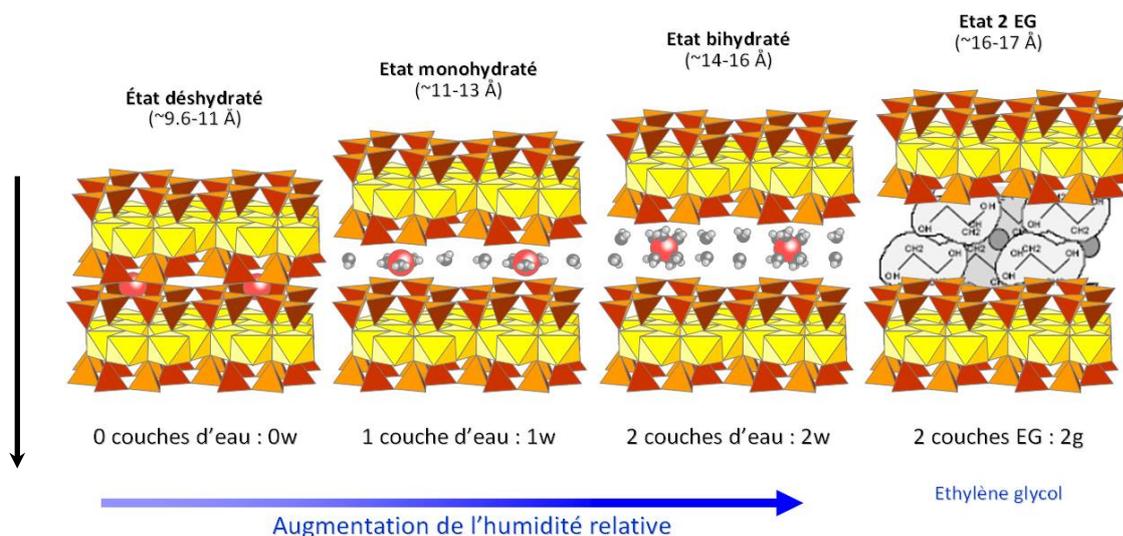


Figure I-10 : Différents états d'hydratation et de solvatisation à l'EG d'une smectite

Ces définitions sont cependant très théoriques. Dans les sols il est possible de rencontrer des illites avec des charges très basses (Laird *et al*, 1991, Velde & Barré, 2009) et des vermiculites qui peuvent gonfler après solvataion à l'éthylène glycol. Les illites avec une basse charge peuvent être comparées à des feuillets de smectite dont la présence de cation interfoliaire K^+ les rend non expansibles. En diffraction des rayons X il n'est pas possible de différencier ces deux types de minéraux possédant une distance basale d'environ 1,0 nm. La distance basale est donc fonction de la structure du feuillet, du cation et de l'humidité relative ce qui engendre une forte hétérogénéité au sein d'un échantillon.

Les minéraux 2:1 avec couche octaédrique interfoliaire (feuillets 2:1:1)

Pour ce groupe de phyllosilicates une couche octaédrique interfoliaire, qui ne partage pas de sommets (liaisons ioniques) avec les couches tétraédriques des feuillets 2:1 qui l'entourent, neutralise les charges du feuillet 2:1. Ces phyllosilicates correspondent aux feuillets 2:1:1. La couche octaédrique additionnelle peut être dioctaédrique $[Al(OH)_3]$ et dite gibbsitique ou trioctaédrique $[Mg(OH)_2]$ et dite brucitique.

La famille des minéraux 2:1:1 dans les sols est celle des chlorites et des intergrades hydroxy-alumineux. Le feuillet 2:1 des chlorites est similaire à celui des minéraux 2:1 précédemment décrits et présente une gamme de charge variable suite à la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres. La couche octaédrique interfoliaire n'est pas échangeable et empêche l'expansion de l'espace interfoliaire, de ce fait la distance basale des chlorites est de 1,42 nm (Figure I-11).

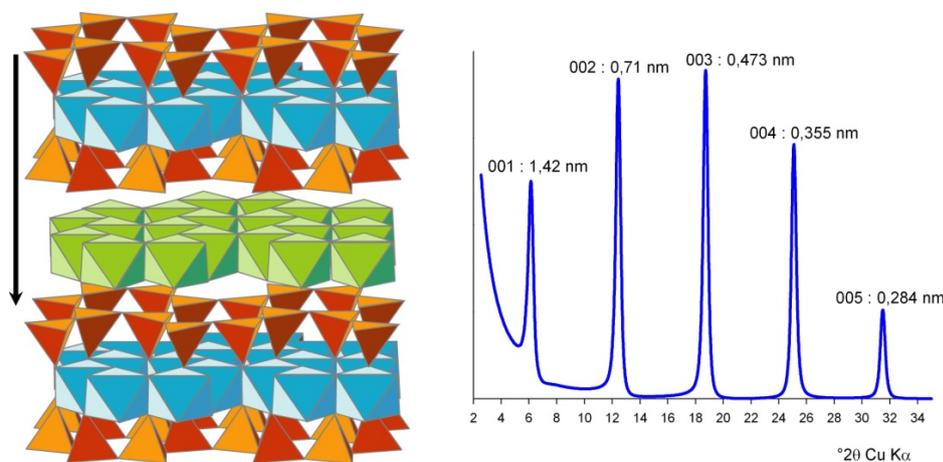


Figure I-11 : Structure d'une chlorite et DRX de lame orientée correspondant. Les rapports d'intensité des raies $00l$ sont fonction de la teneur en fer du feuillet.

Toutefois, dans les sols, la majorité des minéraux 2:1 peuvent posséder une couche octaédrique interfoliaire partielle. Ces minéraux complexes correspondent à la dénomination courante d'« intergrades alumineux » (Figure I-12) et sont caractéristiques des sols modérément acides. La structure de ces minéraux n'est pas complètement établie ; ils sont formés d'unités 2:1 séparées par des « îlots » d'aluminium sous forme polymérique dans l'espace interfoliaire. Dans les sols très acides (pH < 4.5) la forme dominante de l'aluminium est Al^{3+} mais à des pH voisins de 5 les formes hydroxylées $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(6-x)+}$ en tenant compte des molécules d'eau associées se forment.

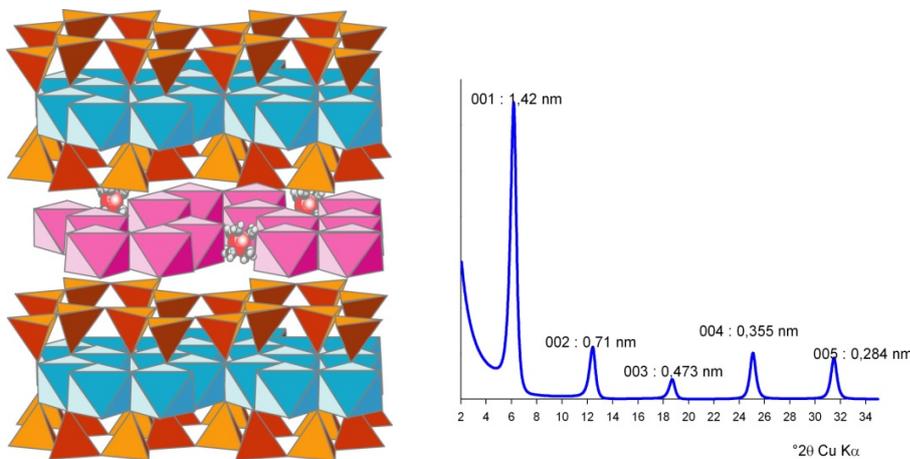


Figure I-12 : Structure d'une chlorite alumineuse à couche interfoliaire partielle (taux de remplissage de la couche brucitique de 75 %) et DRX de lame orientée correspondant

Les formes hydroxylées $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(6-x)+}$ se positionnent comme cations échangeables dans l'espace interfoliaire. Ces cations peuvent ensuite polymériser au sein de l'espace interfoliaire sous la forme d'îlots $[\text{Al}_n(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(3n-x)+}$ linéaires ou cycliques (Figure I-13). Le nombre de molécule d'eau dépend du type de polymère linéaire ou cyclique.

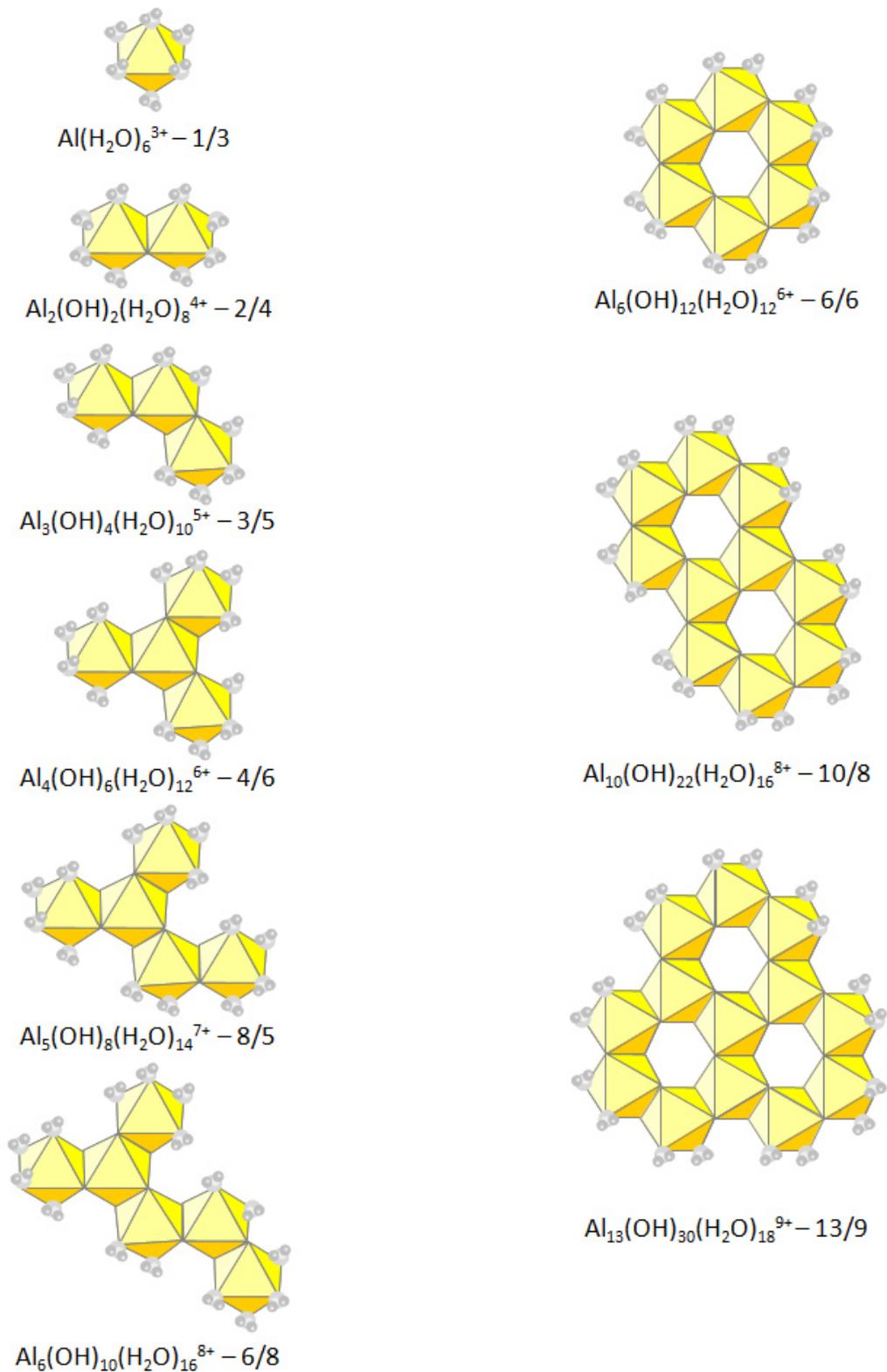
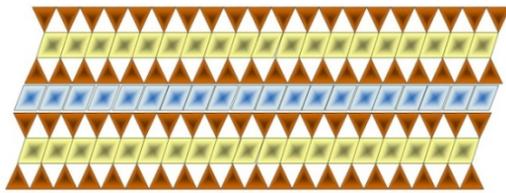


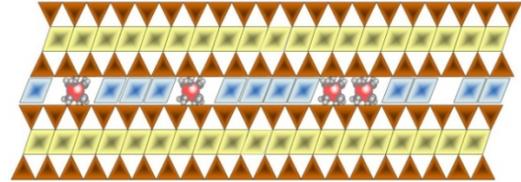
Figure I-13 : Formes polymériques de l'aluminium qui peuvent se localiser dans l'espace interfoliaire de minéraux 2:1 pour neutraliser la charge. Formule correspondant à ces formes, nombre de cations Al^{3+} et charge du polymère. La présence de ces 'îlots' d'Al bloque l'expansibilité du feuillet. (d'après Meunier, 2007)

Le taux de polymérisation est variable, lorsque celui-ci est important cela peut former une couche 'brucite-like' ou 'gibbsite-like' et donner une structure voisine des chlorites (Figures

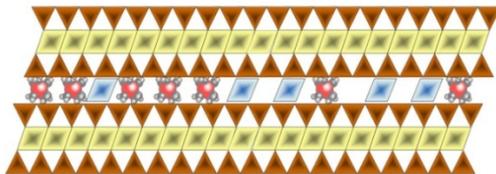
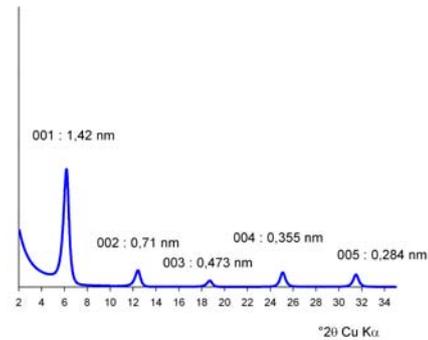
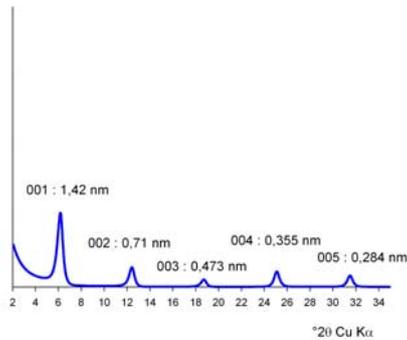
I-12 et I-14). Ces minéraux intergrades ont des caractéristiques intermédiaires entre les chlorites, les vermiculites et les smectites en fonction de la proportion d'aluminium sous forme cationique, hydroxylée ou polymérisée dans les interfoliaires.



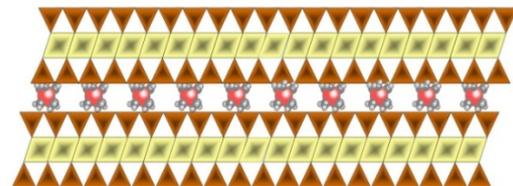
Couche interfoliaire complète
"chlorite"



Couche interfoliaire partielle
"chlorite like"



Ilots de couche interfoliaire
"chlorite like"



Cations interfoliaires (Ca²⁺, Al³⁺)
"smectite ou vermiculite like"

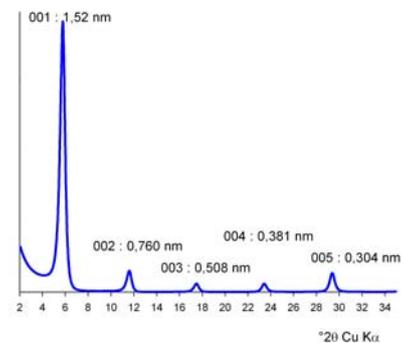
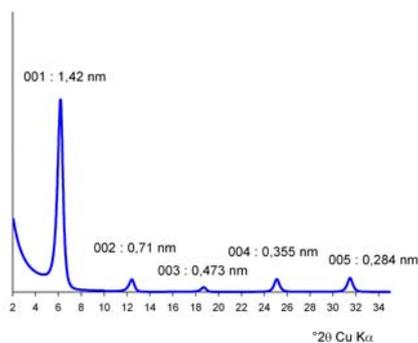


Figure I-14 : Structure d'une chlorite alumineuse à couche interfoliaire partielle plus ou moins complète et DRX de lame orientée correspondant. (L'échelle des intensités de diffraction est identique pour chaque figure pour illustrer l'augmentation de l'intensité de la d₀₀₁ et la chute de celle des d_{00i} lorsque la couche est partielle)

Lorsque des cations polymérisés sont présents dans l'interfoliaire du feuillet 2:1 celui-ci perd sa capacité d'expansion et se comporte comme une chlorite. Lorsque il n'y a pas de forme polymérique mais des cations échangeables Ca^{2+} , Al^{3+} , $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$ et $[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$ le feuillet 2:1 se comporte comme une vermiculite ou une smectite en fonction de sa charge et peut être expansible ou non expansible. Le taux de polymérisation contrôle la proportion de couche brucitique ou gibbsitique dans l'espace interfoliaire. L'effet observable en DRX est la variation des rapports d'intensité entre la raie 001 et ses harmoniques. Lorsque le taux de remplissage de la couche interfoliaire diminue on observe une forte diminution de l'intensité des raies harmoniques rapport à la raie 001 (Figure I-14).

II.2 Les minéraux interstratifiés

Les minéraux argileux simples, c'est-à-dire dont le cristal est constitué de l'empilement de feuillets identiques, décrits ci-dessus sont abondants dans les sols mais ils sont également accompagnés par des phyllosilicates plus complexes : les minéraux argileux interstratifiés. Les différentes familles de minéraux argileux simples décrits ci-dessus diffèrent essentiellement dans l'épaisseur du feuillet (dimension perpendiculaire aux plans 00 ℓ , axe c de la maille) de 0,7 à 1,55 nm alors que les paramètres a et b, de la maille sont voisins. Ceci autorise l'empilement de feuillets correspondants à des familles simples différentes au sein d'un même cristal : l'interstratification.

Les minéraux argileux interstratifiés reconnus dans les sols sont composés de l'empilement d'au moins deux types de feuillets 1:1/2:1, 2:1/2:1, 2:1/2:1:1 (Figure I-15). Les récents développements des logiciels de modélisation des diffractogrammes de rayons X ont révélé que les interstratifiés à trois composants (2:1/2:1/2:1:1 ex. I/S/Ch) (Drits *et al.*, 1997, 2004, Lanson *et al.*, 2009, Hubert 2008, Hubert *et al.*, in review) étaient plus répandus qu'on ne le pensait. Les minéraux interstratifiés sont fréquemment rencontrés dans les sols et les séquences d'altération de phyllosilicates primaires. Leurs processus de formation dans les sols sont encore mal connus. Dans certains cas, ils peuvent être des intermédiaires dans la transformation des minéraux primaires.



Figure I-15 : Différentes possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux ou trois composants

On distingue deux grands groupes : les interstratifiés ordonnés (parfois réguliers) et les interstratifiés désordonnés. Les interstratifiés ordonnés présentent une sur-structure, correspondant à la succession régulière des deux types de feuillets, identifiable en DRX lorsqu'ils s'approchent de la régularité. S'ils comportent deux feuillets élémentaires de composition différente (ex illite 1,0 nm et smectite 1,52 nm), la régularité signifie que la composition est proche de 50% illite - 50% smectite pour un ordre 1 ($R=1$). Dans ce cas, le pic de diffraction d_{001} correspond à la somme des deux feuillets (2,52 nm) et les harmoniques correspondent à des fractions rationnelles de d_{001} .

Les interstratifiés désordonnés présentent des séries de pics de diffraction $00l$ non rationnelles du fait de l'interférence entre les pics voisins des deux espèces pures. Ces derniers sont majoritaires dans les sols par rapport aux interstratifiés ordonnés. Les diffractogrammes des interstratifiés sont très différents des espèces simples qui les constituent et dépendent de la nature, de la proportion (Figure I-16 et I-17) et des séquences d'empilement des différents feuillets. Les positions des pics sont intermédiaires entre les deux phases pures les constituant et dépendent de leurs proportions. On utilise les lois de Méring (Méring, 1949) pour connaître la proportion des espèces pures.

Les minéraux argileux interstratifiés à deux composants les plus couramment décrits dans les sols sont :

- Illite/smectite (I/S) et kaolinite/smectite (K/S) qui correspondent à l'empilement de deux espèces dioctaédriques.
- Mica (biotite)/vermiculite ; chlorite/vermiculite et chlorite/smectite qui correspondent à des espèces trioctaédriques ou di/trioctaédriques. Les interstratifiés mica/vermiculite et chlorite/vermiculite sont en général ordonnés. Ils se forment par l'altération de phyllosilicates

préexistants comme la biotite dans les roches cristallines (Wilson, 1966, 2004, Banfield & Eggleton, 1988, Meunier, 2005).



Figure I-16 : Variation des proportions de l'illite et de la smectite dans un interstratifié illite/smectite

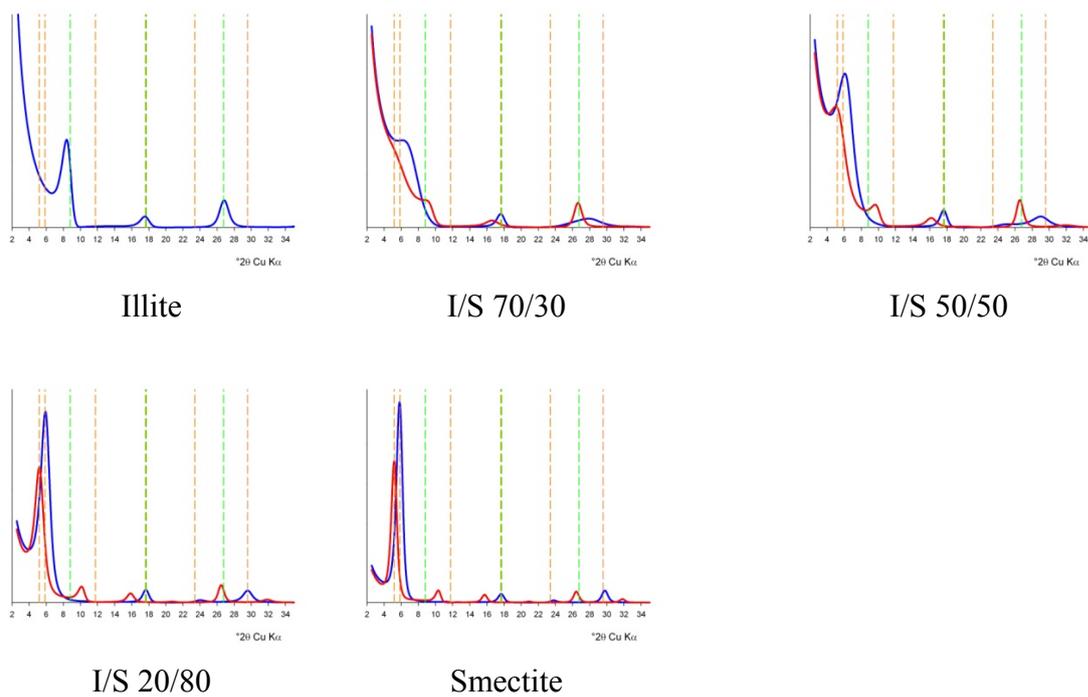


Figure I-17 : Diffractogrammes de rayons X sur lame orientée d'interstratifiés illite/smectite désordonnés en fonction de la proportion de smectite (bleu : sec à l'air ; rouge : EG)

L'empilement des feuillets est défini par les probabilités de succession des différents feuillets ; il est décrit selon le modèle des statistiques Markoviennes. La probabilité de présence d'un feuillet est uniquement dépendante des types de feuillets qui le précèdent. La relation entre la présence d'un feuillet et les types de feuillets précédents correspond au degré

d'ordre de l'interstratifié ou *Reichweit* (R). Dans les sols les *Reichweit* les plus courants sont $R = 0$ lorsque la probabilité de présence d'un feuillet ne dépend pas du feuillet précédent, et $R = 1$ lorsque la probabilité de présence d'un feuillet dépend du feuillet précédent. Il existe aussi des interstratifiés $R = 2$ ou $R = 3$ dont la probabilité d'occurrence d'un feuillet dépend des deux ou trois feuillets précédents ; ces derniers ne sont pas décrits dans les sols mais dans les séries diagénétiques.

Dans le cas d'un interstratifié à deux composantes A et B on a les relations suivantes

W_A : proportion de feuillets A

W_B : proportion de feuillets B

$P_{A.A}$: probabilité qu'un feuillet A succède à un feuillet A

$P_{A.B}$: probabilité qu'un feuillet B succède à un feuillet A

$P_{B.A}$: probabilité qu'un feuillet A succède à un feuillet B

$P_{B.B}$: probabilité qu'un feuillet B succède à un feuillet B

P_{AA} : probabilité d'occurrence de la paire AA

P_{AB} : probabilité d'occurrence de la paire AB

P_{BA} : probabilité d'occurrence de la paire BA

P_{BB} : probabilité d'occurrence de la paire BB

Les six paramètres sont reliés entre eux par les relations suivantes :

IS à deux composants : $W_A + W_B = 1$

Après A on trouve A ou B : $P_{A.A} + P_{A.B} = 1$

De même pour B : $P_{B.B} + P_{B.A} = 1$

Probabilités d'occurrences des paires $P_{AB} = P_{BA} = W_A P_{A.B} = W_B P_{B.A}$

De ce fait deux paramètres indépendants, W_A et $P_{A.A}$ doivent être connus pour décrire un interstratifié à deux composants. Les autres paramètres de la structure sont déduits des relations ci-dessus. La matrice des probabilités est plus complexe pour des interstratifiés à 3 composants.

Exemple :

On fixe les valeurs suivantes (en rouge) :

$W_A = 0,4$

$P_{B.B} = 0,8$

$W_B = 1 - 0,4 = 0,6$

$$P_{B,A} = 1 - 0,8 = 0,2$$

$$P_{A,B} = 0,6 \times 0,2 / 0,4 = 0,3$$

$$P_{A,A} = 1 - 0,3 = 0,7$$

Les différentes possibilités de séquences d'empilement sont décrites avec W_A et $P_{A,A}$.

B – Séquences d'empilement aléatoires, ordonnées et ségréguées

Il est possible de décrire tous les types d'empilements pour un interstratifié à deux composants sur le graphe $P_{A,A}$ en fonction de W_A (Figure I-18 et I-19).



Figure I-18 : Différentes possibilités d'empilement des feuillets pour un interstratifié illite/smectite avec une proportion équivalente des deux espèces (50/50)

- Pour un interstratifié désordonné, R0, on a un empilement aléatoire des feuillets A et B. Aucune succession de feuillet n'est interdite. La probabilité de présence d'un feuillet dépend uniquement de sa proportion W_A :

$$P_{A,A} = P_{B,A} = W_A$$

$$P_{B,B} = P_{A,B} = W_B$$

Pour décrire ce type d'interstratifié il suffit de connaître la proportion d'un des deux composants. Sur la Figure I-17 ce type d'empilement correspond à la droite $Y = X$.

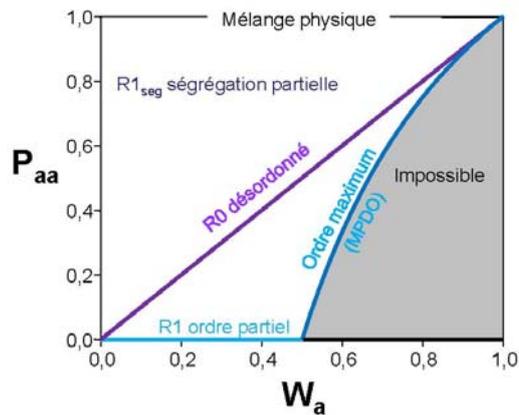


Figure I-19 : Relation entre les probabilités de succession de deux feuillets A (P_{aa}) et la proportion de ce feuillet (W_a) dans un interstratifié illite/smectite qui définissent les domaines d'existence des différents interstratifiés. (désordonné, ordre partiel, ordre maximum, ségrégation, mélange physique)

- Pour un interstratifié parfaitement ordonné, R1 MPDO (Maximum Possible Degree of Order) il est impossible que deux feuillets de l'espèce la moins abondante ($W < 0.5$) se succèdent. Si le feuillet A est majoritaire ($W_A \geq 0.5$) deux feuillets B ne peuvent se suivre ($P_{B,B} = 0$). Il suffit de connaître le paramètre W_A pour décrire cet interstratifié.

$$P_{B,B} = 0 \quad \text{si} \quad W_B \leq 0.5$$

A partir des relations précédentes on peut établir :

$$P_{B,B} = 0 \quad \text{donc} \quad P_{B,A} = 1$$

$$P_{A,B} = W_B P_{B,A} / W_A = W_B / W_A \quad \text{donc} \quad P_{A,A} = 1 - W_B / W_A = 1 - [(1 - W_A) / W_A] = (2 \cdot W_A - 1) / W_A$$

Les interstratifiés ayant un ordre maximum se trouvent sur la ligne rouge sur la figure I-19 définie par la relation suivante : $P_{A,A} = (2W_A - 1) / W_A$ avec $W_A \geq 0.5$

- L'ordre partiel R1 correspond aux relations suivantes. L'interstratifié ordonné tend vers un interstratifié désordonné R0 :

$$P_{B,B} = 0 \quad \text{si} \quad W_A \geq 0.5$$

$$0 \leq P_{A,A} \leq W_A \quad \text{si} \quad W_A \leq 0.5$$

Pour décrire ces interstratifiés partiellement ordonnés il faut connaître la proportion de feuillet A (W_A) et la probabilité de succession de deux feuillets A ($P_{A,A}$ comprise entre 0 et W_A).

- Le mélange physique ou la ségrégation totale correspond à l'impossibilité que deux feuillets différents se succèdent ($P_{A,B} = 0$, $P_{B,A} = 0$). La probabilité que deux feuillets identiques se succèdent $P_{A,A} = 1 = P_{B,B}$. Dans ce cas il s'agit d'un mélange physique sans interstratification au sein d'une même particule. La ségrégation peut être partielle. Dans ce cas il est possible

que deux feuillets du composant le plus abondant (ex. $W_A \geq 0.5$) se suivent. Il est donc nécessaire de connaître W_A et $P_{A.A.}$.

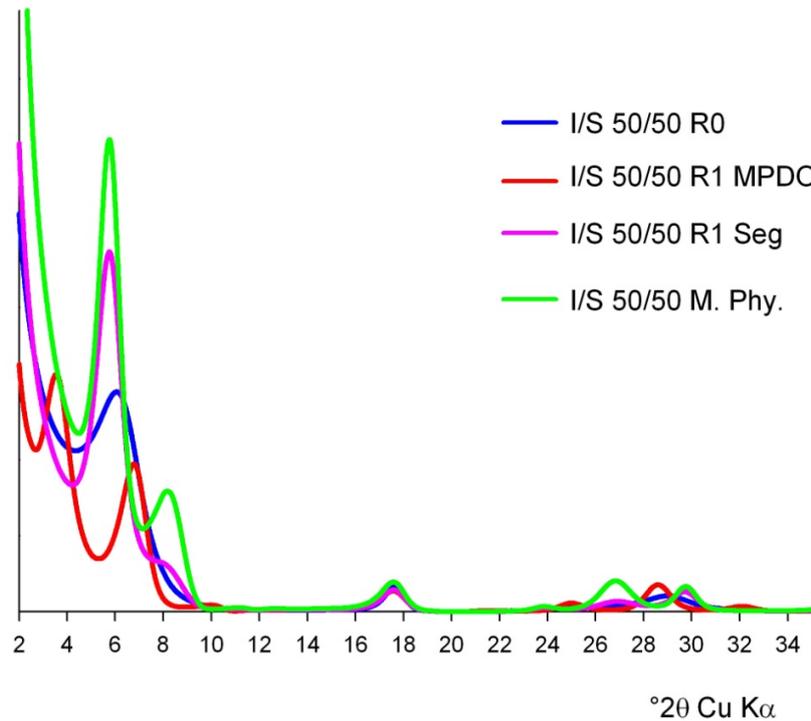


Figure I-20 : Diffractogrammes de rayons X sur lame orientée (AD) des différents modes d'empilement des interstratifiés illite/smectite 50/50 présentés sur la figure I-18

Les hétérogénéités d'hydratation des smectites peuvent également être traitées comme des interstratifications de feuillets à différents états d'hydratation au sein d'une particule de smectite en fonction de l'humidité relative (Figure I-21). Cela peut constituer des interstratifiés à deux composants (ex. S_{1w}/S_{2w} ou S_{0w}/S_{1w}) ou des interstratifiés à trois composants ($S_{0w}/S_{1w}/S_{2w}$) avec des proportions variables des différents types de feuillets. L'hétérogénéité d'hydratation est liée à la présence d'hétérogénéités dans la structure des feuillets (proportion et localisation charges).

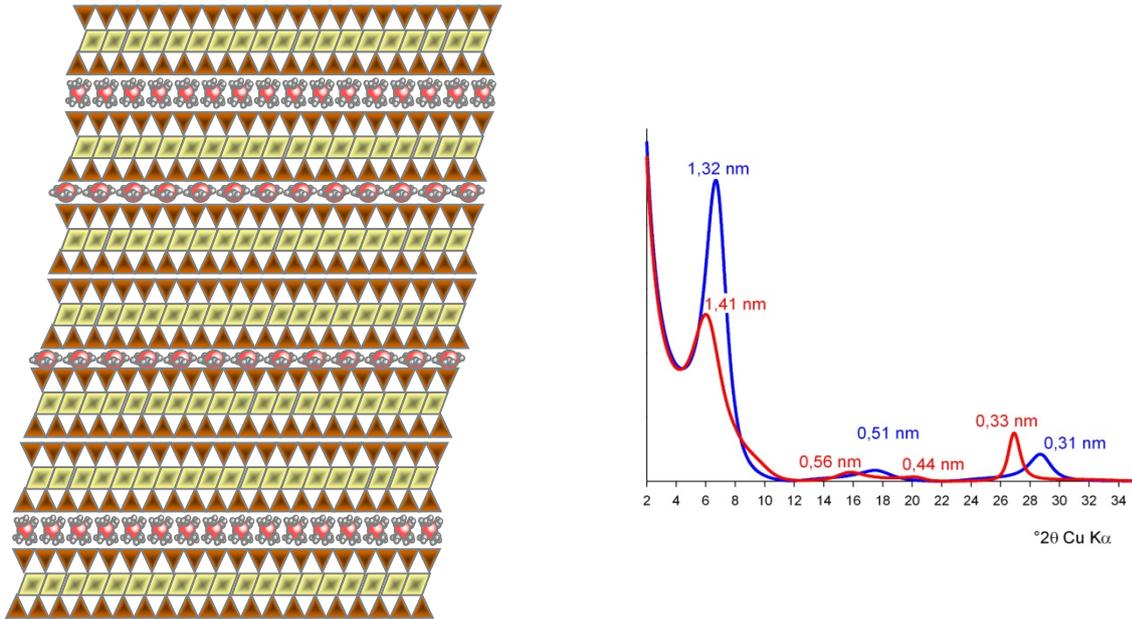


Figure I-21 : Représentation des trois états d'hydratation de la smectite au sein d'un interstratifié à 3 composantes 33S0w/33S1w/34S2w et DRX correspondants (bleu : AD, rouge : EG)

III – LA DIFFRACTION DES RAYONS X APPLIQUÉE AUX PHYLLOSILICATES DES SOLS

Cette partie présente les facteurs qui ont une importance sur l'intensité diffractée par les minéraux en mettant en avant les spécificités des minéraux argileux. Cette partie ne traitera que du calcul de l'intensité des raies 00 l des phyllosilicates (distance entre deux plans similaires d'un feuillet) qui sont employées pour la détermination des espèces présentes.

III.1 Facteurs intervenant sur l'intensité diffractée

A – Equation de l'intensité diffractée

Dans le cas des phyllosilicates simples (ou discrets), c'est-à-dire composés de l'empilement de feuillets identiques, et sans défauts dans la direction perpendiculaire aux plans 00 l (direction c de la maille) l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence (θ) est donnée par la relation suivante (Moore & Reynolds, 1989).

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

$I(\theta)$: intensité diffractée pour un angle θ ;

$L_p(\theta)$: facteur de Lorentz-polarisation ;

$F(\theta)$: facteur de structure élevé au carré

$\Phi(\theta)$: fonction d'interférence

Ces trois fonctions permettent de calculer l'intensité diffractée pour un angle d'incidence θ donné et donc le diffractogramme complet lorsqu'on balaye un domaine angulaire. Ce formalisme est utilisé par les logiciels de calcul des raies 00 ℓ des minéraux argileux.

B – Influence du facteur de structure

Le facteur de structure correspond à la diffusion de l'ensemble des atomes (ou ions) présent dans le feuillet élémentaire. Il est de ce fait caractéristique de la composition du feuillet. Le facteur de diffusion atomique est donc dépendant de la formule unité des phyllosilicates. Il est représenté par la formule suivante en fonction de l'angle θ incident :

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

f_n : facteur de diffusion de l'atome n situé à la cote z_n (origine au centre de la maille)

P_n : nombre d'atomes de type n situés à la cote z_n

λ : longueur d'onde des rayons X incidents.

Le facteur de structure est fortement influencé par la présence, au sein des feuillets des phyllosilicates, d'atomes (ions) possédant des facteurs de diffusion atomiques importants comme le fer (Figure I-22). Une substitution de Mg^{2+} ou d' Al^{3+} par Fe^{3+} aura une influence importante sur le diffractogramme résultant. A l'inverse, Si^{4+} et Al^{3+} ayant des facteurs de diffusion atomique proches, le facteur de structure ne sera donc pas sensible aux substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans les sites tétraédriques. De même, Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ ayant des facteurs de diffusion atomiques proches il n'est pas possible de différencier les cations échangeables dans les feuillets expansibles.

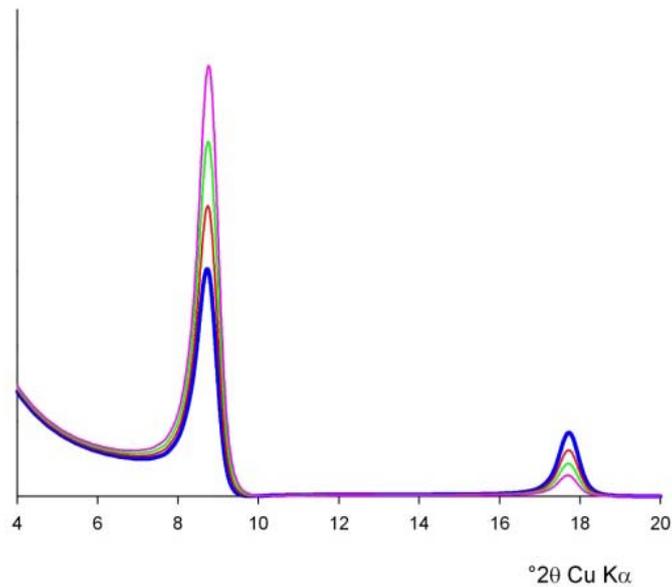


Figure I-22 : Influence de la teneur en fer octaédrique sur le diffractogramme de l'illite. Bleu : pas d'atome de fer, rouge : 0.5 atome de fer par maille, vert : 1 atome de fer par maille, magenta : 1.5 atome de fer par 1/2 maille.

C – Fonction d'interférence

La fonction d'interférence correspond à l'interaction des feuillets successifs identiques d'une particule qui diffractent pour le même angle θ . Le nombre de feuillets élémentaires qui diffractent ensembles a une influence sur l'intensité diffractée.

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

N : nombre de feuillets empilés de façon cohérente dans une particule qui diffractent ensembles pour une valeur de θ . N correspond à la taille du domaine cohérent, ou Coherent Scattering Domain Size en anglais abrégé CSDS dans cet ouvrage).

d_{001} : distance entre deux plans réticulaires identiques et successifs

λ : longueur d'onde des rayons X incidents

La fonction d'interférence explique la rationalité des pics de diffractions aux positions d_{001}/n avec n entier. Elle est aussi fonction de la taille du domaine cohérent qui peut varier d'une particule à une autre. Pour une population de particules la fonction d'interférence dépend du type de distribution statistique des tailles. Le plus souvent on considère une distribution log normale des tailles de domaines cohérents ; N correspond à la moyenne de cette distribution (Drits *et al.*, 1997). Il est aussi possible de définir des bornes inférieures et supérieures pour les valeurs de N et une distribution de type ergon (Moore et Reynolds, 1989).

Lorsque le nombre de feuillets empilés de façon cohérente est élevé, la fonction d'interférence induit des pics intenses et étroits (Figure I-23). A l'inverse, lorsque le nombre de feuillets est faible, les pics sont moins intenses et plus larges (Figure I-23). Dans le cas des minéraux argileux des sols, la taille du domaine cohérent est en général faible sauf pour les phyllosilicates primaires et les minéraux hérités peu affectés par l'altération.

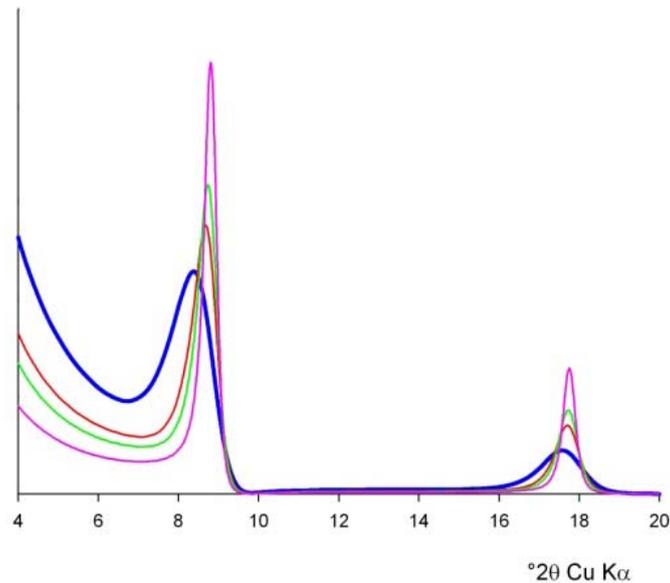


Figure I-23 : Influence de la taille du domaine cohérent (CSDS) exprimée par la moyenne d'une distribution log normale (N) sur le diffractogramme de l'illite. Bleu : N = 5, rouge : N = 8, vert : N = 10, magenta : N = 15.

D – Facteur de Lorentz-Polarisation

Le facteur de Lorentz-Polarisation correspond à la combinaison du facteur de polarisation et du facteur de Lorentz.

L'interaction entre les rayons X incidents et l'échantillon entraîne une polarisation des rayons X diffractés. Elle dépend de l'angle d'incidence selon la relation : $1 + \cos^2(2\theta)$.

Le facteur de Lorentz est lié à la géométrie de l'appareil utilisé. En géométrie Bragg-Brentano le volume d'échantillon irradié par le faisceau incident, égal à $1/\sin 2\theta$ (pour un monocristal), diminue lorsque l'angle d'incidence (θ) augmente. L'autre paramètre qui intervient sur le facteur de Lorentz est l'orientation des différents cristaux dans la préparation (Ψ).

L'équation du facteur de Lorentz-Polarisation est la suivante :

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

avec

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

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

S_1 et S_2 correspondent aux fentes de Soller exprimées en degrés et σ^* (sigma star) décrit l'orientation préférentielle des différentes particules de l'échantillon (σ^* correspond à la déviation standard de la distribution gaussienne de l'orientation préférentielle des particules). S_1 et S_2 sont imposées par la configuration expérimentale du diffractomètre et dépendent donc de l'appareil utilisé. Le seul paramètre à déterminer pour le calcul du facteur de Lorentz-polarisation est σ^* .

Des valeurs faibles de σ^* indiquent que les particules sont toutes orientées de la même façon (orientation préférentielle) et des valeurs élevées indiquent qu'elles sont désorientées.

Dans le cas de la réalisation de lames orientées d'argiles on cherche à utiliser le large développement des faces basales pour rendre les particules le plus possible parallèle entre eux. L'orientation intensifie les raies $00l$ et affaiblit les pics hkl . Des lames orientées bien préparées correspondent à des σ^* faibles. Une mauvaise orientation des particules induit une augmentation de σ^* et une diminution de l'intensité des pics de diffraction (Figure I-24). Au niveau expérimental cela se traduit par la présence de raies hk sur le diffractogramme. Dans le cas d'une poudre désorientée on doit désorienter au maximum la préparation, en évitant toute orientation préférentielle, et avoir des σ^* élevés pour révéler tous les pics hkl des différents minéraux.

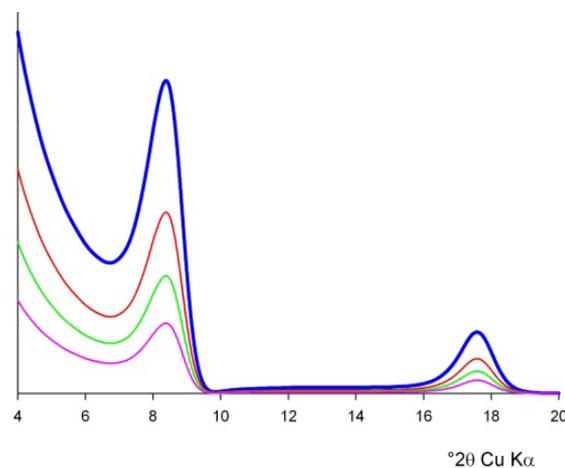


Figure I-24 : Influence de l'orientation des particules (σ^*) sur le diffractogramme de l'illite. Bleu : $\sigma^* = 12$, rouge : $\sigma^* = 15$, vert : $\sigma^* = 20$, magenta : $\sigma^* = 25$.

Ces rappels simplifiés sur la diffraction des rayons appliqués aux minéraux argileux discrets mettent en évidence que de nombreux paramètres ont une influence sur le diffractogramme, sur la position des pics de diffraction mais aussi sur leur largeur à mi-hauteur et leur intensité. Ces paramètres interviennent à différentes échelles. A l'échelle du feuillet la chimie est importante du fait de facteur de diffusion atomique (facteur de structure), à l'échelle du cristal ou de la particule avec la taille du domaine cohérent intervient (fonction d'interférence) et finalement à l'échelle de la préparation, l'orientation des différentes particules joue un rôle important sur le profil de diffraction (fonction de Lorentz-polarisation). Il est de ce fait important de connaître l'action de chacun de ces paramètres employés par les logiciels de calcul des profils de diffraction des séries de pics $00l$, et modifiables par l'utilisateur, lors l'identification des différents phyllosilicates.

III.2 Application à un échantillon naturel polyphasique

Le diffractogramme expérimental d'un échantillon naturel correspond à la somme des diffractogrammes de chacune des espèces présentes pondérée par leurs quantités respectives. Le nombre de pics présents est, de ce fait, d'autant plus important qu'il y a de phases minérales différentes en mélange. Lorsque les espèces minérales présentes ont des tailles de domaines cohérents élevées l'identification est possible sans trop de difficultés car les positions des pics sont bien déterminées (Figure I-25) et la rationalité entre les harmoniques est vérifiée. C'est rarement le cas des sols où la fraction argileuse présente des hétérogénéités importantes de taille des domaines cohérents des particules, et est composée d'un mélange d'espèces simples et d'interstratifiés. Ces caractéristiques conduisent en général à des pics de diffraction larges et qui se superposent au moins partiellement. La figure I-25 illustre le diffractogramme correspondant à un mélange de quatre phyllosilicates simples (sans interstratifiés) avec des tailles de domaines cohérents compris entre 5 et 10.

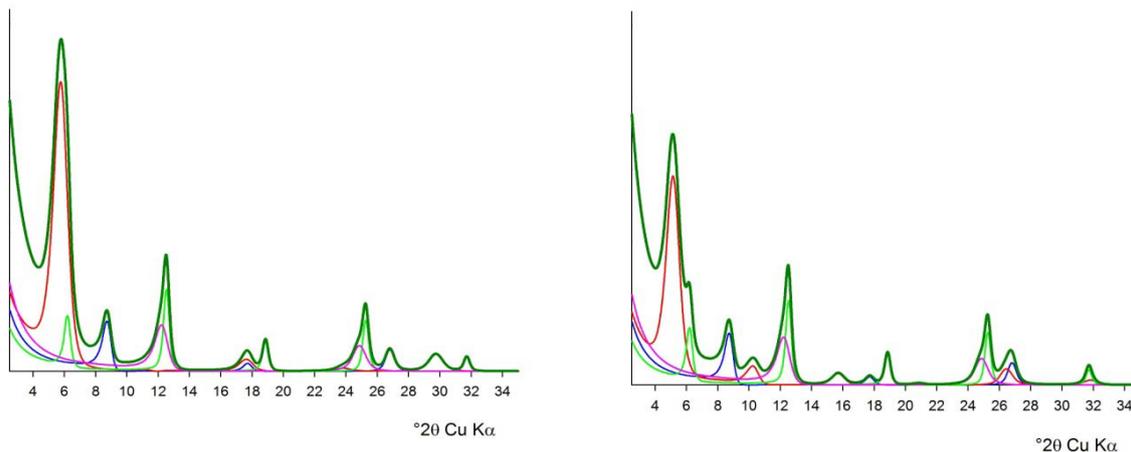


Figure I-25 : Diffractogramme d'un mélange d'espèces simples. A : échantillon sec à l'air, B : échantillon solvaté à l'éthylène glycol. Cette figure illustre que les positions des pics sont identifiables pour ce mélange du fait de la taille élevée des domaines cohérents et de l'absence de minéraux interstratifiés. Bleu : illite ; vert clair : chlorite ; rouge smectite ; rose : kaolinite ; vert foncé : DRX résultant.

Le diffractogramme résultant présente des pics qui se chevauchent mais l'identification reste relativement aisée si on compare les diffractogrammes « sec à l'air » et après solvatisation à l'éthylène glycol du fait de la rationalité des pics des différentes espèces présentes.

La figure I-26 illustre le diffractogramme correspondant à un mélange de trois phyllosilicates simples et deux interstratifiés illite/smectite R0 avec des tailles de domaines cohérents comprises entre 5 et 10. L'identification est plus difficile du fait de l'absence de rationalité des pics des différentes espèces interstratifiées.

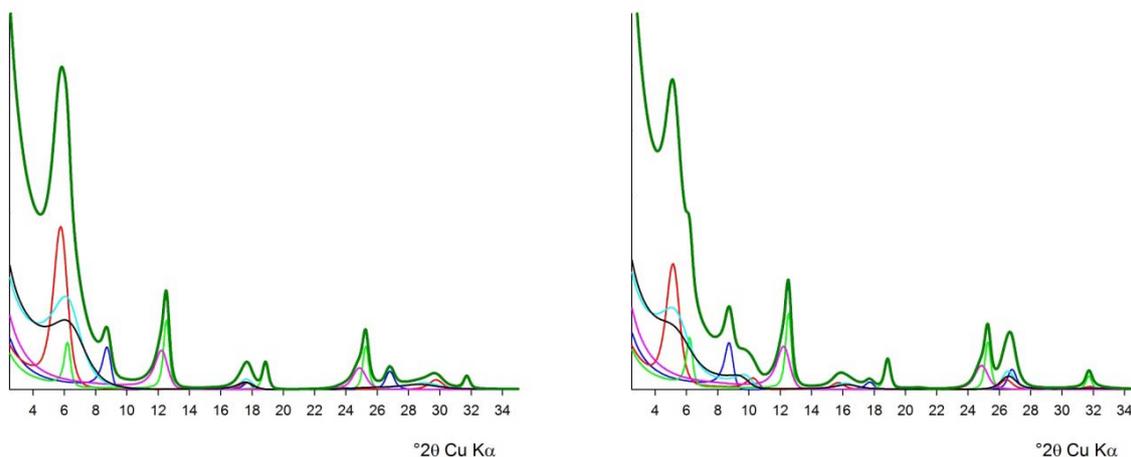


Figure I-26 : Diffractogramme d'un mélange de phyllosilicates discrets et interstratifiés. A : échantillon sec à l'air, B : échantillon glycolé. Cette figure illustre que les positions de certains pics sont difficilement identifiables pour ce mélange du fait de la présence de minéraux interstratifiés désordonnés. Bleu : illite ; vert clair : chlorite ; rouge smectite ; rose : kaolinite ; cyan : illite/smectite 50/50 R0 ; noir illite/smectite 40/60 R0 ; vert foncé : DRX résultant.

Cette figure montre également que la présence d'interstratifiés induit un élargissement des pics. Le profil de diffraction devient plus complexe. Le chevauchement est d'autant plus important que les espèces simples ou interstratifiées ont des tailles de domaine cohérent faibles. De ce fait, la position des maxima d'intensité n'étant pas suffisante, pour bien identifier les espèces présentes, il faut traiter le diffractogramme dans un domaine angulaire important ($2,5$ à 35 ou $2,5$ à $50^\circ 2\theta$) pour identifier les espèces présentes.

Les éléments de diffraction appliqués aux phyllosilicates dans cette partie montrent, comme on pouvait s'y attendre, que l'identification précise des minéraux argileux des sols est relativement complexe. Une partie des minéraux argileux est difficilement identifiable quand le diffractogramme ne présente pas de pics définis mais des modulations peu intenses. Les modulations sont masquées par les pics des minéraux ayant des tailles de domaines cohérents importantes et sont responsables de l'élargissement des bases des pics. Dans les approches de décomposition des diffractogrammes ces espèces ne sont pas visibles car les modulations sont éliminées par la soustraction du fond continu.

La modélisation du diffractogramme complet est la seule façon d'y parvenir mais avec cependant des limites car pour l'instant il n'y a pas d'autres techniques pour justifier la présence de toutes ces espèces hormis la réponse d'un modèle similaire à une batterie de tests (multi spécimen) qui est difficilement envisageable pour les sols.

La modélisation bien qu'elle soit réalisée sur des échantillons globaux est sensible à des paramètres à l'échelle fine. Si une phase minérale en faible proportion est oubliée, l'intensité calculée ne reproduit pas celle mesurée sur le diffractogramme.

CHAPITRE II

DE LA DESCRIPTION QUALITATIVE DES DIFFRACTOGRAMMES À LA MODELISATION

INTRODUCTION

De nombreuses études se basent sur la description qualitative des diffractogrammes de la fraction argile (<2 μm) et du déplacement induit par la saturation avec différents cations (ex. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+), la solvatation avec des molécules polaires ou chargées (ex. éthylène glycol, glycérol, alkyl-ammonium) et le chauffage à des températures différentes (ex. 110°C, 330°, 550°C). Cette méthodologie permet d'identifier les phases minérales simples les mieux cristallisées (taille de domaine cohérent élevé). Cependant, comme cela été montré dans le chapitre précédent (Figures I-25 et I-26), cette méthode a des limites soit lorsque les espèces simples ont des tailles de domaine cohérent faibles ou lorsque des espèces interstratifiées désordonnées sont présentes. En effet, faible taille de domaine cohérent et interstratification induisent un fort chevauchement des contributions à l'intensité diffractée. Le diffractogramme ne présente plus réellement des pics mais des modulations de grande amplitude.

I – DECOMPOSITION DES DIFFRACTOGRAMMES :

I.1 Rappels sur la procédure de décomposition

Des progrès importants ont été apportés par la décomposition du signal de diffraction. Le programme de décomposition le plus utilisé est DECOMP-XR (Lanson & Besson, 1992 ; Lanson, 1997) qui permet d'éliminer le fond continu de diffusion (bruit de fond) et ensuite de décomposer le signal en courbes élémentaires, la plupart du temps gaussiennes, dont la somme est ajustée au signal expérimental. La décomposition est en général limitée à un domaine angulaire, entre 3 et 14° 2 θ (raies 001 des minéraux 2:1 et kaolinite) et entre 58 et 66° 2 θ correspondant aux raies 060 pour différencier les espèces dioctaédriques et trioctaédriques.

DECOMP-XR donne les positions, les largeurs à mi hauteur et l'intensité maximale de chacune des courbes élémentaires. Les courbes élémentaires sont attribuées à des espèces en fonction de leur position, largeur à mi hauteur et leur déplacement au glycol. Cette attribution doit être ensuite suivie d'un calcul avec Newmod (Reynolds, 1985) pour vérifier la cohérence du résultat obtenu et l'identification des phyllosilicates. Pour des domaines angulaires compris entre 3 et 15° 2 θ d'autres logiciels de décomposition peuvent être employés car le dédoublement des pics de diffraction dû au doublet $\text{K}\alpha_{1+2}$ de la radiation Cu n'est pas

significatif. Dans certains travaux (Hubert *et al.*, 2009; Caner *et al.*, 2010a) le logiciel libre Fityk 0.8.2 a été préféré à DECOMPXR (Wojdyr, 2007) pour décomposer les diffractogrammes. Cependant, DECOMP-XR reste indispensable pour la décomposition de l'intensité diffractée dans domaines angulaires plus élevés car il prend en compte le doublet $K\alpha_{1+2}$. Dans de nombreux travaux la phase de vérification avec Newmod n'est pas réalisée et les courbes gaussiennes sont attribuées à des minéraux simplement en fonction des positions des pics de décomposition du diffractogramme sec à l'air ou solvato à l'éthylène glycol. Les figures II-1 et II-2 montrent que l'étape critique de la décomposition est la soustraction du fond continu de diffusion dans le domaine angulaire de 3 à 10° 2θ lorsque des minéraux présentant les tailles de domaines cohérents faibles ou/et des interstratifiés désordonnés sont présents. En effet, dans les sols, les argiles ne présentent généralement pas des pics bien définis mais des modulations de large amplitude des diffractogrammes. Une partie de l'intensité attribuée à tort au fond de diffusion correspond à du signal de ces espèces.

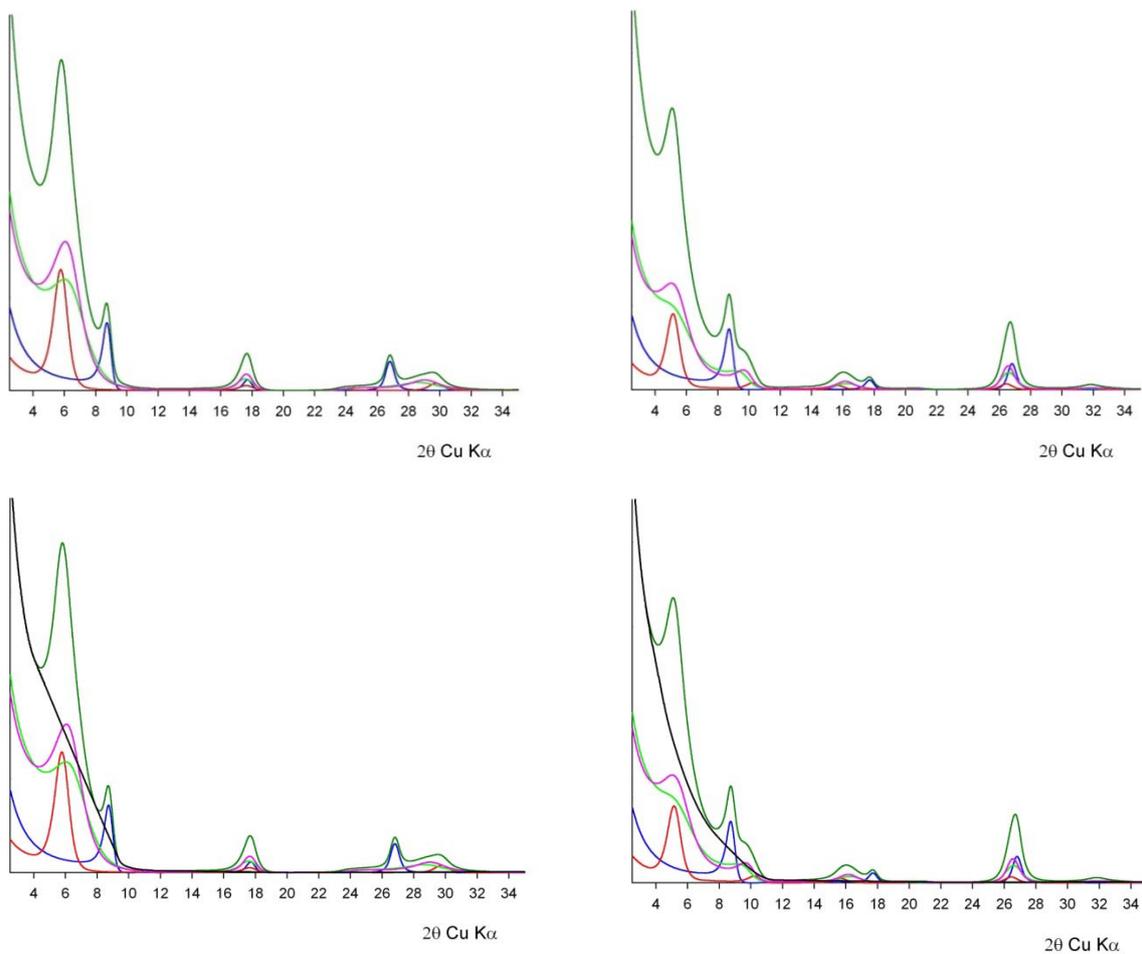


Figure II-1 : Effet de la soustraction du fond continu de diffusion sur un mélange polyphasique (Illite, Smectite, IS 50/50 R0, IS 40/60 R0) contenant des interstratifiés à CSDS faible. Cette figure illustre que la soustraction du fond de diffusion élimine une partie de l'intensité correspondant aux minéraux à plus faibles CSDS.

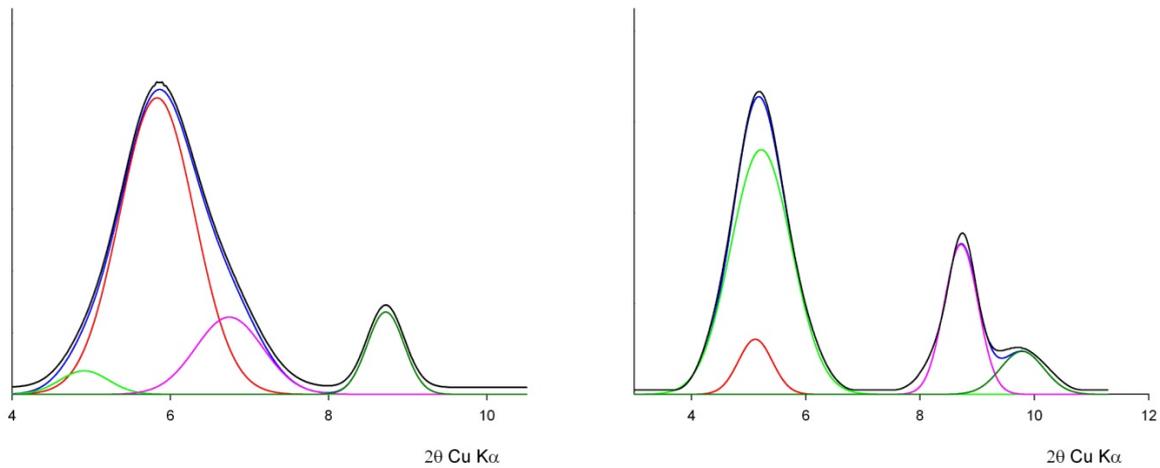


Figure II-2 : Décomposition en courbes élémentaires des diffractogrammes de la Figure II-1. A : décomposition du diffractogramme « sec à l'air » avec trois courbes élémentaires pour le maxima à 2θ correspondant à la contribution de la smectite et des deux IS. B : Décomposition du diffractogramme EG avec uniquement deux courbes pour le maxima à 2θ correspondant à la contribution de 3 phyllosilicates. Ceci est lié au fait que la contribution du 2^e IS est éliminée avec le fond de diffusion.

De ce fait la décomposition doit être restreinte à la comparaison d'échantillons provenant d'une série homogène comme par exemple les différents horizons d'un même sol ou des sols développés sur un matériau identique. Cette méthodologie a été employée par de nombreux travaux pour suivre les évolutions minéralogiques au cours de la pédogenèse (Righi & Meunier, 1991; Righi *et al.*, 1995; Hardy *et al.*, 1999; Egli *et al.*, 2001, 2003, 2008; Mirabella & Egli, 2003; Velde *et al.*, 2003; Vingiani *et al.*, 2004; Bortoluzzi *et al.*, 2008; Montagne *et al.*, 2008, Caner *et al.*, 2010a); pour mettre en évidence l'effet des changements de végétation (Barré *et al.*, 2007a, 2008a,b) et de la macrofaune (Jouquet *et al.*, 2007) sur la minéralogie des sols et pour préciser le rôle des interactions organo-minérales sur la séquestration du carbone dans les sols (Fontaine *et al.*, 2007).

Deux sols ont été étudiés dans le cadre de la thèse de Fabien Hubert (Hubert, 2008, Hubert *et al.*, 2009) dédiée à l'étude du rôle des minéraux argileux dans la stabilisation de la matière organique des horizons profonds des sols : 1- le sol du site expérimental des Closeaux de l'INRA de Versailles (Néo-Luvisol formé sur un dépôt de loess sur un substrat calcaire) ; 2- le sol du site ORE ACBB de l'INRA de Lusignan (terre rouge à châtaigner ou Brunisol faiblement lessivé sur une ancienne altérite formée sous un climat sub-tropical). Pour étudier la minéralogie des sols en détail, dans un premier temps, nous avons appliqué la procédure de

décomposition des diffractogrammes puis la modélisation des profils de diffraction dans un second temps.

I.2 Exemple sur le sol du site expérimental des Closeaux de l'INRA de Versailles

Le sol du site expérimental des Closeaux (INRA de Versailles) est un Néo-Luvisol développé sur un lœss. Les lœss décarbonatés sont déposés sur un substratum calcaire. Ce sol est typique des sols lessivés développés sur les formations lœssiques du Bassin Parisien et d'autres régions en Europe (Belgique, Allemagne). Il comporte les horizons caractéristiques du processus de lessivage L1, L2, E, BT et B/C (Figure II-3). La teneur en argile est voisine de 15 % en surface et est comprise entre 22 et 26 % dans les horizons BT et B/C.

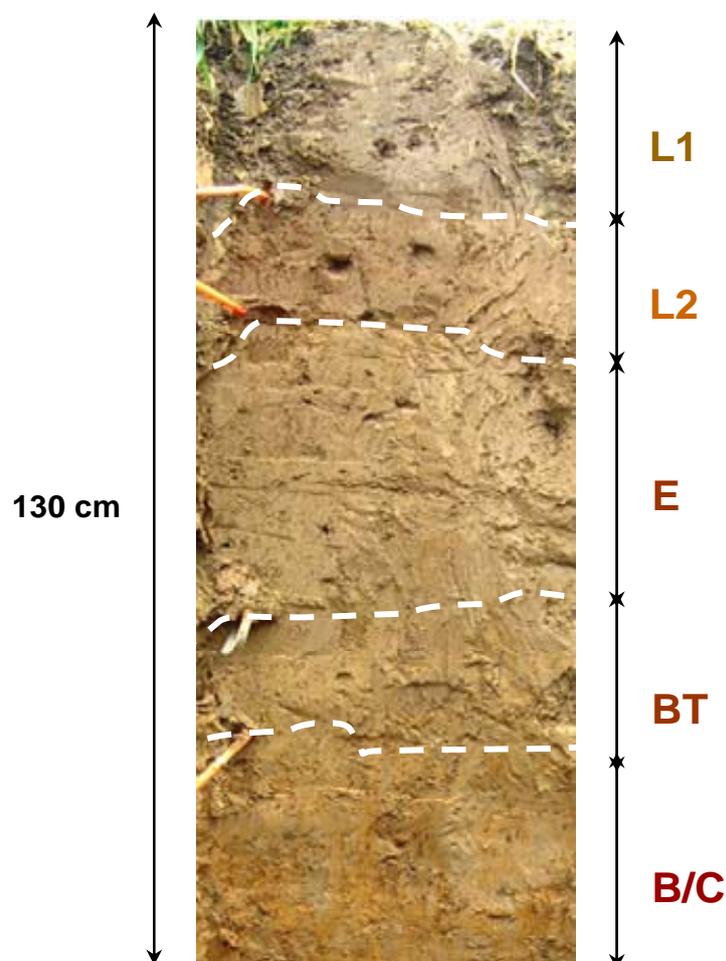


Figure II-3 : Photo du profil de sol du site des Closeaux de l'INRA de Versailles.

La Figure II-4 présente les diffractogrammes de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ saturée Ca des différents horizons du sol obtenus après séchage à l'air (AD) et solvatisation à l'éthylène glycol (EG). Les diffractogrammes ont été réalisés avec la même quantité de matière pour tous les échantillons (3 mg cm^{-2}). La description qualitative des diffractogrammes permet d'identifier le quartz ($0,426$ et $0,334 \text{ nm}$), des feldspaths ($0,325$ et $0,320 \text{ nm}$) et de la goethite mal cristallisée ($0,418 \text{ nm}$). Les minéraux argileux identifiés sont : la kaolinite (pics rationnels à $0,715$ et $0,358 \text{ nm}$ en AD et EG), l'illite (série rationnelle de pics à $1,01$; $0,50$; et $0,333 \text{ nm}$ en AD et EG). La présence de séries de pics larges et irréguliers indique la présence d'interstratifiés comportant des feuillets expansibles. Le pic à $1,47 \text{ nm}$ (AD) se déplaçant à $\sim 1,75 \text{ nm}$ après solvatisation à l'EG indique la présence d'interstratifié illite/smectite désordonné (R0) (Moore & Reynolds, 1989). L'augmentation régulière de l'intensité de ce pic avec la profondeur souligne l'augmentation de la proportion de ce minéral de l'horizon L à l'horizon BT. De plus la présence d'un pic à $0,485 \text{ nm}$ se déplaçant à l'éthylène glycol suggère la présence d'un interstratifié comportant de la chlorite et des feuillets expansibles.

L'assemblage des phyllosilicates est similaire dans tous les horizons du profil.

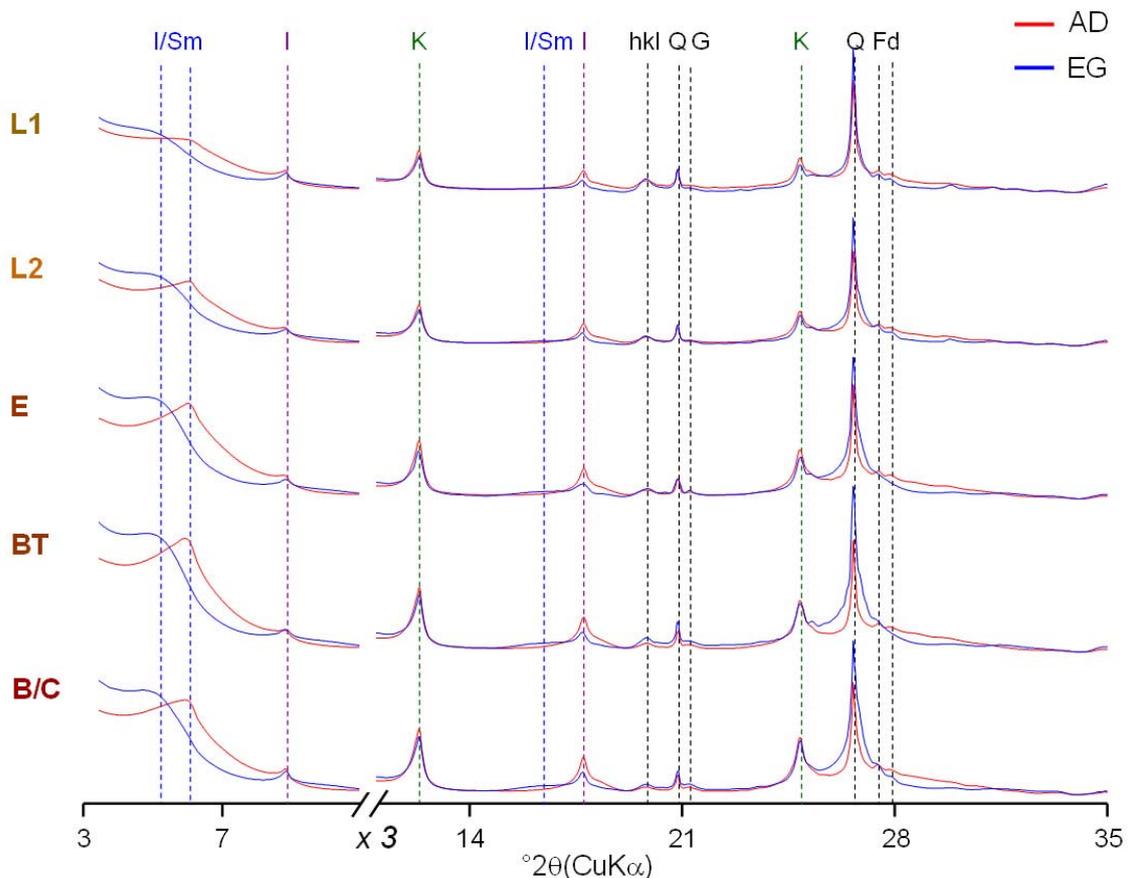


Figure II-4 : Diffractogrammes de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ du sol des closeaux de l'INRA de Versailles (Hubert 2008, Hubert *et al.*, 2009).

Les diffractogrammes des différents horizons ont été décomposés en employant le logiciel libre Fityk 0.8.2 (Wojdyr, 2007) dans le domaine angulaire 3-14°2θ pour mettre en évidence l'évolution de l'assemblage minéralogique en fonction de la profondeur. La décomposition a été réalisée avec 6 courbes élémentaires en AD et 7 en EG Figure II-5. La position des courbes élémentaires ainsi que leur intensité et largeur à mi hauteur sont similaires pour tous les horizons. L'assemblage minéralogique ainsi déterminé est homogène dans l'ensemble du profil.

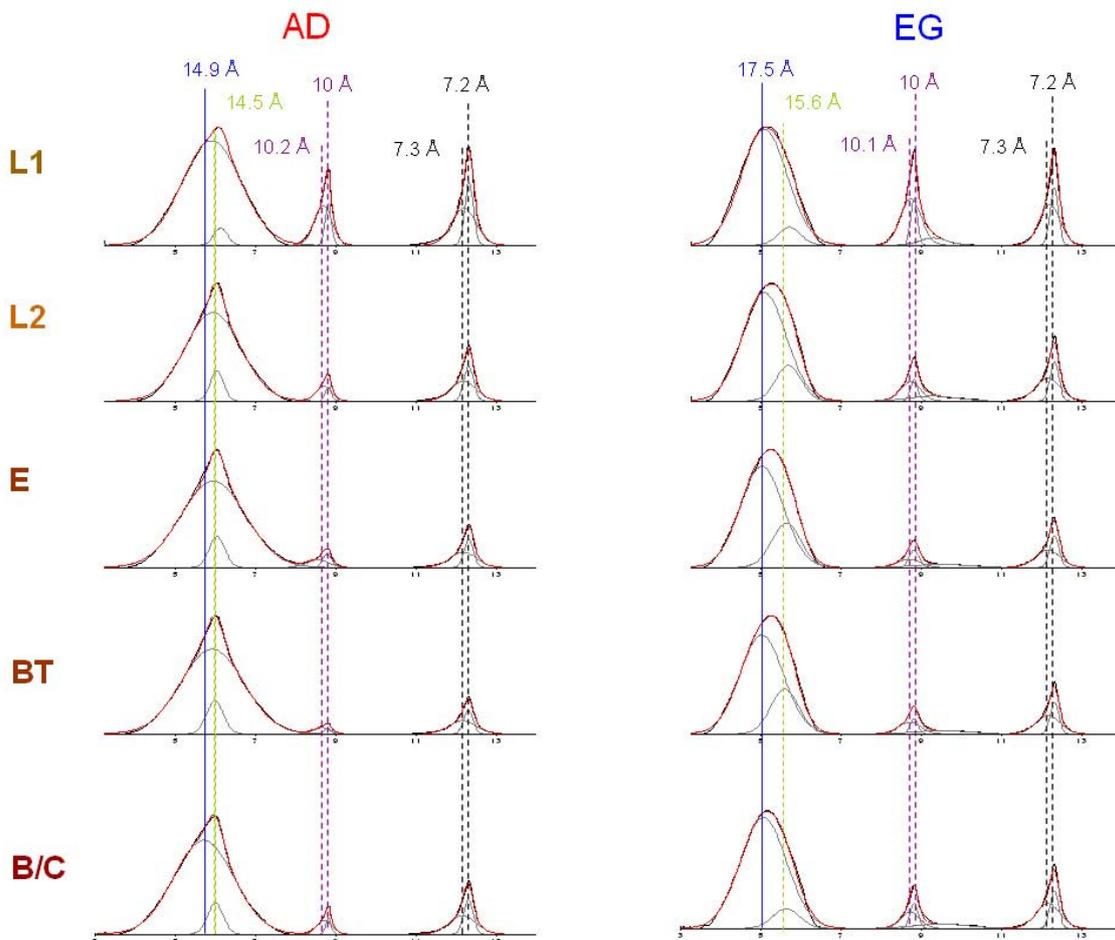


Figure II-5 : décomposition des diffractogrammes de la fraction < 2 μm du sol du site des Closeaux (Hubert, 2008 ; Hubert *et al.*, 2009)

La décomposition permet de définir l'assemblage minéralogique suivant :

- deux populations de kaolinite ayant des tailles de domaines cohérents différents pour prendre en compte la largeur du pic à 0,715 nm,
- deux populations d'illite ayant des CSDS différents typiques des WCI et PCI définis par Velde (Velde, 2001, Velde, 2004, Velde & Meunier, 2008) pour prendre également en compte la largeur du pic à 1,01 nm,

- deux interstratifiés illite/smectite.

Pernes *et al.* (2003) ont étudié un sol proche de celui-ci et ont conclu en employant Newmod (Reynolds, 1985) que les deux interstratifiés correspondaient des illite/smectite 50/50 R0 avec un CSDS compris entre 1 et 4 pour le premier et entre 3 et 6 pour le second.

Pour vérifier la cohérence de cet assemblage minéralogique les paramètres des minéraux identifiés par Pernes *et al.* (2003) ont été employés pour calculer le diffractogramme complet entre 2.5 et 35 °2θ Ca AD et Ca EG (Hubert *et al.*, 2009).

Le diffractogramme calculé avec ce modèle minéralogique est présenté Figure II-6 montre que les pics correspondant à la kaolinite, l'illite et le profil du diffractogramme EG aux bas angles (4-7° 2θ) sont approximativement ajustés. Cependant le diffractogramme calculé ne permet pas un ajustement correct dans les domaines angulaires 7-11, 14-18 et 26-35° 2θ. Ceci est lié au fait que les minéraux identifiés par la procédure combinée DECOMP-XR/Newmod est basée sur les maxima déterminés par décomposition et non sur le profil de diffraction complet. Le modèle minéralogique proposé par Pernes-Debuyser *et al.* (2003) n'est donc pas valide.

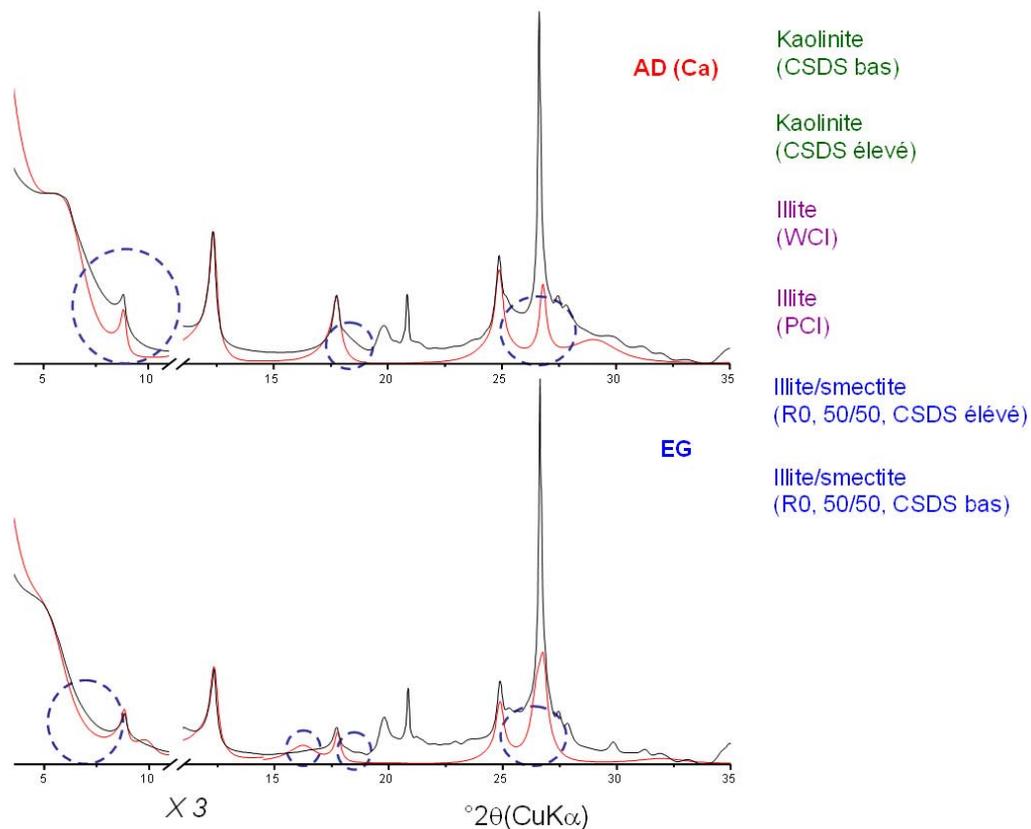


Figure II-6 : Diffractogramme calculé à partir des paramètres obtenus par Pernes-Debuyser *et al.* (2003) pour l'horizon BT (Hubert *et al.*, 2009). Le diffractogramme calculé reproduit les pics bien définis mais n'ajuste que très partiellement le profil de diffraction complet.

I.3 Exemple sur le sol du site expérimental des de la forêt de Breuil (Morvan)

A – Etude des diffractogrammes des fractions $< 0.1 \mu\text{m}$ des placettes de taillis sous futaie (TsF) et de douglas (D)

La fraction argileuse fine ($< 0,1 \mu\text{m}$) a été obtenue après traitement au CBD (Mehra & Jackson, 1960) de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ par ultracentrifugation en continu, floculation, saturation au calcium et lavage en dialyse. Cette fraction représente en moyenne 30 % de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ pour les 3 niveaux (0-5 cm ; 5-10 cm ; 10-15 cm) des quatre profils. Les diffractogrammes de la fraction argile fine permettent d'identifier principalement les réflexions des minéraux secondaires (kaolinite, vermiculite hydroxy-alumineuse, interstratifiés illite/smectite, illite). Le quartz présent en faible quantité. Le fractionnement à $0.1 \mu\text{m}$ a donc bien permis d'éliminer une grande partie des minéraux primaires comme souhaité, mais les minéraux secondaires concentrés dans cette fraction présentent des bandes de diffraction relativement larges qui indiquent une très faible tailles des domaines cohérents (Figures II-7 & II-8).

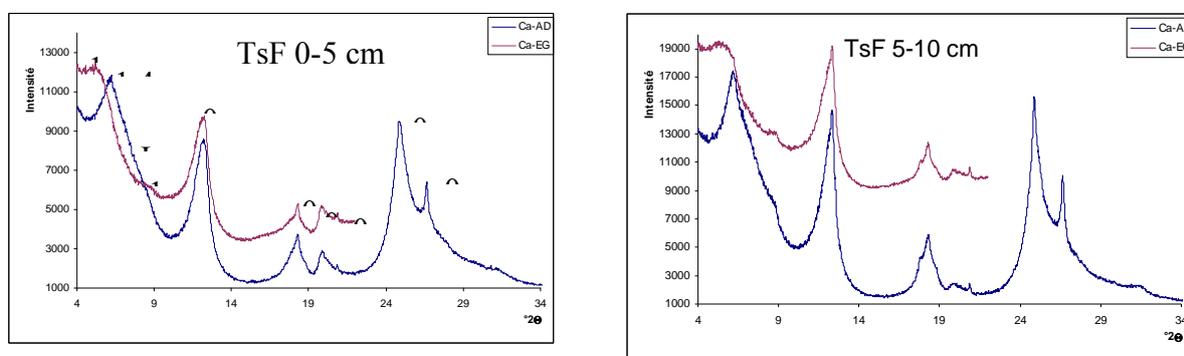


Figure II-7 : Diffractogrammes de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons de surface sec à l'air et après solvation à l'éthylène glycol d'une placette de TsF.

La kaolinite est caractérisée par les raies à $0,715$ et à $0,357 \text{ nm}$ qui disparaissent après un chauffage à 550° . La dissymétrie aux petits angles (bande $0,73\text{-}0,78 \text{ nm}$) est encore plus marquée que dans la fraction $< 2\mu\text{m}$. Cette réflexion ne se déplace pas après solvation à l'EG et le test à la formamide est également négatif ce qui confirme l'absence d'halloysite.

On observe des réflexions situées à $1,45 \text{ nm}$ (sat Ca) et un dôme important entre $1,45$ et $1,03 \text{ nm}$. Une partie des minéraux présents gonflent à des positions comprises entre $1,57$ et $1,65$

nm après solvatation à l'EG, une autre partie ne gonfle pas. La descente du pic situé à 1,03 nm vers les grands angles (1,00 - 0,9 nm) est elle aussi très progressive.

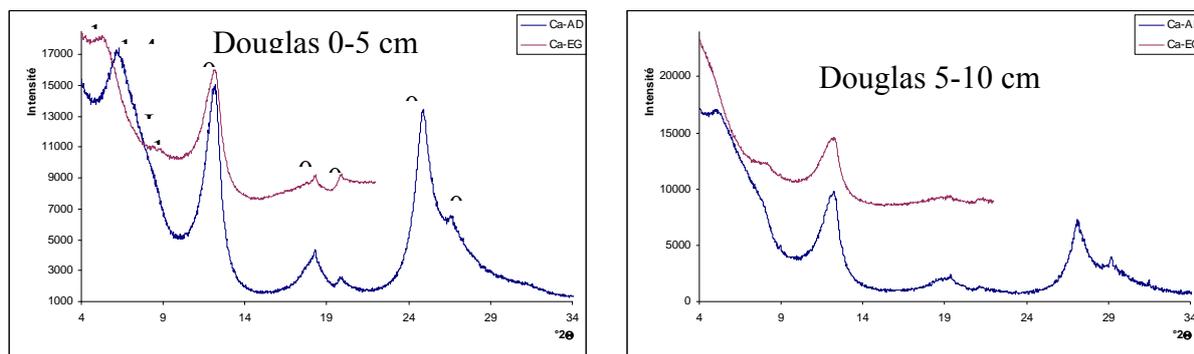


Figure II-8 : Diffractogrammes de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons de surface sec à l'air et après solvatation à l'éthylène glycol d'une placette de douglas.

Le traitement au citrate de sodium à chaud suivie de saturations Ca ou K et de chauffages (Tamura, 1958) ne permet pas d'avoir un gonflement plus important des minéraux, le pic à l'EG est toujours compris entre 1,58 et 1,65. Après traitement Tamura, saturation K et chauffage la fermeture est plus prononcée. A 110°C la fermeture est faible, à 330°C la fermeture est beaucoup plus importante on observe encore une bande entre 1,2 et 1,3 nm, et un pic à 1,41 nm. A 550°C les feuillettes sont fermés mais le pic à 1 nm présente une très forte dissymétrie aux petits angles entre 1,2 et 1 nm.

Un pic à 1,40 nm est encore présent pour le douglas. En général les échantillons du niveau 5-10 cm ferment mieux que ceux des niveaux 0-5 cm et 10-15 cm mais les différences sont faibles. Ces résultats confirment la présence d'intergrades alumineux (vermiculite hydroxyalumineuse). La fermeture étant plus prononcée pour le douglas que pour le TsF on peut penser que le traitement Tamura a extrait davantage de cales alumineuses.

C – Décomposition des diffractogrammes du TsF et du Douglas

Les diffractogrammes ont été décomposés entre 3 et $15^{\circ} 2\theta$ (Figure II-9 pour le TsF et III-10 pour le douglas). Les bandes utilisées correspondent à des phases à 1,39 nm 1,33 nm 1,16 nm 1,03 nm 1,004 nm 0,715 nm et 0,760 nm. La bande à 1,3-1,4 nm est attribuée aux vermiculites intergrades (HIV), les bandes comprises entre 1,15 et 1,30 nm aux interstratifiés illite/smectite (IS), les bandes comprises entre 1,03 et 1,08 nm aux illites mal cristallisées ou à des interstratifiés illite/smectite à forts pourcentages en illite, la bande à 1,00 nm à l'illite bien cristallisée. La bande à 0,715 nm correspond à la kaolinite et la bande à 0,75-0,76 nm est

difficilement identifiable à cette étape ; l'absence d'halloysite a été vérifiée par les tests spécifiques.

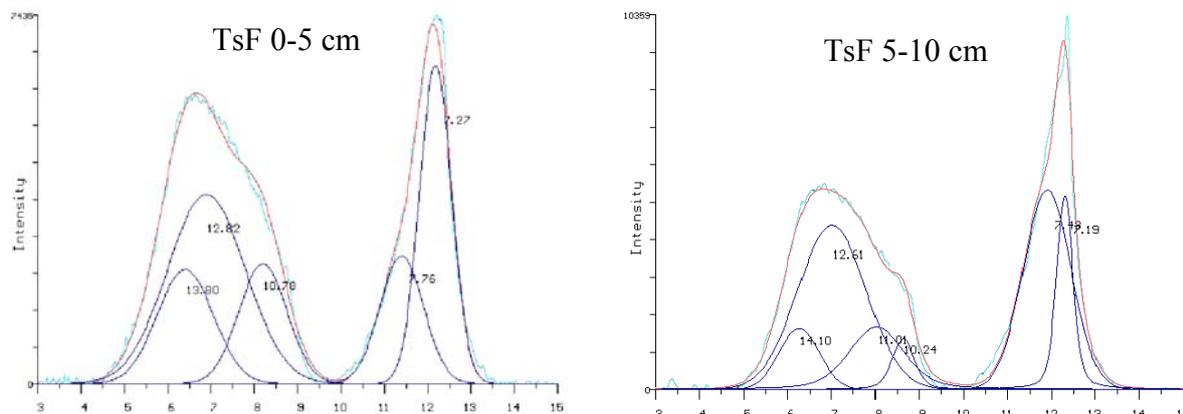


Figure II-9 : Décomposition des diffractogrammes de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ de la placette de TsF. bande 1,3 – 1,4 nm : HIV bande 1,2 – 1,3 nm : IS

La décomposition montre que l'intensité de la bande centrée entre 1,15 et 1,30 nm est la plus importante dans les phases comprises entre 1,00 et 1,4 nm.

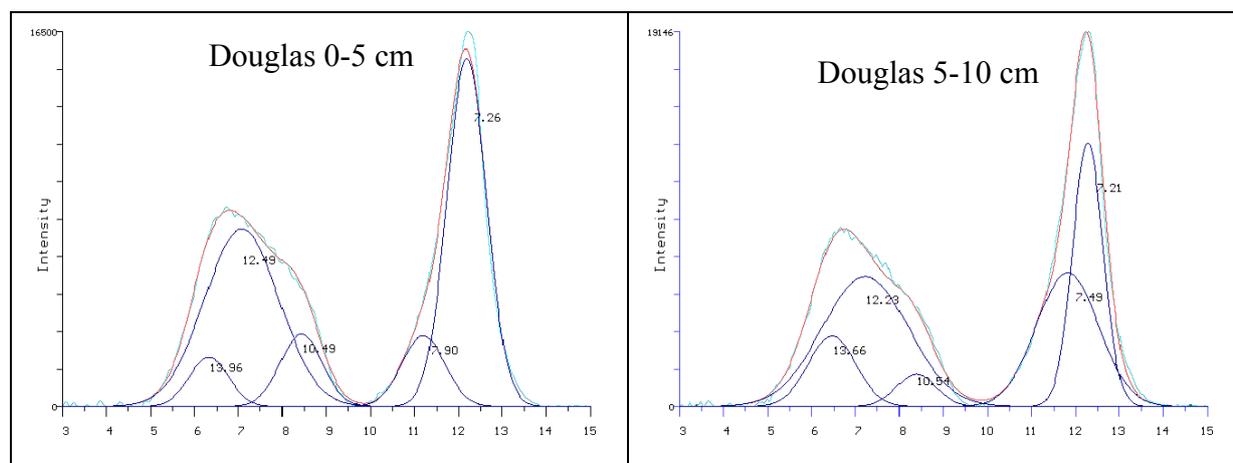


Figure II-10 : Décomposition des diffractogrammes des argiles fines de la placette de Douglas

La décomposition montre que la bande centrée entre 1,20 et 1,30 nm est celle qui contribue le plus à l'intensité diffractée entre 1,00 et 1,4 nm. Dans ces échantillons l'ajustement peut être obtenu sans introduire de phase illite.

D – Interprétation générale

Les échantillons du Douglas et du TsF présentent des diffractogrammes assez proches pour l'ensemble des traitements. Si les échantillons sont traités dans leur globalité il est difficile de

mettre en évidence des différences. Le fait que la minéralogie soit proche indique que ces sols ont subi les mêmes processus de pédogenèse. Si l'on étudie les diffractogrammes séparément les faibles différences peuvent être attribuées à l'effet essence.

La différence la plus nette est la présence de feuillets expansibles (smectite) plus abondants dans les échantillons du douglas que dans les échantillons du TsF. Ces feuillets smectitiques ne sont pas présents individuellement mais dans différentes structures interstratifiées. Dans les deux sols les interstratifiés ont une contribution importante au signal de diffraction.

La décomposition permet de révéler des différences entre la minéralogie les essences forestières TsF et douglas. Ces différences existent aussi entre épicéa et hêtre. Toutefois compte-tenu de la complexité de l'assemblage minéralogique et des faibles différences minéralogiques, ces dernières restent difficile à préciser (Caner *et al.*, 2007).

I.3 Exemple des sols podzolisés de l'île d'Oléron

Ce paragraphe présente les évolutions minérales dans une chronoséquence de sols podzolisés sur des dunes de l'île d'Oléron (Figure II-11 et II-12) (Caner *et al.*, 2010a). Au 19^e et au 20^e siècles des palissades en bois ont été installées pour limiter l'érosion liée à la dérive littorale. Cinq palissades consécutives ont été construites entre 1820 et 1945 (Figure II-11). De ce fait les durées maximales de pédogenèse sont connues car avant la construction des palissades le trait de côte était au niveau de la palissade construite en 1820 (Figure II-11). L'installation de ces palissades a permis de gagner 2000 mètres de terre sur la mer depuis 1820, cependant ces dernières décennies l'érosion a repris est la palissade de 1945 est partiellement détruite.



Figure II-11 : Position des palissades et des sols échantillonnés. L'âge des dunes augmente avec la distance par rapport au trait de côte actuel.

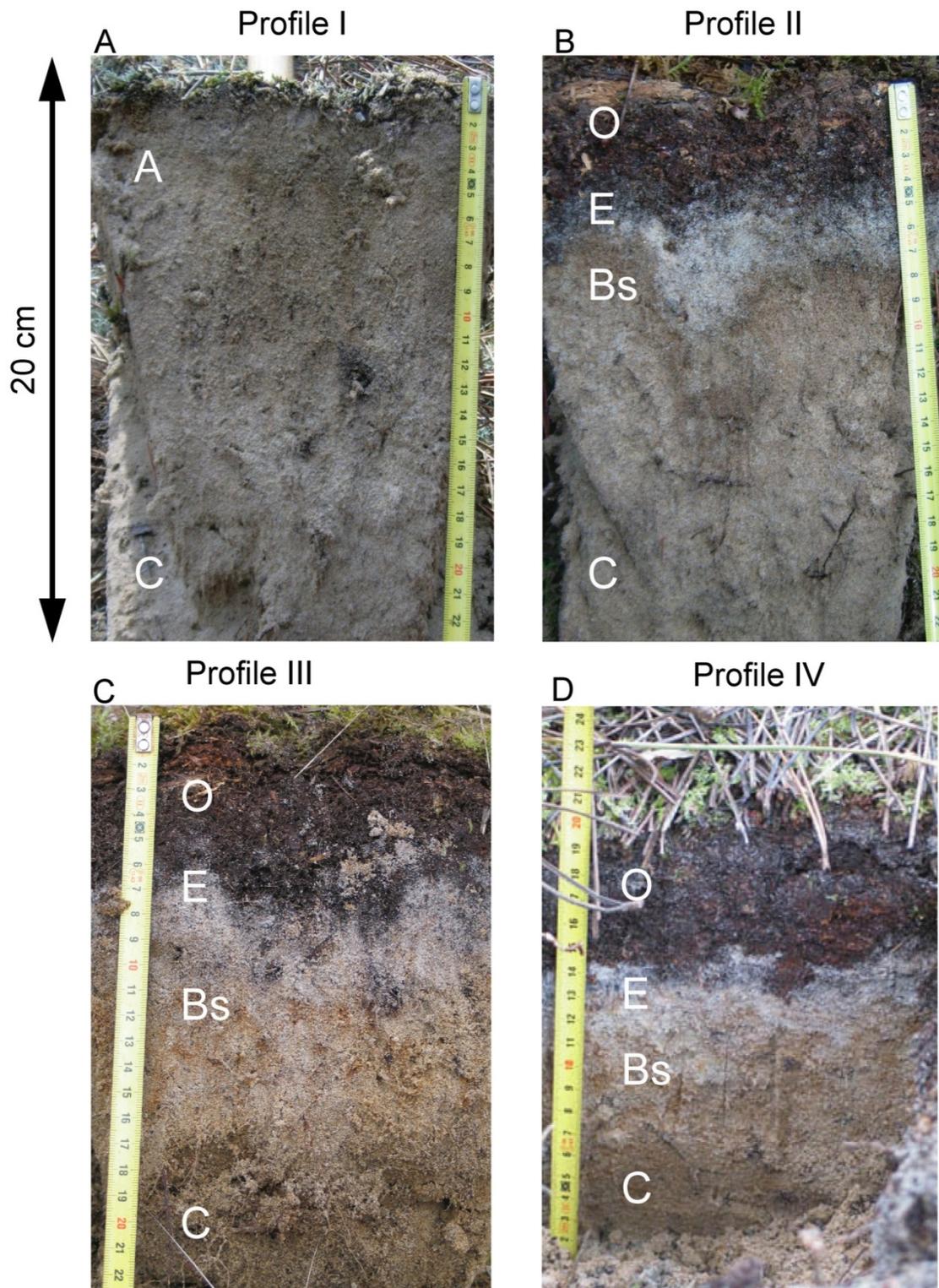


Figure II-12 : Photographies illustrant les quatre profils de sols podzolisés échantillonnés sur l'île d'Oléron. (A : profil I, B : profil II, C : profil III-, D : profil IV). Ces photos montrent le développement des horizons E avec la durée de pédogenèse.

La fraction argile extraite de 4 sols représentatifs représente quelques pourcents de la masse des horizons, le reste correspondant à des sables. Cette fraction argileuse a été ensuite

fractionnée en fractions sub-micrométriques pour éliminer le quartz qui était relativement abondant dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$. La Figure II-13 présente les diffractogrammes des fractions $< 0,1 \mu\text{m}$ saturées Ca séchées à l'air et après solvataion à l'éthylène glycol des quatre sols.

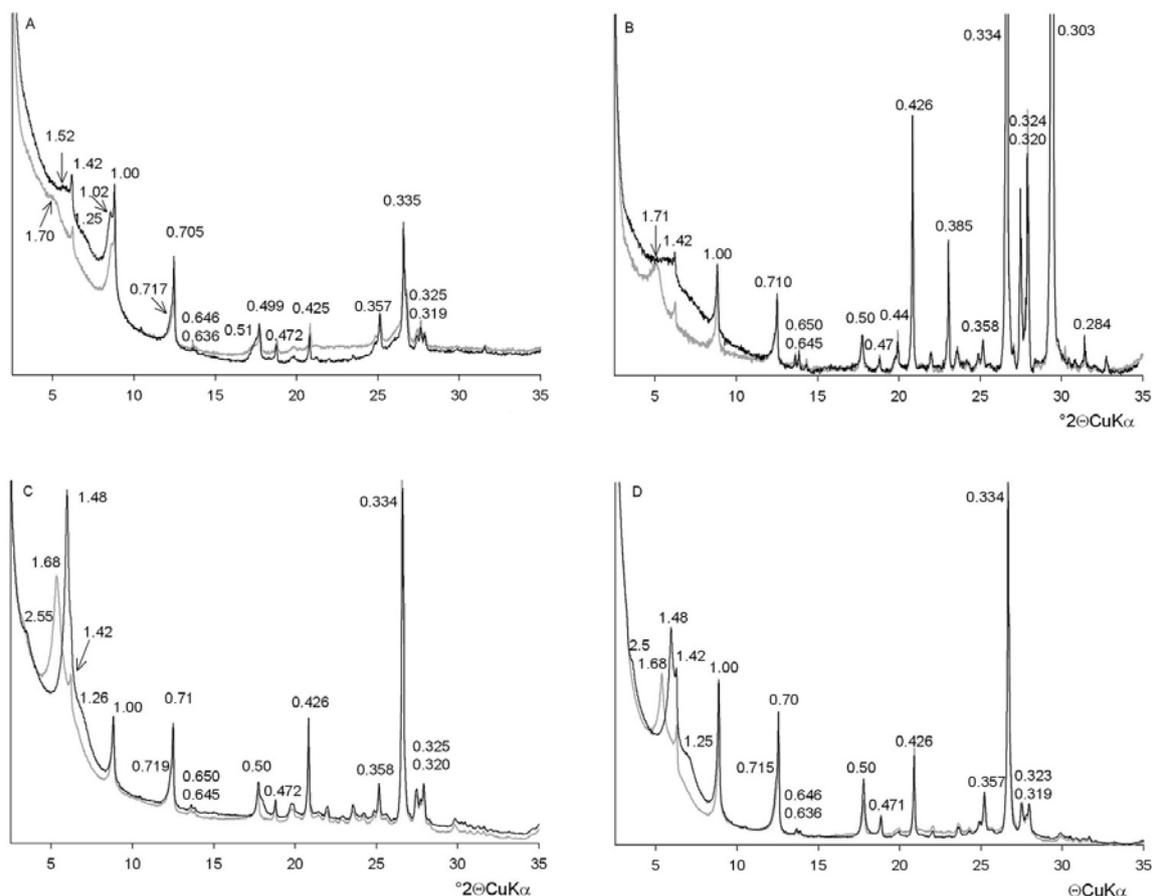


Figure II-13 : Diffractogrammes des fractions $< 0.1 \mu\text{m}$ des horizons E des sols podzolisés de l'île d'Oléron (Caner *et al.*, 2010a)

Les diffractogrammes présentés Figure II-13 en AD et EG permettent d'identifier les minéraux suivants : quartz (0,426 ; 0,334 nm), feldspaths (0,646 ; 0,636 ; 0,407 ; 0,323 et 0,318 nm), chlorite (série rationnelle de pics à 1,42 ; 0,71 ; 0,472 et 0,354 nm), illite (série rationnelle de pics à 1,00 ; 0,50 et 0,333 nm) et de la kaolinite (0,715 ; 0,358 nm).

La présence de smectite est clairement mise en évidence par un pic à 1,52 nm en AD qui se déplace à 1,70 nm après solvataion à l'EG. Le large pic à 1,25 nm en AD se déplaçant à 1,70 nm après solvataion à l'EG indique la présence d'interstratifié illite/smectite désordonné.

L'assemblage minéralogique est similaire pour les quatre sols avec cependant des variations importantes.

- 1) le pic attribué à l'illite dans le profil I présente un épaulement à 1,02 nm et une harmonique à 0,51 nm qui indique la présence de deux populations d'illite.
- 2) l'intensité du pic de smectite augmente du profil I au profil IV ce qui suggère l'augmentation de la proportion de ce minéral
- 3) les diffractogrammes des profils III et IV présentent une sur-structure à 2,50 nm en AD qui se déplace à ~ 2,70 nm en EG avec des pics à 1,25 nm en AD et 1,35 nm en EG. Cette sur-structure correspond aux pics caractéristiques d'un interstratifié illite/smectite ordonné (I/S R1) proche de la régularité.

Pour préciser les évolutions minérales avec la pédogenèse, les diffractogrammes de la fraction < 0,1 µm solvatée à l'éthylène glycol ont été décomposés dans le domaine angulaire de 3 à 14 °2θ) au moyen du logiciel Fityk 0.8.2 (Wojdyr, 2007) après suppression du fond continu de diffusion (Figure II-14). Les différents pics ont été attribués à des minéraux en se référant aux travaux Righi *et al.* (1995), Velde (2001) et Velde & Meunier (2008). Les deux pics à 1,00 nm et 1,01-1,02 nm ont été respectivement attribués à de l'illite bien cristallisée (WCI) et à l'illite mal cristallisée (PCI). Le pic à 1,42 nm a été attribué à la chlorite et le pic à 1,65-1,70 nm à la smectite avec deux couches d'EG. Les pics compris entre 1,19 et 1,56 nm et présentant des largeurs à mi-hauteur voisines de 1,5 °2θ ont été attribués à des interstratifiés illite/smectite (Righi & Meunier, 1991, Righi *et al.*, 1995, Moore & Reynolds, 1989, Velde, 2001, Velde *et al.*, 2003).

De plus comme ces sols présentent des minéraux avec des tailles de domaines cohérents élevés (pics étroits et intenses), les valeurs des intensités issues de la décomposition ont été employées pour calculer l'intensité relative de chaque minéral 2:1 sur l'ensemble des minéraux 2:1. L'intensité relative d'un minéral correspond au ratio de l'intensité du pic correspondant sur la somme de l'intensité entre 3 et 13° 2θ. L'intensité relative d'un minéral ne mesure pas directement la proportion relative des différents minéraux ; cependant, sachant que les 4 sols considérés se sont développés sur le même matériau, les variations des intensités relatives sont liées aux variations de ces proportions (Lanson, 1997 ; Barré *et al.*, 2008a,b).

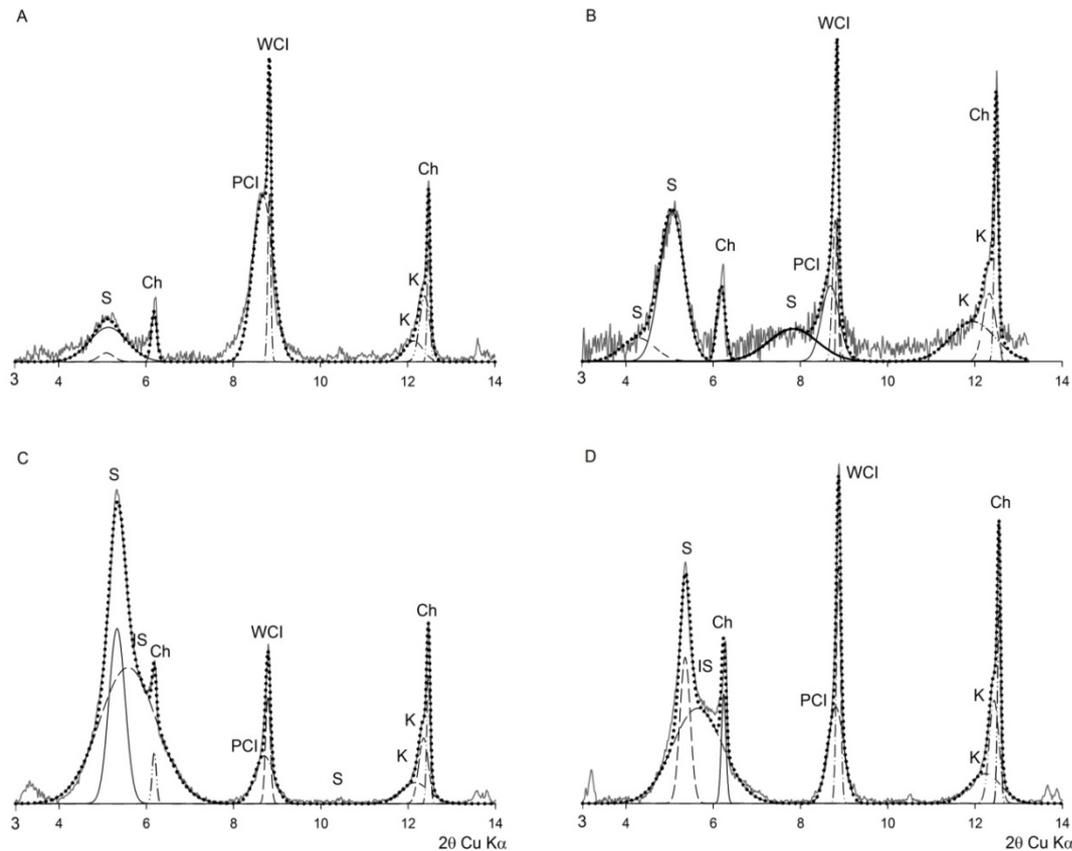


Figure II-14 : Décomposition des diffractogrammes des fractions < 0.1 µm des horizons E des sols podzolisés de l'île d'Oléron (Caner *et al.*, 2010a)

Les diffractogrammes ont été décomposés avec 8 courbes élémentaires présentant des positions et des largeurs à mi-hauteur proches pour les quatre sols ce qui confirme que l'assemblage minéralogique est similaire et qu'il dérive du même matériau de départ. Les contributions des deux populations d'illite, de chlorite, et d'interstratifiés illite/smectite et de smectite à l'intensité diffractée dans le domaine angulaire correspondant au 001 des minéraux 2 :1 sont présentés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Contribution relative des différents phyllosilicates 2:1 à la somme de l'intensité diffractée dans le domaine angulaire 3-10° 2θ des horizons A et E des quatre sols

Profile	Illite (WCI)	Illite (PCI)	Chlorite	Illite/smectite	Smectite
I	0,39	0,40	0,11	0	0,10
II	0,46	0,12	0,12	0,06	0,24
III	0,21	0,09	0,10	0,26	0,34
IV	0,35	0,14	0,16	0,14	0,21

Pour le sol I l'intensité diffractée est principalement due aux deux populations d'illite par rapport aux contributions de la chlorite et de la smectite. Aucun interstratifié n'est identifié dans ce sol. Les deux populations d'illite (WCI - $d_{001} \sim 1,00$ nm) et (PCI - $d_{001} \sim 1,01-1,02$ nm) contribuent de façon équivalente à l'intensité diffractée. Pour le profil II la contribution de la smectite augmente progressivement alors que celle de la PCI diminue. Les contributions de la chlorite et de la WCI ne changent pas significativement. Pour les profils III et IV, la contribution de l'illite continue de diminuer (plus marqué pour PCI que pour WCI) alors que celle de la smectite et des interstratifiés illite/smectite augmente.

La tendance générale obtenue à partir de la décomposition est caractérisée par une relative stabilité de la chlorite, une diminution régulière de la WCI, une diminution rapide de la PCI et en parallèle une augmentation de la contribution des interstratifiés irréguliers illite/smectite et de la smectite.

Ces résultats montrent que la podzolisation induit des changements importants de la minéralogie de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons de surface. Les stades initiaux sont dominés par les deux populations d'illite. Avec le développement de la podzolisation, la proportion d'interstratifiés illite/smectite et de smectite augmente (profils II à IV). Ces deux derniers minéraux sont formés par l'altération de l'illite mal cristallisée (PCI) dont la proportion diminue en parallèle. On peut considérer que l'illite mal cristallisée est d'abord transformée en interstratifié désordonné et ensuite en smectite avec l'augmentation de la durée de pédogenèse. La smectite est un minéral qui a été décrit dans l'horizon E de sols podzolisés par de nombreux auteurs Gjems (1967), Righi & Chauvel (1987) et Gillot *et al.* (1999).

La formation d'interstratifiés illite/smectite réguliers est attribuée à l'altération de l'illite bien cristallisée dans les sols les plus âgés (profils III et IV). La formation d'interstratifiés illite/smectite réguliers à partir de micas trioctaédriques (biotite) est bien établie (Wilson, 1966, 2004, Banfield & Eggleton, 1988, Meunier, 2005) mais plus rarement décrite pour la muscovite. Ce dernier minéral est plus souvent altéré en vermiculite ou vermiculite hydroxy-alumineuse (HIV and HIS) dans les sols modérément acides (Aoudjit *et al.*, 1995, 1996, Arousseau *et al.*, 1983, Vicente *et al.*, 1977). D'autres travaux décrivent la formation d'interstratifiés réguliers illite/smectite provenant de l'altération de micas dioctaédriques (phengite, muscovite) dans les horizons E de Podzols (Bain *et al.* 1990, 1993, Gillot *et al.*, 1999, Skiba, 2007). L'absence de vermiculite hydroxy-alumineuse dans les horizons E est attribuée à la présence de matière organique complexante qui empêche l'aluminium de polymériser dans l'espace interfoliaire des minéraux 2:1 et favorise de ce fait la formation d'interstratifiés réguliers.

L'assemblage minéralogique identifié est représentatif de ce qui est décrit pour les horizons E de sols podzolisés. L'intérêt de cette chronoséquence de courte durée est de fournir des indications sur les cinétiques de transformation des minéraux dans les sols. Les sols les plus âgés sont développés sur un matériau déposé après la construction de la palissade en 1820 et ont donc au maximum de 188 ans (prélèvement en 2008). Ces résultats montrent que la smectite est formée en conditions naturelles en moins de 188 ans. En étudiant l'évolution des propriétés physico-chimiques des quatre profils (pH, décarbonatation) on peut préciser l'évolution minérale :

sol I : les minéraux présents dans l'horizon A sont proches de ceux présents dans l'horizon C (non illustré, Caner *et al.*, 2010a) et le sol est totalement carbonaté,

sol II : l'évolution minérale débute avec la formation de smectite ;

sols III et IV : l'évolution minérale est très rapide. Entre ces deux stades la proportion de smectite augmente fortement.

On peut donc proposer une évolution en deux étapes : (1) une première étape qui correspond à l'installation de la végétation qui produit une litière acidifiante responsable de la dissolution des carbonates et de la lixiviation des cations qui est estimée à environ 130 ans et (2) une étape d'altération importante des phyllosilicates dans les horizons E. Bien que n'ayant pas de données précises sur la durée formation des smectites, ces résultats montrent qu'elle peut prendre quelques dizaines d'années dans les horizons E acides de ces sols. Lorsque le matériau parental de ces sols est décarbonaté et en l'absence de capacité à neutraliser les acides l'altération minérale et la formation de smectite (pure et en interstratification) est très rapide

Cette partie démontre que dans la plupart des cas la décomposition combinée à la simulation avec Newmod, qui sont basées sur une identification indirecte des positions des pics, ne permettent pas une identification complète des assemblages de minéraux argileux complexes rencontrés dans les sols. A fortiori la décomposition ne permet pas de quantifier les différentes espèces minérales. Cependant la décomposition du fait de son emploi simple, appliqué correctement (Lanson, 1997) constitue une première étape pertinente pour étudier la minéralogie de sols développés sur des matériaux homogènes.

II – MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES :

Le paragraphe précédent dédié à la décomposition met bien en évidence que l'identification complète d'un assemblage de minéraux argileux complexe nécessite au moins de reproduire les positions des pics et leur intensité (DECOMP-XR + Newmod). Cependant, l'identification ne peut être considérée comme rigoureuse que si l'ensemble du profil de diffraction incluant les asymétries des pics et leurs épaulements sont totalement reproduits. Asymétries et épaulements contiennent des informations sur les tailles de domaines cohérents et sur les types d'interstratification (Drits, 2003). Cette reproduction du diffractogramme expérimental n'est pas possible par la combinaison de la décomposition et du calcul avec Newmod.

Des programmes de modélisation des diffractogrammes d'assemblages complexes sur un domaine angulaire étendu (XRD profile fitting) ont été développés récemment. La modélisation des diffractogrammes correspond au calcul d'un diffractogramme théorique basé sur un modèle minéralogique. Deux logiciels de calcul employés à HydrASA seront décrits dans cette partie. Il s'agit du programme MLM (Mixed Layer Minerals) de Plançon (Plançon & Drits, 2000) et du logiciel Sybilla © Chevron (McCarty *et al.*, 2004, 2008 ; Aplin *et al.*, 2006). Ces logiciels calculent les diffractogrammes de minéraux argileux sur lames orientés, c'est-à-dire les raies 00 ℓ .

II.1 Programme MLM

Le programme MLM (Mixed Layer Minerals) développé par Plançon (Plançon & Drits, 2000) permet de calculer les diffractogrammes de phyllosilicates simples ou interstratifiés à deux (*MLM-2C*) et trois composants (*MLM-3C*). Tout comme dans Newmod, la taille du domaine cohérent et la proportion des espèces simples peuvent être modifiées. La chimie des espèces peut également être modifiée en changeant les fichiers de structures des différents minéraux. Le calcul doit être effectué pour chacune des espèces choisies. Les diffractogrammes calculés sont ensuite importés dans Excel. Cette étape revient à créer une bibliothèque de minéraux simples et interstratifiés avec différents paramètres. Le diffractogramme calculé, égal la somme des diffractogrammes des espèces, est ensuite ajusté manuellement au diffractogramme expérimental utilisant des facteurs multiplicatifs pour chacune des espèces.

Cette procédure permet d'ajuster grossièrement le diffractogramme calculé au diffractogramme expérimental avec, cependant, des difficultés pour reproduire les pieds de pics et le profil de diffraction complet. Ceci est lié au fait que MLM ne permet pas la comparaison directe entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme expérimental et la variation simple des paramètres de chacun des minéraux présents dans l'assemblage.

A – Fonctionnement de MLM

Un fichier de commande du calcul comporte les informations concernant le phyllosilicate dont on veut calculer le diffractogramme doit être créé. Ce fichier correspond à la modélisation d'un interstratifié mica/smectite dioctaédrique EG désordonné (R0) et une proportion de 70 % d'illite (Figure II-14). Les fichiers *.st5 correspondent aux structures des espèces simples utilisées pour le calcul et disponibles dans la base de données du logiciel (Tableaux III-2 et III-3). Le fichier de structure du minéral argileux qui comporte les positions atomiques des différents atomes de la maille et les coefficients de diffusion atomiques correspondants

```
BL_III.st5   K mica   major layer
smecEGdi.st5  EG smectite
0           Reichweite R0
0.700      WA
```

Tableau II-2 : Paramètres du programme MLM 2C correspondant au calcul
d'un interstratifié mica/smectite EG 70/30 R0

1:1 kaolinite	Type de structure et nom
7.15	Distance basale (001) en Å
4	Nombre d'ions différents (4 : O, H, Si, Al)
5 'OXYGEN O-1'	Pour le 1er type d'ion (O) le nombre (5)
2.000	Facteur de Debye Waller pour O
9.00 8.67 7.83 6.79 5.76 4.83 4.06 3.45 2.97 2.60	Facteur de diffusion pour O
0.000 1.00000 'O'	Coordonnées Z du 1er oxygène
0.143 1.00000 'O'	Coordonnées Z du 2ème oxygène
0.150 1.00000 'O'	Coordonnées Z du 3ème oxygène
2.274 1.00000 'O'	Coordonnées Z du 4ème et 5ème oxygène
2.288 1.00000 '1O, 1OH'	Pour le 2ème type d'ion (OH) le nombre (3)
3 'OH'	Facteur de Debye Waller pour OH
2.000	Facteur de diffusion pour OH
11.00 9.95 8.81 7.44 5.98 5.05 4.05 3.48 2.83 2.20	Coordonnées Z du 1er et 2ème hydroxyle
2.288 1.00000 '1O, 1OH'	Coordonnées Z du 3ème hydroxyle
4.311 2.00000 '2OH'	Pour le 3ème type d'ion (Si) le nombre (1,5)
4.369 1.00000 '1OH'	Facteur de Debye Waller pour Si
2 'SILICIUM'	Facteur de diffusion pour Si
1.500	Coordonnées Z des ions Si
12.00 11.68 10.96 10.15 9.43 8.82 8.26 7.76 7.15 6.73	Coordonnées Z des ions Si
0.636 1.00000 ''	Pour le 4ème type d'ion (Al) le nombre (1,5)
0.651 1.00000 ''	Facteur de Debye Waller pour Si
2 'ALUMINIUM'	Facteur de diffusion pour Al
1.500	Coordonnées Z des ions Al
11.5 11.19 10.48 9.74 9.08 8.49 7.92 7.36 6.79 6.23	Coordonnées Z des ions Al
3.382 1.00000 '	
3.396 1.00000 '	

Tableau II-3 : Fichier de structure de la kaolinite

Les fichiers de structure des principaux phyllosilicates sont disponibles avec MLM, cependant ceux-ci peuvent être également modifiés. Les modifications apportées n'ont pas concerné les positions atomiques mais par exemple la proportion d'aluminium et le taux de remplissage de la couche brucitique des chlorites pour créer des chlorites alumineuses à la place de chlorites magnésiennes et des chlorites partielles correspondant à des chlorites dont la couche octaédrique interfoliaire n'est pas complète. Le résultat du calcul du diffractogramme est enregistré dans un fichier result.dat qui est importé dans Excel (Figure II-15). Les diffractogrammes correspondant aux différentes espèces recherchées sont créés en suivant la même procédure.

2:1+0:1 chlorite
 14.2
 7
 4 'OXYGEN'
 2.000
 9.00 8.67 7.83 6.79 5.76 4.83 4.06 3.45 2.97 2.60
 0.000 3.00000 '3O'
 2.235 2.00000 '2O,1OH'
 4.365 2.00000 '2O,1OH'
 6.600 3.00000 '3O'
 4 'OH'
 2.000
 11.00 9.95 8.81 7.44 5.98 5.05 4.05 3.48 2.83 2.20
 2.235 1.00000 '2O,1OH'
 4.365 1.00000 '2O,1OH'
 9.350 3.00000 'brucite'
 11.390 3.00000 'brucite'
 2 'SILICIUM'
 1.500
 12.00 11.68 10.96 10.15 9.43 8.82 8.26 7.76 7.15 6.73
 0.580 1.75000 ''
 6.020 1.75000 ''
 2 'IRON 2+'
 1.500
 24.00 23.71 22.89 22.65 20.14 18.51 16.87 15.31 13.88
 12.61
 3.300 0.00000 'octa'
 10.370 0.50000 'brucite'
 1 'IRON 3+'
 1.500
 23.00 22.76 22.07 21.02 19.70 18.23 16.72 15.25 13.87
 12.63
 10.370 0.50000 'brucite'
 2 'MAGNESIUM'
 1.500
 10.00 9.91 9.66 9.26 8.75 8.15 7.51 6.85 6.21 5.59
 3.300 0.00000 'octa'
 10.370 2.00000 'brucite'
 4 'ALUMINIUM'
 1.500
 11.5 11.19 10.48 9.74 9.08 8.49 7.92 7.36 6.79 6.23
 0.580 0.25000 'tetra'
 6.020 0.25000 'tetra'
 3.300 3.00000 'octa'
 10.370 0.00000 'brucite'

Tableau II-4 : Fichier de structure de la chlorite.

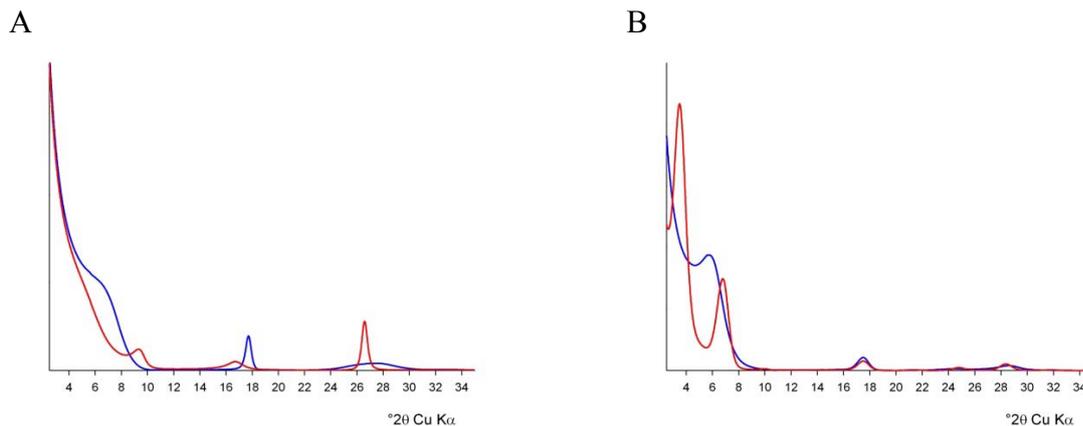


Figure II-15 : Diffractogrammes calculés avec MLM. (A) : interstratifié illite/smectite 70/30 R0 (bleu : AD, rouge : EG). (B) : interstratifié illite/smectite 50/50 (bleu : R0, rouge : R1)

Le diffractogramme expérimental est lui aussi importé dans Excel. A l'aide de facteurs de proportionnalité, le diffractogramme calculé, correspondant à la somme des diffractogrammes des espèces présentes, est ajusté manuellement au diffractogramme expérimental. Ces facteurs de proportionnalité ne correspondent pas véritablement aux proportions relatives des différentes espèces mais à leur contribution à l'intensité diffractée.

L'étape de création des DRX calculés des différents minéraux pour chaque paramètre changé et d'importation des diffractogrammes calculés dans Excel rend l'utilisation de MLM fastidieuse pour des échantillons naturels polyphasiques.

A – Exemple d'utilisation du logiciel MLM pour des échantillons de sol

Cette méthodologie a été employée pour les échantillons d'horizons de surface des sols forestiers du site expérimental de Breuil dans le Morvan traités précédemment en décomposition. Une procédure pas à pas a été employée pour ajuster les positions expérimentales et les intensités le mieux possible en utilisant le même assemblage minéralogique pour l'échantillon sec à l'air et après solvataion à l'éthylène glycol (Caner *et al.*, 2007). La première étape consiste à introduire des minéraux 'simples' :

- kaolinite : ajustement des pics à 0,715 et 0,357 nm. Compte tenu de la largeur des pics, l'ajustement nécessite deux populations de kaolinite de tailles de domaines cohérents élevée (N=12) et faible (5) (Figure II-16A).

- illite : ajustement des pics à 1,01, 0,50 et 0,33 nm (Figure II-16B).

La seconde étape considère les positions non ajustées correspondant à de l'intensité diffractée par des minéraux simples. Un interstratifié illite/smectite désordonné est ajouté pour obtenir

de l'intensité entre 1,0 et 1,5 nm ($5,8$ à $8,8^\circ 2\theta$) se déplaçant entre 1,6 et 1,7 nm après solvatisation à l'éthylène glycol (Figure II-16C). Deux interstratifiés ne contenant pas de feuillets expansibles (illite/chlorite-Al et illite/chlorite-Fe) sont respectivement introduits pour obtenir de l'intensité dans les domaines angulaires $5,6-6,3$; $10,7-13,25$; $17,5-19,4^\circ$ et $24,4-26,3^\circ 2\theta$ (I/ChAl) et $6,16-8,40$; modulation de $10,8$ à 14° ; $16,95-18-9$ et $2,3-27,6^\circ 2\theta$ (I/ChFe) ne variant pas avec la solvatisation à l'éthylène glycol (Figure II-16D). Ensuite pour expliquer le déplacement du pic en sec à l'air à 1,45 nm se déplaçant à 1,605 nm après solvatisation à l'éthylène glycol un interstratifié illite chlorite/smectite est nécessaire (Figure II-16E).

Nous émettons l'hypothèse que ces trois interstratifiés correspondent au signal « intergrades alumineux ». Les interstratifiés sans expansibles (illite/chlorite) permettent de simuler le pôle HIV alors que l'interstratifié chlorite/smectite expansible permet de simuler le pôle HIS.

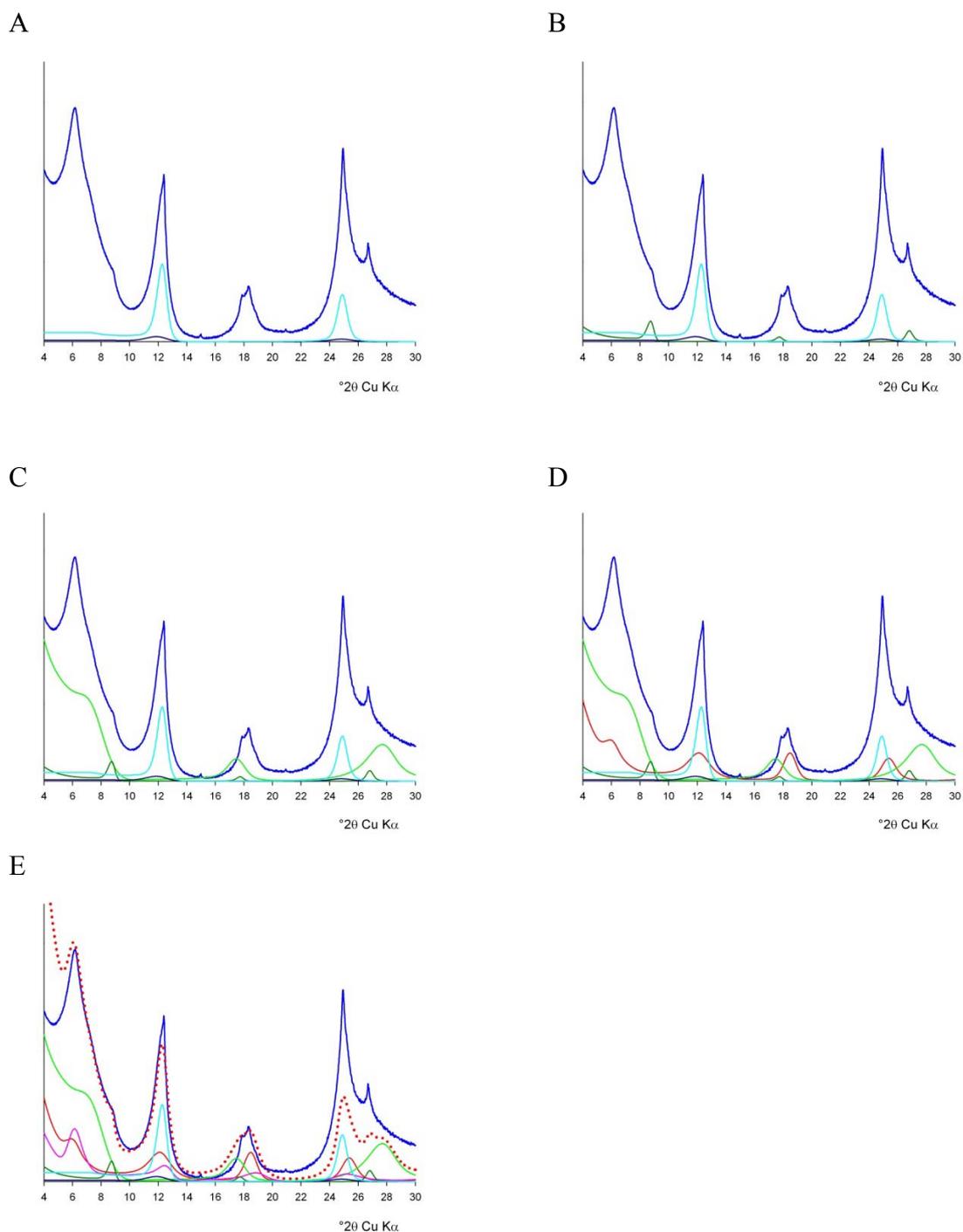


Figure II-16 : Simulation des DRX d'horizons de surface (0-5 cm en AD) de sols du TsF au moyen du logiciel MLM. A : deux populations de kaolinite avec différents CSDS, B : Illite, C : Interstratifié illite/smectite R0, D : interstratifié chlorite Al/smectite, E : interstratifié chlorite Fe/smectite

Ces simulations montrent qu'il est possible d'ajuster grossièrement le diffractogramme expérimental d'argiles de sols par un diffractogramme calculé dans les domaines angulaires compris entre 4 et 20° 2θ; l'ajustement est de moins bonne qualité entre 20 et 30 °2θ (Figure II-17).

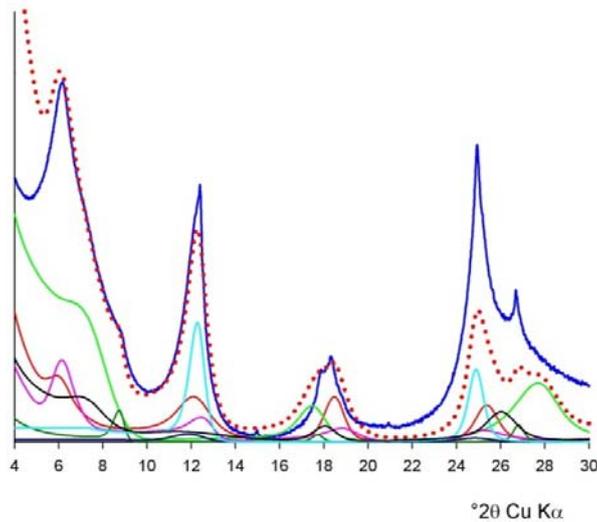


Figure II-17 : Ajustement optimum du diffractogramme expérimental de l'échantillon TsF 0-5 cm en AD. Le diffractogramme calculé en pointillé rouge montre que l'intensité n'est pas correctement ajustée dans certains domaines angulaires.

Le même assemblage minéralogique est employé pour le diffractogramme solvato à l'éthylène glycol en calculant les diffractogrammes avec les minéraux expansibles sous forme EG (Figure II-18)

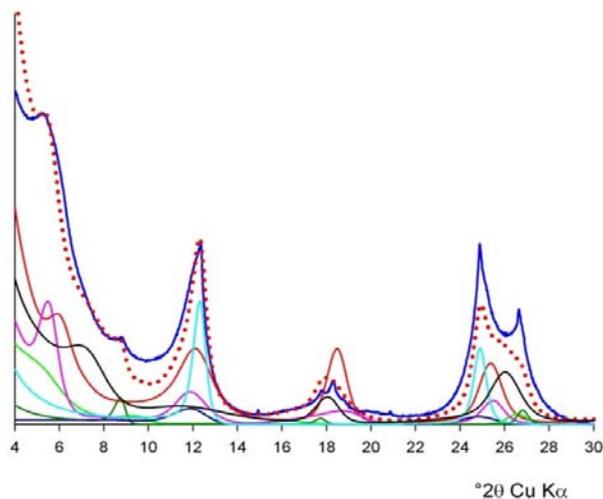


Figure II-18 : Ajustement optimum du diffractogramme expérimental de l'échantillon TsF 0-5 cm en EG Le profil du diffractogramme est partiellement ajusté avec le même modèle minéralogique que pour l'échantillon AD.

Cette démarche a été employée pour des échantillons provenant des horizons de surface de sols prélevés sous des plantations de douglas en employant le même assemblage minéralogique mais avec des coefficients de proportionnalité différents pour chaque espèce (Figure II-19).

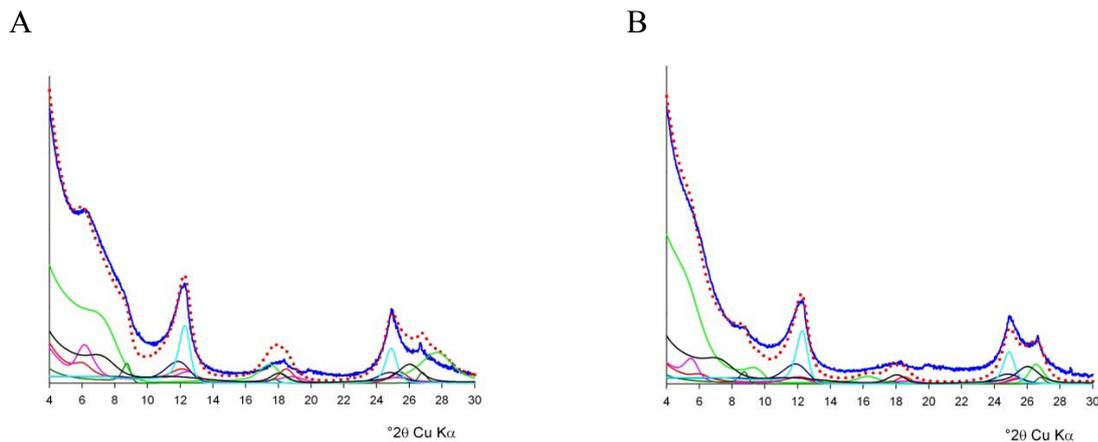


Figure II-19 : Ajustement optimum du diffractogramme expérimental de l'échantillon Douglas 0-5 cm AD (A) et EG (B). L'ajustement est obtenu avec les mêmes espèces que pour le TsF mais avec des facteurs de proportionnalité différents.

Les minéraux employés pour ajuster les diffractogrammes expérimentaux possèdent des tailles de domaine cohérent faibles (5 à 8 feuillets), sauf pour l'illite (pic à 1.0 nm) et la kaolinite (pic à 0,715 nm). Les pics de diffraction larges et leurs chevauchements induisent des modulations de grande amplitude dans le diffractogramme. Le résultat final ne permet pas d'ajuster complètement l'intensité du diffractogramme expérimental dans plusieurs domaines angulaires. Ceci est lié, d'une part, au fait que l'ajustement ne correspond pas à la proportion relative exacte de chacune des espèces et, d'autre part, à la méthodologie employée qui n'autorise qu'un nombre limité de possibilités dépendant des phases créées manuellement dans le programme MLM. Cet exemple illustre la limite de MLM pour des échantillons naturels polyphasiques. Cependant, les résultats présentés mettent en évidence que la minéralogie de ces échantillons de surface de sols forestiers est complexe : quatre espèces simples et quatre espèces interstratifiées ont été nécessaires pour ajuster le diagramme expérimental. Les échantillons du douglas et du TsF présentant des diffractogrammes assez proches, ceci indique que ces sols ont subi les mêmes processus de pédogenèse. Seules les faibles différences peuvent être attribuées à l'effet essence : les minéraux expansibles (smectite) sont plus abondants sous douglas que sous taillis ou futaie de hêtre et de sapin.

Les feuillets expansibles ne sont pas identifiés en phase simple mais dans différentes structures interstratifiées (illite/smectite et chlorite/smectite). Dans le sol du TsF les interstratifiées chlorite/smectite (Figures II-17 et II-18) sont relativement abondants par rapport aux autres espèces et participent pour une part importante à l'intensité diffractée. Ces interstratifiées illite/chlorite peuvent correspondre vermiculites hydroxyalumineuses (HIV) 'calées' par l'aluminium (donc peu expansibles). La présence d'aluminium polymérique dans

les interfoliaires des minéraux 2:1 est confirmée par les mesures d'Al extractible par le réactif Tamura (Mareschal, 2008). En revanche, dans le sol du douglas les interstratifiés illite/smectite et chlorite/smectite (Figure II-19) sont relativement plus abondants que les autres phases, ces interstratifiés sont responsables du gonflement plus important des échantillons de cette espèce après solvatisation à l'éthylène glycol (Figure II-19). Ils peuvent correspondre au pôle HIS.

Les différences de minéralogie observées entre ces deux peuplements peuvent être reliées au fonctionnement des sols qui ont été l'objet d'une caractérisation physico-chimique et biologique importante (Ranger *et al.*, 2004, Mareschal *et al.*, 2010, Calvaruso *et al.*, 2009). La composition de la solution suivie à l'aide de plaques lysimétriques et de bougies poreuses est plus riche en nitrate et en aluminium sous douglas que sous TsF. Les teneurs élevées en nitrates sont reliées à une minéralisation de la matière organique très active sous douglas.

On peut suggérer, compte-tenu que l'aluminium en solution provient nécessairement de l'altération des minéraux, que les interstratifiés illite/smectite proviennent de la désaluminisation des HIV présents dans le sol initial sous l'effet de la matière organique soluble.

Du point de vue de la pédogenèse, la formation de feuillets expansibles est attribuée à une dégradation en milieu acide similaire à celle observée dans les sols podzolisés. Cependant il faut de distinguer les processus mis en jeu dans sous les différentes espèces forestières. Dans le sol de la plantation d'épicéa la désaluminisation des minéraux peut être liée à la présence de composés organiques qui complexent l'aluminium; cette dégradation est assimilable à une dégradation podzolique. Dans le sol de la plantation de douglas, qui a une litière se décompose relativement bien, la désaluminisation est attribuée à la présence de protons et de nitrates produits par la nitrification.

B – Limites de l'utilisation du logiciel MLM pour des échantillons de sol

Ces premiers essais de modélisation mettent en évidence la possibilité de simuler le diffractogramme dans un domaine angulaire plus important et de comparer sur le même graphique le diagramme expérimental et le diagramme calculé. Des différences de minéralogie faibles peuvent être révélées. Cette voie de modélisation présente par contre de nombreux inconvénients pour les échantillons polyphasiques naturels.

La modélisation en utilisant le logiciel MLM n'a donc pas été poursuivie pour cette raison mais aussi par le fait qu'HydrASA ait eu accès au logiciel Sybilla développé par Chevron (Aplin *et al.*, 2006).

II.1 Programme de modélisation Sybilla © Chevron

A – Fonctionnement de Sybilla

Le logiciel Sybilla © Chevron calcule les profils de diffraction des raies 00 ℓ , c'est-à-dire les diffractogrammes obtenus sur lames orientées qui permettent de voir l'épaisseur des feuillets. Il est basé sur l'algorithme de calcul de Drits & Sakharov (1976) dont il est une interface graphique « utilisateur ». Le logiciel Sybilla a été développé par la société pétrolière Chevron pour l'analyse des minéraux argileux présents dans les séries diagénétiques pour la prospection pétrolière. Le logiciel calcule le profil de diffraction – c'est-à-dire la position, l'intensité relative et la largeur à mi-hauteur des pics – pour des espèces simples et des espèces interstratifiées pouvant comporter 4 types de feuillets différents selon l'équation générale de l'intensité diffractée (Moore & Reynolds, 1989). Le diffractogramme résultant correspond à la somme des intensités diffractées par chacune des espèces composant l'assemblage minéralogique. L'interface graphique permet de comparer directement le DRX calculé avec le DRX expérimental ; l'ajustement à ce dernier est réalisé par essai-erreur en modifiant soit des paramètres des espèces présentes soit leurs proportions respectives.

Les paramètres instrumentaux tels que le diamètre du goniomètre, l'ouverture des fentes de Soller et des fentes anti-divergence, la taille de la lame orientée sont également pris en compte pour le calcul. La longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du cuivre, le début et la fin du diffractogramme sont également renseignés. (Sybilla ne fonctionne que pour le Cu $K\alpha$, si une autre radiation est utilisée il faut convertir le diffractogramme).

Le calcul est effectué en prenant en compte la structure des phyllosilicates (feuillelet), de l'empilement des feuillets dans un cristal et de l'orientation des particules argileuses sur la préparation orientée. Pour les espèces simples le calcul prend en compte la nature, la quantité et la position des atomes dans le feuillelet et la taille du domaine cohérent basée selon une distribution log normale. Les mêmes paramètres sont pris en compte pour les espèces interstratifiées en ajoutant le type d'empilement, la proportion des différentes espèces pures (ex. illite, smectite, chlorite, kaolinite) et les types d'empilement (aléatoire, ordonné). Sybilla

permet de calculer les diffractogrammes d'interstratifiés comportant plus de deux espèces (jusqu'à 4). Il n'y a pas de limitations dans les possibilités d'interstratification et d'empilement des feuillets. Il est également possible de définir plusieurs états d'hydratation et de solvatation à l'éthylène glycol des minéraux expansible. La présence de plusieurs états d'hydratation peut être liée à l'humidité relative mais aussi à la présence de feuillets n'ayant pas tous la même charge ou la même répartition des charges au sein d'une particule. Ces dernières propriétés n'étaient pas possibles avec Newmod.

Sybilla ne possède pas de fichiers de structure comme MLM (Plançon & Drits, 2000) mais une interface graphique dans laquelle il est possible de choisir les espèces dont on veut obtenir le diffractogramme (Figure II-20).

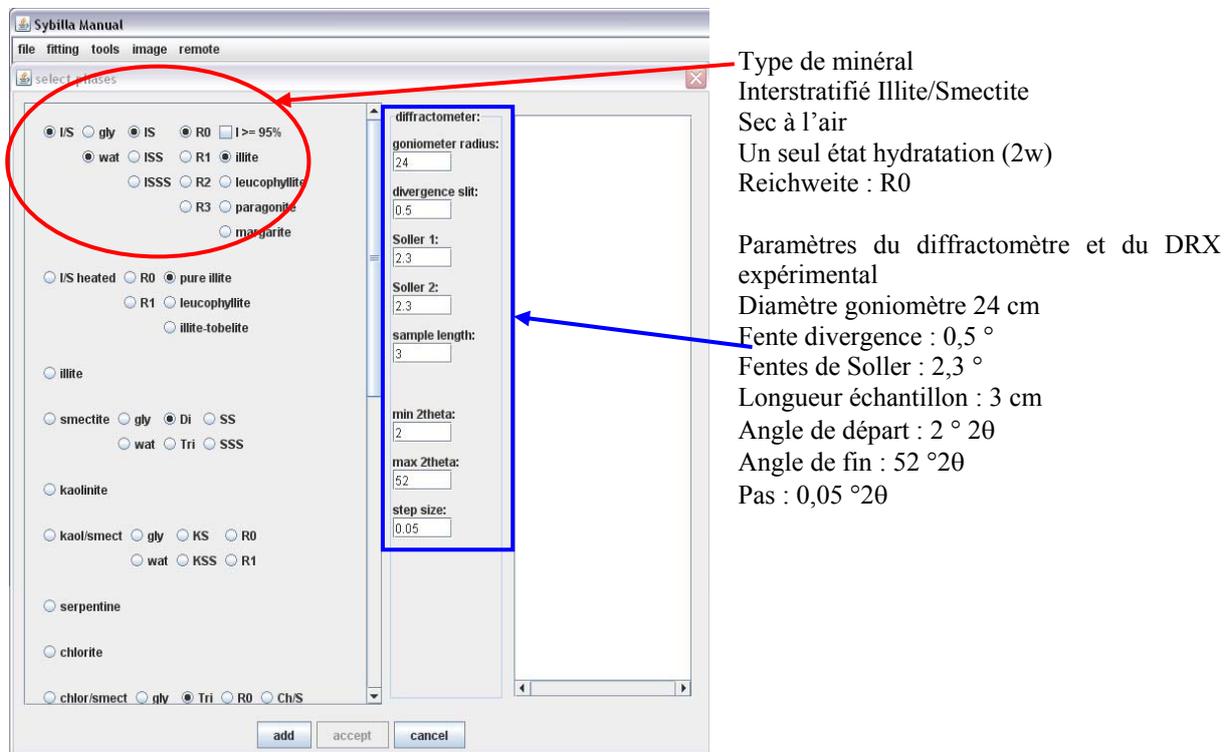
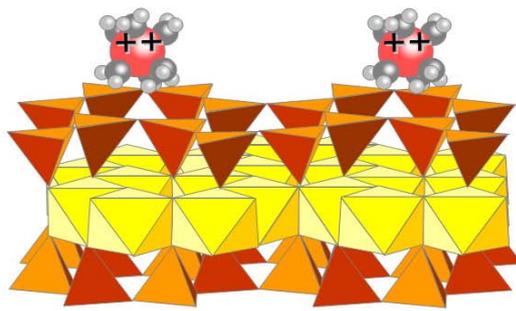


Figure II-20 : Interface du logiciel Sybilla © Chevron. En bleu : Paramètres du diffractomètre et conditions expérimentales. En rouge : Minéral introduit dans l'assemblage minéralogique. Cette copie d'écran montre que plusieurs d'état d'hydratation sont possibles pour les smectites pures ou au sein des IS.

Il est possible d'exporter le fichier de structure au format xml (Figure II-21). Ce fichier est construit de la même façon que ceux de MLM avec la position et la nature des atomes des feuillets. Il est également possible d'importer dans Sybilla des fichiers de structure au format xml pour des structures non présentes (ex. chlorites alumineuses dont la couche interfoliaire est incomplète, ou des interstratifiés non prévus illite/chlorite, illite/kaolinite).



```
<atom type="H2O" position="11.97" content="3.5" />
<atom type="Ca" position="10.77" content="0.3" />
<atom type="H2O" position="9.57" content="3.5" />
```

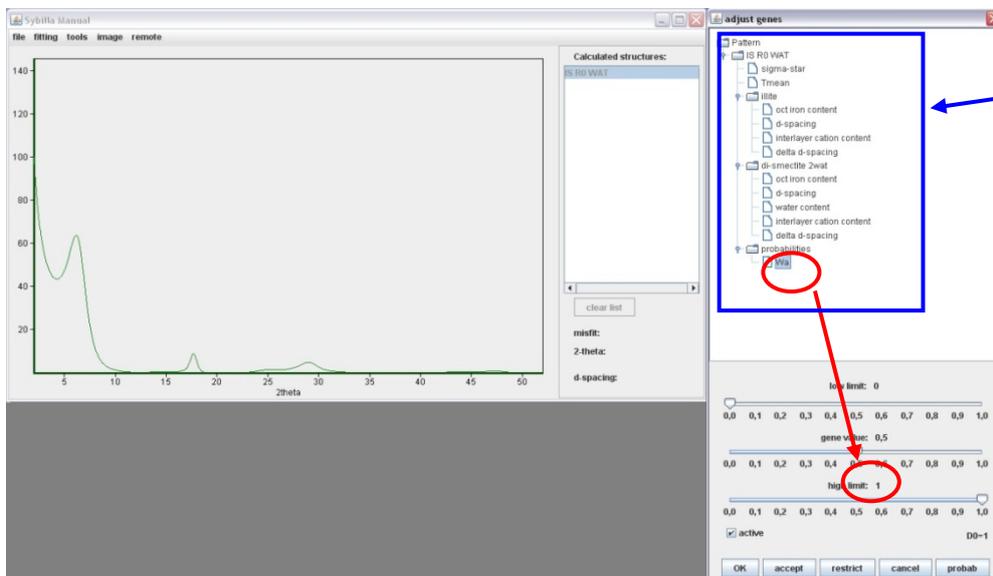
Interfoliaire

```
<atom type="O" position="6.54" content="6.0" />
<atom type="Si" position="5.97" content="4.0" />
<atom type="O" position="4.33" content="4.0" />
<atom type="OH" position="4.33" content="2.0" />
<atom type="Al" position="3.27" content="4" />
<atom type="OH" position="2.21" content="2.0" />
<atom type="O" position="2.21" content="4.0" />
<atom type="Si" position="0.57" content="4.0" />
<atom type="O" position="0.0" content="6.0" />
```

Feuillet 2:1

Figure II-21 : Fichier de structure de la smectite dans Sybilla © illustrant, le type d'atomes, leur position dans le feuillet et leur quantité

La Figure II-22 illustre le diffractogramme obtenu pour un interstratifié illite/smectite AD 50/50. Cette figure montre également la fenêtre des paramètres du minéral (proportion des feuillets, taille du domaine cohérent, teneur en fer octaédrique, ...) qui peuvent être modifiés à l'aide de curseurs



Paramètres ajustables au moyen des différents curseurs

Figure II-22 : Illustration du diffractogramme d'un interstratifié illite/smectite 50/50 R0 et des paramètres modifiables dans Sybilla. Il est possible d'ajuster la proportion des espèces pures dans un IS, le CSDS au moyen du Tmean, la teneur en fer octaédrique ...

La modélisation est réalisée pas à pas en introduisant différentes espèces pour obtenir le profil de diffraction le plus proche des diffractogramme expérimentaux AD et EG avec le même assemblage minéralogique. Comme pour la simulation réalisée avec MLM, les espèces simples dont on identifie aisément les pics sont introduites en premier, puis différents

interstratifiés sont ajoutés en fonction des positions angulaires dont l'intensité n'est pas ajustée. Les modifications des paramètres de l'assemblage sont plus aisément effectuées qu'avec MLM et directement observables sur le diffractogramme calculé et comparables sur la même fenêtre avec le diagramme expérimental. Cependant le nombre de paramètres ajustables étant élevé, l'obtention d'une solution correcte sur les échantillons expérimentaux enregistrés AD et EG demande un temps considérable.

Le calcul sur un seul 'traitement' ne permet pas d'obtenir une solution univoque car plusieurs assemblages minéralogiques peuvent conduire à des diffractogrammes modélisés similaires. Pour améliorer la validité du modèle minéralogique Sakharov *et al.* (1999a,b) ont développé la méthode « multi-specimen profile fitting ». Cette méthode consiste à appliquer différents traitements à l'échantillon, tels que des saturations par différents cations (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}), le chauffage, la solvatation à l'éthylène glycol. Le fait d'appliquer ces différents traitements augmente les contraintes sur le modèle minéralogique et de ce fait augmente sa validité. Un modèle minéralogique similaire pour chacun des traitements doit permettre un ajustement du diffractogramme expérimental pour assurer son exactitude (Drits *et al.*, 1997 ; Sakharov *et al.*, 1999 ; Drits 2003).

Le calcul des profils de diffraction étant basé sur l'équation générale de l'intensité diffractée Sybilla permet d'obtenir une estimation de la proportion de chacun des phyllosilicates dans l'assemblage minéralogique des phyllosilicates.

A – Utilisation de Sybilla sur l'horizon BT du sol du site des Closeaux de l'INRA de Versailles

Les travaux menés dans le cadre de la thèse de Fabien Hubert (Hubert 2008, Hubert *et al.*, 2009) ont bien mis en évidence les limites de la décomposition des diffractogramme couplée au calcul avec Newmod pour les échantillons du sol de ce site expérimental.

Comme il s'agissait d'une première étude employant Sybilla sur des échantillons de sols, la méthode multi-spécimen n'a pas été employée mais d'autres contraintes ont été appliquées à la modélisation :

- 1) le même modèle doit permettre d'ajuster le diffractogramme saturé Ca AD et EG avec des différences de proportion des espèces < 5 %.
- 2) le même modèle minéralogique doit permettre de simuler les diffractogrammes des différents horizons du profil. Cette hypothèse a été retenue du fait que le sol étudié, un Néo-

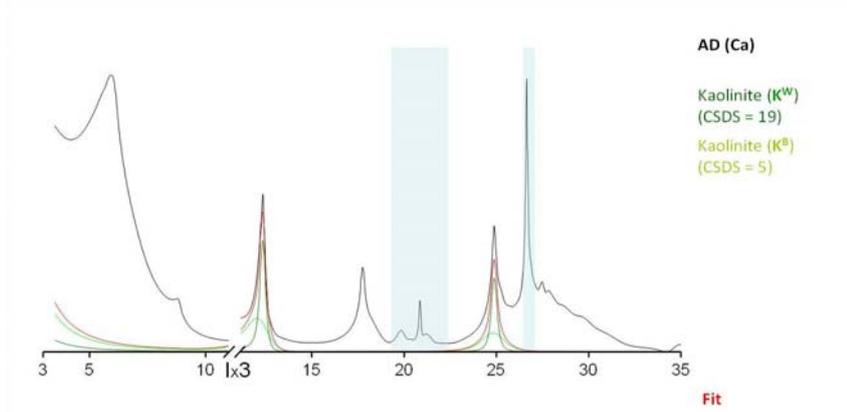
Luvisol, présente une pédogenèse modérée avec des modifications faibles de l'assemblage minéralogique.

3) seules les proportions relatives des espèces peuvent varier entre les différents horizons.

Les Figures II-23 à II-27 illustrent la procédure pas à pas employée pour ajuster le diffractogramme calculé au diffractogramme expérimental de l'horizon BT du Néo-Luvisol.

Deux populations de kaolinite avec des tailles de domaine cohérent contrastées ($N = 5$ et $N = 19$) sont introduites pour ajuster les pics dissymétriques vers les petits angles à 0,715 et 0,358 nm.

A



B

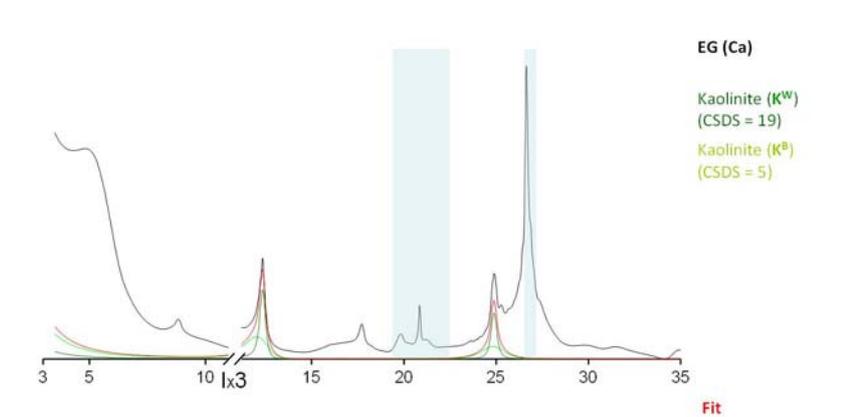
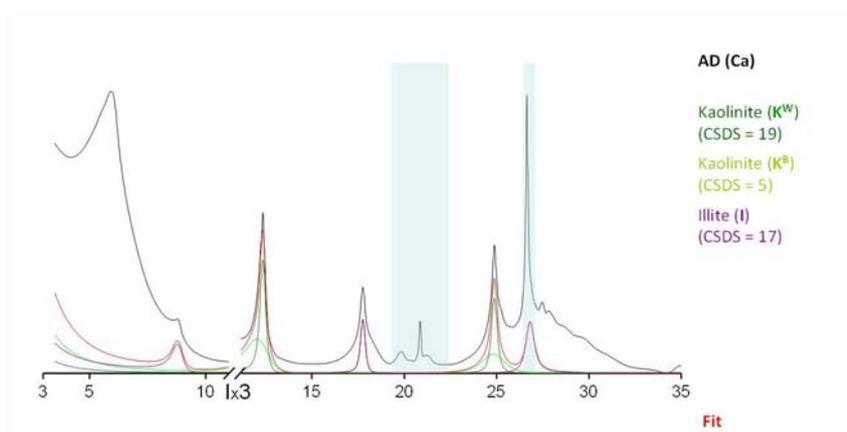


Figure II-23 : Modélisation des DRX de l'horizon BT du Néo-Luvisol du site des Closeaux avec Sybilla. Deux populations de kaolinite avec différents CSDS sont introduites. (A) AD, (B) : EG

L'illite est contribue aux pics rationnels à 1,005 ; 0,500 et 0,333 nm en AD et EG.



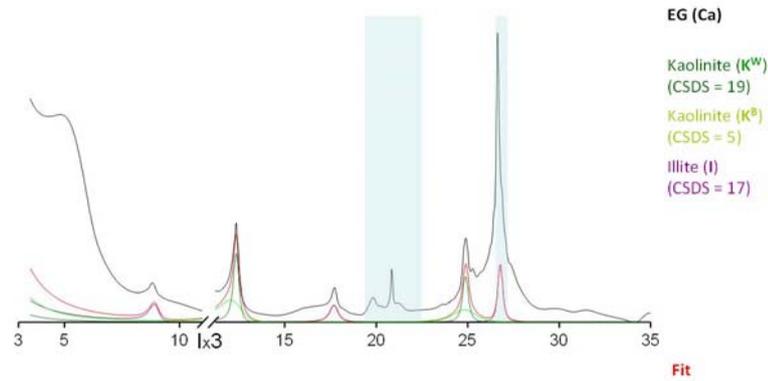


Figure II-24 : Modélisation des DRX de l'horizon BT du Néo-Luvisol du site des Closeaux avec Sybilla. Ajout d'illite. (A) AD, (B) : EG

De la smectite discrète (d_{001} 1,554 nm) contribue significativement au pic large centré à 1,47 nm. La raie 005 (0,305 nm) contribue à l'épaule vers les grands angles du pic à 0,334 nm en AD. Après solvataion à l'éthylène glycol la raie 001 se déplace à 1,808 nm et contribue à l'asymétrie vers les petits angles du pic à 1,750 nm. La raie 005 s'est également déplacée et contribue à l'intensité diffuse entre les pics à 0,358 et 0,334 nm.

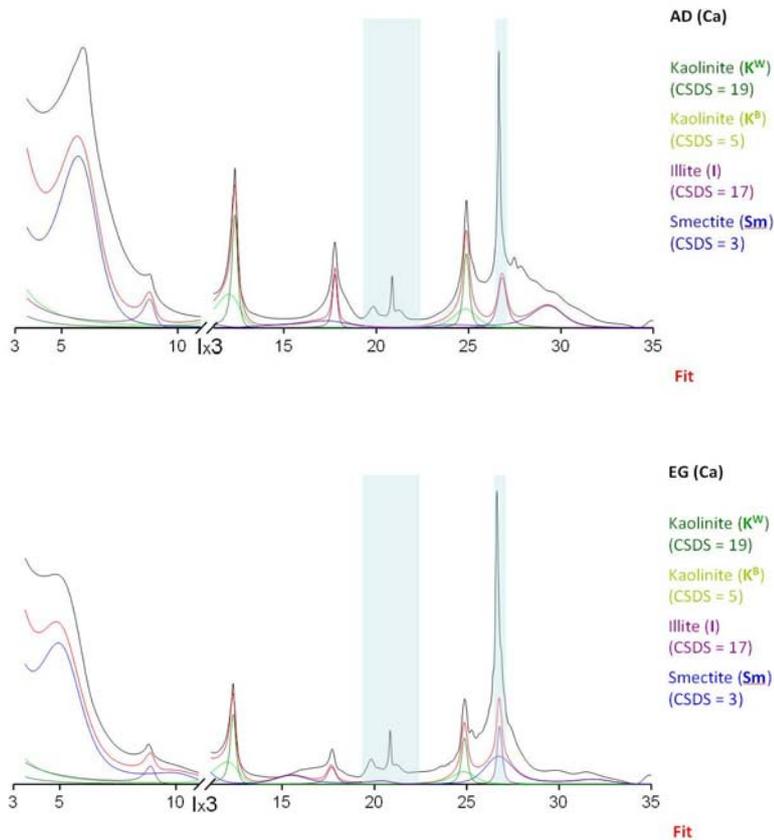


Figure II-25 : Modélisation des DRX de l'horizon BT du Néo-Luvisol du site des Closeaux avec Sybilla. Ajout de smectite pure. (A) AD, (B) : EG

La smectite employée possède une taille de domaine cohérent faible ($N=3$) pour pouvoir ajuster la largeur des pics expérimentaux. Deux états d'hydratation (36 % S1w et 64 % S2w en AD) et de solvatisation à l'éthylène glycol (24 % S1EG et 76 % S2EG) sont également pris en compte. Les teneurs en fer octaédrique élevées (1,2 atomes/maille) mais comparables à celles décrites pour des smectites de sols (Laird *et al.*, 1991, Laird & Nater, 1993) induit une raie 003 très peu intense. Un interstratifié désordonné illite/smectite riche en illite (I/S R0 63/37) avec une taille de domaine cohérent faible ($d_{001} \sim 1,27$ nm en AD) permet d'ajuster l'asymétrie du pic à 1,47 nm vers les grands angles.

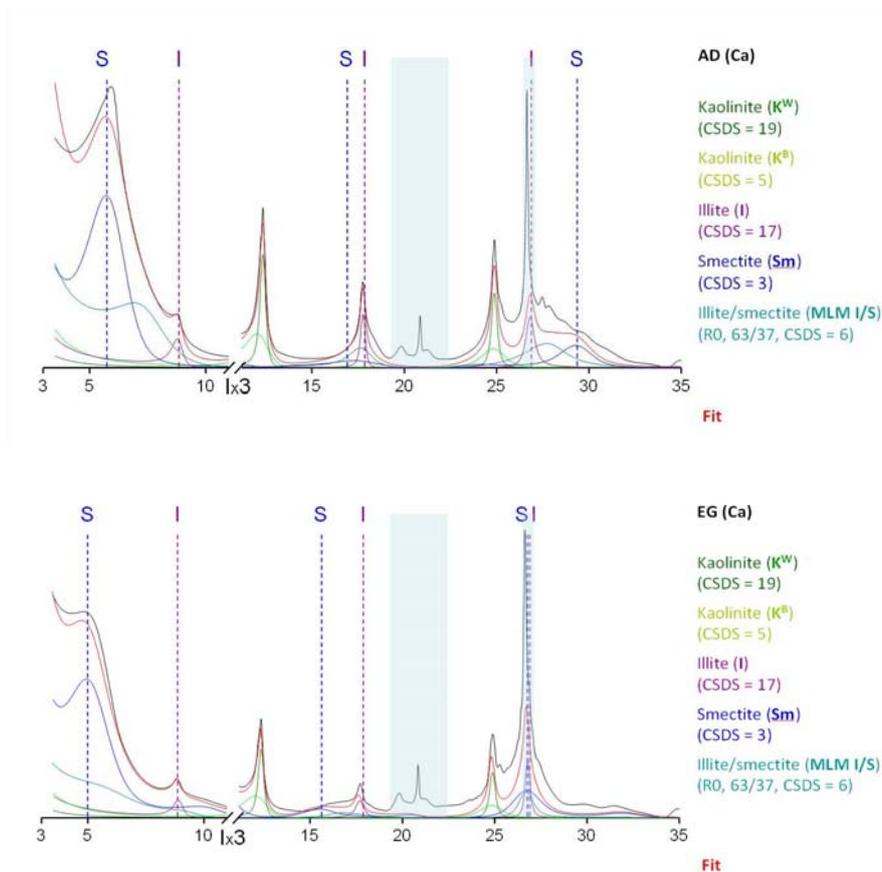


Figure II-26 : Modélisation des DRX de l'horizon BT du Néo-Luvisol du site des Closeaux avec Sybilla. Ajout d'interstratifié illite/smectite 60/37 R0. (A) AD, (B) : EG

Les bandes à 0,503 et 0,322 nm contribuent à l'intensité comprise entre 0,498 et 0,334 nm. Après solvatisation à l'éthylène glycol, cet interstratifié désordonné illite/smectite présente uniquement des modulations de grande amplitude aux bas angles. Cette dernière caractéristique rend cet interstratifié quasiment invisible en décomposition bien qu'il contribue à l'épaulement vers les grands angles du pic à 0,498 nm et à l'intensité du pic complexe à 0,334 nm.

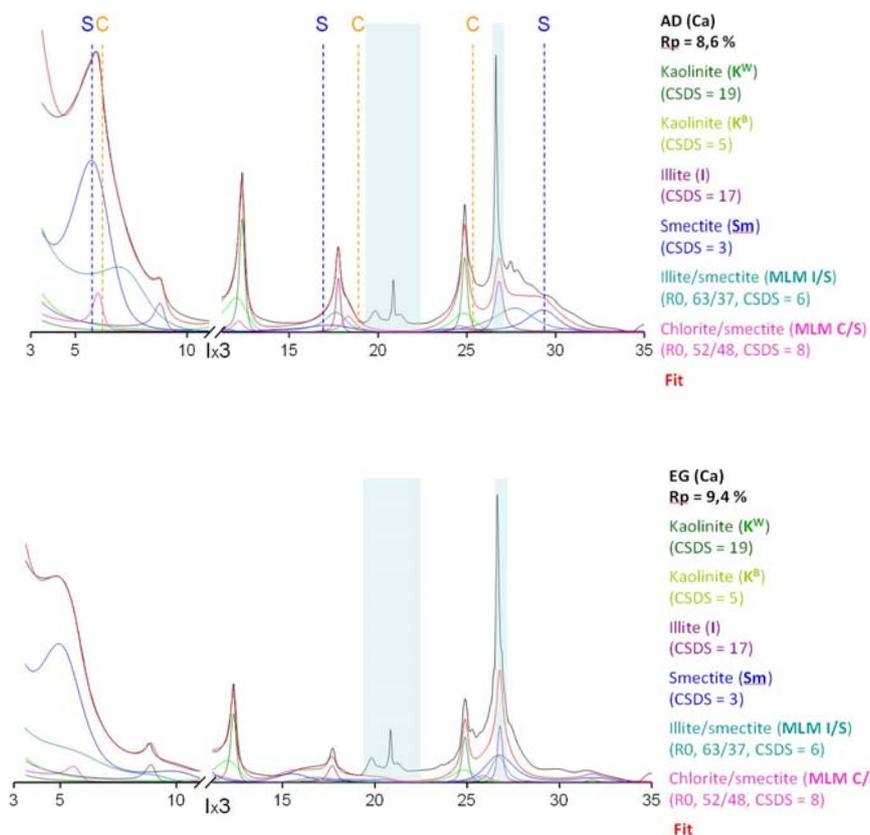


Figure II-27 : Modélisation des DRX de l'horizon BT du Néo-Luvisol du site des Closeaux avec Sybilla. Ajout d'interstratifié chlorite/smectite 52/48 R0. (A) AD, (B) : EG

Un interstratifié chlorite/smectite désordonné (Ch/S 52/48 R0) permet d'ajuster le maximum d'intensité du pic à 1,47 nm et l'épaulement vers les grands angles du pic à 0,498 nm. Après solvataion à l'éthylène glycol cet interstratifié contribue au pic à 1,75 nm et à l'intensité diffuse entre 0,358 et 0,334 nm. L'ajustement optimum (Figure II-27) est obtenu avec l'assemblage minéralogique décrit ci-dessus comportant quatre espèces simples (smectite, illite et 2 kaolinites) et deux espèces interstratifiées désordonnées (illite/smectite et chlorite/smectite).

Les tableaux II-5 & II-6 présentent la structure des minéraux employés pour obtenir cet ajustement optimum. Les proportions relatives des différentes espèces sont présentées dans le Tableau II-7.

Tableau II-5 : Paramètres des différents minéraux argileux présents dans l'assemblage. (Hubert, 2008)

Type de feuillet	épaisseur du feuillet (nm)	nombre de cations interfoliaires ^a	Teneur en fer octaédrique ^a
Illite pure	1,00	1,5	0,0
illite dans les interstratifiés	1,00	1,0	0,5
smectite (S1w) ^b	1,25	0,5	1,2
smectite (S2w) ^b	1,50	0,5	1,2
smectite (S1eg) ^b	1,30	0,5	1,2
smectite (S2eg) ^b	1,68	0,5	1,2
chlorite	1,42	-	0,0
kaolinite	0,72	-	-

^a nombre d'atomes par formule unité

^b S1w: smectite avec une couche d'eau interfoliaire; S2w: smectite avec deux couches d'eau interfoliaire; S1eg: smectite avec une couche d'EG interfoliaire; S2eg: smectite avec deux couches d'EG interfoliaire.

Les figures III-27 et le Tableau II-6 mettent bien en évidence que l'assemblage minéralogique employé pour modéliser les diffractogrammes AD et EG est identique. Les variations de proportions des espèces obtenues entre les deux traitements sont faibles. Les différences les plus importantes concernent l'état d'hydratation (1W, 2W) et de solvation (1EG, 2EG) des smectites.

Tableau II-6 : Proportions relative des différentes espèces employées dans le calcul de l'intensité diffractée de l'horizon BT (Hubert, 2008)

échantillon		illite	kaolinite (CSDS élevé)	kaolinite (CSDS bas)	smectite	illite/smectite	Chlorite/smectite
		BT	AD	18	11	7	33
	EG	17	10	7	32	26	8

Dans tous les horizons excepté l'horizon de surface, la proportion de smectites gonflant avec deux couches d'EG est plus importante que celle des smectites avec une couche d'eau. Cette différence peut être expliquée i) par la présence de plusieurs populations de smectites avec des charges et distributions de charges variables, ii) par la différence de polarité de la molécule d'EG par rapport à la molécule d'eau et iii) par la présence de matière organique et/ou oxydes associés aux minéraux argileux car ceux-ci n'ayant pas été éliminés peuvent modifier les propriétés d'hydratation.

Tableau II-7 : Composition de l'assemblage minéralogique employé pour le calcul pour les différents horizons
(Hubert, 2008)

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

B – Utilisation de Sybilla pour le profil complet du sol su site des Closeaux de l'INRA de Versailles

L'assemblage minéralogique permettant l'ajustement optimum de l'horizon BT a été employé pour les autres horizons du profil (Figure II-28, Tableau II-8). Les facteurs d'ajustement pondérés (Rp) varient de 8,7 à 12,8 % en AD et de 9,3 à 12,6 % en EG. La kaolinite et l'illite ont des structures σ^* qui sont identiques pour les 5 horizons. La smectite discrète est principalement hydratée avec deux couches d'eau et solvatée avec deux couches d'EG avec un minimum pour l'horizon L2 et un maximum pour l'horizon BT/M. La composition des interstratifiés illite/smectite et chlorite/smectite varie peu pour l'ensemble du profil. Dans l'horizon L1 la proportion de chlorite dans l'interstratifié chlorite/smectite est plus importante que dans les autres horizons.

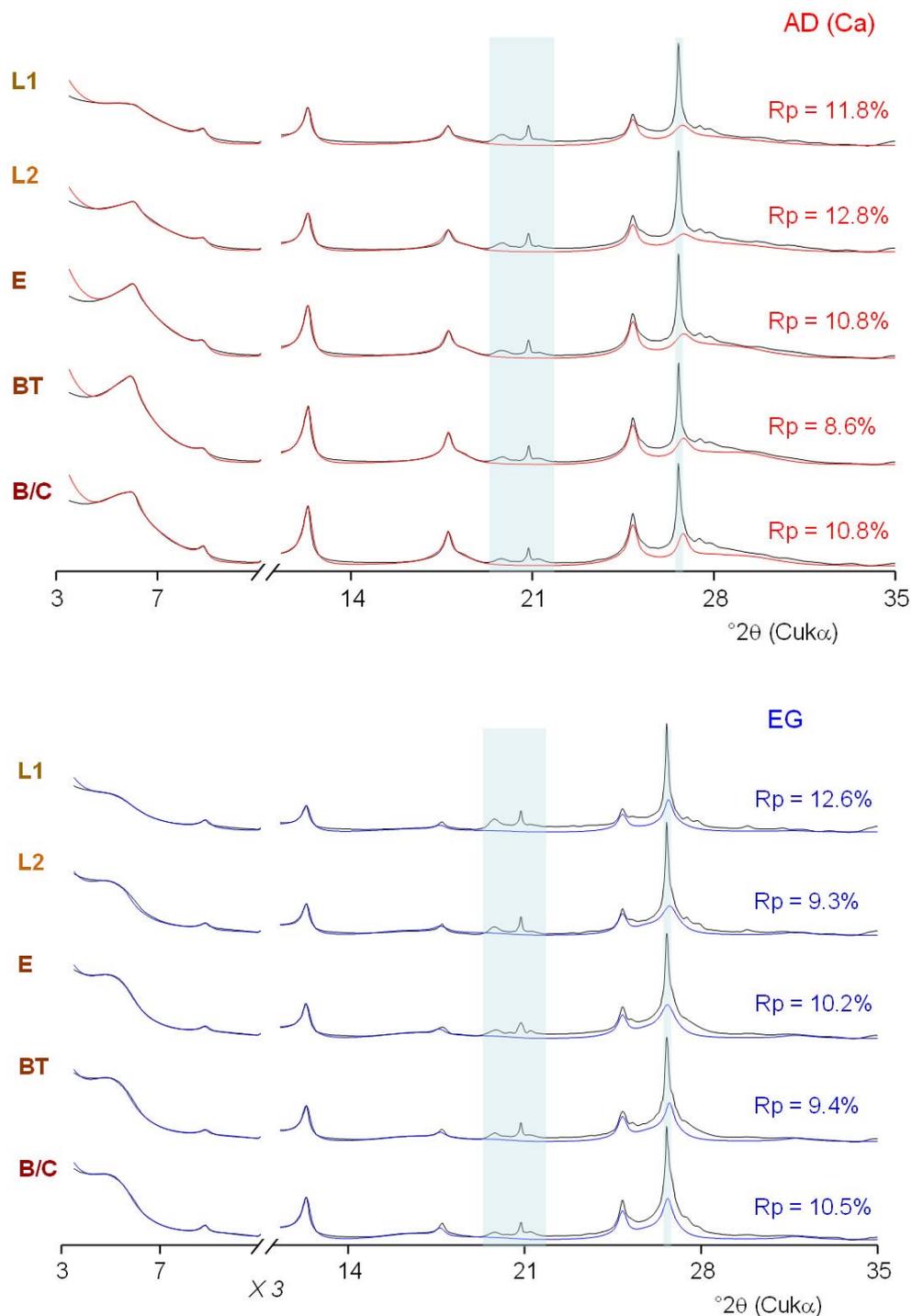


Figure II-28 : Modélisation des diffractogrammes des différents horizons du profil en AD et EG (Hubert, 2008 ; Hubert *et al.*, 2009)

De la même manière que pour l'horizon BT, les feuillets expansibles des interstratifiés des autres horizons présentent des états hétérogènes de l'hydratation avec une grande variabilité de la proportion de smectites 1w et 2w. Cette hétérogénéité persiste avec l'éthylène glycol pour les interstratifiés illite/smectite mais diminue pour les chlorite/smectites.

Tableau II- 8 : Composition de l'assemblage minéralogique employé pour le calcul pour les différents horizons
(Hubert, 2008, Hubert *et al.* 2009)

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

Les proportions relatives des différentes espèces sont données dans le Tableau II-9. L'illite et la kaolinite (somme des deux populations) ont une contribution voisine de 20 % chacune dans les 5 horizons. La proportion de smectite pure augmente de l'horizon L1 (18%) à l'horizon BT (32%) dans lequel elle constitue l'espèce dominante et diminue ensuite plus en profondeur.

Tableau II-9 : Proportions relatives (% massique) des espèces contribuant au diffractogramme expérimental
(Hubert, 2008, Hubert *et al.*, 2009)

échantillon		illite	kaolinite (CSDS élevé)	kaolinite (CSDS bas)	smectite	illite/ smectite	chlorite/ smectite
L1	AD	20	12	9	18	33	8
	EG	18	9	10	18	38	7
L2	AD	22	11	9	24	28	6
	EG	21	9	9	27	29	5
E	AD	18	11	9	25	31	6
	EG	17	11	8	26	33	5
BT	AD	18	11	7	33	24	6
	EG	17	10	7	32	26	8
BT/M	AD	21	12	8	23	30	6
	EG	18	11	9	23	32	7

L'interstratifié désordonné illite/smectite est l'espèce majoritaire dans le profil sauf dans l'horizon BT. La distribution de cet interstratifié est l'inverse de celle de la smectite. L'interstratifié chlorite/smectite a une proportion voisine de 8 à 10 % pour les 5 horizons.

La minéralogie obtenue pour le Néo-Luvisol des Closeaux est en accord avec ce qui est décrit dans la littérature pour des sols lessivés mais la modélisation permet de préciser la composition des interstratifiés. En effet, Jamagne *et al.* (1984) ont identifié les espèces simples présentant les tailles de domaines cohérents les plus importants mais n'ont pu préciser la composition des interstratifiés désordonnés également présents : illite/smectite (63/37) chlorite/smectite (52/48). La modélisation révèle également que l'assemblage minéralogique reste identique dans l'ensemble du profil ce qui confirme que le sol est développé sur un dépôt de loess homogène. La kaolinite, l'illite et les interstratifiés illite/smectite et chlorite/smectite n'apparaissent pas fortement altérés par la pédogenèse. La principale espèce concernée par le lessivage est la smectite. Enfin, la modélisation permet d'évaluer la proportion relative de la smectite parmi les autres phyllosilicates : elle augmente de 18 % de l'horizon L1 à 25 % dans l'horizon L2 pour atteindre son maximum de 33 % dans l'horizon BT. L'augmentation de la proportion de smectite dans l'assemblage des phyllosilicates de l'horizon BT est corrélée à une augmentation de la teneur en fraction $< 2 \mu\text{m}$ de cet horizon. L'augmentation de la smectite peut donc être attribuée à un lessivage préférentiel de cette espèce par rapport aux autres phyllosilicates.

III – INTERET DU FRACTIONNEMENT INFRA-MICROMETRIQUE

III.1 Introduction

Les résultats présentés dans les parties précédents ont montré que la modélisation permettait d'identifier avec précision et de quantifier les différents phyllosilicates présents dans la fraction argileuse des sols. Cependant la procédure de modélisation est complexe et longue du fait de l'hétérogénéité de l'assemblage minéralogique. Des incertitudes pouvant exister pour certaines espèces, une des pistes explorées pour améliorer l'identification est le fractionnement granulométrique infra-micrométrique. Cette méthodologie a été employée notamment par Righi *et al.* (1995), par Laird *et al.* (1991) et Laird & Nater (1993). Righi et ses collaborateurs ont employé cette méthode pour concentrer les minéraux 'hérités' issus de la micro-fragmentation des minéraux primaires dans les argiles grossières (0,2-2 μm , ou 0,1-

2 μ m) et les argiles 'pédogéniques' dans les argiles fines (<0,1 ou 0,2 μ m). Laird *et al.* (1991) et Laird & Nater (1993) ont employé le fractionnement granulométrique pour isoler les illites et les smectites pédogéniques afin de déterminer leur composition chimique et leur formule unitaire. Un fractionnement granulométrique séquentiel en centrifugeuse par épuisement était employé pour 'purifier' différentes fractions sub-micrométriques < 0,02 μ m, 0,026 μ m, 0,036 μ m, <0,045 μ m, < 0,06 μ m et < 0,09 μ m.

L'objectif du fractionnement granulométrique est de diminuer l'hétérogénéité de la fraction < 2 μ m dans des fractions plus fines afin de les caractériser en détail par modélisation des diffractogrammes pour ensuite reconstituer celui de la fraction < 2 μ m. Un fractionnement séquentiel quantitatif avec les fractions < 0,05 μ m ; 0,05-0,1 μ m ; 0,1-0,2 μ m ; 0,2-2 μ m après différents traitements de dispersion (eau osmosée, NaCl M, traitement CBD) a été employé.

III.2 Comprendre la pédogenèse des Terres Rouges à Châtaigner du site de l'ORE de l'INRA de Lusignan

Le sol du site de l'ORE ACBB (Agro-Ecosystèmes, Cycles Biogéochimiques, Biodiversité) de Lusignan correspond à la dénomination locale de Terre rouge à Châtaigner (Chesseron, 1986) ou Brunisol faiblement luvique sur une ancienne altérite (AFES, 1995). Le sol comporte 5 horizons L, S1, S2, S_{Fe} et correspond à un Cambisol (IUSS Working Group WRB, 2007).

Les horizons de surface ont une couleur brune et une texture limono-argileuse, à partir de 80 cm les horizons présentent une texture argileuse et une couleur rouge (Figure II-29). Entre 50 cm et 80 cm un horizon aux propriétés intermédiaires marque la transition. Le profil présente des nodules ferrugineux dont la proportion augmente de la surface à l'horizon M et diminue fortement à partir de 1,50 m. Le sol présente de fortes hétérogénéités spatiales avec la présence de zones de dégradation blanchies au sein d'une matrice rouge (Figure II-29). Ces zones de dégradation correspondent à des zones de circulation préférentielle et sont fortement colonisées par les racines et les vers de terre.

La différence de texture entre les horizons de surface et ceux de profondeur, l'abondance de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer en profondeur, sont des éléments étayant l'hypothèse d'un sol complexe se développant sur deux matériaux différents.



Figure II-29 : Profil de sol de l'ORE ACBB de l'INRA de Lusignan. Cette photo illustre la superposition d'un matériau brun au dessus d'horizons rouges. Les zones de dégradation blanchies sont également bien visibles dans les horizons intermédiaires et de profondeur.

Duchaufour (1965) et Millot (1964) considèrent que les horizons profonds correspondent à un paléosol ferrallitique hérité du Tertiaire et que les horizons de surface proviennent d'un dépôt de limons plus récent (Quaternaire). Riedel (1960) considère que le profil complet résulte d'une altération unique sous climat méditerranéen. Plus récemment Chesseron (1986) est arrivée à une conclusion voisine de celle de Duchaufour (1965) et Millot (1964) avec une incorporation de limons dans les horizons supérieurs d'un paleosol ferrallitique dérubié.

La modélisation des diffractogrammes a été employée pour suivre l'évolution des proportions et de la structure des différentes espèces avec la profondeur. Elle a d'abord été réalisée sur les fractions argileuses de l'horizon S2 présentant des caractéristiques des deux pédogenèses avant d'être appliquée au profil complet.

A – Répartition granulométrique des fractions et description qualitative des diffractogrammes

Un fractionnement quantitatif infra-micrométrique a été appliqué à la fraction argileuse de l'horizon S2 d'un profil de sol de l'ORE de l'INRA de Lusignan (Hubert *et al.*, 2010). Ce fractionnement a été réalisé après traitement au CBD (Mehra & Jackson, 1960) pour éliminer les oxy-hydroxydes de fer, et saturer Na les échantillons, pour faciliter la dispersion des fractions les plus fines.

Les fractions < 0,05 ; 0,05-0,1 ; 0,1-0,2 ; 0,2-2 μm représentent respectivement 32 %, 32 %, 15 % et 21 % de la fraction < 2 μm (Figure II-30). Les fractions < 0,1 μm représentent environ les deux tiers de la fraction argileuse du sol ce qui correspond à environ 18-20 % du sol total. Les diffractogrammes des différentes fractions (Figure II-31) montrent que les pics de diffraction s'élargissent au fur et à mesure que la taille de la fraction diminue. Il faut noter que la fraction < 0,05 μm qui correspond à environ 1/3 de la fraction argileuse présente un diffractogramme sans pic marqués mais avec des modulations de grande amplitude sur l'ensemble du domaine angulaire, donc difficilement décelable dans le diffractogramme de la fraction < 2 μm totale.

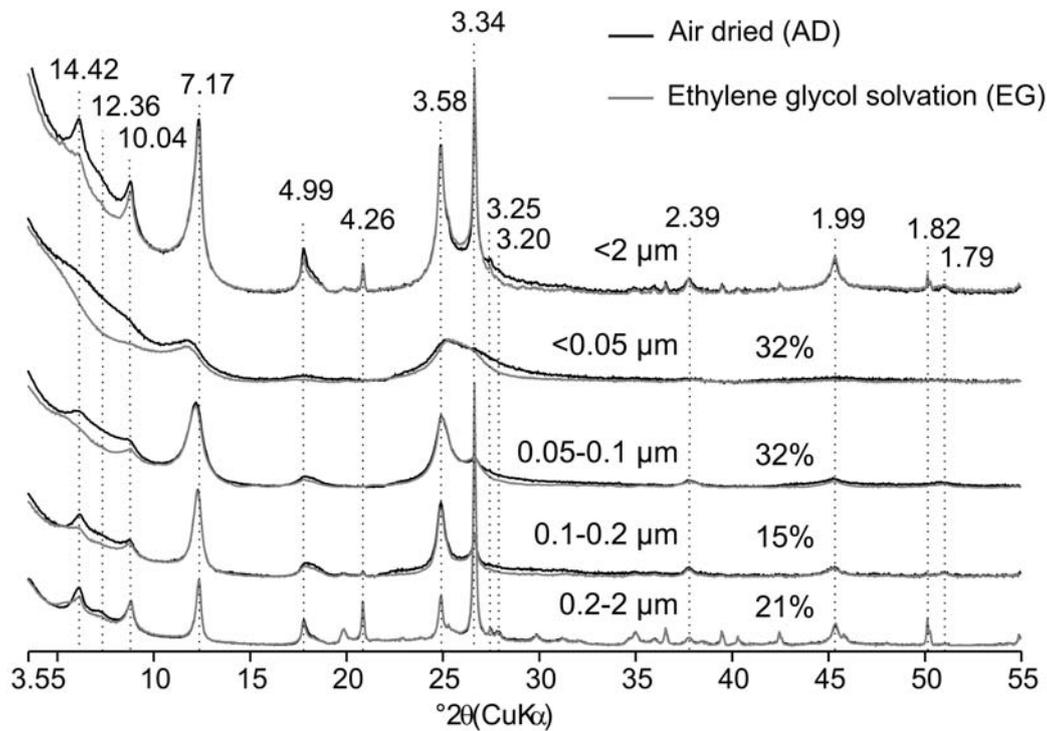


Figure II-30 : Répartition massique et diffractogrammes des différentes fractions de l'horizon S2 du sol de l'INRA de Lusignan. (Hubert 2008).

Par conséquent, les minéraux qui la composent ne sont pas identifiés. La grande amplitude des bandes est liée à des tailles de domaines cohérents faibles. Cette fraction contribue à l'intensité diffractée à la base du pic à 1 nm et entre 0,385 et 0,318 nm qui est un domaine angulaire toujours difficile à interpréter qualitativement ou même en utilisant la décomposition des pics de DRX.

A l'inverse, les fractions grossières (> 0,1 µm) présentent des minéraux avec des tailles de domaine cohérent plus importantes se traduisant par des pics bien individualisés. Les espèces présentes sont la kaolinite (0,718 et 0,358 nm), l'illite (1,001, 0,499 et 0,334 nm) et la chlorite (0,143 nm). Le pic à 2,403 nm avec un deuxième ordre à 1,209 nm indique la présence d'un interstratifié illite/chlorite régulier. Le traitement à l'éthylène glycol a peu d'effet sur ces fractions.

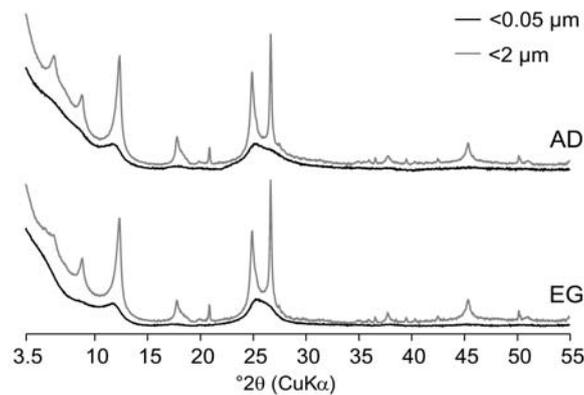


Figure II-31 : diffractogrammes de la fraction < 0,05 µm et < 2 µm de l'horizon S du sol de l'INRA de Lusignan. Ces diffractogrammes montrent que le signal de la fraction < 0,05 µm qui représente 1/3 de la fraction < 2 µm est difficilement détectable dans cette dernière (Hubert, 2008).

B – Modélisation des diffractogrammes des fractions < 0,05 µm et 0,2-2 µm et < 2 µm

Pour reconstituer le diffractogramme de la fraction < 2 µm globale, il a été choisi de modéliser la fraction la plus fine < 0,05 µm et la plus grossière 0,2-2 µm qui constituent des bornes pour les paramètres des minéraux présents.

Fraction < 0,05 µm

La procédure employée pour cet échantillon est similaire à celle décrite pour l'échantillon du Néo-Luvisol du site des Closeaux de l'INRA de Versailles : ajustement par essai erreur. Cette procédure est décrite en détail dans Hubert *et al.* (in review). La modélisation des DRX de la fraction fine a été complétée par des traitements complémentaires comme celle

du « multispecimen profile fitting » (Drits *et al.*, 1997 ; Sakharov, *et al.*, 1999 ; Drits, 2003). Ces traitements sont envisageables sur ces fractions granulométriques ‘purifiées’ qui présentent un assemblage minéralogique plus simple permettant d’interpréter les réponses aux différents tests.

Le traitement négatif à la formamide (Churchman *et al.*, 1984) a permis d’exclure la présence d’halloysite. La spectrométrie infrarouge a confirmé la présence de kaolinite faiblement cristallisée et d’illite dans l’échantillon (Hubert, 2008). La saturation Li suivie d’un chauffage à 300 °C et d’une solvatisation à l’éthylène glycol indique la présence de feuillets 2:1 à charge tétraédrique. Les observations au microscope électronique à transmission mettent en évidence trois populations de particules: allongées (quelques nm) ; ovoïdes (quelques nm de diamètre) ; sub-hexagoanles (longueur moyenne de 45 nm). Ces dernières particules sont les plus abondantes.

L’analyse particulière n’étant possible du fait de leur faible taille et des défauts cristallins (les particules ne sont pas stables sous le faisceau d’électrons), une analyse chimique moyenne de la fraction a été réalisée par microsonde électronique sur une pastille de poudre. La composition chimique moyenne de cette fraction se situe dans un diagramme ternaire $M^+ - 4Si - R^{2+}$ entre celle du domaine des kaolinites et des illites et smectites de sols (Laird *et al.*, 1991; Hubert, 2008).

La modélisation des diffractogrammes présentée Figure II-32 comporte uniquement des minéraux interstratifiés : un premier interstratifié kaolinite/illite ordonné et ségrégué (K/I 77/23, R1 ségrégué $P_{II} = 0,35$), un interstratifié illite/smectite désordonné riche en smectite (I/S 30/70, R0) et un interstratifié à trois composants illite/smectite/chlorite désordonné riche en illite (I/S/C 75/17/8, R0). Ces trois interstratifiés possèdent des tailles de domaines cohérents respectives de 7, 3 et 5 feuillets. Les feuillets expansibles présentent différents états d’hydratation et de solvatisation (S0w, S1w, S2w) à l’éthylène glycol (S1g, S2g). Les détails des contributions de chacune des phases sont présentés dans Hubert (2008) et Hubert *et al.* (in review). Cet assemblage minéralogique permet d’ajuster correctement les diffractogrammes AD et EG.

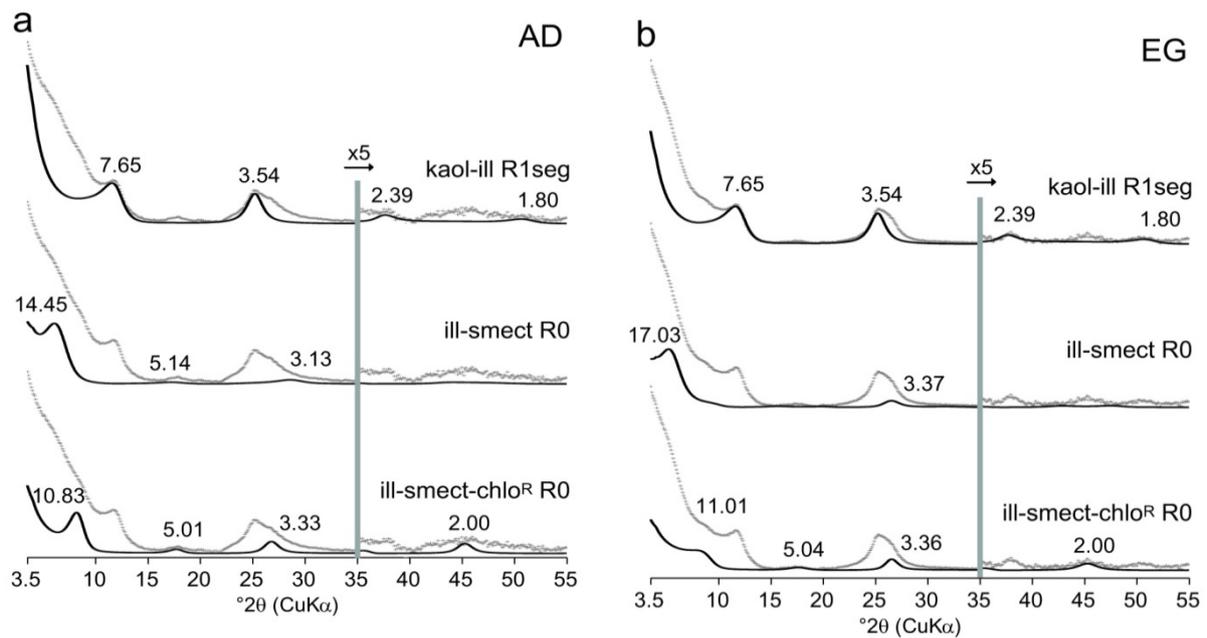


Figure II-32 : Modélisation des diffractogrammes de la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$ de l'horizon S2 du profil de l'INRA de Lusignan en AD et EG (Hubert, 2008 ; Hubert *et al.*, en préparation)

L'interstratifié illite/kaolinite est l'espèce majeure de cette fraction avec une teneur de 70 %, l'interstratifié illite/smectite/chlorite représente 18 % et l'interstratifié illite/smectite 11 % (Tableau II-10).

Fraction $< 0,2-2 \mu\text{m}$

La modélisation des diffractogrammes de cette fraction est effectuée en partant de l'assemblage minéralogique présent dans la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$. Dans la fraction $0,2-2 \mu\text{m}$ les trois interstratifiés ont des tailles de domaines cohérents plus importants que dans la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$ (Figure II-33). Dans l'interstratifié Illite/smectite/chlorite la proportion d'illite et de chlorite augmente au dépens de la smectite (Tableau II-10). De plus, la chlorite présente une couche interfoliaire partielle. Ces modifications permettent d'ajuster les pics plus fins et étroits de la fraction grossière.

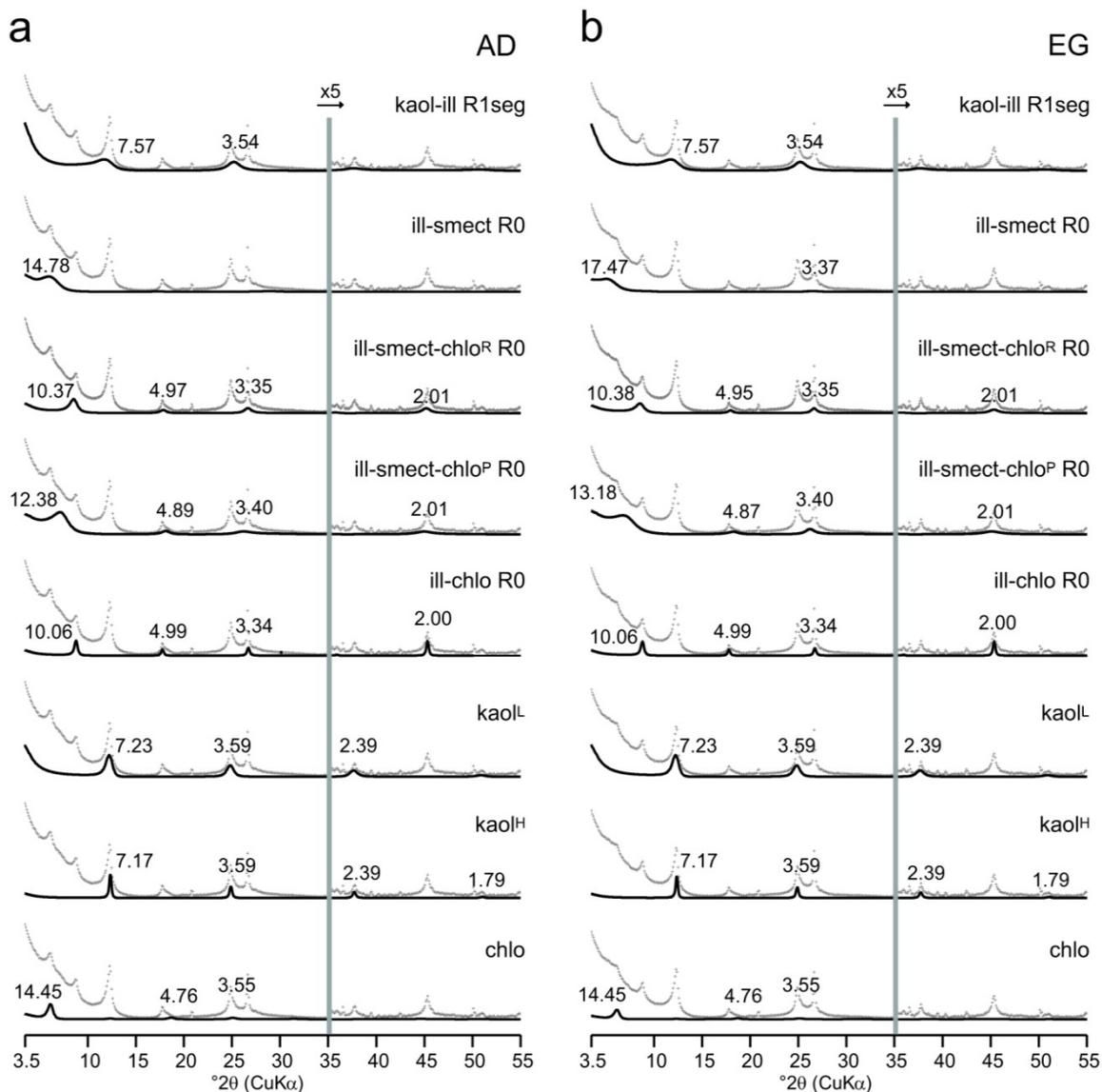


Figure II-33 : Modélisation des diffractogrammes de la fraction 0,2-2 µm de l'horizon S2 du profil de l'INRA de Lusignan en AD et EG (Hubert, 2008, Hubert *et al.* in review)

Des espèces supplémentaires sont ajoutées pour compléter l'identification. Notamment un second interstratifié illite/smectite/chlorite désordonné plus riche en chlorite et en smectite (I/S/C, 58/30/12, R0) avec une taille de domaine cohérent élevé ($N = 30$). La chlorite comporte une couche interfoliaire incomplète et peu de fer octaédrique. Illite, chlorite et deux populations de kaolinite ayant des tailles de domaine cohérent différentes ($N=30$ et $N=10$) sont également introduits dans le modèle pour ajuster l'ensemble du diffractogramme (Figure II-33). L'espèce dominante est l'interstratifié illite/smectite/chlorite (pauvre en illite) avec une contribution voisine de 25 %. La kaolinite, l'illite et la chlorite ont des contributions respectives de 25%, 20 % et 5 %.

Fraction < 2 μm

La modélisation des diffractogrammes de la fraction < 2 μm globale a été réalisée en utilisant le modèle minéralogique établi pour les fractions < 0,05 μm et 0,2-2 μm . Pour prendre en compte les minéraux présents dans les fractions intermédiaires (0,05-0,2 et 0,2-2 μm), les paramètres structuraux des différentes phases ont été ajustés dans la gamme des valeurs obtenues pour les deux fractions modélisées (Hubert *et al.*, in review). La modélisation complète du diffractogramme est donc réalisée avec huit espèces différentes, quatre espèces interstratifiées et quatre espèces simples (Figure II-34). Compte-tenu de la complexité de l'assemblage minéralogique, les $R_p < 15\%$ témoignent d'un ajustement acceptable. Les résultats quantitatifs révèlent que la kaolinite est l'espèce dominante dans cet échantillon que cela soit de la kaolinite pure ($\sim 25\%$) ou au sein de structure interstratifiées kaolinite/illite ($\sim 29\%$) (Tableau II-11). Les interstratifiés illite/smectite/chlorite contribuent à environ 1/3 de l'intensité diffractée. L'illite, la chlorite et l'interstratifié illite/smectite ont des contributions beaucoup plus faibles (8%, <5% et <5%). Une teneur < 5 % indique que l'on ne peut pas donner précisément la proportion de l'espèce concernée mais qu'elle est réellement présente dans l'échantillon comme le montre sa contribution au signal diffracté (Figure II-34).

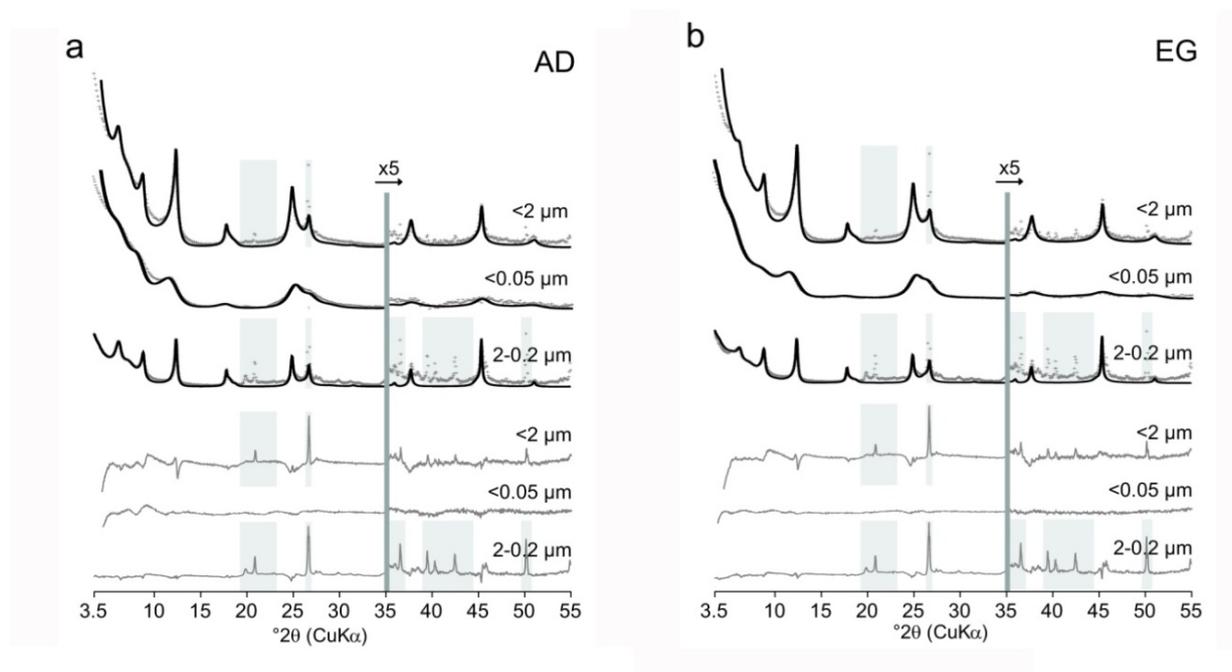


Figure II-34 : Modélisation des diffractogrammes des fractions < 0,05 μm , 0,2-2 μm et < 2 μm de l'horizon S2 du profil de l'INRA de Lusignan en AD et EG (Hubert, 2008 ; Hubert *et al.*, in review).

Tableau II-10 : Structure des différents minéraux argileux employés dans les différentes fractions (Hubert, 2008)

Fractions (μm)		<0,05	0,2-2	<2
Kaolinite/illite R1ségrégé	N	7	17	10
	K/I	77/23	77/23	77/23
	probabilité	$P_{II} = 0,35$	$P_{II} = 0,35$	$P_{II} = 0,35$
Illite/smectite R0	N	3	15	3.5
	I/S1w/S2w	40/27/33	30/0/70	33/24/43
	I/S1g/S2g	30/28/42	30/14/56	30/21/49
Illite/smectite/chlorite ^R R0 riche en illite	N	5	30	20
	I/S1w/S2w/Ch	85/7/0/8	85/0/3/12	85/0/5/10
	I/S1g/S2g/Ch	75/5/12/8	85/0/3/12	85/0/5/10
illite-smectite/chlorite ^P R0 pauvre en illite	N	-	30	20
	I/S1w/S2w/Ch	-	58/3/9/30	58/7/8/26
	I/S1g/S2g/Ch	-	58/3/9/30	58/7/8/26
Illite/chlorite R0	N	-	30	20
	I/Ch	-	97/3	97/3
kaolinite taille de domaine cohérent faible	N	-	10	10
kaolinite taille de domaine cohérent élevé	N	-	30	30
chlorite	N	-	8	6

Tableau II-11 : proportion relative des différentes espèces dans les fractions granulométriques.

Fractions (μm)	<0,05		0,2-2		<2	
	AD	EG	AD	EG	AD	EG
Kaolinite/illite R1ségrégé (%)	71	70	8	8	27	29
Illite/smectite R0 (%)	11	12	<5	<5	<5	<5
illite-smectite-chlorite ^R R0 (%) riche en illite	18	18	15	15	13	11
illite-smectite-chlorite ^P R0 (%) pauvre en illite	-	-	25	25	19	21
illite-chlorite R0 (%)	-	-	19	21	8	8
kaolinite (%) taille de domaine cohérent faible	-	-	12	11	17	18
kaolinite(%) taille de domaine cohérent élevée	-	-	14	14	7	7
chlorite (%)	-	-	<5	<5	<5	<5
R _p (%)	12,9	5,2	19,1	16,6	13,1	14,7

C – Identification de nouvelles espèces minérales

La modélisation a permis de mettre en évidence la présence phyllosilicates interstratifiés non encore décrits dans les sols : un interstratifié à trois composants illite/chlorite/smectite et un interstratifié kaolinite/illite. Ils représentent chacun approximativement 1/3 de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ de l'horizon S du sol de l'INRA de Lusignan.

Les minéraux argileux interstratifiés à trois composants sont rarement reconnus dans les milieux naturels car ils sont difficiles à caractériser (Brindley & Brown, 1980; Dixon & Weed, 1989). Ils ont été essentiellement décrits dans des échantillons issus de séries diagénétiques et hydrothermales par Drits *et al.* (1997, 2004) en employant la modélisation de diffractogrammes. Les travaux récents de Lanson *et al.* (2009) confirment leur existence et plus particulièrement celle des interstratifiés illite/chlorite/smectite qui sont présents en abondance (26 à 42 %) dans les échantillons de profondeur de la série du Gulf Coast (série de référence sur l'évolution des minéraux argileux en fonction de l'enfouissement). Ces minéraux n'avaient pas été identifiés en dépit des nombreux travaux consacrés à cette série. Newmod ne permettant pas de faire des calculs avec trois composants, il a fallu attendre le développement de la modélisation des profils de diffraction (type Sybilla) pour les mettre en évidence. Ces nouveaux outils montrent que les interstratifiés à trois composants, et plus particulièrement les illite/chlorite/smectite, sont plus abondants qu'on ne le pensait.

Deux hypothèses sur la formation des interstratifiés illite/chlorite/smectite dans les sols développés sur des dépôts de loess peuvent être émises : 1) lors de l'altération des interstratifiés illite/chlorite présents dans le loess certains feuillets de chlorite peuvent être transformés en feuillets de smectite. Cette transformation est en accord avec une diminution de la taille du domaine cohérent des interstratifiés illite/chlorite/smectite par rapport aux illite/chlorite. 2) en conditions modérément acides, qui sont rencontrées lors de l'évolution des sols sur loess par lessivage, de l'aluminium en solution sous forme partiellement hydroxylée peut être échangé avec les autres cations échangeables des feuillets de smectite des interstratifiés illite/smectite présents dans le loess. L'aluminium peut ensuite polymériser au sein de l'espace interfoliaire, bloquant ainsi l'expansion d'une partie des feuillets de smectite, et transformer les interstratifiés illite/smectite en interstratifiés illite/smectite/chlorite. Cette hypothèse est en accord avec le fait que les chlorites des interstratifiés illite/chlorite/smectite présentent une couche octaédrique interfoliaire partielle.

De façon similaire l'ajustement optimal des diagrammes de diffraction de la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$ et $0,2-2 \mu\text{m}$ du même sol par modélisation n'est possible qu'en introduisant un

interstratifié kaolinite/illite (K/I). Les interstratifiés 1:1/2:1 décrits dans les milieux naturels correspondent principalement à la kaolinite/smectite alors que l'interstratification entre l'illite et la kaolinite est très rarement décrite dans des échantillons provenant de séries diagénétiques (Schultz *et al.*, 1971 ; Drits & Sakharov, 1976 ; Drits & Tchoubar, 1990 ; Sakharov *et al.*, 1999). Ces auteurs ont identifié des interstratifiés désordonnés kaolinite/illite/smectite (70/10/20) et kaolinite/illite/vermiculite dans des échantillons de séries diagénétiques. Nous n'avons pas trouvé de références mentionnant l'existence de K/I dans les sols. Plusieurs études ont mis en évidence la présence de potassium dans les kaolinites de sols ferrallitiques analysées en microscopie électronique à transmission (Lee *et al.*, 1975; Singh & Gilkes, 1992; Melo *et al.*, 2001; Trakoonyingcharoen *et al.*, 2005). La présence de potassium est attribuée à la présence de micas résiduels associés aux particules de kaolinite. Les paragraphes précédents montrent que le signal en DRX de ces minéraux ne présente pas de pic marqué mais des modulations de grande amplitude (Figure II-30 à II-32) à des positions correspondant au bases des pics dissymétriques de la kaolinite. Ces régions sont toujours difficiles à interpréter qualitativement et attribués à de la kaolinite mal cristallisée après décomposition.

Il peut être également mentionné l'analogie entre les diffractogrammes de rayons X des échantillons de l'horizon M du sol de l'ORE de Lusignan et ceux de Bortoluzzi *et al.* (2008) dans le sud du Brésil. L'analogie des profils de DRX conforte l'hypothèse d'une existence plus importante qu'on ne le pense de ces interstratifiés 'exotiques' dans les sols formés sous un climat sub-tropical (climat actuel au Brésil et paléoclimat pour le sol de Lusignan). Ces minéraux interstratifiés kaolinite/illite avec des tailles de domaine cohérents faibles peuvent jouer un rôle non négligeable dans la CEC et la rétention des cations (notamment K) de ces sols, d'autant plus important si la teneur en matière organique est faible.

C – Proposition de pédogenèse pour les Terres rouges à Châtaigner

Le modèle minéralogique étudié en détail par fractionnement granulométrique infra-micrométrique de l'horizon S2 a été employé pour l'ensemble des horizons du sol. Cet assemblage permet d'ajuster les DRX de tous les horizons et des zones de dégradation observées. On peut donc en déduire que la pédogenèse de ce sol n'induit donc pas de modifications minéralogiques significatives. Les différences importantes correspondant aux variations des proportions relatives des différentes espèces (ex. : augmentation de la teneur en kaolinite (> 50 %) dans l'horizon M). Ce minéral présente une taille de domaine cohérent

faible, ce qui est une caractéristique commune avec les kaolinites rencontrées dans les sols latéritiques (Bocquier *et al.*, 1984; Cantinolle *et al.*, 1984, Fritsch *et al.*, 2002, 2005). Compte-tenu de cette similitude et des données bibliographique l'horizon M est considéré comme un héritage d'un sol formé dans des conditions d'altération intense sous climat plus chaud qu'actuellement.

A l'inverse, la chlorite, l'illite et les interstratifiés illite/smectite/chlorite à taille de domaine cohérent élevés sont majoritaires dans les horizons L, S1 et S2. Leurs proportions diminuent progressivement avec la profondeur. Dans les conditions d'altération intense avec élimination importante de la silice et des cations qui ont régné lors de la formation du matériau ferrallitique de profondeur ces minéraux auraient été altérés. Ces deux faits suggèrent que la chlorite, l'illite et les interstratifiés illite/smectite/chlorite sont d'origine détritique et proviennent d'un dépôt de surface allochtone (limon éolien) postérieur à la phase d'altération intense. Ces observations confirment que les terres rouges à châtaigner présentes sur le site de l'ORE de Lusignan sont des sols polycycliques développés sur deux matériaux.

Les horizons profonds (M) correspondent à la relique d'un sol tropical riche en kaolinite (Ferrallitique) ; les horizons superficiels (L) correspondent à un dépôt de limons éoliens plus récent. Les horizons intermédiaires (S) correspondent à un horizon présentant les deux assemblages minéralogiques. Le dépôt de limon de surface a été progressivement mélangé avec le matériau kaolinitique de profondeur (ex. bioturbation). Ces conclusions sont en accord avec celles de Chesseron (1986). La distribution des interstratifiés illite/smectite dont la proportion augmente dans l'horizon M alors qu'ils sont absents plus en profondeur confirme que ce sol a pu subir un léger lessivage.

III.3 Rôle des minéraux argileux sur la stabilisation de la matière organique dans la fraction < 2 µm d'un Cambisol et d'un Néo-Luvisol

Cette partie concerne l'identification et la quantification de l'assemblage minéralogique de la fraction argileuse de deux échantillons de surface provenant du sol de l'ORE ACBB de l'INRA de Lusignan et du site expérimental des Closeaux de l'INRA de Versailles (Caner *et al.*, 2010b). Les deux sols présentent des minéralogies contrastées comme cela a été montré dans les chapitres précédents. Dans l'objectif de mieux mettre en évidence les relations entre la minéralogie et la teneur en matière organique de la fraction < 2 µm cette a été fractionnée en fractions sub-micrométriques (< 0,05 µm, 0,05-0,2 µm et 0,2-2 µm) sans destruction de la MO.

A – Fractionnement granulométrique et diffraction des rayons X

La fraction < 2 µm a été obtenue par désagrégation avec des billes de verre sans destruction de la matière organique et sonification (Balesdent *et al.*, 1998) au laboratoire Bioemco (Moni, 2008, Moni *et al.*, 2010). La fraction < 2 µm (1g) a été ensuite fractionnée en fractions sub- micrométriques (<0,05 µm ; 0,05-0,2 µm et 0,2-2 µm) par centrifugation (Laird *et al.*, 1991) comme présenté dans le chapitre précédent mais sans détruire la matière organique. Deux protocoles de dispersion ont été employés pour mettre en évidence l'effet de la micro-agrégation sur la teneur en carbone des fractions : 1) une dispersion ménagée dans l'eau osmosée sans ajout d'agent dispersants et 2) une dispersion plus 'efficace' réalisée par 3 saturation avec NaCl N successives qui permettent la dispersion des micro-agrégats. Les teneurs en carbone organique des différentes fractions granulométriques ont été déterminées par combustion en voie sèche au laboratoire Bioemco à Grignon.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à température et humidité ambiantes (AD, ~35% RH) et après solvatation à l'éthylène glycol (EG) en phase vapeur. Les pourcentages massiques de chacune des fractions calculés sur le total des fractions récupérées, (> 92.9 %) ont été normalisés à 100 % (Tableau II-12). La fraction dominante du Cambisol de Lusignan est la fraction 0,2-2 µm pour la dispersion à l'eau alors qu'avec la dispersion Na les trois fractions ont des répartitions voisines. Pour le Néo-Luvisol de Versailles la fraction 0,2-2 µm est majoritaire pour les deux méthodes de dispersion. La dispersion Na induit un doublement

de la proportion de la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$ aux dépens de la fraction $0,2-2 \mu\text{m}$ pour les deux sols.

Tableau II-12 : Fractionnement infra-micrométrique des deux sols avec les deux méthodes de dispersion.

	Méthode de dispersion	$< 0,05 \mu\text{m}$ (%)	$0,05 - 0,2\mu\text{m}$ (%)	$0,2 - 2 \mu\text{m}$ (%)
Cambisol	eau	17	39	44
	NaCl	35	33	32
Néo-Luvisol	eau	8	36	56
	NaCl	15	38	47

La fraction la plus riche en carbone organique est la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$ pour le Cambisol de Lusignan et la fraction $0,2-2 \mu\text{m}$ pour le Néo-Luvisol de Versailles avec les deux méthodes de dispersion (Tableau II-13). En tenant compte de la répartition pondérale des fractions, la plus grande partie du carbone est comprise dans la fraction $0,2-2 \mu\text{m}$ pour les deux sols (Tableau II-13).

Tableau II-13 : Teneur en carbone organique et proportion du carbone total des fractions granulométriques

Dispersion	$< 0,04 \mu\text{m}$		$0,04-0,2\mu\text{m}$		$0,2-2 \mu\text{m}$		
	C org. (g kg^{-1})	% C tot (%)	C org. (g kg^{-1})	% C tot (%)	C org. (g kg^{-1})	% C tot (%)	
Cambisol	eau	45,4	23	27,7	33	32,9	44
	NaCl	44,9	46	31,2	30	26,3	24
Néo-Luvisol	eau	32,5	8	23,8	24	44,7	69
	NaCl	35,0	16	32,5	36	35,6	49

B – Identification de l'assemblage de minéraux argileux par modélisation

Comme cela a été décrit dans les chapitres précédents les deux sols présentent des minéralogies contrastées. L'assemblage minéralogique du Cambisol est constitué de kaolinite, d'illite, de chlorite et de faibles quantités de minéraux interstratifiés comprenant peu de feuillets expansibles. A l'inverse, l'assemblage minéralogique du Néo-Luvisol est composé de kaolinite, d'illite, de smectite et d'interstratifiés illite/smectite. Les deux échantillons contiennent du quartz et des feldspaths. La tendance moyenne avec la diminution de la taille des fractions est une augmentation de la teneur en minéraux expansibles, particulièrement pour le Néo-Luvisol. La dispersion Na induit une augmentation de la teneur en minéraux expansibles dans les fractions $0,05 - 0,2 \mu\text{m}$ et $< 0,05 \mu\text{m}$ du Néo-Luvisol.

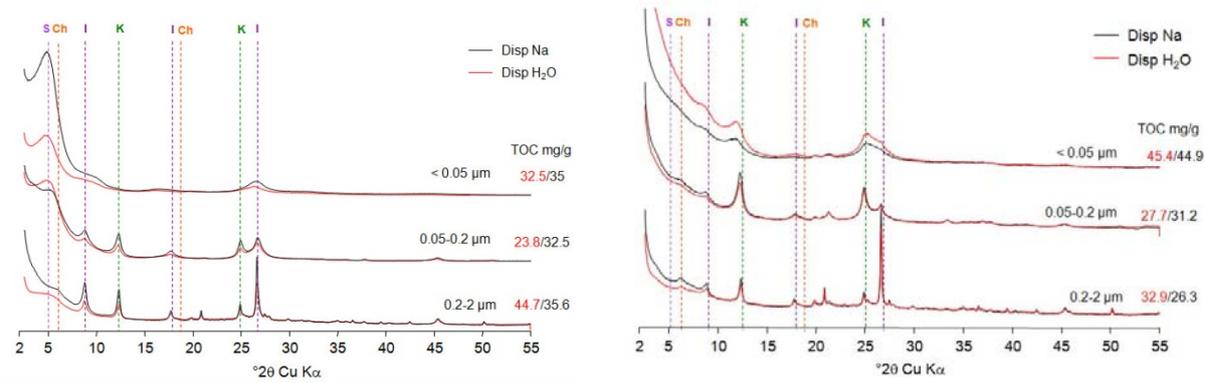


Figure II-35. Diffractogrammes de rayons X des fractions granulométriques de l'horizon de surface du Néo-Luvisol (A) et du Cambisol (B) après solvatisation à l'éthylène glycol (trait rouge : dispersion à l'eau, trait noir : dispersion avec NaCl). (Caner *et al.*, 2010b)

La modélisation n'a pas été réalisée sur les horizons sans destruction de la matière organique ; les diffractogrammes sont très proches de ceux obtenus après destruction de la matière organique. Il est donc possible d'en utiliser les principales conclusions pour cette partie sur la stabilisation de la MO.

La modélisation optimale en AD et en EG pour le Cambisol a été obtenue avec trois phases interstratifiées dominées respectivement par la kaolinite, l'illite et la smectite dans la partie précédente. L'interstratifié désordonné kaolinite/illite (R0, 77/23) constitue environ 70% de l'assemblage des minéraux argileux. L'interstratifié illite/smectite désordonné riche en smectite (R0, 30/70) et l'interstratifié illite/smectite/chlorite riche en illite (75/17/8) représentent respectivement 12% et 18% des minéraux argileux.

L'assemblage minéralogique du Néo-Luvisol est composé de 20 % de smectite et de deux interstratifiés désordonnés illite/smectite, l'un riche en illite (R0 90/10) et le second riche en smectite (R0 65/35) représentant respectivement 10% et 53% des minéraux argileux, et un interstratifié kaolinite/smectite (Figure II-35, tableaux II-12 et II-13) correspondant à environ 15% des phyllosilicates. Cet assemblage permet d'ajuster correctement le diagramme expérimental dans l'état EG et de façon acceptable en AD (Figure II-35, tableaux II-12 et II-13).

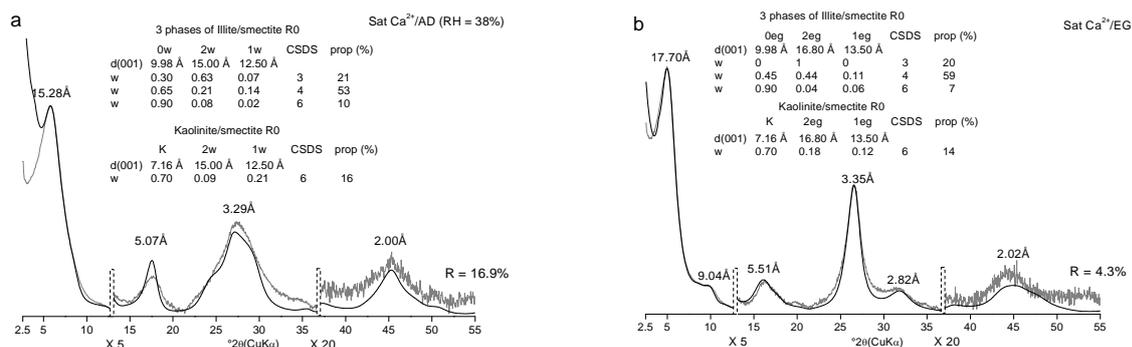


Figure II-36. Modélisation des diffractogrammes de rayons X de la fraction < 0,05 µm du Néo-Luvisol. (a : échantillon sec à l'air – AD, b : échantillon solvaté à l'éthylène glycol – EG)

B – Hypothèses sur le rôle des minéraux argileux sur la stabilisation de la matière organique

La teneur en matière organique est la plus élevée dans la fraction < 0.05 µm du Cambisol alors que sa minéralogie est dominée par des minéraux argileux 1:1. La dispersion avec NaCl induit une augmentation de la teneur en fraction < 0,04 et en minéraux expansibles pour le sol de Versailles mais pas de la teneur en carbone. La tendance s'inverse dans les fractions grossières où les teneurs sont plus élevées pour le Néo-Luvisol.

Ces résultats suggèrent que i) les minéraux présents dans la fraction < 0.05 µm du Cambisol permettent une fixation d'une plus grande quantité de MO que ceux du Néo-Luvisol. Les minéraux 1:1 présents dans cette fraction des tailles de domaines cohérents faibles ce qui laisse supposer qu'ils possèdent des surfaces spécifiques élevées permettant la sorption de matière organique. Il faut également rappeler que le sol de Lusignan est riche en oxy-hydroxydes de fer (23 g.kg⁻¹ de fer extractible par le CBD) (Moni, 2008) alors que le Néo-Luvisol présente des teneurs plus faibles (6.3 g.kg⁻¹ de fer CBD). Les teneurs n'ont pas encore été mesurées pour les fractions fines mais ces dernières doivent contenir des oxy-hydroxydes de fer finement divisés qui présentent également des surfaces spécifiques élevées et participent à la sorption de MO (Kaiser, 1998).

Dans les fractions > 0.05 µm la teneur en matière organique est plus importante pour le Néo-Luvisol que pour le Cambisol. Dans ces fractions l'hypothèse émise est que la présence de smectite favorise la microagrégation et donc la stabilisation de matière organique au sein des agrégats. Dans le sol riche en kaolins la microagrégation n'est pas effective.

Ces résultats utilisant deux modes de dispersion permettent donc de mettre en évidence la protection chimique de la MO par sorption sur les fractions < 0.05 µm dispersées au sodium

et le rôle de la micro agrégation assurée par la smectite sur la stabilisation physique de la MO au sein des agrégats non détruits par la dispersion à l'eau.

Ces résultats préliminaires doivent être complétés par la détermination par dissolution chimique des teneurs en oxydes de fer présents dans ces fractions.

Le fractionnement infra-micrométrique qui permet de 'purifier' les différents minéraux argileux peut être réalisé sans destruction de la matière organique pour préciser leur rôle sur la stabilisation de la MO.

Les résultats obtenus pour deux horizons ne peuvent pas être généralisés à d'autres sols mais ils soulèvent le commentaire suivant. Les résultats sur les teneurs en carbone sont différents de nos attentes : en effet la fraction dont la minéralogie est dominée par les kaolins possède la teneur en MO la plus élevée, alors qu'il est couramment admis que la smectite fixe plus de MO que la kaolinite. Cependant, les expériences menées en batch pour déterminer le rôle des minéraux argileux dans la stabilisation de la matière organique sont réalisées sur des minéraux de référence (smectites SAZ, MX80, WY, kaolinites KGA) provenant de séries diagénétiques et/ou hydrothermales. Il est probable que les propriétés de ces phyllosilicates soient différentes de celles de leurs équivalents formés dans les sols ne serait-ce que la taille des particules et des domaines cohérents qui contrôlent la surface spécifique développée.

IV – INTERET DE LA MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES POUR LA MINERALOGIE DES SOLS

La méthode employée pour modéliser les diffractogrammes au moyen du logiciel Sybilla permet de reproduire fidèlement les diffractogrammes expérimentaux de deux sols présentant des pédogenèses différentes et des assemblages minéralogiques contrastés. Ceci constitue une avancée par rapport aux techniques de décomposition et de calcul avec Newmod.

La première avancée est que ce logiciel dédié en premier lieu aux minéraux des séries diagénétiques permet de modéliser l'assemblage minéralogique complexe et hétérogène d'un échantillon naturel de sol sur un domaine angulaire étendu. La modélisation permet une meilleure identification des différentes espèces présentes dans le sol et notamment les minéraux interstratifiés. Les résultats présentés montrent que la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) peut renfermer jusqu'à 8 espèces différentes. Parmi les phyllosilicates identifiés, les espèces interstratifiées sont dominantes dans les sols et leur proportion augmente à mesure que la taille des fractions diminue.

La sensibilité et la robustesse de la modélisation de ces échantillons de sol sont basées sur le fait que, celle-ci, est établie selon un modèle structural ayant une réalité physique (Drits & Sakharov, 1976 ; Sakharov *et al.*, 1999a,b ; Drits *et al.*, 1997 ; Drits, 2003) Dans certains cas l'identification est complétée par des analyses complémentaires avec d'autres techniques (analyse chimique, FTIR, ...) mais cela n'est pas toujours envisageable. Il faut cependant préciser que la modification de paramètres du modèle structural permettant l'ajustement optimum induit un moins bon ajustement au diffractogramme expérimental (Lanson *et al.*, 2009, Hubert *et al.*, in review).

Un autre avantage de cette méthode est de décrire l'hétérogénéité des assemblages minéralogiques comme, les tailles de domaines cohérents, le taux de remplissage de l'interfoliaire ou la présence de fer dans la structure. La description de cette hétérogénéité peut constituer un outil pour suivre les modifications des assemblages minéralogiques des sols même si celles-ci sont faibles. Par exemple, de nombreuses études ont mis en évidence l'effet des modifications liées à l'usage des sols d'activité agricole sur la minéralogie des sols. Ces travaux montrent que les modifications concernent surtout la composition de l'espace interfoliaire et donc l'aptitude à l'expansion des minéraux argileux. Ces modifications sont en général faibles et difficiles à mettre en évidence avec une description simplement qualitative de la minéralogie des sols. La modélisation des diffractogrammes est donc un outil

parfaitement approprié à l'étude de ces modifications et plus rigoureuse que la décomposition. Un exemple est donné par la dynamique des illites qui changent en fonction des prélèvements de K^+ par les plantes (Barré *et al.*, 2007a, 2008a,b). Un autre exemple est celui des vermiculites et smectites hydroxy-alumineuses témoins de l'acidification du milieu (Aoudjit *et al.*, 1995, 1996, Aurousseau *et al.*, 1983, Vicente *et al.*, 1977, Barnishel & Bertsch (1989). Ces variations intuitives ne sont cependant pas connues en détail et quantifiées. La modélisation des diffractogramme peut constituer un outil pour par exemple préciser la structure des HIV et HIS (voir chapitre III).

CHAPITRE III

PROJET DE RECHERCHE

INTRODUCTION

Les recherches menées à HydrASA depuis mon recrutement en 2002 m'ont conduit à faire des choix et à réorienter ma thématique de recherche par rapport à mes travaux de doctorat comme mentionné en introduction. Ces travaux ont montré l'importante réactivité des minéraux argileux dans les sols alors que ceux-ci sont encore souvent considérés inertes. Les recherches menées par l'équipe HydrASA ont par ailleurs clairement mis en évidence que les minéraux argileux sont des marqueurs des processus physico-chimiques des milieux naturels et sont, de ce fait, des outils indispensables dans la compréhension des mécanismes d'altération.

Mes travaux de recherche pour les cinq prochaines années s'inscrivent dans la continuité des thématiques développées depuis les 4 années précédentes. Ils s'articulent autour de trois axes principaux qui se recouvrent partiellement :

1) application de la méthode de modélisation des diffractogrammes pour améliorer la caractérisation des minéraux argileux et redonner un élan à la minéralogie des sols qui, malgré son importance est actuellement délaissée ;

2) caractérisation structurale des minéraux intergrades alumineux qui sont des indicateurs des processus géochimiques et d'altération dans les sols acides.

3) relation entre pétrographie quantitative et minéralogie quantitative des argiles pour l'étude des stades initiaux de l'altération pédologique.

Le fil conducteur de mes travaux demeure l'étude des minéraux argileux des sols. Les questions scientifiques posées pour les prochaines années sont de mettre en évidence leurs modifications minéralogiques sur des périodes de temps courtes (action de l'homme) et mettre à profit ces données pour préciser la réactivité des minéraux argileux des sols dans le milieu naturel, et sur des périodes de temps plus longs pour préciser les processus de formation des sols.

I – THEMATIQUES DE RECHERCHE A DEVELOPPER

I.1 : Identification et quantification des minéraux argileux de la fraction < 2 μm .

A – Contexte et problématique

Les minéraux argileux jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques, rôle qui est souvent négligé en partie du fait que la minéralogie des sols complexe, fastidieuse et souvent considérée comme peut appliquée aux problématiques concrètes sur les sols, sauf dans quelques cas particuliers. Cependant, l'identification et la quantification des minéraux argileux dans les différentes fractions granulométriques, et plus particulièrement dans les fractions fines (micrométriques et infra-micrométriques), permettra de découvrir les « phases minérales » réellement actives dans les mécanismes d'altération (Ezzaïm *et al.*, 1999a,b ; Ranger, 2002, Mareschal *et al.*, 2010) en particulier dans les interactions avec le « monde biologique » (Hinsinger & Jaillard, 1992 ; Hinsinger *et al.*, 1992, 1993, 2001 ; Barré *et al.*, 2007a,b, 2008a,b, Uroz *et al.*, 2009, Calvaruso *et al.*, 2010). Dans de nombreux travaux sur le rôle des minéraux argileux sur des propriétés des sols (ex. stabilisation de la matière organique, propriétés de rétention d'eau), les argiles des sols sont assimilées à la proportion massique de la fraction < 2 μm . C'est une vision très réductrice : la description des argiles typiques des sols ne doit pas être limitée à fraction < 2 μm et à l'identification des principaux types de phyllosilicates : illite, kaolinite, smectite, chlorite.

Dans les sols, une grande partie de l'assemblage argileux correspond à des minéraux de plus petite taille, mal cristallisés, parfois amorphes ou organisés à faibles distances, et des minéraux formés de l'interstratification de feuillets très différents.

Les travaux menés à HydrASA depuis 2006 sur les minéraux des sols mettent en évidence que l'on peut obtenir une description qualitative et quantitative de la fraction < 2 μm (Hubert, 2008, Hubert *et al.*, 2009). Ils ont mis en évidence que 1) la minéralogie des sols (ou structure des phyllosilicates des sols) est plus complexe qu'on ne le pensait ; 2) la structure des minéraux argileux peut être plus finement décrite grâce au modèle structural permettant la modélisation des DRX. Des données telles que la taille du domaine cohérent, la teneur en fer, l'état d'hydratation, le taux d'occupation de l'interfoliaire par de l'aluminium sont désormais atteignables. Ces informations structurales sont capitales pour comprendre la réactivité des

minéraux argileux dans le milieu naturel. Ces travaux ont aussi permis d'identifier des minéraux argileux non encore décrits pour les sols (ex. kaolinite/illite, illite/smectite/chlorite) mais dont l'existence est confirmée par leur contribution dans le signal de diffraction et particulièrement dans des domaines angulaires difficilement expliqués auparavant.

B – Objectifs scientifiques et développements

Ce volet du projet vise à préciser la détermination qualitative et semi-quantitative des phyllosilicates des sols. Pour estimer efficacement le rôle 'indicateur' du fonctionnement du sol constitué par minéraux argileux il est nécessaire d'avoir une description la plus complète et précise possible des différentes espèces. Il a été montré dans les chapitres précédents que la modélisation des DRX est un outil adapté à cette problématique. A court terme, il s'agit de développer la méthode de caractérisation semi-quantitative des phyllosilicates de la fraction < 2 μm au moyen du fractionnement infra-micrométrique décrit dans les chapitres précédents qui permet d'améliorer sensiblement la caractérisation des sous-fractions et donc de la fraction argileuse. D'autre part, pour préciser le rôle fonctionnel des minéraux argileux les efforts doivent être focalisés sur les fractions infra-micrométriques car elles constituent les phases les plus réactives (échange, altération) (Figure III-1 & III-2). Leur caractérisation permettra de révéler l'impact anthropique (changement de pratiques agricoles ou sylvicoles) sur les cycles biogéochimiques dans les sols.

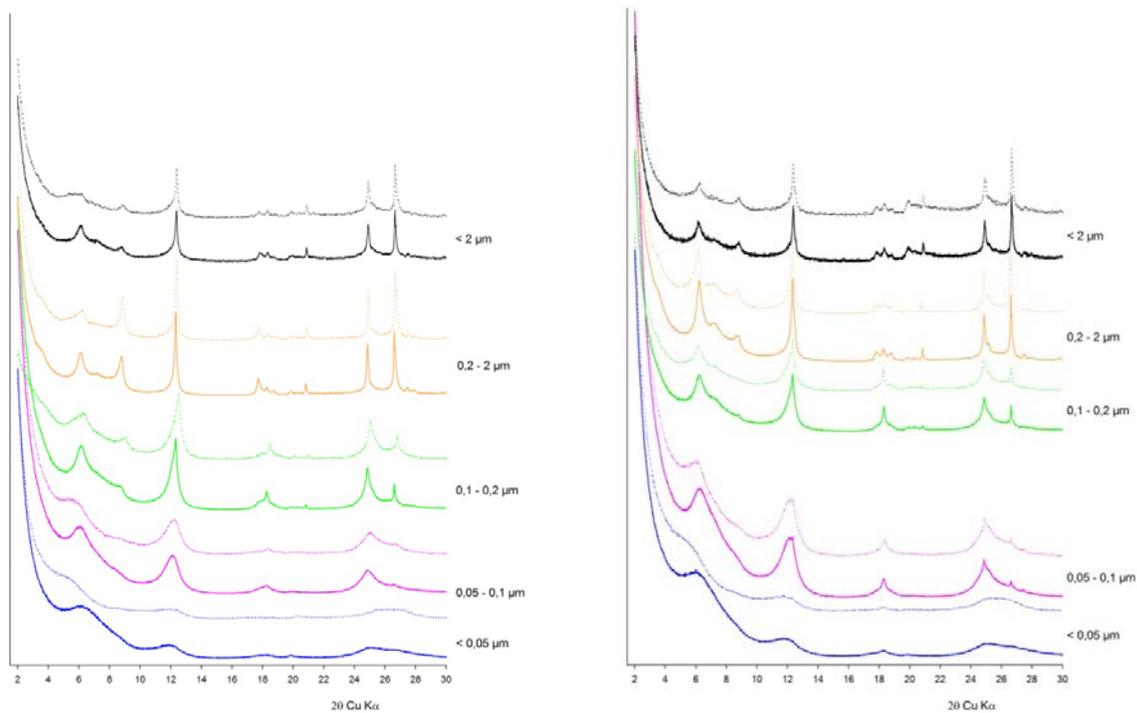


Figure III-1 : Fractionnement infra micrométrique de deux échantillons du TsF du site de Breuil. Horizon 0-5 cm (A), Horizon 10-15 cm (B) (d'après Master 1 Mossler, 2010). Ligne continue (AD), ligne pointillée (EG)

Le couplage du fractionnement granulométrique infra micrométrique et de la modélisation des diffractogrammes de diffraction des rayons X permet de 'scanner' la fraction argileuse. Minéralogie et composition chimique des phases de chacune des fractions sont utilisées pour ensuite 'reconstituer' la fraction $< 2\mu\text{m}$ qui reste le standard couramment utilisé en pédologie (Figures III-1 à III-3). Les figures III-1 et III-2 illustrent que la méthodologie de fractionnement infra-micrométrique permet de mettre en évidence des fractions pour lesquelles le signal DRX ne présente pas de pic comme dans le cas des sols sur limons (chapitre II) (Master 1 Mossler, 2010). De plus, les fractions les plus fines contiennent des phases expansibles alors que l'échantillon global est peu modifié par le traitement à l'éthylène glycol. Cette méthodologie est donc bien adaptée pour ces sols développés sur des roches cristallines. Cependant, les fractions infra-micrométriques ont une composition chimique et minéralogique intermédiaire entre les principales phases pures qui les constituent tout en étant éloignées du fait de la faible taille du domaine cohérent et de la composition chimique variable ce qui rend leur identification complexe. La diffraction des rayons X et l'analyse chimique moyenne de la fraction $< 0,05 \mu\text{m}$ (Hubert, 2008) mettent en évidence des minéraux mal connus et difficilement caractérisables par les méthodes classiques employées en pédologie.

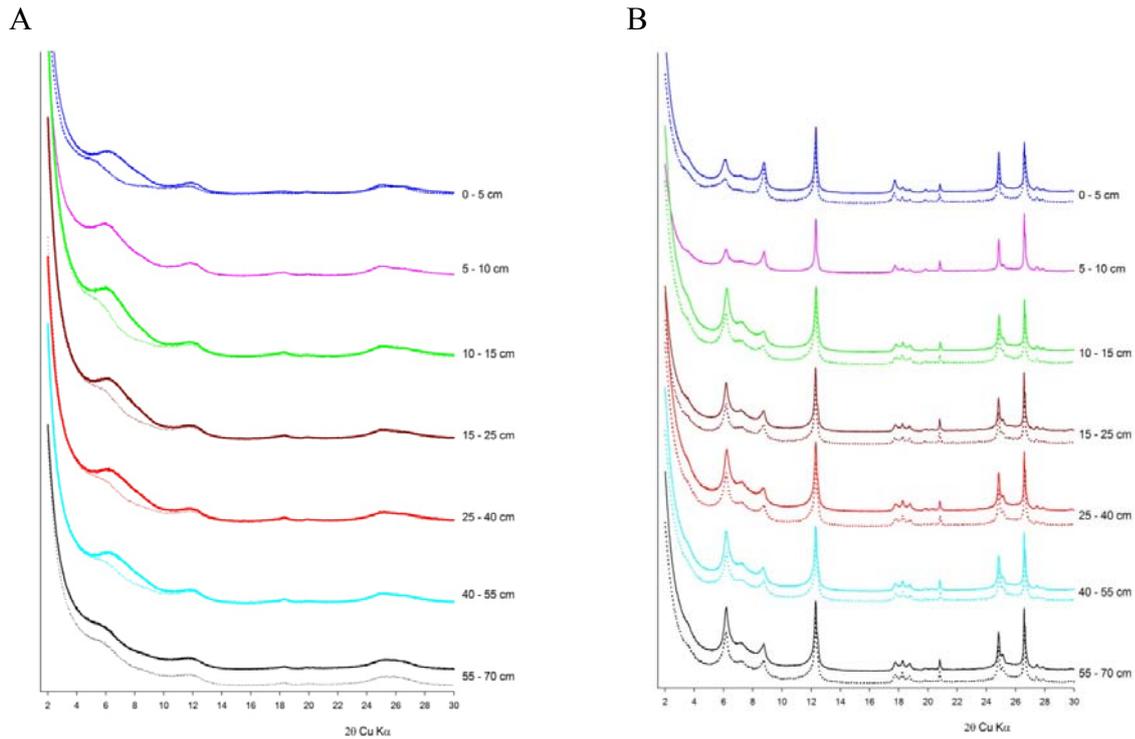


Figure III-2 : Fractions $< 0.05 \mu\text{m}$ (A) et $0.2\text{-}2 \mu\text{m}$ du profil sous TsF du site de Breuil (d'après Master 1 Mossler, 2010). Ligne continue (AD), ligne pointillée (EG)

Leur identification implique le couplage de différentes techniques telles que la diffraction des RX après différents traitements, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à transmission couplée à l'analyse élémentaire en les adaptant aux spécificités des minéraux des sols. Comme cela a aussi été mentionné, la fraction argileuse des sols contient en proportions variables du quartz, des feldspaths, des oxy-hydroxydes de fer, des phases 'amorphes' ou mal cristallisées qui ne sont pas pris en compte dans la modélisation des diffractogrammes de lames orientées.

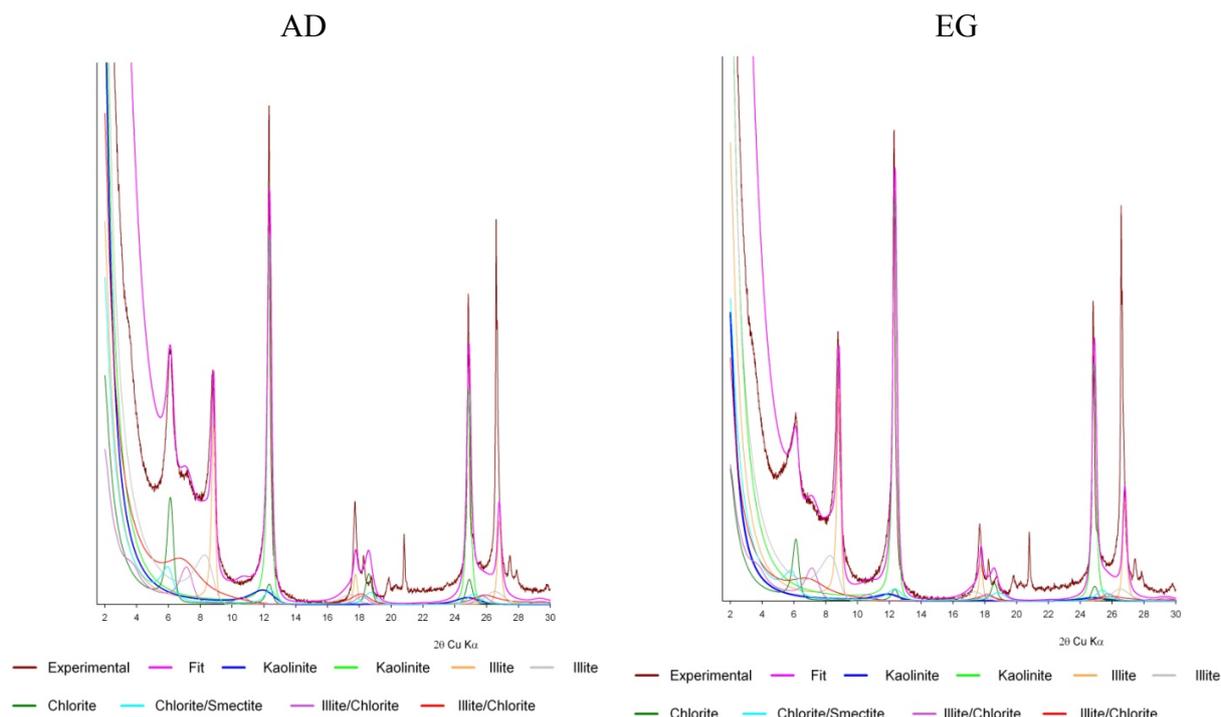


Figure III-3 : Essai de modélisation de la fraction 0.2-2 μm de l'échantillon de surface du TsF. La modélisation a été réalisée en employant deux populations de kaolinites, d'illites et d'interstratifiés illite/chlorite Al partielle présentant des tailles de domaines cohérents élevés et faibles, de la chlorite aluminuse et un interstratifié expansible chlorite/smectite (d'après Master 1 Mossler 2010)

La caractérisation complète de la minéralogie des sols sera possible à plus long terme et en couplant des techniques permettant d'identifier et de quantifier chacun des constituants. Les dissolutions chimiques sélectives, même si elles ne sont pas sans inconvénients, permettent de partager le fer et l'aluminium dans des formes 'amorphes', mal cristallisées, et oxydes cristallins. Les développements de la méthode Rietveld appliquée aux diffractogrammes de poudres totales désorientées donnent des résultats encourageants pour la quantification de l'ensemble des minéraux autres que les phyllosilicates (Kleeberg *et al.*, 2005, Ufer *et al.*, 2008 ; Omotoso *et al.*, 2006 ; Andrist-Rangel, 2008). La méthode Rietveld peut être envisageable à court sur les fractions granulométriques les plus grossières (limons et sables). A moyen et long termes, il apparaît envisageable de combiner ces approches sur les différentes fractions granulométriques pour une obtenir description qualitative et semi-quantitative des minéraux contenus dans un sol. Cette approche est en partie intégrée dans un projet soumis par Pierre Barré (ENS Paris) dans lequel HydrASA intervient (Fabien Hubert, Eric Ferrage et Laurent Caner) sur le rôle quantitatif des minéraux argileux dans l'agrégation.

C – Finalités

La compréhension de la complexité, de la diversité et de la réactivité des minéraux argileux de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ des sols ouvre des perspectives à plus ou moins long terme pour répondre au besoin actuel. Il est, en effet, de plus en plus important et urgent, d'optimiser l'utilisation des sols. Cela augmente le besoin d'investigations quantitatives des processus d'altération et de transformation des minéraux dans les sols 1) sous l'effet du temps c'est-à-dire les processus de pédogenèse et également 2) sous l'effet des pratiques liées à l'activité de l'homme (agriculture, ...). Les pédogenèses dans les régions à climat tempéré sont modérées à l'exception de certains types de sols (podzols) et il est souvent difficile de mettre en évidence les processus d'altération et la nature des produits formés. En effet, les sols de ces régions présentent un assemblage minéralogique complexe résultant du mélange de minéraux hérités de la roche et de minéraux transformés ou formés dans les sols à différents stades d'évolution. De plus les minéraux sont en permanente transformation notamment dans les horizons de surface du fait de l'activité microbienne, du prélèvement par les racines et du retour par les litières.

La modélisation des diffractogrammes permet de différencier les minéraux hérités, de préciser l'homogénéité ou l'hétérogénéité du matériau parental, et de révéler les processus d'altération dans les sols comme cela a été présenté dans le chapitre III pour les Terres rouges à châtaigner de l'INRA de Lusignan.

I.2 : Caractériser les intergrades hydroxy-alumineux

A – Contexte - problématique :

Les intergrades hydroxy-alumineux (HIM, hydroxy interlayered minerals) ou les vermiculites et smectites hydroxy-alumineuses (HIV et HIS) sont des minéraux abondants dans les sols modérément acides. Les principaux travaux ont été résumés par Barnishel & Bertsch (1989). Cependant la structure et le comportement de ces minéraux dans les sols restent méconnus. Ces auteurs les définissent comme des solutions solides entre un pôle expansible vermiculite ou smectite et un pôle chlorite alumineuse. Ces minéraux comportent une proportion variable d'aluminium dans l'espace interfoliaire entre deux feuillets 2:1 ; l'aluminium peut être échangeable vers le pôle smectite et sous forme polymérique, vers le pôle chlorite. La connaissance de ces minéraux est importante pour caractériser les processus d'altération dans les sols acides et notamment les sols forestiers car ils sont des indicateurs des conditions physicochimiques du milieu. La fertilité à long terme de ces sols en dépend.

Les vermiculites hydroxy-alumineuses (HIV) traduisent une pédogenèse de type 'brun acide', voire podzolisation ménagée, avec altération modérée des silicates primaires en présence de matière organique non complexante. L'aluminium libéré par l'altération minérale se trouve sous forme hydroxylée dans la solution du sol. Cet aluminium échangeable neutralise partiellement les charges du feuillet 2:1, mais peut également polymériser dans l'espace interfoliaire sous forme linéaire ou cyclique (Barnishel & Bertsch, 1989 ; Meunier, 2007) dans les intergrades alumineux qui de fait sont non expansibles (voir chapitre I). La présence de minéraux types smectite hydroxy-alumineuse (HIS) indique la présence de feuillets expansibles dans la structure. Ces feuillets expansibles ne comportent pas d'aluminium polymérique dans l'interfoliaire mais des cations échangeables (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}). Cela traduit une pédogenèse en milieu plus acide avec une complexation de l'aluminium (Al^{3+}) par la matière organique qui l'empêche de neutraliser l'espace interfoliaire. Cette désaluminisation (assimilable à de la podzolisation débutante) peut conduire à des taux d'altération plus importants et à des pertes élevées des produits d'altération par drainage.

B – Objectifs scientifiques

Ce volet du projet a pour but de mieux caractériser les minéraux intergrades alumineux des sols en établissant un modèle structural cohérent avec la diffraction des rayons

(modélisation des diffractogrammes) et qui permettra de mieux comprendre leur rôle dans ces pédogenèses. Cette approche peut être envisagée pour des échantillons naturels provenant de différents sols acides et également pour des intergrades obtenus au laboratoire par traitement acide de vermiculites, de smectites ou de chlorites (Mareschal *et al.*, 2009). Dans la partie dédiée à la structure des minéraux les intergrades alumineux ont été décrits avec une structure de feuillet 2/1 dont l'espace interfoliaire présentait des taux de remplissage variables de l'espace interfoliaire par de l'aluminium polymérique. Cette structure peut expliquer partiellement l'absence de gonflement des feuillets alumineux et le gonflement des feuillets comportant des cations échangeables libres. Cependant, ces structures ne permettent pas de reproduire complètement les diffractogrammes d'échantillons naturels avec des positions intermédiaires entre un pôle expansible et un pôle non expansible. Pour expliquer ces positions expérimentales il est nécessaire d'interstratifier les différentes structures proposées au premier chapitre (Figure III-4).

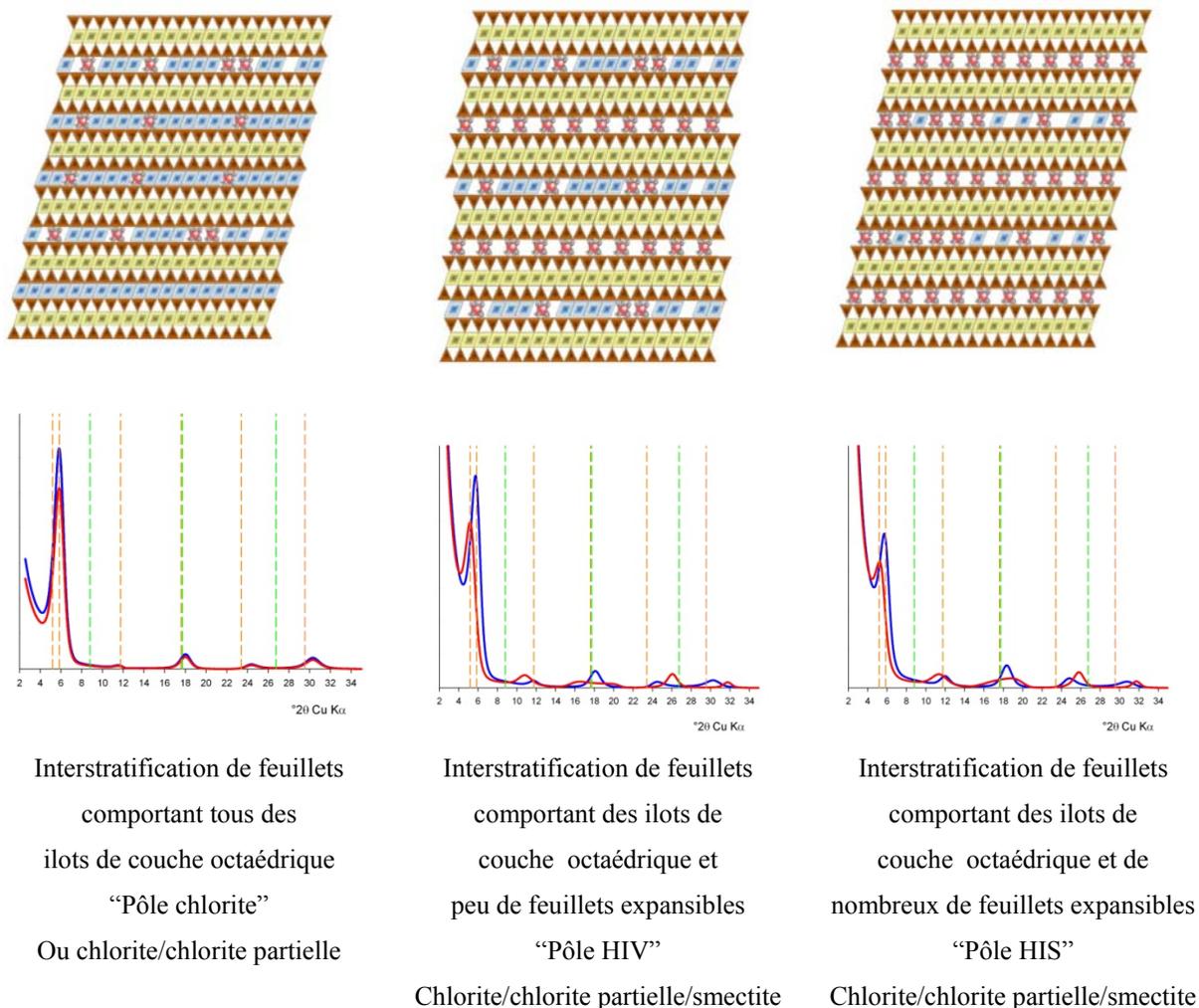


Figure III-4 : Proposition de structure interstratifiée chlorite/smectite pour les intergrades alumineux et diffractogrammes calculés correspondant en AD (bleu) et EG (rouge)

Dans ces interstratifiés la composante smectite, c'est-à-dire ne comportant pas d'aluminium polymérisé, gonfle à 1,7 nm après solvatisation à l'éthylène glycol et ferme à 1,01 nm après saturation K alors que les composantes chlorite et chlorite partielle conservent une distance basale de 1,42 nm quel que soit le traitement. La présence d'aluminium polymérique dans l'espace interfoliaire même sous forme d'ilots conduit à un signal en DRX voisin de celui d'une chlorite avec une d_{001} à 1,42-1,43 nm. Le taux de polymérisation de la couche interfoliaire a une incidence sur l'intensité des raies 00 l (voir chapitre I). Cette structure interstratifiée permet d'obtenir des positions comprises entre 1,42 et 1,50 nm (AD), voire 1,40 et 1,60 nm pour des tailles de domaines cohérents faibles qui se déplacent entre 1,6 et 1,7 nm après solvatisation à l'EG (Figure III-4). Le comportement de ces minéraux à l'éthylène glycol est lié à la proportion de feuilletts 'chlorite-like', 'vermiculite-like', 'smectite-like' dans des interstratifiés complexes.

Pour reproduire des positions expérimentales comprises entre 1,3 et 1,4 nm qui se déplacent entre 1,35 et 1,60 nm après solvatisation à l'éthylène glycol il faut envisager une interstratification à trois composants illite/chlorite/smectite avec des pourcentages variables des trois composants et des chlorites avec une couche interfoliaire partielle (Figure III-5).

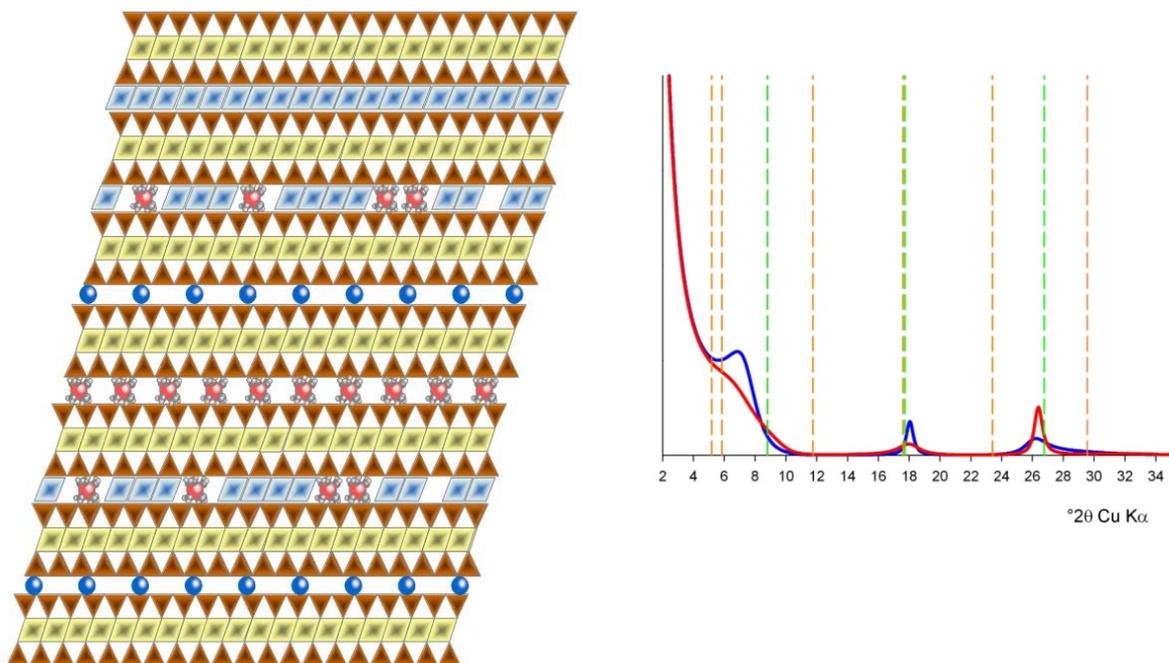


Figure III-5 : Proposition de structure interstratifiée à 3 composants illite/chlorite/smectite pour les intergrades alumineux et diffractogrammes calculés correspondant en AD (bleu) et EG (rouge)

Ces essais de modélisation des minéraux appelés sous le terme générique Vermiculites Hydroxy alumineuse (HIV) et Smectites Hydroxy-alumineuses (HIS), ont été réalisés avec une structure complexe mettant en jeu trois types de feuillets : chlorite, smectite, illite. Cette approche doit être comparée aux résultats de diffraction obtenus avec les protocoles couramment appliqués pour identifier ces minéraux. (CBD et Tamura). Il faut aussi rappeler que les échantillons naturels constituent des populations hétérogènes avec des structures variables.

Une autre piste envisageable est la synthèse de minéraux partiellement hydroxylés à partir de smectites en échangeant une partie des cations (ex. Na^+) par de l'aluminium polymérisé (ex. $[\text{Al}(\text{OH})_{2,5}]^{0,5+}$) (Barnishel & Bertsch, 1989 et références incluses). La mesure de la baisse de la CEC par rapport à la smectite de départ permet d'estimer la proportion de remplissage de la couche interfoliaire et la DRX l'espace inter-réticulaire correspondant. La comparaison de ces résultats permettra de connaître le taux de remplissage à partir duquel l'expansibilité des feuillets de smectite est observée. Cela peut être une indication importante pour la réactivité de ces minéraux dans le milieu naturel.

C – Finalités

Dans les sols modérément acides à acides la dynamique de l'aluminium est fonction du pH du sol mais aussi de sa fixation sur les minéraux argileux. Le taux de remplissage des interfoliaires par de l'aluminium et/ou la proportion de feuillets expansibles dans ces interstratifiés peuvent être des indicateurs de pédogenèse et d'altération minérale dans ces sols.

I.3 : Caractérisation des stades initiaux de l'altération

A – Contexte et problématique

Les facteurs contrôlant l'altération des roches et la formation des sols sur le long terme sont la lithologie, les climats (actuel et paléo), l'activité biologique (incluant l'action des hommes) et l'activité tectonique avec des liens indirects entre les vitesses d'altération chimique, mécanique et les taux de dénudation. La plupart des recherches menées sur la dynamique d'altération des roches et sur les taux d'érosion (ou de dénudation) sur le long terme sont réalisées soit (1) sur des petits bassins expérimentaux (1 à 100 km²) ou à l'échelle

régionale (10^3 - 10^4 km²) (Anderson *et al.*, 2007, Louvat & Allègre, 1997 ; Gaillardet *et al.*, 1999, Braun *et al.*, 2009); soit (2) en laboratoire au moyen d'expériences d'altération de minéraux purs en conditions physico-chimiques contrôlées (Holchella, & Banfield, 1995, White & Brantley, 1995 ; Brantley *et al.*, 2008). Les études des bassins versants conduisent à estimer les taux d'altération chimiques moyens à partir de la composition chimique des cours d'eau à l'exutoire. Cela permet de calculer des bilans de masse rapportés aux teneurs des éléments jugés immobiles (Ti, Zr, Nd). Les datations au moyen de radionucléides sur les mêmes sites servent à estimer des vitesses d'altération chimique (ou d'érosion). Sur la base de diverses hypothèses, les taux moyens d'érosion varient de 0.1 à 1 mm par millénaire (Von Blanckenburg, 2005, Anderson *et al.*, 2007). Du fait de l'approche à grande échelle, les processus d'altération de la roche et de formation des minéraux secondaires ne sont pas pris en compte. Ces taux moyens ne correspondent pas à une vitesse d'altération. Celle-ci varie dans le temps en fonction de l'augmentation de l'épaisseur altérée (White & Brantley, 2003) Les études au laboratoire d'altération expérimentale de fragments de roches ou de minéraux purs permettent d'obtenir les constantes de dissolution de différents minéraux en conditions contrôlées. White & Brantley (1995, 2003), Brantley *et al.*, 2008 qui ont réalisés de nombreux travaux sur cette thématique obtiennent des taux de dissolution expérimentaux souvent éloignés des taux d'altération mesurés dans le milieu naturel à l'échelle du bassin versant. De ce fait il est difficile de corréliser les données obtenues par ces deux approches et les taux d'altération estimés peuvent diverger de plusieurs ordres de grandeur (3 à 7). À l'échelle du profil, l'altération de la roche est contrôlée par les déséquilibres chimiques et thermodynamiques entre les fluides météoriques percolant dans la macroporosité et les fractures d'une part, et les minéraux constituant la roche d'autre part (Meunier & Velde, 1979). A l'échelle du microsysteme d'altération (1-100 µm) l'altération des minéraux primaires se produit par l'intermédiaire de fluides résidents (qui ne circulent pas). Le moteur des réactions minérales est alors lié aux contrastes de compositions chimiques des minéraux parentaux qui imposent localement des gradients de potentiels chimiques. La distribution de la porosité, la taille et la connectivité des pores deviennent donc des paramètres essentiels des transferts chimiques. Dans les pores les plus étroits et les plus tortueux, les solutions sont proches de l'équilibre, alors que les fluides percolant dans les pores connectés plus grands sont loin de l'équilibre du fait d'une dilution plus importante et plus rapide par l'eau météorique.

Si l'on prend pour exemple les roches granitiques, la macroporosité de la roche saine est faible (souvent < 1 %), (ainsi que sa perméabilité de l'ordre de 10^{-19} m²) et correspond

essentiellement aux diaclases et aux fractures liées à l'activité tectonique (Figure III-6). Ce sont les drains dans lesquels l'eau circule c'est-à-dire dans lesquels les potentiels chimiques sont constamment entretenus à des valeurs faibles. Ce sont donc des « puits » énergétiques entretenant la diffusion chimique. De ce fait dans les stades initiaux de l'altération, les modalités et les vitesses des processus sont liées à la circulation des fluides au niveau de la porosité mentionnée ci-dessus, des joints inter-grains et des clivages.

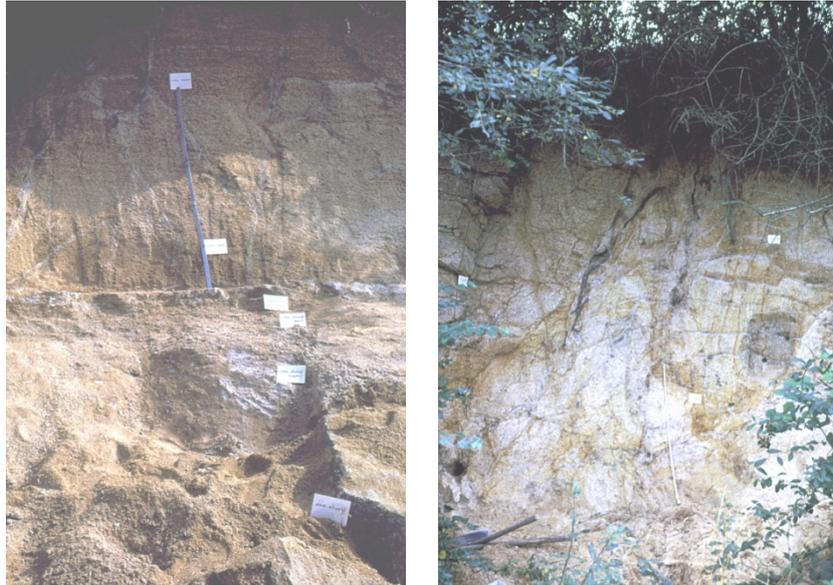


Figure III-6 : Profil d'altération sur granite dans le massif Armoricain (Velde & Meunier, 2007)

En conséquence, toutes choses étant égales par ailleurs, le taux de progression des fronts d'altération d'une roche dépend essentiellement de la capacité du réseau poral à se développer spatialement au cours de l'altération (Twidale, 1982 ; Turner *et al.*, 2003). Gunnell & Louchet (2000) illustrent bien cette situation dans le sud de l'Inde et au Sri Lanka avec la prédominance de hauts massifs constitués de charnockites dominant avec des versants abrupts les plaines constituées de gneiss. Ces auteurs ont démontré que les faibles taux d'altération des charnockites n'étaient pas contrôlés par leur lithologie mais par le fait que ce sont des roches très peu fracturées à l'échelle des massifs et très peu poreuses. De ce fait peu de chemins sont possibles pour l'infiltration de l'eau en en conséquence l'altération est plus faible que celle des gneiss. (altération différentielle)

L'infiltration de l'eau météorique (acide et oxydante) dans la roche par les fissures et les joints intergrains provoque l'altération des minéraux en mettant en jeu des processus opérant à la surface des minéraux : dissolution de minéraux primaires et croissance de minéraux secondaires (argiles et oxydes, Figures IV-7, IV-8 & IV-9) (Hochella et Banfield, 1995 ;

Martin *et al.*, 1998 ; Eggleton et Buseck, 1980, Meunier *et al.*, 2007). L'eau météorique ne provoque pas uniquement la dissolution des minéraux et donc la formation de pores mais fracture également la roche, par exemple, du fait de l'expansion des biotites (Figures IV-7, IV-8 & IV-9) qui participe fortement à l'ouverture des fissures et l'augmentation de la porosité totale de la roche altérée (Parneix *et al.*, 1985 ; Meunier & Velde, 2007 ; Rossi & Graham, 2010 ; Graham *et al.*, 2010). Il y a donc la combinaison d'un effet chimique et d'un effet mécanique dans la création de la porosité.

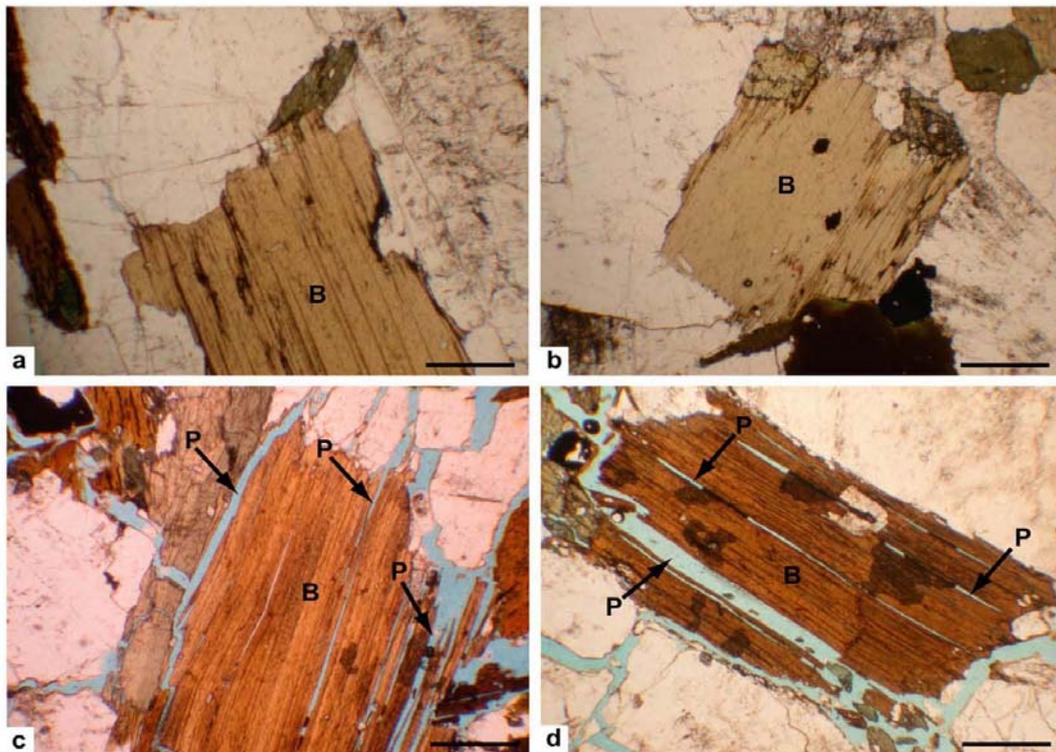


Figure III-7 : Expansion de la biotite au cours de l'altération dans les granodiorites de Californie (d'après Rossi & Graham, 2010)

L'ouverture des fissures et l'augmentation de la porosité totale favorise l'altération, cependant de nombreux travaux ont montré que lorsque l'altération progresse les vitesses d'altération diminuent (Kump *et al.*, 2000 ; Brantley & Mellott, 2000; Peters, 2009). La diminution des vitesses d'altération peut être reliée 1) à l'occlusion progressive des pores par les minéraux secondaires (principalement les minéraux argileux et les oxydes de fer et d'aluminium, Figures IV-8 & IV-9, Banfield & Barker, 1994 ; Nugent *et al.*, 1998) formés *in situ*, et 2) à la diminution des gradients de potentiels chimiques dans l'altérite (longueur croissante des chemins de diffusion chimique). La roche altérée s'appauvrit en minéraux les plus altérables (ex. Na et Ca des plagioclases) et enrichis en produits d'altération insolubles (argiles et oxy-

hydroxydes de fer et d'aluminium). Dans l'altérite la surface réactive des minéraux effectivement exposée aux fluides d'altération peut être plus faible que leur surface spécifique mesurée (Hochella & Banfield, 1995; Helgeson *et al.*, 1984; White & Peterson, 1990; Drever et Clow, 1995, White *et al.*, 1996 ; Kump *et al.*, 2000 ; Brantley & Mellott, 2000; Peters, 2009) du fait de la présence des minéraux secondaires. Ces recouvrements argileux diminuent l'accessibilité des silicates (Figures IV-8 & IV-9) et de ce fait leur réactivité de surface.

Brantley *et al.* (2003, 2008) ont employé un facteur de rugosité dans leurs bilans pour prendre en compte la diminution de la surface réactive in-situ et expliquer la baisse des taux d'altération (White *et al.*, 1996; Brantley & Mellot, 2000).

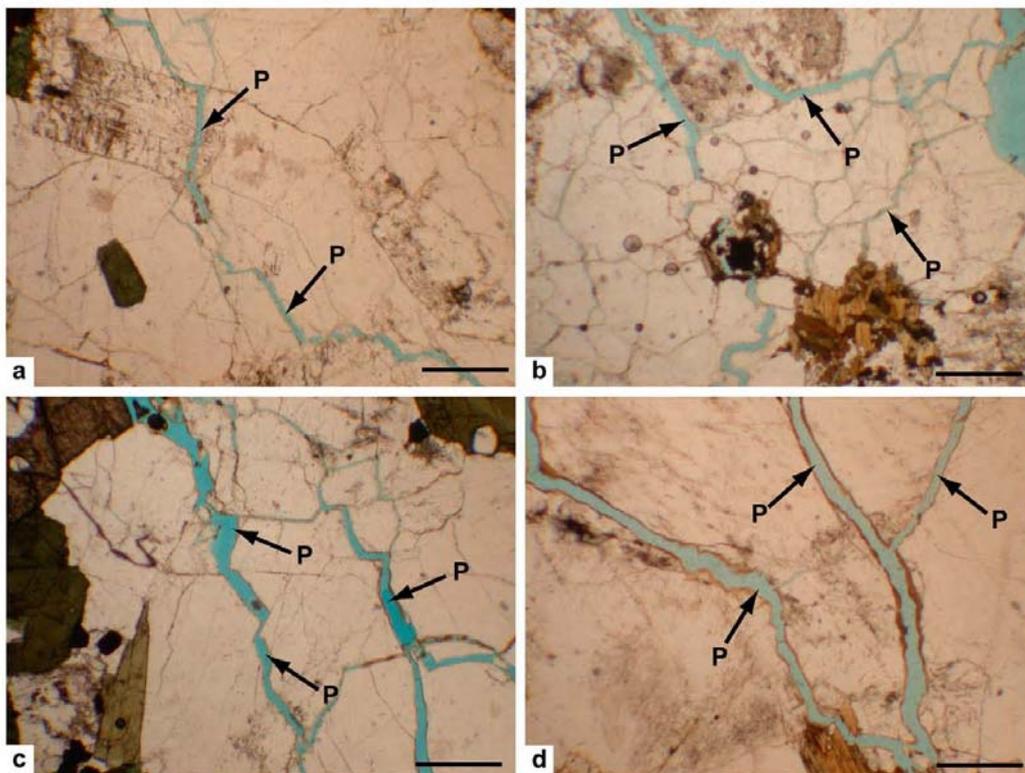


Figure III-8 : Augmentation de la porosité totale, ouverture des fissures au cours de l'altération. On observe également des dépôts argileux sur le bord des fissures masquant une partie des minéraux primaires. (d'après Rossi & Graham, 2010)

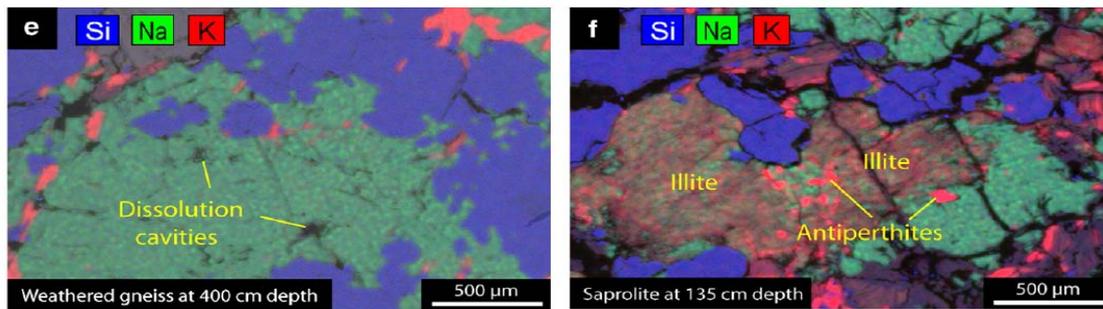


Figure III-9 : Remplacement des plagioclases par des illites dans une altération de gneiss du Ceara au Brésil (Bétard *et al.*, 2009)

Cependant, la proportion de surfaces minérales non-altérées ocluses dans la matrice argileuse reste inconnue car elle est difficilement observable et quantifiable au moyen de la microscopie optique ou au microscope électronique à balayage. De même, il est difficile de suivre l'évolution des minéraux primaires, la distribution des minéraux secondaires (du fait de leur petite taille) et de la porosité associée.

Brantley (2010), en s'appuyant sur les travaux de Rossi & Graham (2010) qui ont étudié l'altération de moraines d'âges croissants en Californie, argumente que la compréhension de l'altération à l'échelle du paysage ne sera possible que si l'on comprend mieux la pétrographie de l'altération des roches. Ceci montre bien les limites de l'approche uniquement géochimique et l'intérêt d'étudier les processus d'évolution de la porosité qui sont les facteurs clés de l'altération des roches.

Afin d'estimer la surface réactive et la porosité dans des systèmes d'altération naturels, un des défis est donc d'arriver à quantifier simultanément le réseau poral et la proportion des remplissages argileux pour prédire les taux d'altération des minéraux *in situ*. Ceci ne peut se faire que par une étude pétrographique quantitative des microsystèmes d'altération.

B – Objectifs scientifiques

Les objectifs de ce projet sont de coupler pétrographie quantitative et minéralogie des minéraux primaires et secondaires dans la transition roche saine – roche altérée, c'est-à-dire au niveau de la progression des fronts d'altération.

Les travaux menés au laboratoire HydrASA (Sardini *et al.*, 1999, 2001, 2006, 2007 ; 2009 ; Sammartino *et al.*, 2002 ; Oila *et al.*, 2005 ; Bongioiolo *et al.*, 2007 ; Prêt *et al.*, 2010a,b) en collaboration avec l'Université d'Helsinki depuis une dizaine d'années ont permis de

développer une méthodologie pour quantifier *in-situ* la porosité des roches et des minéraux , ainsi que la connectivité des pores. Actuellement des travaux sont en cours pour estimer l'ouverture des fissures.

La distribution de la porosité connectée est mesurée à partir d'autoradiographies obtenues après imprégnation des roches par une résine de Mono-Méthy-Méthacrylate (MMA) superfluide marquée au ^{14}C ou au ^3H (Helmutt *et al.*, 1993, Siitari-Kauppi *et al.*, 1997). Après polymérisation des blocs de roche imprégnée sont sciés et polis et appliqués sur des films photographiques. Après développement les films sont scannés pour étudier par analyse d'image 2D le réseau poral connecté.

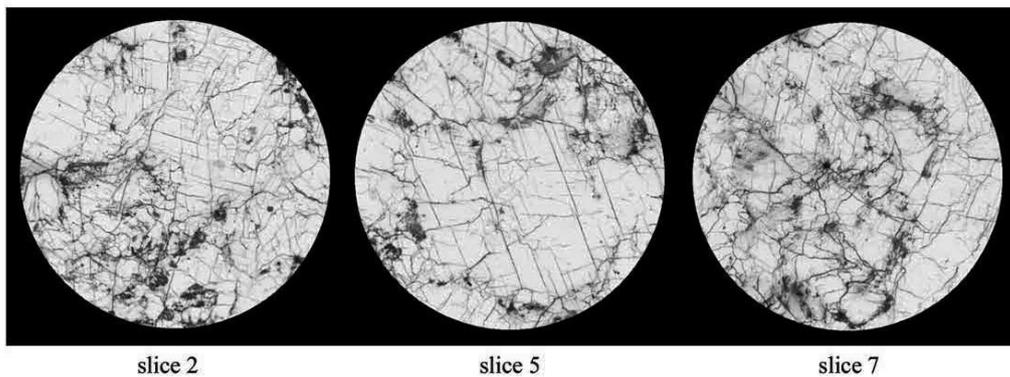


Figure III-10 : autoradiographie du granite de Palmottu (d'après Sardini *et al.*, 2007). La porosité, visible en noir correspond à des microfissures et à des minéraux altérés.

Cette méthode d'imagerie bidimensionnelle a été appliquée avec succès sur divers géomatériaux consolidés (roches saines et partiellement altérées, ciments, bétons et bentonites compactées) présentant une porosité variable et un réseau poral composite formé de micropores et de microfractures (microcracks) (Bongiolo *et al.* 2007, Sardini *et al.*, 2007). Bongiolo *et al.* (2007) ont montré qu'il était possible de suivre l'évolution de la porosité fissurale de certains grains minéraux lors de l'altération propylitique de granites dans le sud du Brésil (Figure III-11). Ce type d'altération diffuse se rapproche de l'altération météorique des roches et justifie donc l'emploi de cette méthode pour suivre l'altération de roches cristallines.

La méthode d'imprégnation avec le MMA dopé peut être adaptée à des matériaux plus poreux comme des échantillons de roches altérées provenant de profils d'altération pédologiques présentant des porosités plus importantes et des minéraux argileux en quantité variables. Cette méthode est utilisable pour des échantillons centimétriques à décimétriques (correspondant à ceux décrits et prélevés sur le terrain) et permet de cartographier

quantitativement la distribution de la porosité connectée, ceci quelle que soit la taille des pores.

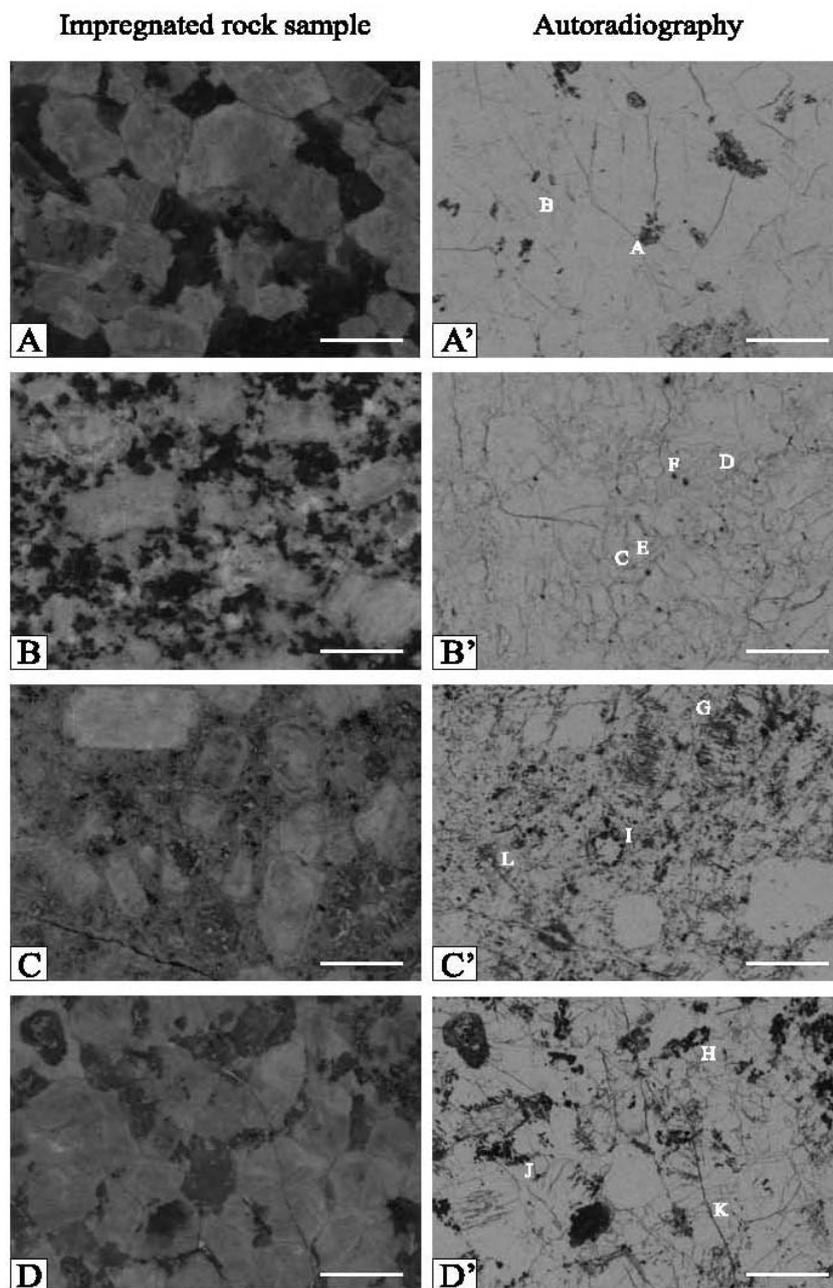


Figure III-11 : Evolution de la porosité au cours de l'altération propylitique de granite au sud du Brésil
(Bongiolo *et al.*, 2007)

La compréhension des processus d'altération nécessite aussi l'identification des paragenèses minérales au sein des différents microsystèmes. Ceci est réalisé, d'une part, par une étude pétrographique sur lame mince des échantillons couplée à une identification des

minéraux primaires et secondaires, après désagrégation de la roche et extraction des différentes fractions granulométriques, en appliquant les méthodes d'identification et de quantification par diffraction des rayons X présentées dans les chapitres précédents. Ceci permet d'établir les séquences d'altération minérales.

D'autre part la pétrographie est complétée par des observations au MEB couplées à des microanalyses EDS (ou analyses à la microsonde) qui permettent de localiser les minéraux primaires et les produits d'altération. Les développements récents du traitement des données de microanalyse (MEB ou microsonde) (Prêt *et al.*, 2010a, b) permettent la réalisation de cartes minérales de matériaux finement divisés à partir de élémentaires. La réalisation de cartes minérales est possible en utilisant les données analytiques dans les projections appropriées en fonction des minéraux présents que l'on a pu identifier par diffraction des rayons X.

L'analyse comparative de la carte de porosité et des cartes minérales permet de quantifier la surface réactive des minéraux à l'échelle des microsystèmes d'altération et de la corrélérer aux séquences de formation des minéraux secondaires. Avec le suivi de la porosité et des minéraux argileux d'échantillons présentant des degrés d'altération croissants (profondeur vers la surface au sein d'un profil d'altération, chronoséquences dont l'âge est déterminé par d'autres méthodes) il est envisageable d'estimer des vitesses d'altération de chacun des minéraux primaires en contexte naturel (bilans d'altération). Il devient alors possible d'établir des bilans d'exportation des éléments chimiques.

Finalement, il apparait envisageable, à plus long terme, de distinguer au sein des microsites d'altération la proportion de minéraux dissouts, correspondant à la porosité 'vide' de la porosité partiellement 'remplie' par les minéraux secondaires. A partir de la proportion de remplissage il est envisageable d'estimer la surface réactive des minéraux primaires qui est certainement fonction de la porosité des assemblages des minéraux se format au cours de l'altération. Pour cela, il faut émettre des hypothèses sur la taille et la forme des pores qui ne sont pas données par la carte de porosité.

C – Finalités

Les processus d'altération transforment la roche non altérée massive en un matériau meuble et poreux, le sol, un milieu favorable à la vie en créant un support mécanique et

nutritif (nutrition minérale et hydrique). Cependant les mécanismes de ces transformations sont parmi les moins connus des processus ayant lieu à la surface de la terre.

La formation de la porosité est le processus fondamental de la conversion de la roche en un matériau supportant les écosystèmes terrestres (Brantley, 2010). En conséquence, les taux de formation de la porosité au cours de processus d'altération et de son évolution dans le sol est importante pour l'estimation de la productivité et la durabilité d'un écosystème.

D'autre part, les processus d'altération fournissent les éléments nutritifs pour les plantes qui sont ensuite recyclés au sein de l'écosystème, perdus par lessivage et exportés avec les récoltes. Pour aborder la durabilité des écosystèmes il est nécessaire de comprendre les processus à court terme comme les propriétés de rétention et d'échange des éléments nutritifs par les minéraux argileux comme cela a été mentionné dans les chapitres précédents mais aussi à long terme par les taux d'altération qui fournissent le 'stock' initial d'éléments nutritifs. L'approche proposée combinant une étude pétrographique et minéralogique de l'altération fournit une piste pour répondre à ces questions de support des écosystèmes par le sol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFES-INRA. 1995. Référentiel Pédologique. INRA Editions, Paris.
- Anderson, S. P., Von Blanckenburg, F. & White, A. F. 2007. Physical and Chemical Controls on the Critical Zone. *Elements*, **3**, 315-319.
- Andrist-Rangel Y. 2008. Quantifying mineral sources of potassium in agricultural soils. Thèse de l'Université d'Uppsala.
- Aoudjit, H., Elsass, F., Righi, D. & Robert, M. 1996. Mica weathering in acidic soils by analytical electron microscopy. *Clay Minerals*, **31**, 319-332.
- Aoudjit, H., Robert, M., Elsass, F. & Curmi, P. 1995. Detailed study of smectite genesis in granitic saprolites by analytical electron microscopy. *Clay Minerals*, **30**, 135-147.
- Aplin, A.C., Matenaar, I.F., McCarty, D.K. & van der Pluijm, B.A. 2006. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. *Clays and Clay Minerals*, **54**, 500-514
- Aurousseau, P., Curmi, P., Bouille, S., Charpentier, S. 1983. Les vermiculites hydroxy-alumineuses du massif Armoricaïn (France). Approches minéralogique, microanalytique et thermodynamique. *Geoderma*, **31**, 17-40.
- Bain, D.C., Mellor, A., Robertson-Rintoul, M.S.E. and Buckland, S.T. (1993) Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma*, **57**, 275 -293
- Bain, D.C., Mellor, A., Wilson, M.J. (1990): Nature and origin of an aluminous vermiculitic weathering product in acid soils from upland catchments in Scotland. *Clay Minerals*, **25**, 467-475
- Balesdent, J., Besnard, E., Arrouays, D. & Chenu, C. 1998. The dynamics of carbon in particle-size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. *Plant and Soil*, **201**, 49-57.
- Banfield, J.F. & Barker, W.W. (1994) Direct observation of reactant-product interfaces formed in natural weathering of exsolved, defective amphibole to smectite: Evidence for episodic, isovolumetric reactions involving structural inheritance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 1419 -1429
- Banfield, J.F. and Eggleton, R.A. (1990) Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite and K-feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 77-89
- Barnhisel, R.I. and Bertsch, P.M. (1989) Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. Pp. 729_788 in: *Minerals in Soil Environments*, 2nd edition (J.B. Dixon and S.B. Weed editors). The Soil Science Society of America Book Series, Madison, Wisconsin.
- Barré, P., Montagnier, C., Chenu, C., Abbadie, L. & Velde, B. 2008a. Clay minerals as a soil potassium reservoir: Observation and quantification through X-ray diffraction. *Plant and Soil*, **302**, 213-220.

- Barre, P., Velde, B. & Abbadie, L. 2007a. Dynamic role of "illite-like" clay minerals in temperate soils: Facts and hypotheses. *Biogeochemistry*, **82**, 77-88.
- Barre, P., Velde, B., Catel, N. & Abbadie, L. 2007b. Soil-plant potassium transfer: Impact of plant activity on clay minerals as seen from X-ray diffraction. *Plant & Soil*, **292**, 137-146
- Barré, P., Velde, B., Fontaine, C., Catel, N. & Abbadie, L. 2008b. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. *Geoderma*, **146**, 216-223.
- Bétard F., Caner, L., Gunnell, Y., & Bourgeon, G. 2009. Illite neoformation in plagioclase during weathering: evidence from semi-arid Northeast Brazil. *Geoderma*, **152**, 53-62
- Bocquier, G., Muller, J.P. & 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 cinquantenaire*, 123-138.
- Bongiolo, E.M., Bongiolo, D.E., Sardini, P., Mexias, A.S, Siitari-Kauppi, M, Gomes, M.E.B., & Formoso, M. 2007. Quantification of porosity evolution from unaltered to propylitic –altered granites: the ¹⁴C-PMMA method applied on the hydrothermal system of Lavras do Sul, Brazil, *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, **79**, 503-517.
- Bortoluzzi, E.C., Velde, B., Pernes, M., Dur, J.C. & 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. & Sardini, P. 2000. Minéraux argileux: Structure cristalline, Identification par diffraction de rayons X. Mémoire 23. Total-Fina-Elf, Pau, 136 p.
- Brantley, S. L. 2010. Weathering: Rock to regolith. *Nature Geoscience*, **3**, 305 - 306.
- Brantley, S.L., & Mellott, N. 2000. Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist*, **85**, 1767-1783
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. 2008. Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer
- Braun, J. J., Descloitres, M., Riotte, J., Fleury, S., Barbiero, L., Boeglin, J. L., Violette, A., Lacarce, E., Ruiz, L., Sekhar, M., Kumar, M. S. M., Subramanian, S., & Dupre, B., 2009. Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 935-961
- Brindley, G.W. & Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Mineralogical Society Monograph N°5*. Mineralogical Society, London, 485 pp.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Leclerc, E., Ranger, J., Garbaye, J. Uroz, S. & Frey-Klett, P. 2010. Influence of forest trees on the distribution of mineral weathering-associated bacterial communities of the scleroderma citrinum mycorrhizosphere. *Applied and Environmental Microbiology*, **76**, 4780-4787

- Caner, L., Hubert, F., Moni, C. & Chenu, C. 2010b. Impact of clay mineralogy on stabilisation of organic matter in the clay fraction of a Neo-Luvisol and a Cambisol. 19th World Congress of Soil Science. Brisbane, Australie.
- Caner, L., Joussein, E., Salvador-Blanes S., Hubert, F., Schlicht, J.-F. & Duigou, N. 2010a. Short time clay minerals evolution in a chronosequence of soils in Oléron Island (France). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **173**, 591-600.
- Caner, L., Mareschal, L., Turpault, M.P., Righi, D. & Ranger, J. 2007. Minéralogie des argiles fines de sols forestiers. Etude de l'effet d'une substitution d'essences forestières sur la minéralogie des argiles. Journées Nationales pour l'Etude des Sols, Angers. Oral
- Cantinolle, P. 1984. Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des canonnets (SE de la France). *Clay Minerals*, **19**, 125-135.
- Cheseron, C. 1986. Contribution à l'étude des relations sol-plante. Lupin et luzerne dans les terres rouges à châtaigniers du Poitou-Charentes. Thèse Université de Poitiers, Poitiers, 199 p.
- Churchman G.J. & Carr R.M. 1973. Dehydration of the washed potassium acetate complex of halloysite. *Clays & Clay Minerals*, **21**, 423-442.
- Churchman, G.J., Whitton, J.S., G.G.C., C. & Theng, B.K.G. 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 241-248
- De Coninck, F., Favrot, J.C., Tavernier, R. & Jamagne, M. 1976. Dégradation dans les sols lessivés hydromorphes sur matériaux argilo-sableux. Exemple des sols de la nappe détritique bourbonnaise (France). *Pédologie*, **26**, 105-151.
- Dixon, J.B. & Weed, S.B., 1989. Minerals in Soil Environments. No. 1. Soil Science Society of America Inc. USA. , Madison, 1244 p.
- Drever, J.I., & Clow, D.W., 1995. Weathering rates in catchments: in Chemical weathering rates of silicate minerals. In: Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. *Reviews in Mineralogy*, **31**, Mineralogical Society of America (Eds. White, A.F. & Brantley, S.L.) pp. 291-351.
- 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., & Tchoubar, C. 1990. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. New York: Springer-Verlag, 371 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. & Zviagina, B.B., 2004. The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark). *Clay Minerals*, **39**, 367-390.
- 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.

- Duchaufour, P. 1965. Précis de pédologie, Paris, 413 p.
- Eggleton, R.A. and Buseck, P.R. (1980) High-resolution electron microscopy of feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, **28**,173 -178
- Egli, M., Mirabella, A. & Fitze, P. 2001. Clay mineral formation in soils of two different chronosequences in the Swiss Alps. *Geoderma*, **104**, 145-175.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G. & Fitze, P. 2003. Weathering rates as a function of climate: results from a chronosequence of the val genove (Trentino, Italian Alps). *Geoderma*, **111**, 99-121.
- Egli, M., Natera, M., Mirabella, A., Raimondi, S., Plötze, M. & Alioth, L. 2008. Clay minerals, oxyhydroxide formation, element leaching and humus development in volcanic soils. *Geoderma*, **143**, 101-114.
- Ezzaïm, A., Turpault, M.-P., Ranger, J., 1999a. Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff (Beaujolais, France). Part I: formation of weathered rind. *Geoderma*, **87**, 137–154.
- Ezzaïm, A., Turpault, M.-P., Ranger, J., 1999b. Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff (Beaujolais, France). Part II: soil formation. *Geoderma*, **87**, 155–177
- 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 p.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E. & Drits, V.A.. 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, **92**, 1731-1743
- Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plançon, A., Sakharov, B. & Drits, V.A. 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**, 3499-3512.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A. & 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.
- Fontaine, S., Barot, S., Barré, P. Bdioui, N., Mary, B. & Rumpel, C. 2007. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. *Nature*, **450**, 277-280.
- Fritsch, E., Montes-Lauar, C.R., Boulet, R., Melfi, A.J., Balan, E. & Magat, P. 2002. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brazil. *European Journal of Soil Science*, **53**, 203–217.
- Fritsch, E., Morin, G., Bedidi, A., Bonnin, D., Balan, E., Caquineau, S. & Calas, G. 2005. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in

- a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *European Journal of Soil Science*, **56**, 575-588.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. & Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, **159**, 3-30
- Gillot, F., Righi, D. & Elsass, F. 2000 Pedogenic smectites in podzols from central Finland: An analytical electron microscopy study. *Clays & Clay Minerals*, **48**, 655-664.
- Gjems, O. 1967. Studies on clay minerals and clay mineral formation in soil profiles in Scandanavia. *Meddleser fra Det Norske Skogforskskesen*. 81, Bind 21. Vollbeekk., Norway.
- Graham, R.C., Rossi, A.M., Hubbert, K.R. 2010. Rock to regolith conversion: Producing hospitable substrates for terrestrial ecosystems. *GSA Today*, 20, 4-9.
- Gunnell, Y. & Louchet, A. 2000. The influence of rock hardness and divergent weathering on the interpretation of apatite fission track denudation rates. Evidence from charnockites in South India and Sri Lanka. *Zeitschrift für Geomorphologie*, **44**, 33-57.
- Hardy, M., Jamagne, M., Elsass, F., Robert, M. & 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**, 443-456
- Helgeson, H.C. , M. Murphy, W.M. & Aagaard, P. 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2405-2432.
- Hellmuth, K.-H., Siitari-Kauppi, M., & Lindberg, A. 1993. Study of porosity and migration pathways in crystalline rocks by impregnation with ¹⁴C-polymethylmethacrylate. *Journal of Contaminant Hydrology*, **13**, 403-418.
- Herbillon, A.J. 1986. Chemical estimation of weatherable minerals present in the diagnostic horizons of low activity clay soils. In: *Proceedings of the Eighth International Soil Classification Workshop: Classification, characterization and utilization of Oxisols. Part 1.* (Eds. Beinroth, F.H., Camargo, M.N. & Eswaran, H.), pp 39-48. EMBRAPA, Rio de Janeiro
- Hinsinger, P. & Jaillard, B. 1993. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. *Journal of Soil Science*, **44**, 525-534
- Hinsinger, P., Elsass, F., Jaillard, B., Robert, M. 1993. Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *Journal of Soil Science*, **44**, 535-545.
- Hinsinger, P., Fernandes-Barros, O.N., Benedetti, M.F., Noack, Y. & Callot, G. 2001. Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 137-152
- Hinsinger, P., Jaillard, B. & Dufey, E. 1992. Rapid weathering of a trioctahedral mica by the roots of ryegrass. *Soil Science Society of America Journal*, **56**, 977-982

- Holchella, M.F. & Banfield, J.F. 1995. Chemical weathering of silicates in nature: a microscopic perspective with theoretical considerations. Pp. 353-406 in: *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* (A.F. White & S.L. Brantley, editors). *Reviews in Mineralogy*, 31, Mineralogical Society of America.
- Hubert, F. 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique. Université de Poitiers. 205p.
- Hubert, F., Caner, L. & Meunier, A. 2010. Use of direct XRD pattern fitting to quantify clay mineral assemblage changes and unravel soil change processes. Australian Clay Mineral Society Meeting. Brisbane, Australie.
- Hubert, F., Caner, L. & Meunier, A. New approach for soil clay assemblage characterization using adapted multispecimen XRD profile fitting procedure. En preparation pour *American Mineralogist*
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., & Lanson, B. 2009. Advances in the characterisation of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science*, **60**, 1093-1105.
- IUSS Working Group WRB. 2007. *World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007*. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome
- Jamagne, M., De Coninck, F., Robert, M. & Maucorps, J., 1984. Mineralogy of clay fractions of some soils on loess in northern France. *Geoderma*, **33**, 319-342
- Jouquet, P., Bottinelli, N., Lata, J.C., Mora, P. & 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, 127-133
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B.K.G., Righi, D. & Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*, **40**, 383-426
- Kaiser, K. 1998. Fractionation of dissolved organic matter affected by polyvalent cations. *Organic Geochemistry*, **28**, 849 – 854
- Kleeberg, R., Ufer, K. & Bergmann, J. 2005. The quantification of disordered clay minerals by the Rietveld method — some practical aspects. 42nd Annual Meeting of the Clay Minerals Society. Burlington/Vermont.
(http://www.bgm.de/download/KleebergUferBergmann_CMSBurlington.pdf)
- Kump, L.R., Brantley, S.L. & Arthur, M.A. 2000 Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annual Review Earth & Planetary Sciences*, **28**, 611-617.
- Laird, D.A. & Nater, E.A., 1993. Nature of the illitic phase associated with randomly interstratified smectite/illite in soils. *Clays & Clay Minerals*, 41, 280-287.
- Laird, D.A., Barak, P., Nater, E.A. & Dowdy, R.H., 1991. Chemistry of smectitic and illitic phases in interstratified soil smectite. *Soil Science Society of America Journal*, **55**, 1499-1504.

- Lanson, B. & Besson, G., 1992. Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. *Clays & Clay Minerals*, **40**, 40-52.
- 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., Sakharov, B.A., Claret, F. & Drits, V.A. 2009. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: A reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. *American Journal of Science*, **309**, 476-516
- Lee, S. Y., Jackson, M. L. and Brown, J. L. 1975. Micaceous occlusions in kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy. *Clays & Clay Minerals*, **23**, 125-129.
- Louvat, P. & Allègre, C.J. 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3645-3669
- Mareschal, L., Bonnaud, P., Turpault, M.P. & Ranger, J. 2010. Impact of common European tree species on the chemical and physicochemical properties of fine earth: an unusual pattern. *European Journal of Soil Science*, **61**, 14-23
- Mareschal, L., Ranger, J. & Turpault, M.-P. 2009. Stoichiometry of a dissolution reaction of a trioctahedral vermiculite at pH 2.7. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 307-319.
- Martin, R. L., Hodson, M.E. & Parsons, I. 1998. The role of intragranular microtextures and microstructures in chemical and mechanical weathering: direct comparisons of experimentally and naturally weathered alkali feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2771-2788.
- McCarty, D.K., Drits, V.A., Sakharov, B., Zviagina, B.B., Ruffell, A. & Wach, G. 2004. Heterogeneous mixed-layer clays from the Cretaceous, Greensand, Isle of Wight, southern England. *Clays and Clay Minerals*, **52**, 552-575.
- McCarty, D.K., Sakharov, B.A. & Drits, V.A., 2008. Early clay diagenesis in gulf coast sediments: New insights from XRD profile modeling. *Clays and Clay Minerals*, **56**,: 359-379.
- Mehra, O.P. & 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.
- Melo, V.F., Singh, B., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., & Fontes, M.P.F. 2001. Chemical and mineralogical Properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, **65**, 1324-1333.
- Méring, J., 1949. L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica*, **2**, 371-377.
- Meunier, A. and Velde, B., 1979. Weathering mineral facies in altered granites: the importance of local small-scale equilibria. *Mineralogical Magazine*, **43**, 261-268
- 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**, 380-388

- Meunier, A., Sardini, P., Robinet, J.C. & Prêt, D. 2007. The Petrography of weathering processes. Facts and outlooks. *Clay Minerals*, **42**, 415-435.
- Millot, G., 1964. Géologie des argiles. Altération, Sédimentologie, Géochimie., Paris, 499 pp.
- Mirabella, A. & Egli., M. 2003. Structural transformations of clay minerals in soils of a climosequence in an italian alpine environment. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 264-278.
- 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.
- Moni, C., Rumpel, C., Virto, I., Chabbi, A. & Chenu, C. 2010. Relative importance of sorption versus aggregation for organic matter storage in subsoil horizons of two contrasting soils. *European Journal of Soil Science*, **61**, 958-969
- Montagne, D., Cornu, S., Le Forestier, L., Hardy, M., Josière, O., Caner, L. & Cousin, I. 2008. Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol: Input of mineralogical data in mass-balance modelling. *Geoderma*, **145**, 426-438.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C., Jr, 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, 322 pp
- Mossler, P. 2010. Minéralogie des argiles d'horizons de surface d'un sol acide du Morvan. Evolution des argiles sous différentes essences forestières. Master 1 Matériaux Naturels eau et Expertise Environnementale. Université de Poitiers.
- Navarre-Sitchler, A. & Brantley, S. 2007. Basalt weathering across scales. *Earth and Planetary Science Letters*, **261**, 321-334.
- Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G. and Maurice, P.A. (1998) The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature*, **395**, 588 -591
- Oila, E., Sardini, P., Siitari-Kauppi, M. & Hellmuth, K.-H. 2005. ¹⁴C-PMMA impregnation method and image analysis as a tool to characterise porosity of rock forming minerals. *Petrophysical properties of crystalline rocks; Geological Society London, Special Publication*, **240**, 335-342.
- Omotoso, O., McCarty, D.K., Hillier, S. & Kleeberg, R., 2006. Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd reynolds cup contest. *Clays & Clay Minerals*, **54**, 748-760
- Parneix, J. C., Beaufort, D., Dudoignon, P. & Meunier, A. 1985. Biotite chloritization processes in hydrothermally altered granites. *Chemical Geology*, **51**, 89-101.
- Pernes-Debuyser, A., Pernes, M., Velde, B. & Tessier, D., 2003. Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France). *Clays and Clay Minerals*, **51**, 577-584.
- Peters, C. A. 2009. Accessibilities of reactive minerals in consolidated sedimentary rock: An imaging study of three sandstones. *Chemical Geology*, **265**, 198-208.

- Plançon, A. & 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**, 57-62.
- Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Meunier, A., Fialin, M. & Michot, L.J. 2010a. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part I. Mineral mapping applied to compacted bentonites. *American Mineralogist*, **95**, 1379–1388.
- Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Fialin, M., Sardini, P., Cosenza, P. & Meunier, A. 2010b. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part II. Semi-quantitative porosity maps superimposed on mineral maps, *American Mineralogist*, **95**, 1389-1398.
- Ranger, J. 2002. Le cycle biogéochimique des éléments nutritifs dans les écosystèmes forestiers. Effet des pratiques sylvicoles. INRA Nancy.
- Ranger, J., Andreux, F., Bienaimé, S., Berthelin, J., Bonnaud, P., Boudot, J.P., Bréchet, C., Buée, M., Calmet, J.P., Chaussod, R., Gelhaye, D., Gelhaye, L., Gerard, F., Jaffrain, J., Lejon, D., Le Tacon, F., Lévêque, J., Maurice, J.P., Merlet, D., Moukoui, J., MunierLamy, C., Nourisson, G., Pollier, B., Ranjard, L., Simonsson, M., Turpault, M.P., Vairelles, D. & Zeller, B. 2004. Effet des substitutions d'essence sur le fonctionnement organo-minéral de l'écosystème forestier, sur les communautés microbiennes et sur la diversité des communautés fongiques mycorhiziennes et saprophytes (cas du dispositif expérimental de Breuil - Morvan). INRA, Nancy, p. 201.
- Reynolds, R.C., Jr, 1985. NEWMOD: A computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layered clays. Hanover, NH.
- 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. & Chauvel, A. 1987. Podzols and Podzolization. Association Française Etude du Sol. INRA, Plaisir.
- Righi, D. & Meunier, A., 1991. Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrochrept) developed in a granitic saprolite. *Clays & Clay Minerals*, **39**, 519-530.
- Righi, D., Velde, B. and Meunier, A., 1995. Clay stability in clay-dominated soil systems. *Clay Minerals*, **30**, 45-54.
- Rossi, A. M. & Graham, R.C. 2010. Weathering and Porosity Formation in Subsoil Granitic Clasts, Bishop Creek Moraines, California. *Soil Science Society of America Journal*, **74**, 172-185.
- Sakharov, B.A., Lindgreen, H. & Drits, V.A., 1999a. Mixed-layer kaolinite-illite-vermiculite in North Sea shales. *Clay Minerals*, **34**, 333-344.
- Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A. & Drits, V., 1999b. Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting. *Clays and Clays Minerals*, **47**, 555-566

- Sammartino, S., Siitari-Kauppi, M., Meunier, A., Sardini, P., Bouchet, A. & Tevissen, E. 2002. An imaging method for the porosity : adjustment of the PMMA method – example of a calcareous shale characterization. *Journal of Sedimentary Research*, **72**, 937-943
- Sardini, P., El Albani, A., Prêt, D., Gaboreau, S., Siitari-Kauppi, M., Beaufort, D. 2009. Mapping and quantifying the clay aggregates microporosity in medium to coarse grained sandstones using the ¹⁴C-PMMA method, *Journal of Sedimentary Research*, **79**, 584-592.
- Sardini, P., Moreau, E., Sammartino, S. & Touchard, G. 1999. Primary minerals connectivity of polyphasic igneous rocks by high quality digitalisation and 2D image analysis. *Computers & Geosciences*, **25**, 599-608.
- Sardini, P., Robinet, J.C., Siitari-Kauppi, M., Delay, F. & Hellmuth, K.H. 2007. Direct simulation of heterogeneous diffusion and inversion procedure applied to an out-diffusion experiment. Test case of Palmottu granite. *Journal of Contaminant Hydrology*, **93**, 21-37.
- Sardini, P., Sammartino, S., Meunier, A. & Tevissen, E. 2001a. An image analysis contribution to the study of transport properties of low-permeability crystalline rocks. *Computers & Geosciences*, **27**, 1051-1059.
- Sardini, P., Siitari-Kauppi M. & Meunier A. 2001b. Porosity distribution of minerals forming crystalline rocks. *Proceeding of Water-Rock Interactions 10*, Cidu (ed), Cagliari, Italy, p. 1375-1378.
- Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Beaufort, D. & Hellmuth, K.H. 2006. On the connected porosity of mineral aggregates in crystalline rocks. *American Mineralogist*, **91**, 1069-1080.
- Schultz, L.G., Shepard, A.O., Blackmon, P.D. & Starkey, H.C. 1971. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan peninsula, Mexico. *Clays & Clay Minerals*, **19**, 137-150.
- Siitari-Kauppi, M., Lindberg, A., Hellmuth, K.H., Timonen, J., Väätäinen, K., Hartikainen, J. & Hartikainen, K. 1997. The effect of microscale pore structure on matrix diffusion. A site-specific study on tonalite. *J. Contaminant Hydrology*, **26**, 147–153.
- Singh, B. and Gilkes, R.J. 1992. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *Journal of Soil Science*, **43**, 645-667.
- Skiba, M. 2007. Clay mineral formation during podzolization in an Alpine environment of the Tatra Mountains, Poland. *Clays & Clay Minerals*, **55**, 618-634
- Tamura, T. 1958. Identification of clay minerals from acid soils. *Journal of Soil Science*, **9**, 141-147.
- Turner, B., Stallard, R.F. & Brantley, S.L. 2003. Investigation of in situ weathering of quartz diorite bedrock in the Rio Icacos basin, Luquillo Experimental Forest, Puerto Rico. *Chemical Geology*, **202**, 313-341.
- Trakoonyingcharoen, P., Kheoruenromne, I., Suddhiprakarn, A. & Gilkes, R.J. 2006 Properties of kaolins in red Oxisols and red Ultisols in Thailand. *Applied Clay Science*, **32**, 25–39
- Twidale, 1982, *Granite Landforms*. Elsevier, Amsterdam.

- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R. & Kaufhold, S. Quantitative phase analysis of bentonites by the rietveld method. *Clays & Clay Minerals*, 56, 272-282
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.-P., Sarniguet, A., de Boer, W., Leveau, J. H. J. & Frey-Klett, P. 2009. Efficient mineral weathering is a distinctive functional trait of the bacterial genus *Collimonas*. *Soil Biology & Biochemistry*, 41, 2178-2186.
- 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 Societe Belge de Geologie*, 91, 27-44.
- Velde, B., 1985. *Clay Minerals: a physic-chemical explanation of their occurrence*. Elsevier, 426 p.
- Velde, B. & Barré, P. 2009. *Soils, Plants and Clay Minerals. Mineral and Biologic Interactions*. Springer.
- Velde, B. and Meunier, A., 2008. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*, Heidelberg, 406 pp
- Velde, B., 2001. Clay minerals in the agricultural surface soils in the Central United States. *Clay Minerals*, 36, 277-294.
- Velde, B., Goffé, B. & Hoellard, A., 2003. Evolution of clay minerals in a chronosequence of poldered sediments under the influence of a natural pasture development. *Clays & Clay Minerals*, 51, 205-217.
- Vicente, M. A., Razzaghe, M. & Robert, M. 1977. Formation of aluminium hydroxyvermiculite (intergrade) and smectite from mica under acidic conditions. *Clay Minerals*, 12: 101-112.
- Vingiani, S., Righi, D., Petit, S. & Terribile, F., 2004. Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a red-black soil sequence from basalt in Sardinia (Italy). *Clays & Clay Minerals*, 52, 473-483
- Von Blanckenburg, F. 2005. The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth and Planetary Science Letters*, 237, 462-479.
- White, A.F. & Brantley, S.L. 1995. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. *Reviews in Mineralogy*, 31, Mineralogical Society of America. 833p.
- White, A.F. & Brantley, S.L. 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202, 479 -506
- White, A.F. & Peterson, M.L. 1990. *Role of Reactive-Surface-Area Characterization in Geochemical Kinetic Models*. *ACS Symposium Series*, Vol. 416. American Chemical Society
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Bullen, T.D., Harden, J.W. & Peterson, M.L. 1996. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2533-2550.
- Wilson, M.J. 1966. The weathering of biotite in some Aberdeenshire soils. *Mineralogical Magazine*, 25, 269-276.

- Wilson, M.J., 1985. Soil smectites and related interstratified minerals: recent developments. In: L.G. Schultz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton (Editors). 1987, Proceedings of the international Clay Conference. The clay Mineral Society, Denver, pp. 167-173.
- Wilson, M.J., 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, **34**, 7-25
- Wojdyr, M. 2007. Fityk 0.8.2 free software. (At: <http://www.unipress.waw.pl/fityk>. Accessed: 12/09/2010).

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : A : Tétraèdre (SiO_4^{4-}) et couche tétraédrique des phyllosilicates (B).....	22 -
Figure I-2 : A : Octaèdre et couche octaédrique des phyllosilicates (B).....	23 -
Figure I-3 : Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique.....	24 -
Figure I-4 : principaux groupes de phyllosilicates.....	25 -
Figure I-5 : Structure de la kaolinite et DRX de lame orientée correspondant.....	26 -
Figure I-6 : Structure d'un minéral 2:1 sans charge et DRX correspondant.....	26 -
Figure I-7 : A : Projection de la composition chimique dans le diagramme $\text{M}^+ - 4\text{Si} - \text{R}^{2+}$...	28 -
Figure I-8 : Structure d'une illite et DRX de lame orientée correspondant.....	29 -
Figure I-9 : Structure d'une smectite et DRX de lame orientée correspondant.....	30 -
Figure I-10 : Différents états d'hydratation et de solvation à l'EG d'une smectite.....	30 -
Figure I-11 : Structure d'une chlorite et DRX de lame orientée correspondant.....	31 -
Figure I-12 : Structure d'une chlorite alumineuse à couche interfoliaire partielle et DRX.....	32 -
Figure I-13 : Formes polymériques de l'aluminium dans l'interfoliaire de minéraux 2:1 ...	33 -
Figure I-14 : Structure d'une chlorite alumineuse à couche interfoliaire partielle et DRX.....	34 -
Figure I-15 : Différentes possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates.....	36 -
Figure I-16 : Variation des proportions de l'illite et de la smectite dans un interstratifié...	37 -
Figure I-17 : Diffractogrammes de rayons X d'interstratifiés illite/smectite désordonnés.....	37 -
Figure I-18 : Différentes possibilités d'empilement des feuillets pour un interstratifié I/S.....	39 -
Figure I-19 : Relation entre les probabilités de succession Paa et la proportion Wa.....	40 -
Figure I-20 : Diffractogrammes de rayons X des interstratifiés illite/smectite 50/50.....	41 -
Figure I-21 : Représentation des trois états d'hydratation de la smectite.....	42 -
Figure I-22 : Influence de la teneur en fer octaédrique sur le diffractogramme de l'illite.....	44 -
Figure I-23 : Influence de la taille du domaine cohérent sur le DRX de l'illite.....	45 -
Figure I-24 : Influence de l'orientation des particules sur le DRX.....	46 -
Figure I-25 : Diffractogramme d'un mélange d'espèces simples.....	48 -
Figure I-26 : Diffractogramme d'un mélange de phyllosilicates discrets et interstratifiés.....	48 -
Figure II-1 : Effet de la soustraction du fond continu sur un mélange polyphasique.....	52 -
Figure II-2 : Décomposition en courbes élémentaires des diffractogrammes.....	53 -
Figure II-3 : Photo du profil de sol du site des Closeaux de l'INRA de Versailles.....	54 -
Figure II-4 : Diffractogrammes de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ du sol des Closeaux.....	55 -
Figure II-5 : décomposition des diffractogrammes de la fraction $< 2 \mu\text{m}$	56 -
Figure II-6 : Diffractogramme calculé pour l'horizon BT.....	57 -
Figure II-7 : Diffractogrammes de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons de surface du TsF.....	58 -
Figure II-8 : Diffractogrammes de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons du douglas.....	59 -
Figure II-9 : Décomposition des diffractogrammes de la fraction $< 0,1 \mu\text{m}$ du TsF.....	60 -
Figure II-11 : Position des palissades et des sols échantillonnés.....	61 -
Figure II-12 : Photographies illustrant les quatre profils de sols podzolisés.....	62 -
Figure II-13 : Diffractogrammes des fractions $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons E.....	63 -
Figure II-14 : Décomposition des DRX des fractions $< 0,1 \mu\text{m}$ des horizons E.....	65 -
Figure II-15 : Diffractogrammes calculés avec MLM.....	72 -
Figure II-16 : Simulation des DRX d'horizons de surface.....	74 -
Figure II-17 : Ajustement optimum du diffractogramme du TsF 0-5 cm AD.....	75 -
Figure II-18 : Ajustement optimum du diffractogramme du TsF 0-5 cm EG.....	75 -
Figure II-19 : Ajustement optimum du diffractogramme du Douglas 0-5 cm AD.....	76 -
Figure II-20 : Interface du logiciel Sybilla © Chevron.....	79 -
Figure II-21 : Fichier de structure de la smectite dans Sybilla ©.....	80 -
Figure II-22 : Illustration du diffractogramme d'un illite/smectite 50/50 R0.....	80 -
Figure II-23 : Modélisation des DRX de l'horizon BT.....	83 -

Figure II-24 : Modélisation des DRX de l'horizon BT	- 84 -
Figure II-25 : Modélisation des DRX de l'horizon BT	- 84 -
Figure II-26 : Modélisation des DRX de l'horizon BT	- 85 -
Figure II-27 : Modélisation des DRX de l'horizon BT	- 86 -
Figure II-28 : Modélisation des DRX des différents horizons du profil AD et EG	- 89 -
Figure II-29 : Profil de sol de l'ORE ACBB de l'INRA de Lusignan.	- 93 -
Figure II-30 : Répartition massique et DRX des différentes fractions de l'horizon S2.	- 94 -
Figure II-31 : diffractogrammes de la fraction < 0,05 µm et < 2 µm de l'horizon S.....	- 95 -
Figure II-32 : Modélisation des diffractogrammes de la fraction < 0,05 µm.....	- 97 -
Figure II-33 : Modélisation des diffractogrammes de la fraction 0,2-2 µm.....	- 98 -
Figure II-34 : Modélisation des DRX des fractions < 0,05 µm, 0,2-2 µm et <2 µm.	- 99 -
Figure II-35. Diffractogrammes de rayons X des fractions granulométriques.	- 106 -
Figure II-36. Modélisation des DRX de la fraction < 0,05 µm.....	- 107 -
Figure III-1 : Fractionnement infra micrométrique de deux échantillons du TsF.....	- 115 -
Figure III-2 : Fractions < 0.05 µm et 0.2-2 µm du profil sous TsF.....	- 116 -
Figure III-3 : Essai de modélisation de la fraction 0.2-2 µm du TsF.	- 117 -
Figure III-4 : Proposition de structure chlorite/smectite pour les intergrades alumineux..	- 120 -
Figure III-5 : Proposition de structure à 3 composants illite/chlorite/smectite.....	- 121 -
Figure III-6 : Profil d'altération sur granite dans le massif Armoricaïn.	- 124 -
Figure III-7 : Expansion de la biotite au cours de l'altération de granodiorites.....	- 125 -
Figure III-8 : Augmentation de la porosité totale par ouverture des fissures.....	- 126 -
Figure III-9 : Remplacement des plagioclases par l'illite dans une altération de gneiss ...	- 127 -
Figure III-10 : Autoradiographie du granite de Palmottu..	- 128 -
Figure III-11 : Evolution de la porosité au cours de l'altération propylitique de granite. .	- 129 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1: Contribution relative des différents phyllosilicates 2:1	- 65 -
Tableau II-2 : Paramètres du programme MLM 2C	- 69 -
Tableau II-3 : Fichier de structure de la kaolinite	- 70 -
Tableau II-4 : Fichier de structure de la chlorite.	- 71 -
Tableau II-6 : Proportions relative des différentes espèces employées de l'horizon BT.	- 87 -
Tableau II-7 : Composition de l'assemblage minéralogique des différents horizons.	- 88 -
Tableau II- 8 : Composition de l'assemblage minéralogique des différents horizons.	- 90 -
Tableau II-9 : Proportions relatives des espèces contribuant au diffractogramme.	- 90 -
Tableau II-10 : Structure des différents minéraux argileux des différentes fractions	- 100 -
Tableau II-11 : Proportion relative des différentes espèces dans les fractions.	- 100 -
Tableau II-12 : Fractionnement infra-micrométrique des deux sols.	- 105 -
Tableau II-13 : Teneur en carbone organique et proportion du carbone total.	- 105 -

LISTE DES ABREVIATIONS

AD : Air Dried, signifie séché à l'air a température ambiante

EG : Ethylene glycol, signifié solvaté à l'éthylène glycol

CSDS : Coherent Scattering Domain Size – Taille du domaine cohérent

DRX : Diffraction des rayons X

MET : Microscope électronique à transmission

MEB : Microscope électronique à balayage

MLM : Mixed Layer Minerals ; Programme de calcul des 00l de Plançon & Drits 2000

HIV : Hydroxyl-Interlayered-Vermiculite

HIS : Hydroxyl-Interlayered-Smectite

MPDO : Maximum Possible Oegree of Order – Ordre maximum

WCI : Well Crystallised Illite

PCI : Poorly Crystallised Illite

TsF : Taillis sous futaie du site de Breuil

CBD : Traitement Citrate Bicarbonate Dithionite (Merha & Jackson, 1960)

MMA : Mono Methyl Metacrylate

