

# Mise en évidence de la microdivision des chlorites dans un Luvisol Dégradé

M. Hardy<sup>(1)</sup> et F. Elsass<sup>(2)</sup>

- 1) INRA-Centre de Recherches d'Orléans - Unité Science du Sol - 2163, Avenue de la Pomme de Pin - CS 40001 ARDON 45075 ORLEANS Cedex 2 - FRANCE, Michel.Hardy@orleans.inra.fr
- 2) INRA - Station de Science du Sol - Route de St Cyr (RD 10), 78026 Versailles Cedex - FRANCE

## RÉSUMÉ

Les loess du bassin de Paris renferment des minéraux argileux tels que l'illite, la kaolinite, la vermiculite et la smectite, mais aussi une faible quantité de chlorite. L'étude par diffraction des rayons X et par analyse élémentaire des fractions limoneuses et argileuses des différents horizons d'un Luvisol Dégradé a montré un enrichissement en chlorite vers les fractions les plus fines et ceci vers les horizons les plus proches de la surface. L'observation de cristaux de chlorite au microscope électronique à transmission montre clairement des particules grossières en voie de microdivision. Ce processus libère des particules 40 à 50 fois plus petites que la particule dont elle dérive, contribuant à l'enrichissement sélectif des argiles fines ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) plutôt qu'à celui des argiles grossières ( $0,2\text{-}2 \mu\text{m}$ ) qui sont beaucoup moins enrichies. La décroissance de la quantité de chlorite avec la profondeur dans les fractions fines nous laisse penser que ce processus est pédogénétique plutôt que sédimentologique.

## Mots clés

Minéralogie, chlorite, microdivision, loess, Luvisol, XRD, TEM, analyse élémentaire.

## SUMMARY

### EVIDENCE OF PHYSICAL BREAKDOWN OF CHLORITES IN A PODZOLUVISOL

Loesses of the Paris basin contain clay minerals such as illite, kaolinite, vermiculite and smectite, but also a little amount of chlorite. The study by X-ray diffraction (XRD) and by elementary analysis of the silty and clay fractions of the various horizons of an Albeluvisol showed an enrichment in chlorite towards the finest fractions and that in the surface horizons. The observation of chlorite crystals in the transmission electron microscope (TEM) clearly shows coarse particles in process of physical breakdown. This process releases

particles 40 - 50 times as small as particle from which it derives, contributing to the selective enrichment of fine clays ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) rather than in that some coarse clays ( $0,2-2 \mu\text{m}$ ) which are much less enriched. The diminution of the quantity of chlorite with the depth in the fine fractions lets us think that this is a soil forming process rather than a geologic one.

**Key-words**

Mineralogy, chlorite, physical breakdown, loess, Podzoluvisol, XRD, TEM, elementary Analysis.

**RESUMEN**

**PUESTA EN EVIDENCIA POR LA MICRODIVISION DEL CHLORITES EN PODZOLUVISOL**

Los loess del bañó parisiense contienen minerales arcillosos como el illite, el kaolinite, el vermiculite y el smectite, pero también una pequeña cantidad de chlorite. El estudio por la difracción de rayo X (XRD) y por el análisis elemental del siltyy y las fracciones arcillosas de varios horizontes de podzoluvisol mostró un enriquecimiento chlorite, por un lado hacia las fracciones más finas y de otra parte, hacia los horizontes superficiales. La observación de cristales chlorite en el microscopio de electrón de transmisión (TEM) claramente muestra partículas gruesas en el proceso de microdivisión. Este proceso libera partículas 40 - 50 veces tan pequeño como la partícula de lo cual esto proviene, contribuyendo al enriquecimiento selectivo de arcillas finas ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) más bien que en esto algunas arcillas gruesas ( $0,2 - 2 \mu\text{m}$ ) que es muy menos enriquecido. La disminución de la cantidad de chlorite con la profundidad nos deja pensar que esto es un proceso de formación de suelo más bien que uno geológico.

**Palabras clave**

Mineralogía, chlorite, microdivisión, loess, Podzoluvisol, XRD, TEM, Análisis elemental.

## INTRODUCTION

Les sols développés sur loess sont très répandus en Europe septentrionale et subissent de manière générale un lessivage des particules argileuses. (Jamagne, 1978; Jamagne *et al.*, 1984). Le lessivage est le processus physique majeur dans la genèse des Luvisols (Jamagne et Pedro, 1981). Cependant, les tentatives de bilan des particules mises en cause par le lessivage dans les différents horizons donnent des résultats médiocres si l'on ne considère que les entrées et les sorties d'argiles. Cette ambiguïté peut être levée en considérant une possible microdivision des minéraux lors de la pédogenèse.

Bien qu'elles soient moins abondantes que d'autres minéraux argileux, les chlorites ont été identifiées dans de nombreux sols. Elles sont souvent présentes en faibles quantités dans les roches sédimentaires détritiques et peuvent être les minéraux essentiels de certaines roches métamorphiques. De nombreux sols développés sur ces matériaux renferment des chlorites mais le caractère trioctaédrique dominant et leur teneur en fer les rendent très altérables en milieu acide et lorsque les conditions d'oxydoréduction varient. La présence de chlorites dans les fractions argileuses des sols est, de ce fait, souvent difficile à mettre en évidence. La technique la plus couramment utilisée pour la détermination des chlorites est la diffraction des rayons X mais les diffractogrammes de ces minéraux présentent l'inconvénient majeur de posséder des pics de diffraction très voisins de ceux d'autres minéraux argileux presque toujours présents en mélange dans les sols des régions tempérées tels que la kaolinite ou la vermiculite. Afin d'individualiser ou d'enrichir sélectivement les familles de minéraux argileux, de nombreux auteurs ont mis en oeuvre diverses techniques, telles que la dissolution sélective, la séparation magnétique ou l'intercalation de substances organiques. Les techniques de décomposition des pics et de modélisation des diffractogrammes X, mises en oeuvre

depuis quelques années, permettent de mettre en évidence des minéraux interstratifiés capables de rendre compte de l'évolution des minéraux primaires. C'est avec l'utilisation de telles techniques, associées aux analyses chimiques totales ou ponctuelles, que nous nous proposons d'étudier les transformations minérales des chlorites dans un sol lessivé hydromorphe développé dans les loess du Bassin Parisien.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le sol étudié est un Luvisol dégradé (AFES-INRA, 1992) ou un podzoluvisol gleyique (FAO,1989) développé dans un dépôt de cinq mètres de matériaux loessiques dans le sud du Bassin Parisien. Il est le résultat de plusieurs stades d'évolution successifs (Jamagne, 1978; Pedro *et al.*, 1978; Jamagne et Pedro, 1981), accompagnant l'évolution mécanique et géochimique du matériau.

Dans ce sol 95 % des particules ont un diamètre inférieur à 50 µm et le taux d'argile varie de 14.1 dans l'horizon E jusqu'à 30.2 dans l'horizon B2tg (*tableau 1*). Les horizons de ce sol ont un pH à l'eau variant de 4.3 dans l'horizon A11 à 4.9 dans l'horizon B3g, avec des valeurs du pH KCl, inférieures de 0.6 à 1.4 (*tableau 2*). La capacité d'échange de cations est deux fois plus grande dans les horizons B que dans l'horizon E, et les quantités d'aluminium échangeable sont importantes par rapport à la somme des bases saturant l'argile (Hardy *et al.*, 1999).

Les sols ont été traités par l'eau oxygénée 110 volumes à 80 °C pour éliminer la matière organique puis dispersés dans l'eau ajustée à pH 9 avec NaOH par agitation mécanique pendant quatre heures (Robert et Tessier, 1974). Les fractions 0-2 µm et 2-5 µm ont été récupérées par sédimentation selon la loi de Stokes et la fraction d'argile fine 0-0,2 µm a été séparée de la fraction d'argile totale par centrifugation. Chaque fraction

**Tableau 1** - Caractéristiques morphologiques et granulométrie.

**Table 1** - Morphological features and particle size distribution.

Horizon	prof.	couleur	texture	structure	0 - 2	2 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 50	50 - 200	0.2 - 2
	cm	Munsell			µm						mm
A1	2 - 5	10YR5/3	Sil	2fgr	16,5	0,9	6,7	27,4	44,8	2,4	1,3
A2	6 - 13	10YR5/3	Sil	2fgr / 2fpl	14,7	5,9	8,0	22,1	45,6	2,5	1,2
E	15 - 22	10YR6/4	Sil	2fpl / m	14,1	4,9	8,8	22,8	45,8	2,6	1,0
Btg1	22 - 38	7,5YR5/8	Sicl	2msbk / 2mbk	30,2	4,9	7,8	16,5	37,9	2,0	0,7
Btg2	38 - 48	7,5YR5/6	Sicl	2msbk / 2mpr	27,2	8,7	9,5	16,7	35,3	2,2	0,4

Sil = Silt loam; Sicl = Silty clay loam; m = massive; 2fgr = moderate fine granular; 2fpl = moderate fine platy  
2msbk = moderate medium subangular blocky; 2mbk = moderate medium blocky; 2mpr = moderate medium prismatic

**Tableau 2** - Caractéristiques chimiques des horizons du sol étudié.**Table 2** - Chemical features of studied soil horizons.

horizon	prof.	pH eau	pH KCl	CEC	cations échangeables				somme des bases	taux de saturation	Al échangeable	Alo	Fed
					Ca	Na	Mg	K					
	cm <sup>-1</sup>	cmol kg <sup>-1</sup>				cmol kg <sup>-1</sup>	%	cmol kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>				
A1	2 - 5	4,3	3,6	10,7	1,0	0,04	0,34	0,26	1,68	15,7	4,2	0,029	0,074
A2	6 - 13	4,3	3,6	7,6	0,3	0,03	0,12	0,15	0,64	8,4	4,2	0,025	0,072
E	15 - 22	4,4	3,8	5,9	0,2	0,03	0,09	0,08	0,45	7,6	3,4	0,023	0,072
Btg1	28 - 38	4,8	3,6	12,3	3,1	0,10	1,42	0,27	4,92	40,0	6,1	0,048	1,063
Btg2	38 - 48	4,9	3,5	14,0	5,9	0,16	2,34	0,22	8,60	61,5	4,9	0,041	1,040

Alo extraction à l'oxalate (Schwertmann, 1964)

Fed extraction au CBD (Mehra & Jackson, 1960)

séparée a été divisée en trois lots saturés avec Mg, K et Ba pour les études respectives en diffraction des rayons X et pour les analyses chimiques totales. Les échantillons ont été saturés à l'aide de solutions normales des chlorures des différents cations, et lavés à l'eau permutée, puis avec un mélange eau-éthanol jusqu'à disparition des ions Cl<sup>-</sup> déterminée par le test à AgNO<sub>3</sub>.

Les échantillons ont été examinés par diffraction des rayons X, sur des préparations réalisées selon la technique des dépôts orientés. Ces analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Philips équipé d'un générateur PW1730 et d'une baie de mesure PW1710, en utilisant les conditions opératoires suivantes: Rayonnement K $\alpha$ , filtre Fe, fentes 1° - 0,2 mm - 1°, tension 40 kV, intensité 25 mA. Afin de minimiser le bruit de fond par rapport au signal, un temps de comptage de 20 secondes a été utilisé à chaque pas d'enregistrement et les échantillons ont été examinés entre 3 et 47°2 $\theta$ , par pas de 0.02°2 $\theta$ . La décomposition des raies de diffraction complexes en raies élémentaires a été réalisée à l'aide du logiciel DECOMPXR (Lanson et Champion, 1991; Lanson, 1993), distribué par ERM Poitiers. Le logiciel NEWMOD (Reynolds, 1985) a été utilisé pour calculer les diagrammes de diffraction des rayons X théoriques des mélanges de chlorite et de kaolinite.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Mise en évidence des variations de teneur en chlorites au sein du profil

#### Diffraction des rayons X

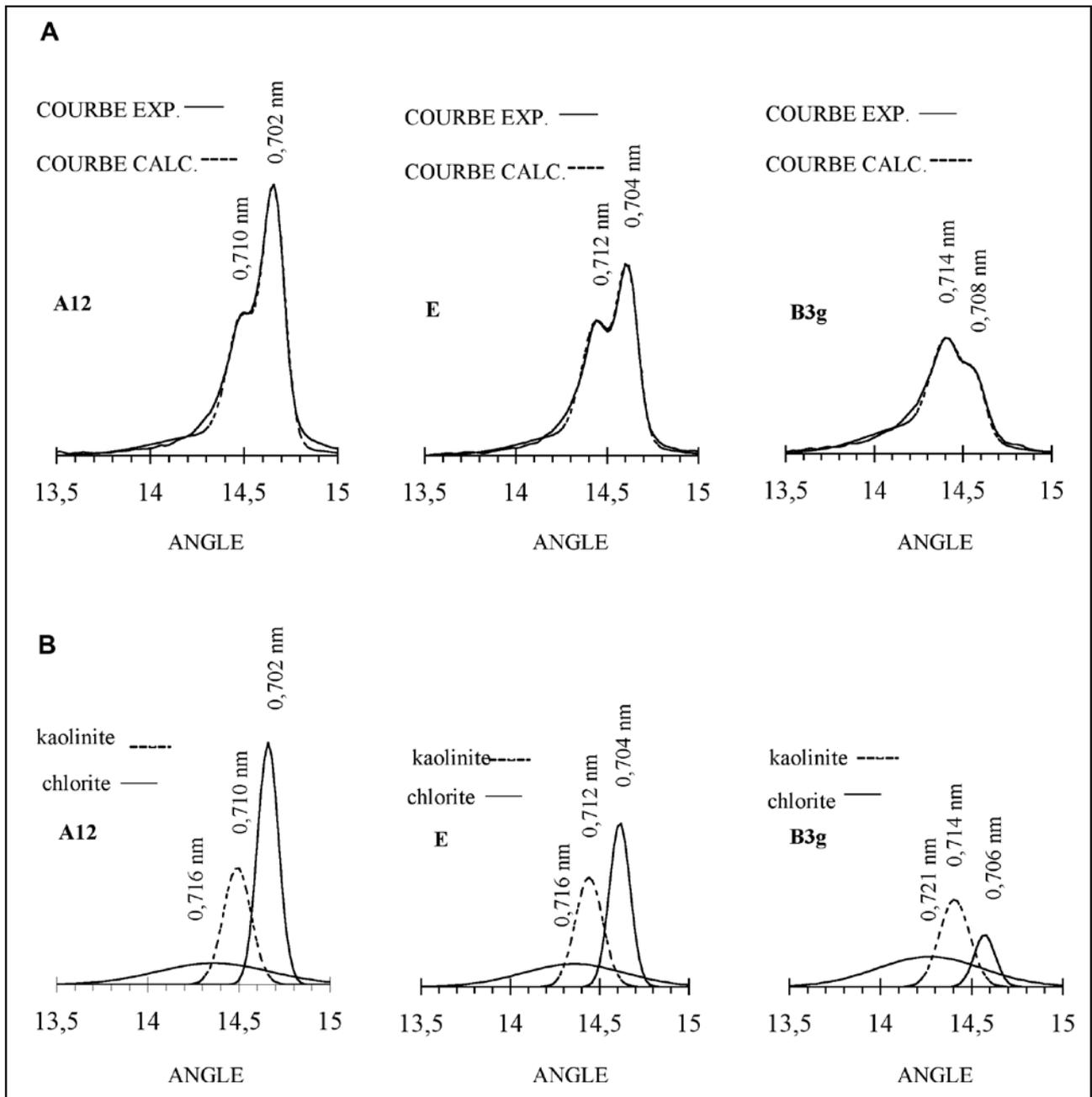
L'interprétation des diagrammes de diffraction des rayons X des fractions limoneuses d'une granulométrie comprise entre 2 et 50  $\mu$ m a montré dans une étude précédente (Jamagne *et al.*, 1984) la présence de quartz, feldspaths alcalins, plagioclases, micas et chlorites. Parmi les minéraux altérables, les micas et les chlorites ne sont pas répartis de manière homogène dans les diverses fractions des différents horizons du sol (Hardy *et al.*, 1999). Ils sont plus abondants dans les fractions grossières, 20-50  $\mu$ m et 10-20  $\mu$ m, des horizons B alors que les profils de distribution s'inversent dans les fractions limoneuses fines des horizons BT, et en particulier dans la fraction 2-5  $\mu$ m où la kaolinite est également présente.

L'observation des diffractogrammes expérimentaux dans la région angulaire située entre 13,5 et 15°2 $\theta$ , effectuée sur les minéraux de la fraction 2-5  $\mu$ m, montre que les raies de diffraction ne sont pas symétriques, mais constituées par un pic principal sur lequel apparaît un épaulement situé vers les petits angles dans les horizons A, et vers les grands angles dans les horizons B (*figure 1a*). La décomposition de pics élémentaires indique que le pic complexe peut être expliqué par la somme des intensités de trois pics distincts, d'équidistance, d'intensité et de largeurs à mi-hauteur différentes (*figure 1b*). La somme de ces pics élémentaires est tracée en pointillés sur la même figure que la courbe expérimentale (*figure 1a*). Les coefficients d'ajustement de ces courbes (méthode des moindres carrés)

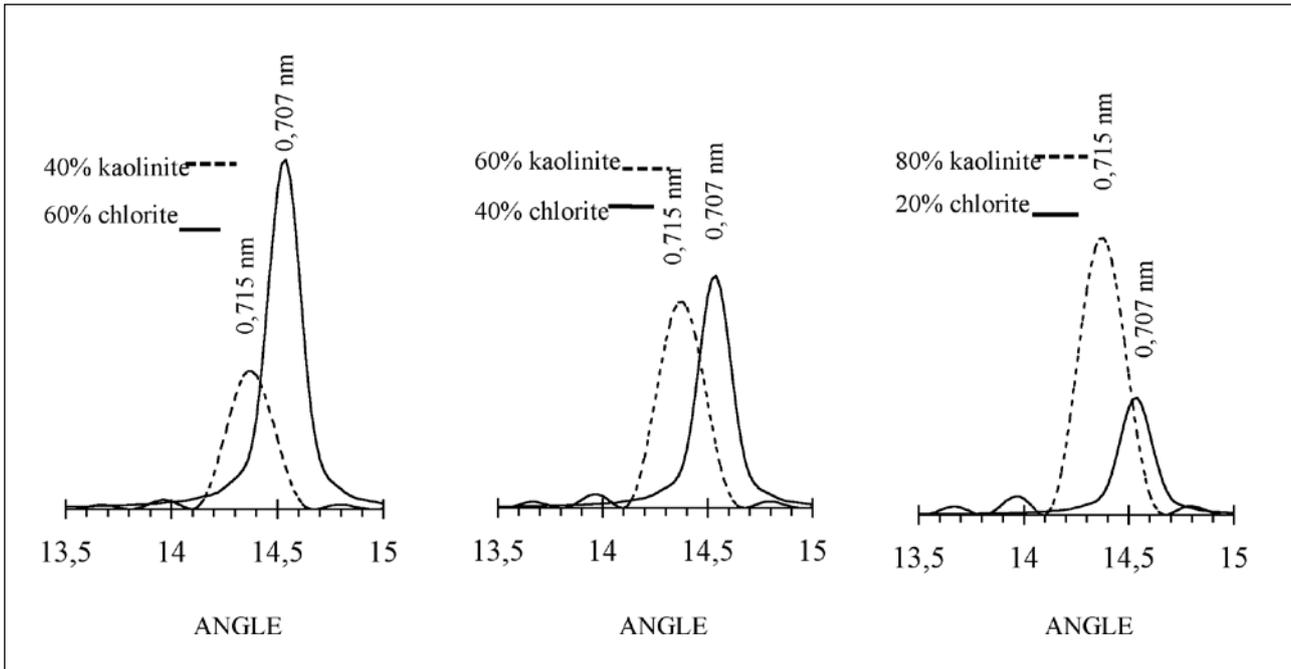
**Figure 1** - Diagramme de diffraction des rayons X de la fraction 2-5  $\mu\text{m}$  entre  $13,5$  et  $15^\circ 2\theta$  (Co  $K\alpha$ ). (a) courbe expérimentale (COURB. EXP.) et somme du meilleur ajustement des pics décomposés à l'aide du logiciel DECOMPXR (COURB. CALC.); (b) pics élémentaires décomposés à partir de la courbe expérimentale à l'aide du logiciel DECOMPXR.

**Figure 1** - X- ray diffraction diagram of the 2-5  $\mu\text{m}$  fraction between  $13,5$  et  $15^\circ 2\theta$  (Co  $K\alpha$ ).

(a) experimental curve and sum of the best fit peaks decomposed from the experimental curve with DECOMPXR software;  
 (b) elementary peaks coming from the experimental curve using DECOMPXR software



**Figure 2** - Courbes théoriques de diffraction des rayons X de chlorite et de kaolinite calculées à l'aide du logiciel NEWMOD.  
**Figure 2** - Theoretical X-ray diffraction patterns computed with NEWMOD software.



sont respectivement de 99,37 %, 99,50 % et 99,20 % pour les horizons A12, E et B3g. Le premier pic, de faible équidistance (0,702 à 0,706 nm) correspondant à la raie 002 de la chlorite, possède une intensité nettement croissante vers la surface et est attribué à la chlorite. Le second pic, d'équidistance comprise entre 0,710 et 0,714 nm, possède une variation d'intensité beaucoup plus réduite en fonction de la profondeur, et correspond à la raie 001 de la kaolinite. Ces pics possèdent une largeur à mi-hauteur légèrement supérieure à celle des pics de chlorite. Le troisième pic, d'équidistance comprise entre 0,716 et 0,721 nm est interprété comme issu de cristaux de kaolinite de plus faible cristallinité, celle-ci étant inversement proportionnelle à la valeur de l'équidistance mesurée aux rayons X et à la largeur à mi hauteur des raies (Brindley, 1980). La largeur des pics est reliée à une faible taille du domaine cohérent qui est plus ou moins reliée à la cristallinité. La *figure 2* montre les diagrammes de rayons X calculés à partir du programme NEWMOD (Reynolds, 1985) concernant un mélange de chlorite et de kaolinite pour des proportions de chlorite comprises entre 20 et 60 %. On a choisi pour la composition chimique de la chlorite des valeurs moyennes de teneur en fer. Les courbes de diffraction des rayons X, calculées séparément sur chacun des deux minéraux mélangés artificiellement dans les proportions indiquées (*figure 2*), montrent une variation de l'intensité diffractée des différents constituants, comparable à l'inversion des intensités des pics décomposés à partir de la courbe expérimentale (*figure 1b*). Ces observations conduisent

d'une part à envisager la présence conjointe de kaolinite et de chlorite dans l'échantillon et d'autre part à considérer que la quantité de chlorite augmente par rapport à celle de la kaolinite, de l'horizon profond vers l'horizon supérieur, dans la fraction 2-5  $\mu\text{m}$  de ce luvisol.

### Analyses chimiques totales

Les analyses chimiques totales sont susceptibles de nous renseigner sur l'évolution minéralogique des chlorites. En effet, les chlorites sont généralement des minéraux phylliteux relativement pauvres en Si et riches en Mg (Caillère *et al.*, 1982). Ces caractéristiques nous conduisent à interpréter les rapports  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  et les teneurs en MgO de l'analyse chimique totale pour interpréter l'évolution des chlorites. Cette interprétation se heurte, toutefois, au problème de la présence de quartz, plus que de tout autre minéral, pour plusieurs raisons, cumulatives dans l'imprécision: 1 - le quartz est composé de 100 % de  $\text{SiO}_2$ ; 2 - sa teneur est considérable dans la fraction 2 - 5  $\mu\text{m}$ ; - 3 les variations de teneurs selon les horizons ne sont pas négligeables. Pour ces raisons, les quantités de quartz ont été mesurées (Hardy, 1992) et les analyses chimiques recalculées sans la contribution du quartz. Les valeurs de  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  sont alors plus sensibles à la composition chimique des chlorites, et les quantités de MgO permettent de mieux estimer le stock global de chlorite, pour des différences fortes de teneurs en quartz, c'est-à-dire entre les différentes fractions, favorisant ainsi l'interprétation de l'évolution de la chlorite due à la pédogenèse.

**Tableau 3** - Données quantitatives concernant les teneurs en quartz, SiO<sub>2</sub> et MgO dans les différentes fractions des différents horizons.  
**Table 3** - Quantitative data concerning quartz contents SiO<sub>2</sub> and MgO in the different horizon fractions.

Fraction	Horizon	Quartz %	MgO/SiO <sub>2</sub> avec quartz	MgO/SiO <sub>2</sub> sans quartz	% MgO avec Quartz	% MgO sans Quartz
0 - 0,2 µm	A2	0	0,065	0,065	2,45	2,41
	E	0	0,042	0,042	1,67	1,69
	Btg2	0	0,041	0,041	1,80	1,84
0,2 - 2 µm	A2	14,8	0,028	0,039	1,45	1,67
	E	19,1	0,026	0,028	1,38	1,46
	Btg2	13,2	0,027	0,030	1,40	1,51
2 - 5 µm	A2	66	0,007	0,038	0,53	1,51
	E	64	0,008	0,047	0,62	1,77
	Btg2	52	0,013	0,047	0,90	1,89
5 - 10 µm	A2	64	0,004	0,015	0,32	0,84
	E	64	0,003	0,012	0,28	0,74
	Btg2	54	0,008	0,026	0,63	1,31
10 - 20 µm	A2	76	0,002	0,015	0,18	0,70
	E	80	0,002	0,022	0,18	0,85
	Btg2	75	0,005	0,060	0,37	1,65

Dans la fraction 0-0,2 µm, le quartz est en trop faible proportion pour pouvoir être détecté. Sa teneur est inférieure à 1 %. Dans la fraction 0,2-2 µm, les valeurs sont légèrement inférieures à 15 % dans les horizons A12 et B3g, et supérieures (19 %) dans l'horizon E, confirmant une éluviation préférentielle des minéraux argileux à partir de cet horizon (tableau 3). La variation de teneur en quartz est très importante entre les argiles grossières (0,2-2 µm) et les limons très fins (2-5 µm), et passe de 14,8 à 66 % dans l'horizon de surface. L'augmentation est ensuite progressive dans les fractions plus grossières pour atteindre 76 % dans l'horizon A12 de la fraction 10-20 µm. Dans deux des trois fractions limoneuses étudiées, le quartz est plus abondant en surface qu'en profondeur.

Depuis les fractions grossières vers les fractions fines, la moyenne des rapports MgO/SiO<sub>2</sub> des différents horizons est peu variable (avec cependant une légère augmentation vers les fractions fines, très atténuée par rapport à l'évolution observée sur l'analyse avec quartz), mais ces rapports diminuent avec la profondeur dans les fractions fines tandis qu'ils augmentent dans les fractions grossières. Ces deux observations montrent une distribution de chlorite relativement homogène dans chaque fraction granulométrique et rend compte d'une possible microdivision des chlorites lors de la pédogenèse, les

minéraux des horizons profonds étant moins affectés par cette microdivision que les minéraux de surface.

La teneur totale en MgO est proportionnelle à la quantité de chlorite, celle-ci étant le seul minéral présent à renfermer cet élément (tableau 3). La variation des valeurs confirme l'essentiel de l'interprétation réalisée sur le rapport MgO/SiO<sub>2</sub>, mais la différence des données prises en compte permet de faire une remarque importante : l'évolution de la fraction 2-5 µm ne confirme pas l'évolution dont rend compte la diffraction X dans cette même fraction. En effet, le magnésium diminue en surface tandis que le pic de diffraction des rayons X, à 0,71 nm, augmente. Cette ambiguïté peut être interprétée par le fait que l'altération géochimique des chlorites de cette fraction se superposerait à son microfractionnement. Cette altération serait plus marquée dans les horizons supérieurs sur des pseudoparticules très microdivisées (figure 3a) mais encore suffisamment soudées pour appartenir à la fraction 2-5 µm. En fait, certaines particules de la fraction 2-5 µm subiraient une altération géochimique aussi intense que celle des particules de la fraction des argiles fines et l'hypothèse pourrait être faite d'une dissolution incongruente de ces particules, favorisant l'élimination partielle du Mg, donc de la dissolution préférentielle du feuillet brucitique des chlorites, tout en ayant une moindre action sur l'équidistance des feuillettes.

### Micromorphologie des particules de chlorites

Des microphotographies en microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur des coupes ultraminces réalisées sur l'échantillon de la fraction 2 - 5  $\mu\text{m}$  de l'horizon E. La chlorite a été identifiée à l'aide des franges de réseau observées avec une équidistance de 1.36 nm ainsi qu'à la présence, en microanalyse, de Mg, de Fe et de quantité de silice relativement faible par rapport aux autres minéraux argileux. La particule présentée à la *figure 3a* présente une forme rectangulaire presque régulière et laisse penser par cette forme anguleuse à une particule individuelle plutôt qu'à un microagrégat d'origine géologique ou pédologique. Cependant, cette structure apparaît plus compliquée dans le détail et montre de nombreuses particules de 60 à 500 nm de long et de 20 à 200 nm de large, séparées par des vides de dimensions analogues (*figure 3b*). Cette morphologie est interprétée comme le début de la formation de particules fines par microdivision, à partir d'une particule d'une taille dix fois plus grande. Ceci implique qu'une particule issue d'une fraction 2 - 5  $\mu\text{m}$  peut fabriquer, en une seule fois, de nombreuses

particules de même origine minérale, de la dimension des argiles fines (0 - 0,2  $\mu\text{m}$ ), sans passer obligatoirement par le stade de granulométrie intermédiaire des argiles grossières (0,2 - 2  $\mu\text{m}$ ).

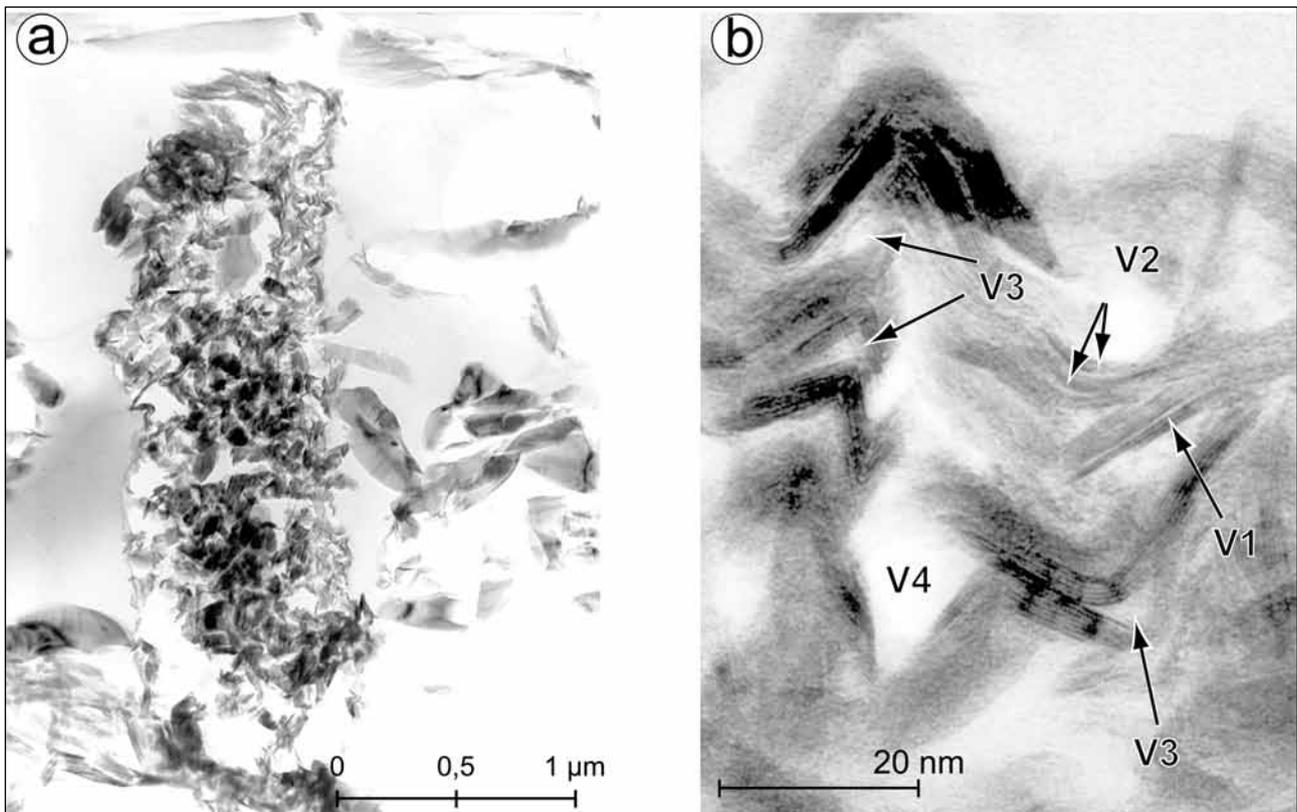
L'observation de la nanostructure des particules de chlorites montre plusieurs degrés d'évolution dans la genèse de ces particules fines. La dimension et la forme des vides séparant les microcristaux de chlorites montrent des particularités qui permettent de distinguer, selon la localisation à l'intérieur de la particule initiale, quatre phases d'évolution croissante, de la particule non altérée aux particules entièrement microdivisées dérivant de celle-ci.

- Phase 1: le cristal de chlorite rectiligne est séparé par un vide étroit (V1) d'environ 1 nm d'épaisseur parallèle aux plans des feuillettes. Les deux parties du cristal sont disposées face à face (*figure 3b*).

- Phase 2: Le cristal de chlorite s'arrondit, faisant évoluer les vides V1 en vides V2, en forme de croissant, situés au niveau de la courbure et d'une taille légèrement supérieure. Comme dans le cas de la phase 1, il n'y a pas de déplacement

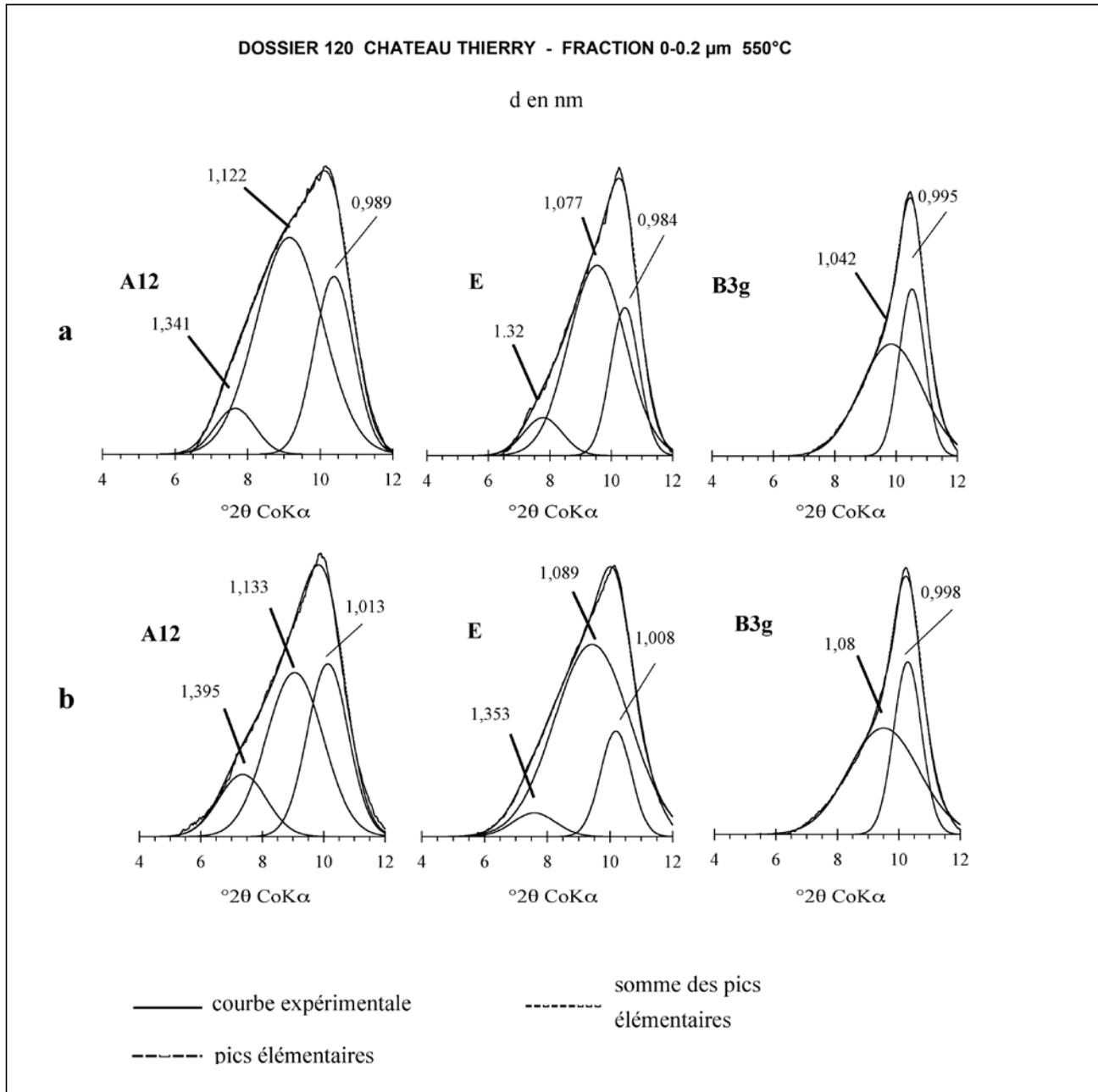
**Figure 3** - Photographies en microscopie électronique à transmission (MET) (a) particule de chlorite de la fraction 2-5  $\mu\text{m}$  de l'horizon E (b) détails montrant les différentes phases de la microdivision d'une particule de chlorite.

**Figure 3** - Transmission Electronic Microscopy (TEM) photographs (a) chlorite particle from the 2-5  $\mu\text{m}$  fraction of the E horizon (b) detail showing the different stages of the chlorite physical breakdown.



**Figure 4** - Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons de la fraction 0 - 0,2  $\mu\text{m}$  saturés K et chauffés à 550 °C. (a) sans traitement chimique préalable, (b) après traitement citrate de Na (1N).

**Figure 4** - X-ray diffraction pattern of the 0 - 0,2  $\mu\text{m}$  K saturated samples heated to 550 °C (a) without treatment (b) after 1N Na-citrate treatment.



latéral du cristal mais seulement un élargissement des vides perpendiculairement aux plans des feuillets (*figure 3b*).

- Phase 3: le cristal à ce stade montre une double évolution. Une cassure perpendiculaire aux plans des feuillets est visible au niveau de la courbure du cristal de la phase 2 comme le montrent les cristaux jointifs en forme de V (*figure*

*3b*), et les parties juxtaposées des cristaux sont déplacées latéralement les unes par rapport aux autres formant des vides de forme triangulaire (V3) de taille supérieure aux vides V2. La microdivision, dont les vides V3 sont les témoins, est ici plus marquée parallèlement à la direction des feuillets du cristal, les deux branches du V des cristaux étant encore jointives.

- Phase 4: La disjonction des cristaux au niveau de la pointe du V des chlorites engendre la formation des vides V4, de forme quelconque et de grande taille (*figure 3b*) qui sont les témoins de la microdivision des chlorites dans une direction perpendiculaire aux plans des feuillets. Cette phase ultime individualise des cristaux de faible extension latérale identique à ceux de la *figure 3b* dont la taille est dans la plupart des cas inférieure à 0,2  $\mu\text{m}$ .

### Répartition des chlorites dans la fraction < 2 $\mu\text{m}$ des différents horizons

Compte tenu des observations effectuées au microscope électronique à transmission, les fractions argileuses fines devraient être enrichies dans les horizons où les phénomènes de microdivision sont les plus intenses. La répartition des chlorites dans la fraction des argiles fines des différents horizons est évaluée par diffraction des rayons X des échantillons après saturation K et chauffage à 550 °C. En effet, parmi les différents phyllosilicates, les chlorites sont les seuls minéraux à conserver un pic à 1,4 nm après un tel traitement (Barnhisel et Bertsch, 1989). Cependant, les minéraux 2:1 sont très abondants dans ces fractions fines et les pics de diffraction sont d'autant plus larges que les particules sont petites. De ce fait, le pic à 1,4 nm de la chlorite est souvent masqué par le pic large des minéraux 2:1 et des minéraux interstratifiés. C'est pourquoi les pics de diffraction complexes ont été décomposés en pics élémentaires afin d'individualiser les pics relatifs aux différents constituants. Les pics expérimentaux obtenus sur les échantillons de la fraction < 0,2  $\mu\text{m}$  chauffés à 550 °C se décomposent en 2 ou 3 pics élémentaires (*figure 4*). Le pic compris entre 0,98 et 1,01 nm correspond à la superposition des pics d'illite, de smectite et de vermiculite. Le pic compris entre 1,32 et 1,40 nm correspond au pic de la chlorite et le pic intermédiaire compris entre 1,08 et 1,13 nm correspond à des minéraux interstratifiés irréguliers possédant à la fois des feuillets de chlorite et des feuillets de minéraux 2 :1 (illite, smectite et vermiculite). La position des pics correspondant à la chlorite peut être une indication que la couche brucitique du minéral est partielle, certainement du fait d'un début d'altération, mais que l'édifice 2/1/1 est maintenu.

Le traitement au citrate de sodium n'a pas beaucoup d'effet sur le nombre et la position des pics par rapport à ceux de l'échantillon non traité (*figures 4 a et b*). Ceci confirme qu'il s'agit bien de chlorite et non de vermiculite hydroxy-alumineuse (De Coninck *et al*, 1976), minéral fréquent dans les sols et qui a un comportement au chauffage voisin de celui des chlorites et des interstratifiés contenant de la chlorite, mais sur lequel le traitement citrate est plus efficace.

La *figure 4 a* montre que la chlorite est absente à la base du profil (B3g) et que sa teneur augmente vers la surface (horizon A12). L'équidistance des interstratifiés augmente aussi au fur et

à mesure que l'on se rapproche de la surface, montrant que les feuillets de chlorite sont de plus en plus abondants par rapport aux feuillets des minéraux 2 :1.

Ces résultats confirment donc un enrichissement en chlorite des argiles fines (< 0,2  $\mu\text{m}$ ) dans les horizons supérieurs comme le laissaient supposer les observations au MET.

## CONCLUSION

L'interprétation des analyses effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X, de la microscopie électronique à transmission et de l'analyse chimique élémentaire, a permis de mettre en évidence un processus de microdivision des chlorites associé à la pédogenèse dans un LUVISOL Dégradé développé sur des matériaux loessiques du Bassin Parisien. Cette microdivision possède la particularité de transformer physiquement des particules de la dimension des limons fins directement en particules de la dimension des argiles fines 0 - 0,2  $\mu\text{m}$ , sans passer obligatoirement par la fraction intermédiaire des argiles grossières 0,2 - 2  $\mu\text{m}$ . Cet enrichissement en chlorite vers la surface est un argument pour associer ce processus à la pédogenèse des Luvisols Dégradés développés sur loess plutôt qu'à la mise en place du matériau.

## BIBLIOGRAPHIE

- AFES - INRA., 1992 - Baize D. et Girard M.C., coord. - Référentiel Pédologique, principaux sols d'Europe. INRA, Paris. 222 p.
- Barnhisel R.I., Bertsch P.M., 1989. Chlorites and hydroxyinterlayered vermiculites and smectites. In: Minerals in Soil Environments. (J.B. Dixon & S.B. Weed editors), pp. 729-788. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
- Brindley G. W., 1980. Order-disorder in clay mineral structures. In: Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society, Ed. by G.W. Brindley and G. Brown.
- Caillère S., Henin S., Rautureau M., 1982. Minéralogie des argiles. 2. classification et nomenclature. Masson (ed.), 189 pp.
- 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 bouronnaise (France). *Pédologie*, 26, 2, pp. 105-451.
- FAO., 1989 - FAO/Unesco - Carte Mondiale des Sols 1:5,000,000 - Légende révisée. Rapport sur les ressources en sols du monde, 60. FAO, Rome, 125 p.
- Hardy M., 1992. X-ray diffraction measurement of the quartz content of clay and silt fractions in soils. *Clay Minerals*, 27, pp. 47-55.
- Hardy M., Jamagne M., Elsass F., Robert M., Chesneau D., 1999. Mineralogical development of the silt fractions of a Podzolusisol on loess in the Paris Basin (France). *European Journal of Soil Science*, 50, pp. 443-456.
- Jamagne M., 1978 - Les processus pédogénétiques dans une séquence évolutive progressive sur formations limoneuses en zone tempérée froide et humide. *C.R. Acad. Sci.*, t. 286 D, pp. 25-27.
- Jamagne M., et Pedro G., 1981 - Les phénomènes de migration et d'accumulation de particules au cours de la pédogenèse sur les formations limoneuses du

- Nord de la France. Essai de caractérisation du processus de "lessivage".  
C.R. Acad. Sci., t. 292, pp. 1329-1332.
- 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, pp. 319-342.
- Lanson B., (1993). DECOMPRX, X-ray decomposition program. ERM (Sarl), Poitiers, France.
- Lanson B., et Champion D., 1991. The I/S to illite reaction in the late stage diagenesis. *Amer. J. Sci.*, 291, pp. 473-506.
- Mehra O.P., Jackson M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clay miner.* 7, pp. 317-327.
- Pedro G., Jamagne M., et Bégon J.C., 1978. Two routes in genesis of strongly differentiated acid soils under humid, cool-temperate conditions. *Geoderma*, 20, pp. 173-189.
- Reynolds R.C., 1985. Description of Program NEWMOD for Calculation of the One-Dimensional X-ray Diffraction Patterns of Mixed-Layered Clays. R., C., REYNOLDS, 8 brook Road, Hanover, New Hampshire, USA
- Robert M. et Tessier D., 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann.agron.*, 25, 6, pp. 859-882.
- Schwertmann U., 1964 differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalate-losung Pflanzenernahr. *Dung. Boden.* 105, pp. 194-202.

