Développements actuels dans l'identification et la quantification des minéraux argileux des sols

L. Caner* et F. Hubert

Université de Poitiers, IC2MP-HydrASA UMR 7285, 7 rue Albert Turpain, B35, 86022 Poitiers, France

*: Auteur correspondant : laurent.caner@univ-poitiers.fr

RÉSUMÉ

Les minéraux argileux (type, quantité, propriétés) sont des composants essentiels de la durabilité des fonctions des sols. La compréhension des processus de leur formation, leurs transformations et leur réactivité est une des clés de la gestion des sols. L'objectif de cet article est de montrer que les développements récents de traitement des données de diffraction des rayons X permettent 1) de mieux caractériser la minéralogie de la fraction argileuse des sols et 2) d'obtenir la quantification de la proportion relative de chacun des phyllosilicates. La méthodologie employée dérive de celle développée pour l'étude des minéraux argileux dans les séries diagénétiques. La modélisation directe des diffractogrammes de rayons X permet une description complète des diffractogrammes et l'identification des phases les moins bien cristallisées qui sont abondantes dans les sols et jusqu'à présent difficiles à décrire. Ces développements méthodologiques permettent une description semi-quantitative de la minéralogie des sols, ce qui offre l'opportunité de mieux décrire les processus d'altération ainsi que les modifications rapides des minéraux des sols liées à l'activité humaine.

Mots clés

Minéraux argileux, diffraction des rayons X, semi-quantification.

SUMMARY

RECENT DEVELOPMENTS IN THE IDENTIFICATION AND QUANTIFICATION OF SOIL CLAY MINERALS

Clay minerals (type, chemical composition, properties) are essential constituents in sustainability of soil functions. The understanding of their formation, transformations and reactivity is a key parameter for soil management. In this paper we present recent developments in the interpretation of X-ray diffraction patterns of soil clay fraction that allow 1) to refine the identification of soil clay minerals and 2) to obtain a semi-quantification of their relative proportion. The methodology employed was first developed to characterise clay mineralogy in complex diagenetic series.

The profile fitting method allows a complete description of the XRD patterns and the identification of poorly crystallized clay minerals that may be abundant in the soil clay fraction and difficult to describe. These developments that allow a semi-quantification of soil clay mineralogy improve our ability to better describe weathering processes as well as rapid modification of soil clay minerals under the impact of human activities.

Key-words

Clay minerals, XRD data, semi-quantification.

RESUMEN DESARROLLOS ACTUALES EN LA IDENTIFICACIÓN Y LA CUANTIFICACIÓN DE LOS MINERALES ARCILLOSOS DE LOS SUELOS.

Los minerales arcillosos (tipo, cuantidad, propiedades) son componentes esenciales de la sostenibilidad de las funciones de los suelos. La comprensión de los procesos de su formación, sus transformaciones y su reactividad está una de las llaves de la gestión de los suelos. El objetivo de este artículo es mostrar que los desarrollos recientes del tratamiento de los datos de difracción de los rayos X permiten 1) caracterizar mejor la mineralogía de la fase arcillosa de los suelos y 2) obtener la cuantificación de la proporción relativa de cada filosilicato. La metodología usada proviene de la que se usa para el estudio de los minerales arcillosos en las series diagenéticas. La modelización directa de los difractogramas de rayos X permite una descripción completa de los difractogramas y la identificación de las fases las menos bien cristalizadas que están abundantes en los suelos y hasta ahora difícil a describir. Estos desarrollos metodológicos permiten une descripción semicuantitativa de la mineralogía de los suelos, lo que ofrece la oportunidad de describir mejor los procesos de intemperización así que las modificaciones rápidas de los minerales de los suelos ligados a la actividad humana.

Palabras clave

Minerales arcillosos, difracción de rayos X, semicuantificación.

urant les dernières décennies, les études concernant les minéraux argileux des sols ont été focalisées sur la compréhension de leur formation ou transformations liées aux processus d'altération et de pédogenèse (Wilson, 1999). La caractérisation des minéraux argileux était principalement réalisée par diffraction des rayons X de la fraction < 2 µm. De nombreuses procédures, principalement basées sur la position des raies 00^l et leurs changements de positions après différents traitements (saturations avec différents cations interfoliaires, solvatation avec l'éthylène glycol ou au glycérol, formamide, chauffages, ...), ont été établies pour identifier les différents minéraux argileux des sols (Brindley et Brown, 1980). La description gualitative des minéraux argileux ainsi obtenue permettait de décrire la minéralogie des sols et de prévoir son évolution à long terme. Cependant, cette approche est limitée à l'identification des minéraux les mieux cristallisés et ne permet pas d'identifier des espèces interstratifiées complexes et/ou mal cristallisées, particulièrement si ces minéraux sont présents à de faibles proportions dans l'échantillon.

Des progrès dans l'identification des minéraux argileux ont été apportés au cours des deux dernières décennies avec l'utilisation combinée de la décomposition des diffractogrammes (Lanson, 1997) et le calcul des diffractogrammes des espèces interstratifiées (Newmod[®], Reynolds, 1985). La décomposition est basée sur la reproduction du diffractogramme expérimental à partir de fonctions élémentaires Gaussiennes ou pseudo-Voigt. L'obtention des positions et largeurs de ces fonctions élémentaires permettent de différencier les pics de diffraction des minéraux interstratifiés par rapport aux minéraux discrets. Néanmoins, les positions des pics de diffraction des minéraux interstratifiés sont dépendantes du type, de la quantité et de l'ordre d'empilement de leurs feuillets constitutifs. Ainsi, leur identification nécessite de calculer un diffractogramme pour chaque minéral interstratifié (Newmod[®]) en ajustant les paramètres précédemment cités afin de reproduire les positions obtenues par décomposition.

Cette méthodologie a été employée dans de nombreux travaux pour :

- suivre les évolutions minéralogiques au cours de la pédogenèse (Righi et Meunier, 1991 ; Righi et al., 1995 ; Hardy et al., 1999 ; Gillot et al., 1999 ; Egli et al., 2001, 2003, 2008 ; Mirabella et Egli, 2003 ; Velde et al., 2003 ; Vingiani et al., 2004 ; Bortoluzzi et al., 2008 ; Montagne et al., 2008 ; Turpault et al., 2008 ; Caner et al., 2010 ; Cornu et al. 2012) ;

- mettre en évidence l'effet des changements de végétation sur l'assemblage minéralogique (Bain et Griffen, 2002 ; Barré et Velde, 2010 ; Tice *et al.* 1996) ;

- révéler les modifications des minéraux argileux liées à la dynamique du potassium (Pernes-Debuyser *et al.*, 2003 ; Velde et Peck, 2002 ; Li *et al.*, 2003 ; Velde *et al.*, 2003 ; Bortoluzzi *et al.*, 2005 ; Barré *et al.* 2007a, b, 2008) ;

- mettre en évidence le rôle de la macrofaune (Jouquet *et al.*, 2005, 2007) sur la minéralogie des sols ;

- préciser le rôle des interactions organo-minérales sur la séquestration du carbone dans les sols (Fontaine *et al.*, 2007). Cette approche combinée est essentiellement basée sur la position des raies 00 ℓ , voire principalement des raies 001, et en général les variations de leurs largeurs et de leurs intensités relatives ne sont pas prises en compte. L'absence de ces contraintes additionnelles limite cette approche à la description qualitative de la minéralogie des argiles.

Cette limitation est dépassée lorsque la totalité du diffractogramme expérimental est calculé. Le calcul du diffractogramme est réalisé en utilisant l'algorithme développé par Drits et Sakharov (1976). Cette approche permet de reproduire à la fois les positions, largeurs et intensités relatives des raies 00{ pour les minéraux argileux discrets et interstratifiés sur la base de l'ajustement de leurs paramètres cristallochimiques (chimie des feuillets, quantité et ordre d'empilement des feuillets pour les interstratifiés, ...). De plus, les proportions des différents minéraux argileux étant une variable d'ajustement, cette approche permet de quantifier les espèces qui composent l'échantillon. Cette méthode a été employée avec succès pour la caractérisation des paragenèses complexes, et la compréhension des mécanismes de transformation des minéraux argileux dans les séries diagénétiques et hydrothermales. (Sakharov et al., 1999 ; Drits et al., 2002, 2004 : Claret et al., 2004 : Drits, 2003 : McCarty et al., 2004, 2008 ; Lanson et al., 2009 entre autres).

L'objectif de cet article est de montrer l'apport de la modélisation des diffractogrammes pour l'identification et la quantification de la minéralogie des argiles dans le cas de l'étude des sols. Les résultats présentés sont issus des articles de Hubert *et al.* (2009, 2012).

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Sol

Ce travail est basé sur les travaux menés par Hubert (2008) et Hubert *et al.* (2009) sur un sol provenant du site expérimental des Clozeaux de l'INRA de Versailles, un Néo-Luvisol développé sur un dépôt de lœss sur un substratum calcaire. Le sol comporte les horizons caractéristiques du processus de lessivage L1, L2, E, BT et B/C *(figure 1).* La proportion de la fraction < 2 µm augmente régulièrement avec la profondeur avec des valeurs de 14,8 % en surface et 25,0 % dans l'horizon BT/C. La teneur en carbone organique décroit de 1,4 % pour l'horizon L à 0,2 % pour l'horizon BT. Les carbonates sont absents dans le sol mais le complexe d'échange est sub-saturé par le calcium (Moni, 2008).

La fraction argileuse (< 2 µm) a été obtenue sans prétraitement de destruction de la matière organique ou des oxy-hydroxydes **Figure 1** - Photographie du profil de sol du site des expérimental des Closeaux de l'INRA de Versailles (d'après Moni, 2008).

Figure 1 - Photograph of the soil profile from the experimental site Closeaux from the IRA of Versailles (after Moni, 2008).



de fer de l'échantillon. Les échantillons ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm. La terre fine (~100 g) a été désagrégée par agitation par retournement avec des billes de verre et tamisée à 50 µm par voie humide. La fraction < 50 µm a été dispersée par application d'ultrasons (20 minutes à 600 W pour 400 ml de suspension - Balesdent et al., 1998). La fraction < 2 µm a été extraite par sédimentation et siphonages répétés (18 heures à 20 °C pour 22 cm). Les préparations orientées on été réalisées par la méthode de filtration recommandée par Moore et Reynolds (1997) pour l'analyse quantitative par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes (DRX) ont été réalisés avec la même quantité de matière pour tous les échantillons. 50 mg de fraction argileuse ont été déposés sur des supports de silicium 'zéro bruit de fond' (Si wafers). Les lames ont été analysées après séchage à température ambiante (AD, ~35 % RH) et après solvatation à l'éthylène glycol (EG) sur un diffractomètre Panalytical X'pert Pro équipé d'un détecteur X'celerator (radiation CuKa) de 2.5 à 35°20 avec des pas de 0.017°20 et des temps de comptage par pas de 200 s (conversion à partir d'un enregistrement en mode balayage).

Les minéraux argileux (ex. kaolinite, smectite, illite) sont identifiés par des séries de pics de diffraction (00 ℓ) situés à des positions rationnelles (ou harmoniques) de la d001 (d002 = $\frac{1}{2}$ d001, d003 = $\frac{1}{3}$ d001 ; d001 : distance basale). Les interstratifiés désordonnés (i.e. interstratifié illite/smectite R0) présentent des séries de pics de diffraction 00 ℓ non rationnelles (i.e. d002 $\neq \frac{1}{2}$ d001) situées entre les positions des espèces pures.

Décomposition des diffractogrammes

Les diffractogrammes AD et EG ont été décomposés selon la procédure recommandée par Lanson (1997) pour le domaine angulaire 3-14°20 à l'aide du logiciel Fityk (Wojdyr, 2007). Après élimination du fond continu, les diffractogrammes expérimentaux ont été ajustés avec des courbes élémentaires Gaussiennes dont le nombre est progressivement augmenté pour obtenir un ajustement satisfaisant. La décomposition permet d'obtenir les positions, les intensités et les largeurs à mi-hauteur (FWHM – Full Width at Half Maximum) de chaque courbe élémentaire.

Modélisation des profils de diffraction

Les diffractogrammes des 5 échantillons dans les états AD et EG ont été modélisés au moyen du logiciel Sybilla[®] développé par Chevron[™] (Aplin et al., 2006) pour l'analyse des minéraux argileux présents dans les séries diagénétiques. Le logiciel Sybilla[©] Chevron permet de calculer les profils de diffraction des raies 00ℓ, c'est-à-dire les diffractogrammes obtenus sur lames orientées. Il est basé sur l'algorithme de Drits et Sakharov (1976). Le logiciel calcule le profil de diffraction - i.e. la position, l'intensité relative et la largeur des pics - pour des espèces simples et des espèces interstratifiées sans limitation sur le nombre de types de feuillets constitutifs. Le diffractogramme résultant correspond à la somme des intensités diffractées par chacun des minéraux argileux composant l'échantillon. 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 ajustant les paramètres liés à la cristallochimie des minéraux - i.e. taille de domaine cohérent moyenne (CSDS - coherent scattering domain size), chimie des feuillets, quantité et ordre d'empilement des feuillets pour les interstratifiés - et les proportions respectives de chaque minéral.

Pour les espèces discrètes, la nature et la position des atomes dans les feuillets sont fixées et correspondent à celles décrites dans Moore et Reynolds (1997). Les quantités d'atomes (ex. fer octaédrique) ainsi que le CSDS (distribution log normale) sont des variables ajustables. Les mêmes paramètres sont pris en compte pour les espèces interstratifiées avec en plus comme variables ajustables le type d'empilement, la proportion des différents types de feuillet (ex. illite, smectite, chlorite, kaolinite) et les probabilités de succession des feuillets qui définissent l'empilement (i.e. R0-aléatoire, R1-ordonné). Il est également possible d'ajuster l'état d'hydratation (zéro, une ou deux couches d'eau) et de solvatation à l'éthylène glycol (une ou deux couches d'éthylène glycol) des minéraux expansibles (Ferrage *et al.*, 2005a, b ; 2007a, b). La présence d'états d'hydratation ou de solvatation différents au sein d'un même minéral peut être liée à l'humidité relative ainsi qu'à l'hétérogénéité au niveau de la valeur des charges et de leur localisation au sein du minéral argileux.

Le même modèle minéralogique doit permettre d'ajuster les diffractogrammes des échantillons saturés au calcium (Ca) pour les états AD et EG avec des différences de proportion de chacune des espèces inférieures à 5 %.

La qualité de l'ajustement est estimée au moyen de l'erreur résiduelle non pondérée (Rp paramètre, Howard et Preston, 1989). Les paramètres instrumentaux tels que le diamètre du goniomètre, l'ouverture des fentes de Soller et des fentes antidivergence ainsi que la taille de la lame orientée sont également pris en compte pour le calcul.

Figure 2 - Diffractogrammes de la fraction < 2 µm des différents horizons du sol du site expérimental des Closeaux de l'INRA de Versailles (d'après Hubert *et al.*, 2009 modifié). Les lignes rouges et bleues correspondent aux diffractogrammes enregistrés dans l'état séché à l'air (AD) et solvaté à l'éthylène glycol. Les lignes en pointillés indiquent les positions (nm) des principaux pics. **Figure 2** - XRay diffraction patterns of the clay fraction (< 2 µm) of the different horizons of the soil from the experimental site Closeaux from the INRA of Versailles. (From Hubert et al., 2009, modified). Red and blue solid lines represent XRD patterns recorded in air dried (AD) and solvated with ethylene glycol (EG) states, respectively. Dashed lines indicate the positions (in nm) of the main reflections.



Figure 3 - Décomposition des diffractogrammes de la fraction < 2 µm (d'après ; Hubert *et al.*, 2009 modifié). Le diffractogramme expérimental et le meilleur ajustement sont respectivement représentés par des lignes noires et rouges. Les courbes gaussiennes élémentaires sont représentées par les tracés gris.

Figure 3 - Decomposition of XRD patterns of the < 2 µm fraction. The experimental XRD patterns and the best fit are shown as black and red solid lines, respectively. Elementary Gaussian contributions are show as solid gray lines.



Figure 4 - Comparaison entre le diffractogramme expérimental et celui calculé à partir des paramètres obtenus par Pernes-Debuyser et al. (2003) pour l'horizon L1 (d'après Hubert et al., 2009 modifié).

Figure 4 - Comparison between experimental and calculated XRD patterns of the L1 horizon using the parameters defined by Pernes-Debuyser et al., (2003) for the L1 horizon.



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Analyse qualitative des diffractogrammes

La figure 2 présente les diffractogrammes de la fraction < 2 µm saturée au calcium des différents horizons du sol obtenus après séchage à l'air (AD) et solvatation à l'éthylène glycol (EG). La description qualitative des diffractogrammes permet d'identifier du quartz (0,426 et 0,334 nm), des feldspaths (0,325 et 0,320 nm) et de la goethite (0,418 nm). Les minéraux argileux identifiés sont : la kaolinite (pics rationnels à 0,715 et 0,358 nm en AD et EG), l'illite (série rationnelle de pics à 1,01 ; 0,498 ; et 0,333 nm en AD et EG). La présence de séries de pics larges et irrationnels indique la présence d'interstratifiés comportant des feuillets expansibles. Le pic à 1,47 nm (AD) se déplaçant à ~1,75 nm après solvatation à l'EG indique la présence d'interstratifié illite/smectite désordonné (R0) (Moore et Reynolds,

Figure 5 - Modélisation des DRX de l'horizon BT avec Sybilla[®] Chevron. Les courbes noires et rouges correspondent respectivement au diffractogramme expérimental et modélisé. (D'après Hubert *et al.*, 2009 modifié). Pour les valeurs angulaires supérieures à 12°20, l'échelle de l'intensité est multipliée par 3. Les contributions des différentes espèces sont représentées par des couleurs différentes. *Figure 5 - Calculated diffraction profiles for the BT horizon. (After Hubert et al., 2009, modified). Black and red solid lines correspond to experimental and calculated patterns, respectively. The broken x-axis indicates a modified scale factor (× 3.0) for the angles > 12°20. The contributions of the different clay minerals are given in different colours.*



1997). 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 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. La décomposition des raies 001 permet de définir la minéralogie suivante (*figure 3*) :

- 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 tailles de domaines cohérents différents correspondant à des illites bien et mal cristallisées (Well Crystallized Illite, WCI et Poor Crystallized Illite, PCI) définis par Velde (2001) et Velde et Meunier (2008) pour prendre également en compte la largeur du pic à 1,01 nm ;

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

Cohérence du modèle obtenu par décomposition et calcul avec Newmod

Pour vérifier la cohérence de cet assemblage minéralogique, les paramètres des minéraux identifiés par Pernes-Debuyser *et al.* (2003) ont été employés pour calculer le diffractogramme complet entre 2,5 et $35^{\circ}2\theta$ Ca AD et Ca EG (Hubert *et al.*, 2009). Le diffractogramme calculé avec ce modèle minéralogique présenté sur la *figure 4* montre que les pics correspondant à la kaolinite, l'illite et le profil du diffractogramme EG aux petits angles (4-7°2 θ) sont approximativement ajustés.

Cependant, le diffractogramme calculé ne permet pas un ajustement correct dans les domaines angulaires 7-11, 14-18 et 26-35° 20. Ceci est lié au fait que les minéraux argileux interstratifiés identifiés par la procédure combinée Décomposition/ Newmod est basée sur les maxima déterminés par décomposition et non sur le profil de diffraction complet. Ainsi la minéralogie proposée par Pernes-Debuyser *et al.* (2003) décrit partiellement les minéraux argileux de cet échantillon.

Modélisation pour l'horizon BT

Pour améliorer l'identification présentée ci-dessus, les diffractogrammes de rayons X des préparations AD et EG de la fraction < 2 µm de l'horizon BT saturé au calcium ont été modélisés (figure 5). La modélisation est réalisée en débutant par les espèces discrètes : l'illite et la kaolinite sont introduites pour ajuster leurs pics respectifs. Pour tenir compte de la dissymétrie vers les petits angles des différents pics de la kaolinite, deux populations présentant des tailles de domaine cohérent faible et élevé sont respectivement employées. La smectite est finalement introduite pour l'épaulement du pic à 1,47 nm en AD qui se déplace vers 1,70 nm après solvatation à l'EG (figure 5). Ces quatre espèces simples ne permettent pas d'ajuster complètement le DRX expérimental. Les positions reproduites en AD et EG correspondent à deux interstratifiés illite/smectite et smectite/chlorite. La proportion des différents types de feuillet est ajustée par essai-erreur pour pouvoir ajuster au mieux le DRX en AD et EG (figure 5). Les détails de la méthode de modélisation ainsi que la structure des minéraux employés sont présentés dans Hubert et al. (2009). L'ajustement optimum a été obtenu en utilisant 4 espèces discrètes (smectite, illite et deux kaolinites de

CSDS différents) et deux espèces interstratifiées désordonnées (illite/smectite R0 et chlorite/smectite R0) (figure 5).

Les proportions relatives des différentes espèces sont présentées dans le *tableau 1*.

La *figure 5* et le *tableau 1* mettent en évidence que la minéralogie employée pour modéliser les diffractogrammes AD et EG est identique. Les variations de proportions des espèces obtenues entre les deux traitements sont faibles.

Utilisation du modèle pour le profil complet

L'assemblage minéralogique permettant l'ajustement optimum de l'horizon BT a été employé pour les autres horizons du profil (*figure 6, tableau 1*). Les erreurs résiduelles non pondérées (Rp) varient de 8,6 à 12,8 % en AD et de 9,3 à 12,6 % en EG. La kaolinite et l'illite ont des structures qui sont identiques pour les 5 horizons. 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.

Les proportions relatives des différentes espèces sont présentées dans le *tableau 1*. L'illite et la kaolinite (somme des deux populations) ont une contribution voisine de 20 % chacune dans les 5 horizons. La proportion de smectite discrète augmente de l'horizon L1 (18 %) à l'horizon BT (32 %) dans lequel elle constitue l'espèce dominante et diminue ensuite plus en profondeur. 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 5 à 8 % 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 discrètes présentant les tailles de domaines cohérents les plus importants mais n'ont pu préciser la composition des interstratifiés désordonnés. La modélisation permet d'éclaircir ce point en identifiant un interstratifié illite/smectite (~ 60/40) chlorite/smectite (~ 50/50). La modélisation avec Sybilla[©] permet de reproduire fidèlement les diffractogrammes expérimentaux de différents horizons du Neo-Luvisol étudié et donc d'améliorer l'identification des différentes espèces présentes, notamment les minéraux interstratifiés. Cela constitue une avancée par rapport à l'approche combinée décomposition/Newmod. Les résultats obtenus révèlent également que la minéralogie reste identique sur l'ensemble du profil ce qui confirme que le sol est développé sur un dépôt de lœss homogène. La kaolinite, l'illite et les interstratifiés illite/smectite et chlorite/smectite n'apparaissent pas fortement altérés par la pédogenèse. La



Figure 6 - Modélisation des diffractogrammes des différents horizons du profil en AD et EG (d'après Hubert *et al.*, 2009 modifié). *Figure 6* - *Calculated XRD patterns for the different horizons of the profiles in AD and EG states. (From Hubert et al., 2009 modified).*

 Tableau 1 - Proportions relatives (% massique) des espèces contribuant au diffractogramme expérimental pour les différents horizons

 du profil (d'après Hubert et al., 2009).

Table 1 - Relatives proportions	(weight %) of the	different of the	different clay	minerals of the	e optimal fit for th	e different horizon	s (from
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

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 µm de cet horizon. L'augmentation de la smectite peut donc être attribuée à un lessivage préférentiel de cette espèce par rapport aux autres phyllosilicates.

Les résultats présentés montrent que la fraction argileuse (< 2 µm) peut être composée de plus de cinq minéraux argileux différents, et parfois huit (Hubert *et al.*, 2012). Parmi les phyllosilicates identifiés, les espèces interstratifiées sont dominantes dans le sol. A partir d'un fractionnement granulométrique de la fraction < 2 µm (< 0,05 ; 0,05-0,1 ; 0,1-0,2 et 0,2-2 µm) d'un échantillon de Brunisol luvique développé sur un paléosol ferralitique, Hubert *et al.* (2012) ont de plus montré dans ce cas la proportion des minéraux interstratifiés augmente à mesure que la taille des fractions diminue et que leur identification directe sur la fraction < 2 µm n'est pas possible, leurs pics de diffraction étant de faible intensité et masqués par ceux des espèces mieux cristallisées.

Un autre avantage de cette méthode est de décrire l'hétérogénéité de la minéralogie des argiles, 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 minéralogiques des argiles dans les sols même si celles-ci sont faibles. Par exemple, de nombreuses études ont mis en évidence l'effet des modifications à court terme liées à l'usage des sols et des activités agricoles sur la minéralogie des sols (voir la synthèse de Cornu *et al.*, 2012 entre autres). Ces travaux montrent que les modifications concernent surtout la composition de l'espace interfoliaire et donc l'aptitude à l'expansion des minéraux argileux (ex. dynamique des illites qui change en fonction des prélèvements de potassium par les plantes, vermiculites et smectites hydroxy-alumineuses qui sont témoins de l'acidification du milieu).

CONCLUSION

L'approche combinée décomposition/Newmod renseigne sur l'hétérogénéité de la minéralogie des argiles de la fraction < 2 µm des sols et elle permet la distinction des minéraux argileux discrets et interstratifiés. Cette approche étant rapide à mettre en œuvre, elle pourrait être employée pour ne pas utiliser uniquement la proportion massique de la fraction argileuse (< 2 µm) dans les études concernant les caractérisations physico-chimiques des sols (i.e. matière organique, capacité d'échange cationique, conductivité hydraulique). Néanmoins cette approche se limite à la comparaison qualitative des variations observées entre différents échantillons issus d'un même matériau parental (variations des positions, intensités et largeur à mi-hauteur des Gaussiennes) et l'identification des minéraux argileux interstratifiés reste partielle.

Afin de dépasser ces limites, cette étude montre que l'identification des minéraux argileux interstratifiés du sol est améliorée grâce à la modélisation des diffractogrammes de

rayons X. La quantification des minéraux argileux permise par cette approche montre l'importance de précisément les identifier, ces minéraux représentant, dans le cas présent, plus d'un tiers de la fraction < 2 µm. De plus, ces minéraux argileux interstratifiés contiennent 40 à 50 % de feuillets de smectites. Ainsi, ils participent à la réactivité de la phase minérale en tant qu'échangeurs cationiques et donc contribuent significativement à maintenir la fertilité du sol.

Cette nouvelle approche pourrait offrir l'opportunité de redynamiser les études des minéraux argileux des sols car elle permet d'obtenir les données qualitatives et quantitatives sur la minéralogie des argiles qui sont nécessaires pour préciser et comprendre le rôle des minéraux argileux sur le fonctionnement du sol.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Christian FELLER et l'Association Française pour l'Etude du Sol pour leur avoir permis de présenter ces travaux lors de la journée dédiée à M. Georges PEDRO.

BIBLIOGRAPHIE

- Aplin A.C., Matenaar I.F., McCarty D.K. et van der Pluijm B.A., 2006 Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on themicrofabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. Clays and Clay Minerals, 54, 500-514.
- Bain D. et Griffen D.T., 2002 Possible effects of land use on the clay mineralogy of a brown forest soil. Clay Minerals, 37, 663-670.
- Balesdent J., Besnard E., Arrouays D. et Chenu, C. 1998. The dynamics of carbon in particle-size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. Plant and Soil, 201, 49-57.
- Barré P. et Velde B., 2010 Clays developed under Sequoia Gigantia and prairie soils : 150 years of soil-plant interaction in the parks of French châteaux. Clays and Clay Minerals, 58, 803-812.
- Barré P., Velde B. et Abbadie L., 2007a Dynamic role of "illite-like" clay minerals in temperate soils : facts and hypotheses. Biogeochemistry, 82, 77-88.
- Barré P., Velde B., Catel N. et Abbadie L., 2007b Soil-plant potassium transfer : impact of plant activity on clay minerals as seen from X-ray diffraction. Plant and Soil, 292, 137-146.
- Barré P., Montagnier C., Chenu C., Abbadie L. et Velde B., 2008 Clay minerals as a soil potassium reservoir : observation and quantification through X-ray diffraction. Plant and Soil, 302, 213-220
- Bortoluzzi E. C., Rheinheimer D.S., Kaminski J., Colpo Gatiboni L. et Tessier D., 2005 - Alterações na mineralogia de um argissolo do rio grande do sul submetido à fertilização potássica. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 29, 327-335.
- Bortoluzzi, E.C., Velde, B., Pernes, M., Dur, J. C. et Tessier, D., 2008 -Vermiculite, with hydroxy-aluminium interlayer, and kaolinite formation in a subtropical sandy soil from south Brazil. Clay Minerals, 43, 185-193.
- Brindley G.W. et Brown G., 1980 Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society Monograph n°5. Mineralogical Society, London, 485 pp.
- Caner L., Joussein E., Salvador-Blanes S., Hubert F. et Schlich, J.F., 2010 -

Short-time clay-mineral evolution in a soil chronosequence in Oléron Island (France). Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 173, 591-600.

- Claret F., Sakharov B. A., Drits V.A., Velde B., Meunier A., Griffault L., et Lanson, B., 2004 - Clay minerals in the Meuse-Heute Marne underground laboratory (France) : Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. Clays and Clay Minerals, 52, 515-532.
- Cornu S., Montagne D., Hubert F., Barré P. et Caner L., 2012 Evidence of short-term clay evolution in soils under human impact. Evolution rapide des argiles des sols sous l'impact des activités humaines. Comptes Rendus Géosciences, 344, 747-757
- Drits V. A., Lindgreen H., Sakharov B. A., Jacobsen H. J. et 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., 2003 Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. Clay Minerals 38, 403-432.
- Drits, V.A., Sakharov, B. A., Dainyak, L. G., Salyn, A. L., Lindgreen, H., 2002 Structural and chemical heterogeneity of illite-smectites from Upper Jurassic mudstones of East Greenland related to volcanic and weathered parent rocks. American Mineralogist 87, 1590–1607.
- Egli M., Fitze P. et Mirabella A., 2001 Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits : results from chronosequences of Swiss alpine environments. Catena, 45, 19-47.
- Egli M., Mirabella A., Sartori G. et Fitze P., 2003 Weathering rates as a function of climate : results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps). Geoderma, 111, 99-121.
- Egli M., Natera M., Mirabella A., Raimondi S., Plötze M. et Alioth L., 2008 Clay minerals, oxyhydroxide formation, element leaching and humus development in volcanic soils. Geoderma, 143, 101-114.
- Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plançon, A., Sakharov, B. A., and Drits, V.A. (2005a) New insights on the distribution of interlayer water in bihydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 00l reflections. Chemistry of Materials, 17, 3499-3512.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., and Drits, V.A. (2005b) Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. American Mineralogist, 90, 1358-1374.
- Ferrage, E., Kirk, C. A., Cressey, G., and Cuadros, J. (2007a) Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part 1. Structure evolution. American Mineralogist, 92, 994-1006.
- Ferrage, E., Kirk, C. A., Cressey, G., and Cuadros, J. (2007b) Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part 2. Mechanisms and kinetics. American Mineralogist, 92, 1007-1017.
- Fontaine S., Barot S., Barré P., Bdioui N., Mary B. et Rumpel C., 2007 Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. Nature, 450, 277-280.
- Gillot F., Righi D. et Räisänen M.L. 1999 Formation of smectites and their alteration in two chronosequences of podzols in Finland. In : Kodama, H. et al. (eds.). Clays for our future. Proceedings of the 11th International Clay Conference Ottawa, Canada, 15-21 June 1997. p. 725-731.
- Hardy M., Jamagne M., Elsass F., Robert M. et 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.
- Howard S. A. et Preston K. D., 1989 Profile fitting of powder diffraction patterns. In D.L. Bish, and J.E. Post, Eds. Modern Powder Diffraction, 20, p. 217-275. Mineralogical Society of America, Chantilly, V.A.
- Hubert, F. 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique. Thèse de 3è cycle, Université de Poitiers.
- Hubert F., Caner L., Meunier A. et Lanson B., 2009 Advances in the characteri-

sation of soil clay mineralogy using X-ray diffraction : from decomposition to profile fitting. European Journal of Soil Science, 60, 1093-1105.

- Hubert F., Caner L., Ferrage E. et Meunier A., 2012 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, 97, 384-398.
- Jamagne M., De Coninck F., Robert M. et Maucorps J., 1984 Mineralogy of clay fractions of some soils on loess in northern France. Geoderma, 33, 319-342.
- Jouquet P., Barré P., Lepage M. et Velde B., 2005 Impact of subterranean fungus-growing termites (Isoptera, Macrotermitiane) on chosen soil properties in a West African savanna. Biology and Fertility of Soils, 41, 365-370.
- Jouquet P., Bottinelli N., Lata J.C., Mora P. et Caquineau S., 2007 Role of the fungus-growing termite Pseudacanthotermes spiniger (Isoptera, Macrotermitinae) in the dynamic of clay and soil organicmatter content. An experimental analysis. Geoderma, 139, 127-133.
- Lanson B., 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. Clays and Clay Minerals, 45, 132-146.
- Lanson B., Sakharov B.A., Claret F. et Drits V.A., 2009 Diagenetic smectiteto-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
- Li Z., Velde B. et Li D., 2003 Loss of K-bearing clay minerals in flood-irrigated, rice-growing soils in Jiangxi Province, China. Clays and Clay Minerals, 51, 75-82.
- McCarty D. K., Drits V. A., Sakharov B. A., Zviagina B. B., Ruffell A. et 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.
- Mirabella A. et 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.
- Montagne D., Cornu S., Le Forestier L., Hardy M., Josière O., Caner L. et Cousin I., 2008. Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol : input of mineralogical data in mass-balance modeling. Geoderma, 145, 426-438.
- Moore D.M. et Reynolds R.C. Jr, 1997 X-Ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.
- Pernes-Debuyser A., Pernes M., Velde B. et Tessier D., 2003 Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles - France). Clays and Clay Minerals, 51, 577-584.
- Reynolds R.C. Jr, 1985 NEWMOD : A computer Program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layered clays. Reynolds R.C., Jr, Hanover.
- Righi D. et Meunier, A., 1991 Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrochrept) developed in a granitic saprolite. Clays and Clay Minerals, 39, 519-530.
- Righi D., Velde B. et Meunier A., 1995 Clay stability in clay-dominated soil systems. Clay Minerals, 30, 45-54.
- Drits, V. A. and Sakharov, B. A. (1976) X-ray structural analysis of mixed-layer minerals. 256 p. Nauka, Moscow.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L. et Drits V.A., 1999 Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting. Clays

and Clay Minerals 47, 555-566.

Tice K.R., Graham R.C. et Wood H.B., 1996 - Transformations of 2:1 phyllosilicates in 41-year old soils under oak and pine. Geoderma, 70, 49-62.

- Turpault M. P., Righi D. et Utérano C., 2008 Clay minerals : Precise markers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment. Geoderma, 147, 108-115.
- Velde B. et 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. et Hoellard A., 2003 Evolution of clay minerals in a chronosequence of poldered sediments under the influence of a natural pasture development. Clays and Clay Minerals, 51, 205-217.
- Velde B. et Peck T., 2002 Clay mineral changes in the morrow experimental plots, university of Illinois. Clays and Clay Minerals, 50, 364-370.
- Vingiani S., Righi D., Petit S. et Terribile F., 2004 Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a red-black soil sequence from basalt in Sardinia (Italy). Clays and Clay Minerals, 52, 473-483.
- 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).