

Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes

Médard Thiry, Noëlia Carrillo, Christine Franke, Nelly Martineau

▶ **To cite this version:**

Médard Thiry, Noëlia Carrillo, Christine Franke, Nelly Martineau. Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. 2013. hal-00872214

HAL Id: hal-00872214

https://minesparis-psl.hal.science/hal-00872214

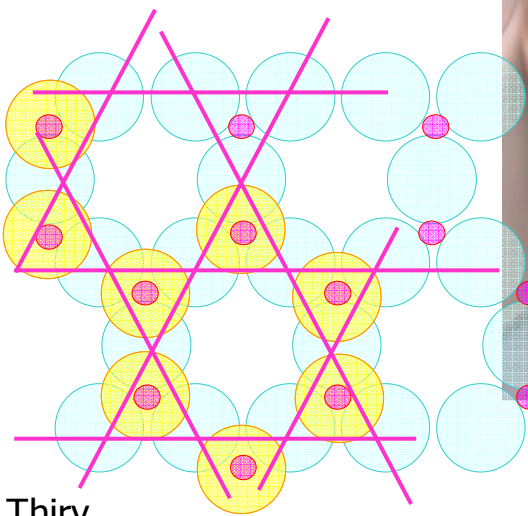
Submitted on 11 Oct 2013

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.

Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes





Médard Thiry
Noëlia Carrillo
Christine Franke
Nelly Martineau

Octobre 2013
No. : RT131010MTHI

CENTRE DE GÉOSCIENCES
Ecole des mines de Paris, Fontainebleau, France

Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes

Médard Thiry
Noëlia Carrillo
Christine Franke
Nelly Martineau

Référence :
N° RT131010MTHI

CENTRE DE GÉOSCIENCES
Ecole des mines de Paris, Fontainebleau, France

Ecole des Mines de Paris – Centre de Géosciences²
Groupe Géosystèmes - Equipe Géologie
35, rue Saint Honoré
77300 Fontainebleau, France

Tél. (33) 01 64 69 49 27
Fax (33) 01 64 69 49 87

Référence :

Thiry M., Carrillo N., Franke C., Martineau N., 2013. Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. Rapport Technique N° RT131010MTHI, Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 34 p.

Cette note technique est une remise à jour d'une note initiale :
Thiry M., 1974, Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse aux Rayons X. Rapport, Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface, Strasbourg, 25 p.

EQUIPE	GEOLOGIE
VISA	

sommaire

1 INTRODUCTION 1

2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS 2

2.1 BROYAGE PRÉLIMINAIRE 2
2.2 TEST CARBONATE 2
2.3 MISE À L'EAU DES ÉCHANTILLONS 3
2.4 LAVAGE DES ÉCHANTILLONS 5

3 EXTRACTION DE LA FRACTION ARGILEUSE 5

3 EXTRACTION DE LA FRACTION ARGILEUSE 6

3.1 MISE EN SUSPENSION 6
3.2 SÉPARATION DE LA FRACTION ARGILEUSE 6

4 CONFECTION DES LAMES ORIENTÉES 8

4.1 PÂTES ORIENTÉES 8
4.2 DÉPÔTS ORIENTÉS 9
4.3 DÉCOLLEMENT DES PÂTES DU SUPPORT 9

ECHANGE DES CATIONS INTERFOLIAIRES – SATURATION. 10

5 TRAITEMENTS SPÉCIAUX 11

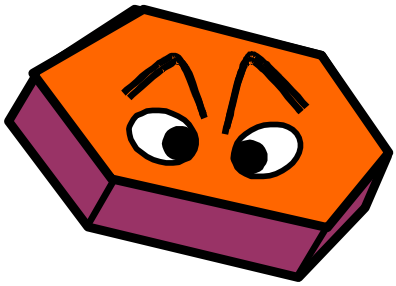
5.1 DISPERSION AUX ULTRA-SONS 11
5.2 MATIÈRE ORGANIQUE 12
5.3 SULFATES – CARBONATES - PHOSPHATES 12
5.4 SILICE CRYPTOCRISTALLINE (OPALE, CRISTOBALITE, ETC …) 13
5.5 OXYHYDROXYDES 14
5.6 ALUMINIUM INTERFOLIAIRE –MINÉRAUX INTERGRADES 15
5.7 REMARQUES 16

6 ETUDE PAR DRX 17

6.1 INTRODUCTION 17
6.2 DÉTERMINATION DES MINÉRAUX ARGILEUX SIMPLES 19
6.3 INTERSTRATIFIÉS RÉGULIERS 21
6.4 INTERSTRATIFIÉS IRRÉGULIERS 23
6.5 PROFIL/ LARGEUR DES RAIES DE DIFFRACTION 26
6.6 POUR ALLER PLUS LOIN : DÉCONVOLUTION DES DIAGRAMMES 27

7 STRUCTURE ET NOMENCLATURE DES MINÉRAUX ARGILEUX 31

8 BIBLIOGRAPHIE 32



1 Introduction

Décrire le processus d'une technique de préparation de laboratoire peut se concevoir de deux manières différentes :

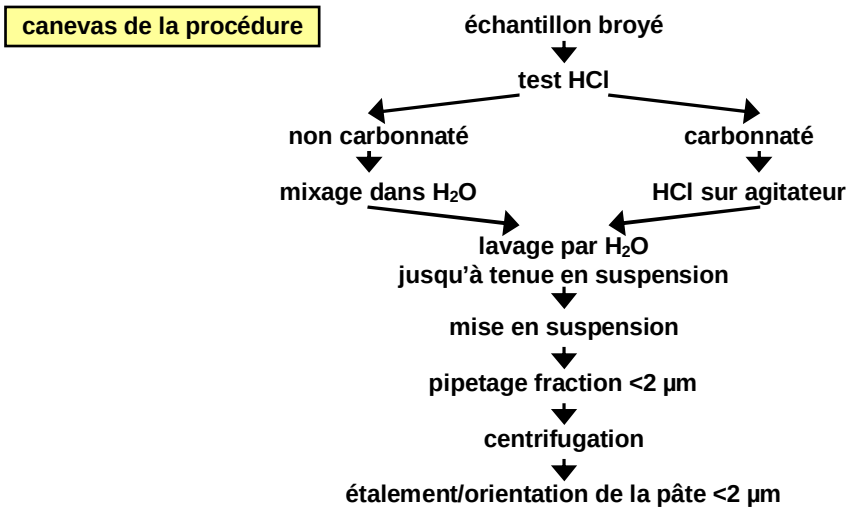
- une recette de cuisine ;
- une analyse des techniques utilisées.

Ces deux manières correspondent aussi à deux groupes de personnes appelées à utiliser cette description :

- les personnes qui veulent mettre en œuvre cette technique au sein du laboratoire dans lequel elle a été mise au point et qui trouvent à leur disposition le laboratoire équipé en appareils et ustensiles ;
- les personnes qui veulent mettre en œuvre cette technique à partir du matériel dont elles disposent dans leur laboratoire.

Dans cette note technique, il a été opté pour la deuxième solution mais en évitant d'entrer dans des généralités et des développements théoriques que le praticien peut trouver dans des traités généraux. Le but des différentes opérations a été expliqué uniquement du point de vue utilitaire pour la technique elle-même. En même temps sont donné les "trucs" qui font gagner en efficacité et rapidité. Il a été dressé une bibliographie sommaire qui peut constituer un premier guide pour plus de documentation.

D'entrée il faut dire que toute la préparation des minéraux argileux en vue de leur analyse par diffraction des RX cherche à séparer les particules fines (à priori constituées de minéraux argileux) des particules plus grossières (quartz, feldspaths, etc.) et des carbonates de manière à obtenir une fraction fine en principe exclusivement formée de minéraux argileux … ce qui permettra d'élaborer des préparation enrichies en argiles et qui s'orientent donc mieux et qui donneront des diagrammes de diffraction de RX plus intenses et donc plus sensibles aux faibles variations de position des raies, de profil des raies, etc.



2 Préparation des échantillons

Rare sont les roches sédimentaires, et même de socle, totalement dépourvues d'argile. Mais dans certaines roches la fraction argileuse est mineure et l'étude de celle-ci implique un enrichissement de l'échantillon dans cette fraction. Cet enrichissement se fait par divers traitements qui ont pour but de dissocier l'échantillon de façon à permettre la séparation des particules constituantes.

2.1 Broyage préliminaire

Pour les échantillons durs, il faut procéder à un broyage énergétique qui réduit l'échantillon en fragments millimétriques. Cette opération se fait avantageusement dans un broyeur à mâchoires qui réduit l'échantillon en fragments millimétriques. Après cette opération, l'échantillon peut être broyé pendant quelques minutes dans un broyeur à mortier d'agate mécanique (Fig. 1).

> *Mais en même temps on s'efforce toujours de limiter les actions mécaniques de tout genre (concassage, broyage, mixage) de manière de ne pas réduire en taille (broyer) les éléments minéraux non argileux … que l'on essaye précisément à séparer par granulométrie des particules de minéraux argileux.*



Figure 1 - Broyage préliminaire des échantillons par (a) concasseur et (b) mortier à agate

2.2 Test carbonate

Pour permettre la mise en suspension ultérieure des particules argileuses, il est nécessaire que l'échantillon soit indemne de carbonate. Par ailleurs, pour les échantillons riches en carbonates, les particules argileuses sont incluses entre les cristaux de carbonate et il faut dissoudre ceux-ci pour les libérer et ultérieurement les extraire.

Aussi chaque échantillon est testé pour sa teneur en carbonate :

- à partir d'un diagramme de DRX sur poudre effectué préalablement ;
- ou par un test à l'acide chloridrique.

Pour le test on recouvre le fond d'un bac placé sous hotte aspirante d'une solution d'HCl à 10 % et dans laquelle on laisse tomber une pincée d'échantillon. S'il y a effervescence, un

traitement est nécessaire. S'il n'y a qu'un léger foisonnement, s'assurer qu'il n'est pas dû à l'hydratation brutale de l'argile.

2.3 Mise à l'eau des échantillons

Les échantillons (10-15 g) sont mis sous eau distillée (50 cc dans bouteilles 125 cc) dès le début des opérations (test carbonate) de manière à leur permettre de "gonfler" et se réhydrater progressivement ce qui facilitera la séparation finale de minéraux argileux.

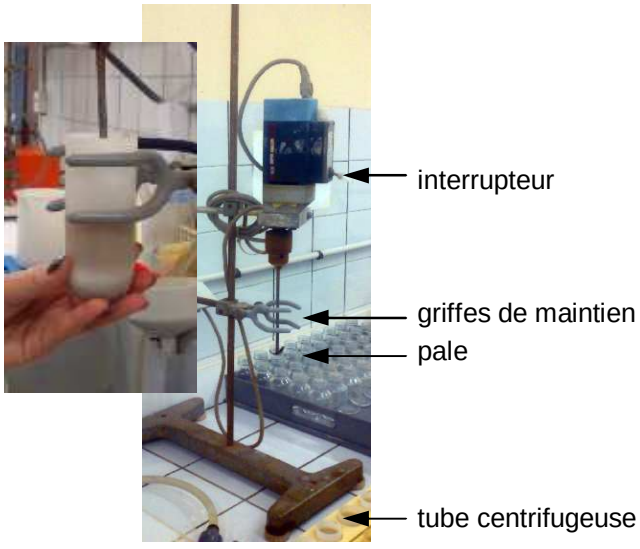
Toujours mettre les échantillons par ordre de numéro pour éviter des confusions à venir (!), ou encore pouvoir détecter et corriger une erreur en cours de transvasement.

2.3.1 Echantillons non-calcaires

Les échantillons (10-15 g selon leur teneur sable/argile = environ 50 cc d'eau distillée) sont mis dans des tubes de centrifugeuse (100 cc) qui serviront à la préparation des échantillons puis à leur centrifugation finale. La préparation débute par un mixage de l'échantillon qui a pour but de bien désagréger les particules argileuses de leur gangue et de les disperser dans l'eau. Pour cette opération il est avantageux d'utiliser un appareil pour lequel le mixage se fait par le haut.

Une simple perceuse montée verticalement avec une pale en bout de tige suffit pour cette opération (Fig. 2). Ce dispositif à le double avantage : (1) d'être aisé de mise en œuvre et de simplifier les manipulations en utilisant directement les tubes de la centrifugeuse pour le mixage ; (2) de limiter les opérations de nettoyage, un jet d'eau distillé sur les palles suffit à les nettoyer en fin de mixage.

Attention. Munir la potence de maintient de la perceuse d'une griffe à doigts qui permet de guider et maintenir le tube à essais et en même temps de protéger les doigts des pales !!!



Pour toute sécurité, mettre en place et entrer le tube entre les griffes, puis serrer la griffe avant de mettre le moteur en route. Le mixage se fait à des vitesses de l'ordre de 1000 à 3000 t/mn, pendant 1 à 10 mn suivant les échantillons (dureté, état diagénétique, …). Noter que la durée est inversement proportionnelle à la vitesse, qui elle est directement proportionnelle au bruit du dispositif !

Figure 2 – Dispositif de mixage des échantillons directement dans les tubes de centrifugeuse.

La suspension obtenue est versée dans un autre tube de centrifugeuse (idem 100 cc) pour être "lavés". Pendant cette opération on évite de verser dans le second tube les particules grossières qui se sont déposées rapidement au fond du tube dans lequel a été effectué le mixage : ces particules (grains grossiers débarrassés des particules fines sont sans intérêt pour la suite de l'opération et au contraire risquent de se fracturer par la suite et générer des particules fines gênantes).

Echantillons calcaires – traitement HCl

On verse 15-30 g d'échantillon broyé et 50-100 cc d'eau distillé dans un bécher polyuréthane de 1000-2000 cc que l'on place sur un agitateur magnétique (Fig. 3). On ajoute par jet de l'acide chloridrique 10% tout en agitant pour que la concentration locale de soit pas trop élevée.

Tant que les carbonates sont présents ils jouent le rôle de tampon et la diminution de pH est brève et localisée. L'opération est menée avec des temps d'arrêt pour permettre à l'attaque de se réaliser entièrement et atteindre un pH neutre. Lorsqu'il n'y a plus d'effervescence, on contrôle au papier pH qu'il y a excès d'acide en solution ce qui indique que la réaction a été totale et que tout le carbonate a été éliminé.

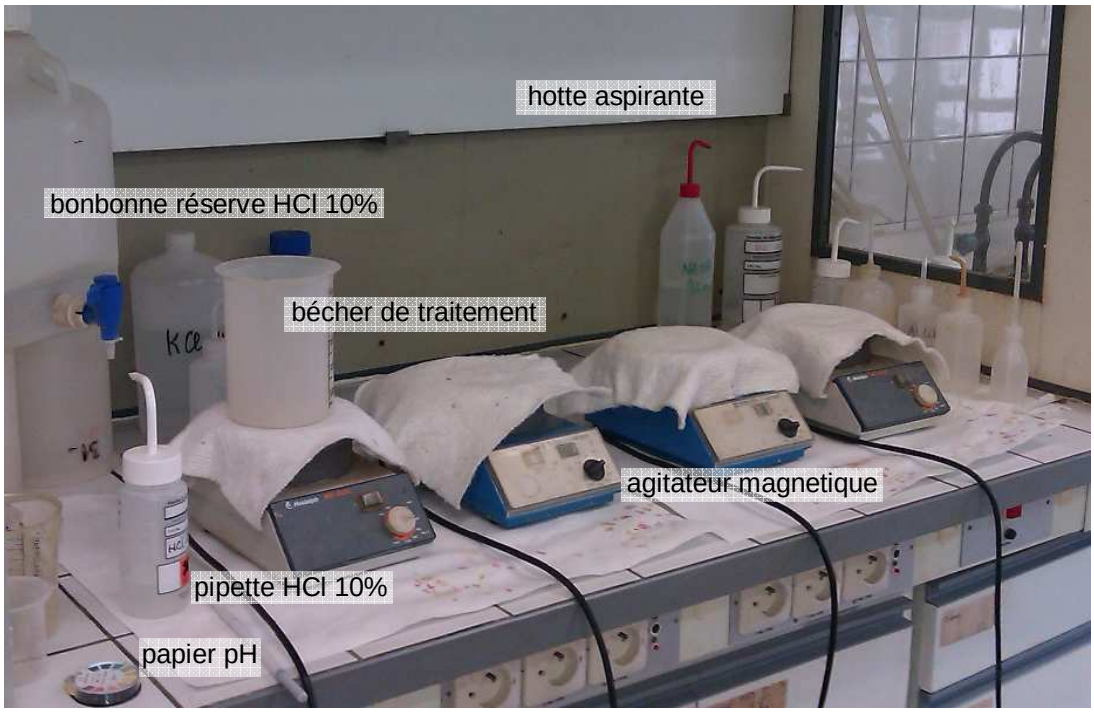


Figure 3 – Décarbonatatioon des échantillons sur agitateur magnétique et sous hotte aspirante.

Si la réaction de neutralisation tarde à venir entre deux ajouts d'acide c'est que la réaction se fait lentement, généralement cela est dû fait que toutes les particules fines ont été décarbonatées mais qu'il subsiste des grains grossiers au fond du bécher est dont l'attaque est plus lente. Si c'est le cas, verser la suspension dans un bécher de transvasement, éliminer ces particules grossières qui ne libèreront que très peu de particules argileuses, et poursuivre l'opération de décarbonatation avec la suspension.

La suspension est ensuite versée dans un tube de centrifugeuse pour subir les opérations de lavage. Comme pour les échantillons non-carbonatés on élimine la fraction grossière qui a sédimenté au fond du bécher. On fera attention de ne pas laisser séjourner trop longtemps les échantillons en milieu acide pour éviter l'attaque des minéraux argileux, qui peut se faire à les pH peu acide si le temps de réaction est suffisamment long (Pomerol & Odin, 1974).

Pour faciliter le lavage ultérieur on peut rajouter de l'eau distillé au bécher pour diluer l'acide, laisser sédimenter les particules (ce qui est rapide en milieu acide), puis verser la solution claire surnageante … recommencer en attendant la fin du traitement acide des autres échantillons et le début des lavages en centrifigeuse.

2.4 Lavage des échantillons

Les sels empêchent, par effet floculant, les particules argileuses de donner des suspensions stables dans l'eau. Il faut donc les éliminer par des opérations répétées de lavage jusqu'à obtention d'une suspension stable. Une suspension est considérée stable si la sédimentation des particules argileuses n'est pas totales après 12 heures ou en centrifugeant à 1500 tours/20 mn. Le lavage se fait en deux étapes.

2.4.1 Décantation par centrifugation

On débute l'opération de lavage par une centrifugation à 1000 tours/mn pendant 5 mn car au début l'argile tombe très rapidement. Par la suite, les centrifugations sont poussées à 1500 tours/mn pendant 10 mn. Il faut centrifuger de façon ménagée pour éviter que le culot ne soit trop compact et difficile à remettre en suspension.

2.4.2 Agitation à l'eau distillée

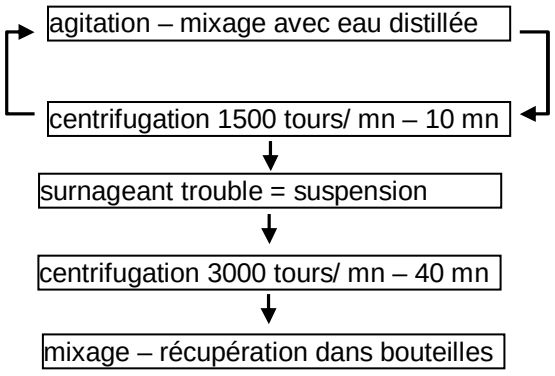
On vide doucement l'eau des tubes de centrifugation en évitant d'entrainer une partie du culot. On rajoute de l'eau distillée au culot jusqu'à mi-hauteur du tube. Le culot est remis en suspension par mixage pendant 1 mn, puis l'appoint d'eau distillée est fait.

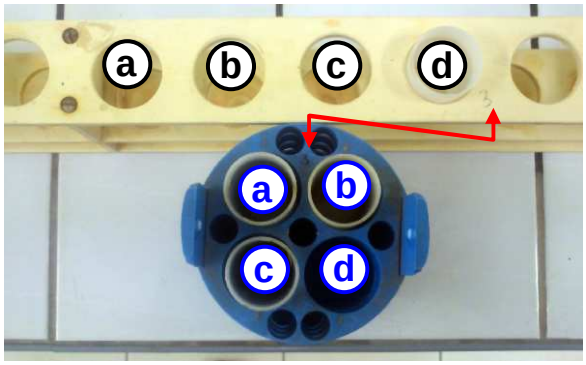
Au cours de la première opération centrifugation/mixage on "apprécie" la quantité d'argile, si la partie solide est importante (plus de 1 cm au fond du tube) on ajuste la quantité en éliminant la fraction grossière après mixage.

2.4.3 Récupération échantillon lavé

Les opérations centrifugation/mixage sont répétées plusieurs fois (généralement 3 à 5 fois) jusqu'à obtention d'une suspension trouble après centrifugations à 1500 tours/mn pendant 10 mn (Fig. 4). Arrivé à ce stade, on centrifuge à 3000 tours/mn pendant 40 mn pour sédimenter les particules fines en suspension. Puis on élimine l'eau de lavage, on rajoute de l'eau jusqu'à mi-hauteur, dernier mixage, puis transvasement dans les récipients de suspension (bouteilles 125 cc).

Centrifugeuse – Les tubes de centrifugeuse sont mis dans des godets appariées par paires et il est nécessaire d'équilibrer les godets 2 à 2 en poids pour éviter les vibrations de la centrifugeuse qui nuisent à une centrifugation correcte. Attention de toujours : (1) mettre les échantillons dans le même ordre dans les godets ; (2) placer les godets toujours dans le même sens dans l'étoile de la centrifugeuse (haut en haut) pour éviter tout risque de mélanger les échantillons à la fin de l'opération centrifugation.





pour prévenir toute fausse manip … toujours apparier les supports et les godets de centrifugeuse et toujours disposer les échantillons dans le même ordre dans les godets

Figure 4 – Lavage/mixage des échantillons dans tube de centrifugeuse.

3

Extraction de la fraction argileuse

3.1 Mise en suspension

A la fin de l'opération de lavage, on récupère le culot de centrifugation par remise en suspension au mixer dans 50 cc d'eau distillée. Après 30 secondes d'attente, cette suspension est versée dans des bouteilles de 125 cc en évitant d'y transvaser les particules grossières déposées au fond du tube. On complète la bouteille d'eau distillée jusqu'au col (Fig. 5).

Certaines préparations floculent toujours malgré de nombreux cycles de lavage. Les particules argileuses sont susceptibles de sédimenter car elles floculent sous l'action de charges électriques et/ou de cations spécifiques à la surface des micelles argileux. On peut empêcher cette floculation en rajoutant à la suspension 1 à 2 gouttes d'ammoniaque (NH_4OH). Il ne faut pas abuser de la "potion" car l'excès de base peut aussi provoquer la floculation et le milieu basique est également agressif vis-à-vis des structures silicatées. Par ailleurs les suspensions trop concentrées (chargées en argiles) tentent à floculer, dans ce cas diluer la suspension.



Figure 5 – Echantillons dans bouteilles 125 cc après lavage et prêts pour la mise en suspension.

3.2 Séparation de la fraction argileuse

3.2.1 Principe - la loi de Stokes

L'extraction de la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau est basée sur la loi de Stokes. Pour une particule sphérique on a :

$$a = \frac{9a2\,(dp - dl)\,g}{2\eta}$$

a : rayon de la sphère
dp : densité de la sphère
dl : densité du liquide
g : accélération de la pesanteur
η : viscosité du liquide

Cette loi est une approximation dans son application aux minéraux argileux car les particules argileuses ne sont pas sphériques mais de forme aplatie ce qui retarde leur chute. D'autre part, les particules argileuses chargées négativement et les cations en solution se repoussent mutuellement ce qui perturbe d'autant la loi de stokes et retarde leur chute. De plus, les caractéristiques du milieu (densité et viscosité) sont modifiées par la présence d'argiles en suspension.

En définitive, on opère plus une séparation de phase qu'une réelle séparation granulométrique. L'expérience montre qu'en prélevant la fraction de la suspension qui correspond à une granulométrie théorique <2 µm on élimine la plus grande partie des

minéraux non argileux qui ont une morphologie plus proche de la sphère et une densité supérieure aux minéraux argileux (quartz, feldspaths, minéraux lourds, …)

La séparation est d'autant meilleure que la suspension est plus diluée. On est cependant limité dans la dilution par la nécessité de récupérer une quantité suffisante d'argile sans opérer sur des volumes de suspension trop grands.

3.2.2 Extraction de la fraction <2 µm

On homogénéise les suspensions par agitation des bouteilles à la main. On laisse reposer les bouteilles sur table stable pendant 100 mn (1h40) ce qui correspond à la sédimentation des particules <2 µm sur 2 cm. Après quoi on prélève les 2 cm supérieurs de la suspension (mesuré à partir de la surface du liquide) par pipetage (Fig. 6).

En pratique la hauteur de pipetage est préréglée par un arrêt en caoutchouc placé sur le tube d'aspiration. On opère avec un dispositif de pipetage comportant un robinet 3 voies qui permet successivement :

1) aspirer la suspension dans une ampoule à décanter à partir d'un vide créé par une trompe à eau ;
2) mettre l'ampoule de décantation en prise avec l'air pour laisser s'écouler la suspension ;
3) passer de l'eau distillé pour assurer le rinçage de l'ampoule et des tubes ;
4) repasser à la mise à l'air pour laisser écouler l'eau de rinçage avant de remettre le vide.

La suspension pipetée est recueillie dans des tubes de centrifugeuse de 50 cc (ce qui correspond au volume pipeté dans les bouteilles). La suspension est centrifugée à 3000 tours/mn pendant 45-60 mn afin de faire "tomber" les particules en suspension et d'obtenir un culot de centrifugation de particules <2 µm bien compact.

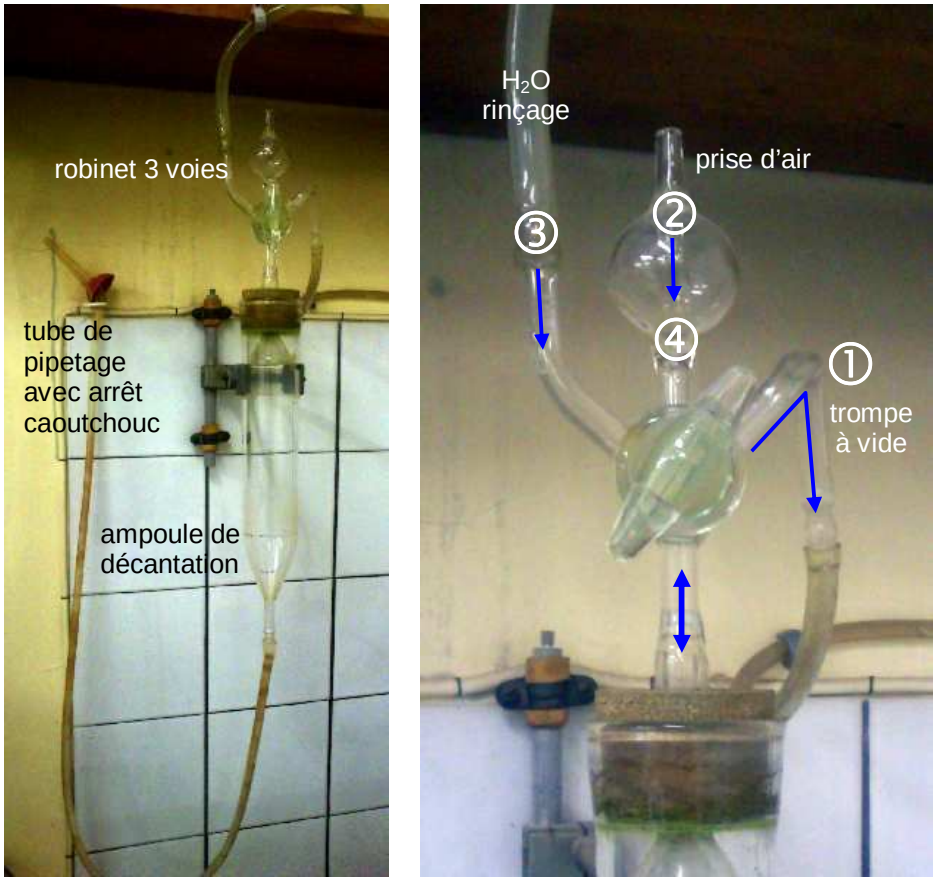


Figure 6 – Dispositif pour le prélèvement/pipetage de la suspension à particules <2 µm.

4 Confection des lames orientées

L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) des minéraux argileux est basée sure la connaissance des distances réticulaires (001). On cherche donc à renforcer les réflexions (001) en orientant les particules selon l'aplatissement des particules qui est le plan (001).

4.1 Pâtes orientées

Après centrifugation des particules <2 µm on étale la pâte argileuse du culot de centrifugation sur une lame de verre rainurée (Fig. 7).

Avant prélèvement de la pâte argileuse du culot il faut bien l'homogénéiser car il s'opère une ségrégation des particules (par taille et densité) lors de la centrifugation. Cette ségrégation peut éventuellement correspondre à une ségrégation minéralogique, ce qui risque de fausser les proportions des différents minéraux contenus dans l'échantillon.

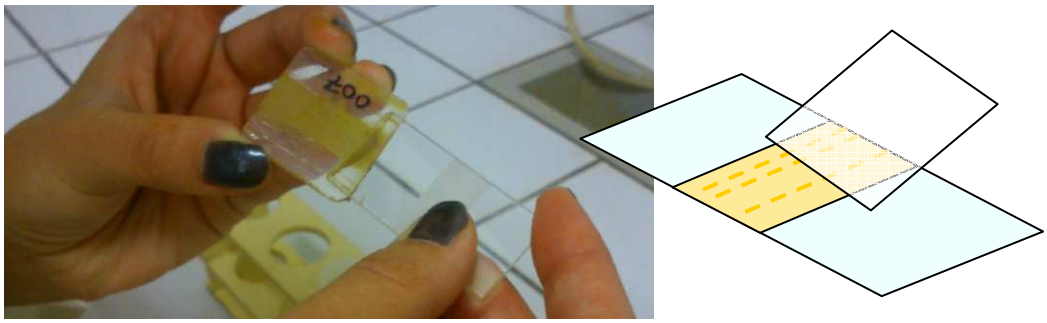
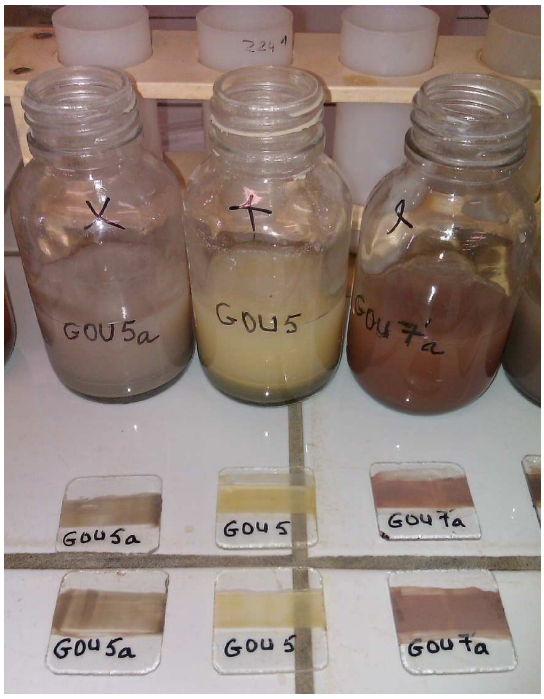


Figure 7 – Etalement et orientation par frottis sur lame de verre de la pâte argileuse <2 µm.

Dans la pratique on prépare 2 lames orientées pour chaque échantillon qui subiront des traitements différents avant passage à la DRX. Evidemment chaque lame est marquée du numéro de l'échantillon.



dans le souci de ne jamais interchanger des échantillons lors des transvasements …. Toujours procéder par ordre … numéros d'échantillons croissants …les échantillons sont pipetés dans l'ordre … mis dans l'ordre dans les support de tube de centrifugeuse … puis les bouteilles ramenées en face des tubes avant centrifugation (la couleur des suspension étant de bons détrompeurs … les lames numérotées en face des bouteilles (Fig. 8).

Figure 8 – Du fond de l'image vers l'avant … les tubes de centrifugation servant à receuillir la suspension <2 µm, les bouteilles de mise en suspension, et les pâtes orientées.

4.2 Dépôts orientés

Après traitement/préparation, certains échantillons ne fournissent qu'une très faible quantité d'argile qui ne permet pas de faire une pâte orientée. Dans ce cas la fraction <2 µm est re-mélangée à 3 à 5 cc d'eau distillée afin d'obtenir une suspension assez chargée. Puis 2 à 3 gouttes de cette suspension sont déposées à l'aide d'une pipette dans la rainure de la lame de verre … ou mieux entre deux traits de feutre tracés sur une lame.

Mais ce procédé présente l'inconvénient que lors du séchage de la goutte de suspension il se produit une sédimentation différentielle dans la lame d'eau, les particules les plus grosses se déposent sur la lame et les plus fines au-dessus. Ainsi, en raison de la très faible pénétration des RX les particules les plus fines diffracteront relativement plus fort par rapport à leur teneur dans l'échantillon (Stoll et al., 1964 ; Triki, 1973).

4.3 Décollement des pâtes du support

Certaines pâtes orientées se décollent du support de verre lors du séchage (Fig. 9). Le pourcentage de lames décollées peut atteindre 50% pour certaines séries ! Les causes du décollement sont assez mal connues. Les décollements sont fréquents dans les échantillons de sols, vraisemblablement dû à la présence de produits amorphes (fer, matière organique, …). Les séries "géologiques" plus anciens et ayant subi un enfouissement et une diagenèse ne contiennent pas de produits amorphes et/ou colloïdaux et tiennent généralement assez bien. Néanmoins, certains échantillons "géologiques" se décollent de façon systématique. Ce sont le plus souvent des échantillons dont le culot de centrifugation présente une partie supérieure très hydratée, "gélatineuse", formés d'une importante fraction granulométrique très fine (<0,1 µm) et essentiellement smectitique. Ces smectites très fines présentent un retrait important au séchage qui provoque des fentes de retrait dans la pâte et un soulèvement de la lame sur ses bordures (Huet, 1971).

Pour parer au décollement des lames on peut :
1) faire des dépôts orientés à partir d'une goutte de suspension pour limiter les forces de retrait, mais cela ne suffit pas toujours … dans ce cas ne pas hésiter à faire 3, 4 ou 5 lames de dépôt orienté pour augmenter les chances d'en réussir 2 !
2) recoller les pâtes orientées à l'aide d'une colle … mais amorphe à la DRX ;
3) mélanger une colle "amorphe" (type tapisserie) à la suspension pour donner de la cohérence au dépôt.



Figure 9 – Etalement des pâtes orientées et exemple de lames décollées au séchage.

Echange des cations interfoliaires – saturation.

Les minéraux argileux ont des comportements physiques et des propriétés structurales qui varient avec la nature du cation qui occupe l'espace interfoliaire. Ainsi on est quelques fois amené à introduire divers cations dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux afin d'en analyser le comportement et de là affiner la détermination minéralogique. Cet échange se fait généralement à partir de solutions de chlorures. Mais les cations pénètrent plus ou moins facilement dans les espaces interfoliaires en fonction de différents facteurs. Schématiquement on peut définir un ordre de pénétrabilité (Pelcoux et al., 1971) :

$$Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Mg^{++} < Ca^{++} < H^{+}$$

Pour procéder à l'échange on met 5 à 10 g d'échantillon en suspension dans 100 cc de l'électrolyte choisi dans une bouteille de 125 cc. Les bouteilles sont placées sur un agitateur magnétiques, soit, dans le cas de séries plus importantes, mises dans un container que l'on fait tourner à 20-40 tours/mn. Cette agitation est menée pendant 3 à 4 heures après quoi on laisse se décanter la suspension et on renouvelle l'électrolyte. L'opération est en principe réalisée 4 fois, puis l'échantillon est lavé pour être débarrassé des sels et être mis en suspension.

- Potassium – On utilise une solution 1N de KCl (74,5 g/L).
- Magnésium et Calcium – On utilise une solution 1N de $MgCl_2$ (97 g/L) ou $CaCl_2$ (110,9 g/L).
- Sodium – On utilise une solution 2N de NaCl (116,6 g/L). Le lavage des échantillons se révèle difficile, car les minéraux échangés Na+ sont très dispersés (en particulier les smectites) … il faut pousser la centrifugation au maximum.
- Lithium – Les minéraux argileux échangés Li^{+} sont également très dispersés et difficilement lavables … et surtout le chlorure de lithium est très hygrophile : les échantillons séchés en étuve se réhydratent à l'air et redeviennent pâteux et collants si des traces de LiCl subsistent après lavage. Aussi les échanges au Li^{+} sont généralement faits avec des solutions de $Li_2(SO_4)$ ou Li_2SO_4, H_2O (Lim & Jackson, 1986).

A la base, et par définition, la smectite est un minéral qui gonfle à 17 Å à l'Ethylène Glycol quand il est échangé Mg^{++}. En fait il y a très peu de différences de comportement entre un minéral TOT échangé Mg^{++} ou Ca^{++}. Or le cation interfoliaire de loin le plus commun dans les minéraux naturels est Ca^{++}. C'est aussi Ca^{++} qui est le cation quasi exclusif des fractions argileuses décarbonatées par HCl puisque la réaction de décarbonatation forme du $CaCl_2$.

L'échange avec d'autres cations, en particulier K^{+} et Li^{+} peut provoquer des fermetures différentiées des feuillets TOT selon la structure de ces feuillets (charge globale, ou localisation des charges). Ainsi le comportement d'une smectite échangée Li^{+} permet de distinguer parmi les smectites alumineuses dioctaédriques : les beidellites à charges exclusivement d'origine tétraédrique des montmorillonites et beidellites mixtes qui ont des charges d'origine octaédriques.

Les cations interfoliaires sont aussi importants lors de l'analyse chimiques des minéraux. Pour assurer un maximum une formule structurale il faut équilibrer correctement les charges, pour cela il ne faut pas de Mg++ en position interfoliaire puisque c'est un cation susceptible d'être dans l'octaèdre. On échange la fraction argileuse en Ca^{++} ou Ba^{++} préalablement à l'analyse, ce qui lève toute ambiguïté.

5 Traitements spéciaux

Certains traitements permettent d'améliorer l'extraction des minéraux argileux, ou améliorer la DRX de ces minéraux, ou s'avèrent même être nécessaires pour compléter la détermination. Mais attention, tous les traitements chimiques sont agressifs à des degrés divers vis-à-vis des minéraux argileux. Il est souvent difficile d'en connaître les effets, donc toujours opérer avec circonspection et être attentif aux DRX finaux. Les minéraux trioctaédriques, donc magnésiens, sont en règle générale beaucoup plus sensibles aux attaques chimiques (en particuliers aux pH acides) que les minéraux dioctaédriques alumineux. Les minéraux à fer ferreux sont également plus sensibles justement par la présence de Fe^{++} qui risque de s'oxyder et donc déstabiliser le minéral.

Quelques fois les diagrammes de diffraction sont peu intenses, à raies évasées, ce qui en rend l'interprétation difficile et peu sûre. Ceci peut résulter de :

- la présence de matière organique ;
- la présence de fer amorphe ;
- la présence de carbonates ;
- la mauvaise dispersion des argiles ;
- etc …

Ces substances peuvent enrober les particules argileuses et constituer un voile à la diffraction des Rayons X. Ces substances agglomèrent aussi les particules ce qui les empêche d'être dispersées et dégrade leur orientation. Ces effets justifient quelque fois la mise en œuvre de traitements spéciaux car il vaut mieux prendre le risque d'attaquer partiellement les argiles que de renoncer à une série de diagrammes.

Mais si pour des échantillons isolés il n'est pas possible d'obtenir une suspension stable en présence de carbonates, de sulfates, ou de produits amorphes (organiques ou ferriques) il est souvent préférable de renoncer à l'obtention d'une fraction <2 µm et de procéder simplement à la récupération de particules fines après une brève décantation, plutôt que de se lancer dans des attaques chimiques.

5.1 Dispersion aux ultra-sons

Ce traitement (Fig. 10) ne présente pas inconvénient pour les minéraux argileux, en revanche il est efficace pour une meilleure désagrégation des particules argileuses, faciliter les suspensions, permettre une meilleure orientation des particules, etc. Le traitement ultra sonique peut éventuellement être appliqué pour mettre en suspension des échantillons contenant du carbonate ou du gypse sans passer par les attaques chimiques (Haekal & Herbillon, 1976).

Le traitement sonique est souvent un bon moyen pour extraire les particules argileuses dans des roches dures (roches granitiques, grès, quartzites, arkoses, …). Il permet de limiter le broyage (pour ne pas trop éclater les grains non-argileux) et libérer les particules fines des porosités et des micro-fractures.



Figure 10 – Sonde de sonification pour introduction directe dans les bouteilles ou les tubes de centrifugeuse.

5.2 Matière organique

5.2.1 Matière organique figurée/dispersée

Ce traitement n'est pas très agressif pour les argiles, mais en favorisant une meilleure désagrégation des particules il peut faciliter la mise en suspension et l'orientation des particules. Il s'applique surtout aux échantillons de sols à matière organique peu évoluée/structurée. En général il n'apporte pas beaucoup d'amélioration aux échantillons "géologiques" riches en matière organique, car les MO de ces échantillons sont riches en C et difficilement attaquable … d'ailleurs ces matières organiques "géologiques" sont beaucoup moins gênantes pour la dispersion et la diffraction. Mais, il est illusoire de croire qu'on éliminera les fortes teneurs en MO (>1%) de certains échantillons (tourbes, podzols, etc.).

On verse dans un bécher 50 cc de suspension auxquels on rajoute 50 cc de NaClO (hypochlorite de sodium = eau de javel) à 47-50° chlorométriques. L'échantillon est chauffé sur agitateur magnétique à 50-60°C. Le temps de traitement varie suivant les échantillons de 5 à 20 mn. A la suite du traitement l'échantillon est lavé jusqu'à obtention d'une suspension stable.

Ce traitement échange au moins partiellement les cations interfoliaires des minéraux TOT par Na^+. Généralement cet effet reste assez faible car Na remplace difficilement les autres cations interfoliaires communs (K, Ca, Mg). Mais l'effet se marque tout de même par une forte dispersion de la suspension. Un palliatif simple est de débuter le lavage par une solution $MgCl_2$ (1N, 97 g/L), on débute ainsi l'échange en même temps qu'on élimine l'hypochlorite. Au bout de 3 lavages mettre en route la procédure d'échange (voir ci-dessus).

Il existe aussi une méthode similaire à l'eau oxygénée, mais l'eau oxygénée de qualité technique contient des quantités significatives de phosphore qui se fixe aux argiles puis nuit à leur dispersion et peut éventuellement aussi bloquer les feuillets des minéraux gonflants.

5.2.2 Hydrocarbures

Ce traitement est préférable au traitement à l'hypochlorite de sodium dans le cas d'échantillons riches en hydrocarbures solubles : roches magasin de gisement pétroliers.

La roche broyée (<500 µm) est mélangée à un volume égal de chloroforme. Le mélange est agité à froid pendant quelques minutes. On récupère l'échantillon par centrifugation à 4000 tours/mn pendant 5 mn. Plusieurs lavages sont généralement nécessaires. La poudre est ensuite séchée à l'air libre sous hotte. La remise en suspension de la poudre finale nécessite généralement une dispersion par ultra-sons. Précautions pour ne pas inhaler les vapeurs !

5.3 Sulfates – carbonates - phosphates

5.3.1 Sulfate de Calcium (gypse-anhydrite)

La présence de sulfate de calcium provoque la floculation des argiles et empêche leur mise en suspension. Il faut éliminer le plus possible les cristaux visibles, soit par tamisage, soit par trie à la pince. On met l'échantillon dans une solution concentrée de NaCl (100 g/L) avec agitation pendant 1 heure environ. Quelquefois il faut renouveler la solution 2 à 3 fois. Par la suite, la suspension est lavée par les méthodes habituelles.

Ce traitement échange les cations interfoliaires des smectites par Na^+ et constitue un dispersant actif. Il arrive quelquefois qu'il ne soit plus possible de faire tomber la suspension à la centrifugation et ceci avant que la totalité de NaCl soit éliminée (tester au goût !). Il faut alors procéder à un échange par $MgCl_2$. Pour simplifier on peut laver les échantillons 3 fois avec une solution $MgCl_2$ (1N, 97 g/L), puis débuter directement la procédure d'échange (voir ci-dessus).

5.3.2 Phosphate

Traitement par l'acide nitrique HNO_3. Les échantillons phosphatés sont souvent aussi carbonatés, le traitement HNO_3 élimine à la fois les carbonates et les phosphates, il n'est pas nécessaire de faire une décarbonatation préalable.

L'échantillon broyé en poudre est versé dans un bécher et mouillé à l'eau distillé. Le bécher est placé sur agitateur magnétique. De l'acide nitrique à 20% (environ 4N) est ajouté lentement jusqu'à ce que l'effervescence due à l'attaque du carbonate soit terminée. Un surplus d'acide est alors ajouté jusqu'à obtenir un pH voisin de 2. On poursuit l'attaque en agitant pendant 15 mn. Lavage des échantillons jusqu'à élimination de l'acide et tenue en suspension. Si l'argile ne tient pas en suspension après ce traitement c'est que l'attaque du phosphate n'est vraisemblablement pas terminée, une deuxième attaque de 15 mn à HNO_3 peut-être faite.

Ce traitement permet d'obtenir de bonnes suspensions d'argiles avec des échantillons très riches en phosphates. Les argiles magnésiennes (attapulgite et smectite-Mg) y résistent apparemment bien, par contre les minéraux argileux ferreux (greenalite, glauconite, chlorite-Fe) sont attaqués, sinon détruits.

5.3.3 Carbonates- sulfates-phosphates par résines échangeuses

Les résines échangeuses peuvent être utilisées pour "capter" les cations en solution et ainsi "épuiser" (dissoudre) les minéraux renfermant ces cations. L'originalité du traitement avec des résines échangeuses de cations est d'offrir la possibilité de disperser et séparer avec le même traitement et avec la même résine les carbonates, les sulfates et les phosphates (Chahi et al., 1993). Différentes résines échangeuses sont disponibles sur le marché. Elles se présentent sous forme de granulés et peuvent être régénérées par traitement acide.

La résine est mélangée à la suspension de l'échantillon. L'ensemble est agité et généralement chauffé 60°C pour accélérer la réaction. Mais la manip est longue. On compte 2 heures de traitement pour saturer les résines, et il faut souvent effectuer 4-5 cycles de traitement … et aussi régénérer les résines. Les minéraux se dissolvent successivement dans l'ordre suivant: calcite = gypse > dolomite > francolite. On admet généralement que ce traitement n'est pas agressif vis à vis des argiles … mais il les attaque, mais la cinétique de dissolution des argiles (silicates) est beaucoup plus lente que celle des minéraux traités (carbonates, sulfates, phosphates). Le traitement peut être utile/efficace dans certains cas spécifiques.

5.4 Silice cryptocristalline (opale, cristobalite, etc …)

La solubilité de la silice croit avec la température et de façon exponentiellement au-delà de pH 8,5. Ce sont ces propriétés qui sont exploitées pour ce traitement. Ajouter à l'échantillon 50 à 100 cc de soude (NaOH) 0,5 N, placer sur agitateur magnétique et chauffer à 80 C pendant 1 à 5 minutes (Dabin, 1968). Refroidir l'échantillon dans l'eau froide pour ralentir la réaction et le laver rapidement à l'eau distillée.

Ce traitement est assez agressif vis-à-vis des argiles et de tous les silicates. On peut se contenter de travailler avec des solutions de NaOH à 0,1 N. A la suite du traitement les argiles sont partiellement échangées en Na^+, il convient de les échanger Mg^{++} (voir plus haut).

5.5 Oxyhydroxydes

5.5.1 Oxyhydroxydes amorphes – Fe – Al - Si.

On utilise la méthode préconisée par Ségalen (1968) qui consiste en une alternance d'attaques acides et basiques. Elle permet l'élimination des produits minéraux amorphes mais n'attaque que peu les oxydes de fer bien cristallisés

Placer l'échantillon dans 50 cc de HCl à 8N sur agitateur magnétique pendant 30 mn. Centrifuger à 3000 tours/mn pendant 5 mn, puis placer l'échantillon dans 50 cc de NaOH à 0,5 N que l'on porte à ébullition pendant 5 mn. Centrifuger pendant 5 mn. Ce cycle de traitement est à effectuer 2 à 3 fois.

Ce traitement est aussi très agressif pour les argiles (les minéraux magnésiens n'y résisteraient sûrement pas !). Il n'est à envisager que dans des cas extrêmes. En revanche ce traitement peut être très utile pour éliminer les produits amorphes pour d'autres raisons que la DRX … pour doser les éléments mis en solution, "nettoyage" d'échantillons à traiter ou observer par d'autres méthodes … c'était le but visé par Ségalen (1968) qui étudiait les produits mal cristallisés des sols alumino-ferrugineux lessivés sur roches basiques (andosols).

5.5.2 Oxyhydroxydes de fer (amorphes et cristallisés)

Méthode DEB

Cette méthode met en œuvre l'hydrosulfite de sodium $S_2O_4Na_2H_2O$, utilisé dans l'industrie pour le blanchissement, et qui provoque la réduction du fer. La méthode n'élimine théoriquement que le fer libre (non silicaté). Elle reste assez agressive vis-à-vis des minéraux argileux malgré la solution tamponnée.

Placer l'échantillon dans 100 cc de solution tampon d'acétate de sodium $C_2H_3NaO_2$ (136 g d'acétate de sodium/L) et rajouter 4 g d'hydrosulfite. Placer sur agitateur magnétique et chauffer à 40°C pendant 30 à 50 mn (Deb, 1950 ; Ségalen, 1971).

Méthode De Endredy

La méthode De Endredy consiste à dissoudre les oxydes de fer libre des échantillons dans une solution oxalique en activant la réaction de dissolution par irradiation avec des rayonnements ultra-violets (De Endredy, 1963 : Ségalen, 1970).

Le réactif est constitué par une solution de TAMM :

- 12,61 g d'acide oxalique dihydrate (HOOC-COOH, $2H_2O$)
- 24,9 g d'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$)
- 1 L d'eau distillée.

La source de rayons ultra-violets (lampe 200-400 W) est placée dans une enceinte (armoire de paillasse) munie d'une aération/ventilation pour éviter l'échauffement. L'intérieur de l'enceinte est tapissé de papier aluminium pour former réflecteur.

0,5 g d'échantillon broyé fin et 100 mL de réactif de TAMM sont mis dans un cristallisoir en pyrex de ∅ 8 cm environ et placé sous la lampe UV. Il est nécessaire que l'échantillon soit bien désagrégé et qu'il ne forme qu'un fin film de matière au fond du cristallisoir, car les UV ne pénètrent pas la matière solide. Le temps d'exposition varie entre 1 et 3 heures. Il convient de remuer les échantillons toutes les demi-heures pour exposer toutes les faces des grains aux UV. Les couleurs des oxyhydroxydes de fer disparaissent progressivement, l'échantillon devient généralement verdâtre. Laver les échantillons après traitement.

S'assurer du bon fonctionnement de la ventilation, l'échauffement excessif conduisant à la concentration de la solution par évaporation. Couper la lampe UV avant ouverture de l'enceinte lors des interventions.

La méthode est très satisfaisante même pour l'élimination des oxydes de fer bien cristallisés. D'autre part, en opérant en milieu tamponné on protège relativement bien les minéraux argileux, néanmoins les smectites sont tout de même attaquées. D'autre part, les ions interfoliaires des minéraux smectitiques sont échangés par NH_4^+ et il est nécessaire de refaire un échange Mg^{++} pour interpréter correctement les minéraux interstratifiés, voire même les smectites. Pour simplifier on peut laver les échantillons 3 fois avec une solution $MgCl_2$ (1N, 97 g/L), puis débuter directement la procédure d'échange (voir ci-dessus).

Gibbsite – Goethite par chauffage

De grandes quantités de gibbsite et de goethite peuvent masquer les DRX des minéraux argileux. Ces minéraux peuvent être deshydroxylés par d'un chauffage. On obtient alors des oxydes très mal cristallisés ou amorphes qui peuvent être éliminés par dissolution sélective.

Chauffage	gibbsite 4h à 250°C ; goethite 4h à 300°C.

Dissolution sélective de Al et Fe par attaque NH4F 1N pendant 3 minutes à ébullition, refroidissement et lavage (voir ci-dessus)

5.6 Aluminium interfoliaire –minéraux intergrades

L'aluminium en position interfoliaire peut bloquer les structures des minéraux TOT qui de ce fait ne se rabattent pas totalement au chauffage. Le blocage des feuillets au chauffage conduit à les interpréter comme des minéraux interstratifiés à composante chloritique (Chl-Verm ou Chl-Sm). En fait le blocage au chauffage peut être lié à la présence d'aluminium interfoliaire qui peut être éliminé par dissolution sélective. Si le blocage disparaît après traitement/dissolution de l'aluminium interfoliaire ces minéraux se révèlent être des minéraux sans composante chloritique (vermiculite, smectite ou interstratifiés divers à composante illitique). Il est donc important de pouvoir asseoir cette détermination.

5.6.1 Méthode au fluorure d'ammonium

L'aluminium interfoliaire peut être extrait par la méthode Rich et Obenshain (1955) au fluorure d'ammonium (NH_4F).

Amener NH_4F 1N (37,4 g/L) à ébullition sur agitateur magnétique et y verser l'échantillon. Laisser à ébullition pendant 3 mn. Refroidir la suspension par plongée dans un bécher d'eau froide. Laver l'échantillon. Parfois l'échantillon tient en suspension alors qu'il est encore acide ; dans ce cas rajouter une "pincée" de $MgCl_2$ qui favorise la floculation et participe à un échange partiel des interfoliaires.

Cette méthode n'attaque pas la couche brucitique des minéraux chloriteux, mais reste agressive vis-à-vis des structures argileuses, donc à suivre l'évolution des diagrammes de DRX avec circonspection. D'autre part, elle échange les minéraux TOT par NH_4^+ qui de ce fait se comporte comme s'ils étaient échangés à K^+. Aussi il est nécessaire de procéder à un échange Mg^{++}. Il est possible d'employer du NaF, ce qui permet en principe d'avoir des minéraux argileux échangés Na^+ et bien dispersés. Pour simplifier on peut laver les échantillons 3 fois une solution $MgCl_2$ (1N, 97 g/L), puis débuter directement la procédure d'échange (voir ci-dessus).

5.6.2 Méthode au citrate de sodium

Aluminium et fer interfoliaire peut aussi être extrait par attaque au citrate de sodium (méthode Tamura, 1957).

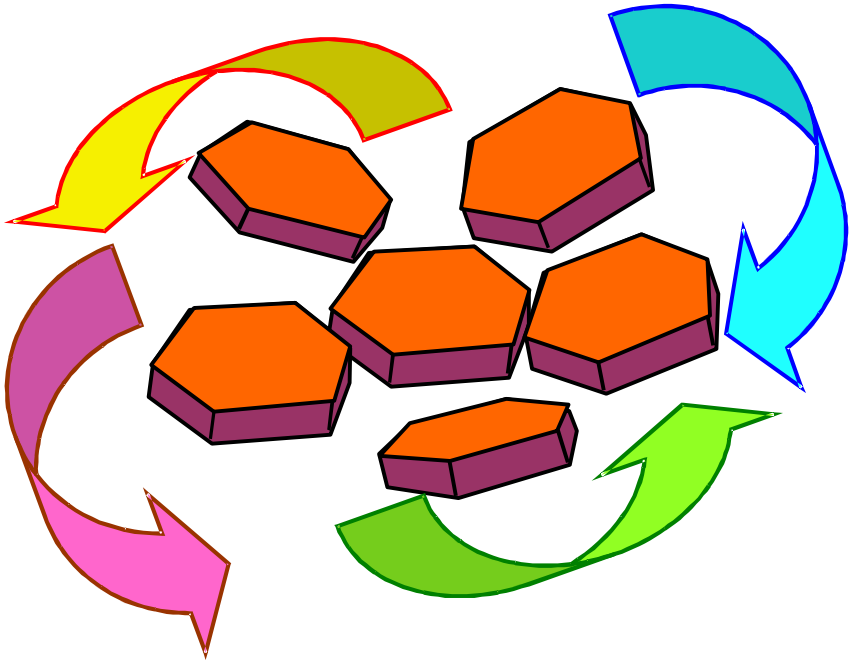
Le culot de centrifugation de la fraction <2 µm est mis dans un bécher en présence de 200 mL d'une solution normale de citrate de sodium ($C_6H_5Na_3O_7$) (258 g/L). Agitation et chauffage à environ 80°C pendant 1 heure. Le traitement est recommencé une seconde fois.

Après lavage l'argile doit être échangée Mg^{++}. Pour simplifier on peut laver les échantillons 3 fois une solution $MgCl_2$ (1N, 97 g/L), puis débuter directement la procédure d'échange (voir ci-dessus).

NB : le citrate de sodium est un additif alimentaire (E331) qui est utilisé comme régulateur de l'acidité, séquestrant, émulsifiant ou stabilisant.

5.7 Remarques

Les méthodes utilisées pour l'élimination des produits amorphes Si, Al, Fe, on été mis au point par les pédologues pour le dosage de ces produits dans les sols. Ces méthodes attaquent toujours à des degrés divers les minéraux argileux. Mais pour le cas qui nous intéresse, on veut surtout éliminer les amorphes qui gênent soit l'orientation des particules, soit la diffraction des rayons X. Pour cela il suffit très souvent d'employer des solutions plus diluées et sur des temps de réaction plus courts pour déjà obtenir des résultats satisfaisants et ainsi limiter le risque d'attaque des minéraux argileux et surtout de détruire les édifices interstratifiés. Lors du traitement d'une série d'échantillons il est utile de traiter en même temps et dans les mêmes conditions 1 à 3 échantillons de référence afin d'avoir un contrôle des effets des traitements.



6 Etude par DRX

Le but de cette partie n'est pas de donner une méthode de détermination complète des minéraux argileux, mais d'introduire les principes de base de la détermination. D'autant plus qu'il existe depuis longtemps des modèles ou logiciels de détermination des diagrammes de diffraction des minéraux argileux (Reynolds, 1985 ; Drits & Plançon, 1994 ; Bouchet et al., 2000 ; Plançon & Drits, 2000 ; Hubert et al., 2009) … mais il faut bien être clair que ces logiciels ne sont que des "système expert" qui raisonnent en "if" et "if not" … et ne répondent qu'en fonction de ce qu'on leur a fourni ou demandé … pour nourrir ces systèmes et surtout pour juger de la validité de leur réponse il y a besoin de connaître les règles générales du jeu … c'est le but fixé ici : donner les outils qui permettent de faire correctement et avec esprit critique !

6.1 Introduction

La détermination des minéraux argileux est basée sur la connaissance de la distance réticulaire des plans (001) ou de leurs harmoniques (002), (003), etc… qui sont des fractions entières de la distance basale (001).

> *A savoir qu'en première approximation, sur un diagramme de DRX tracé à angles constants (cas habituel), les réflexions correspondant aux harmoniques présentent des distances égales entre elles.*

Pour certains minéraux ces distances réticulaires basales se déplacent d'une manière caractéristique après certains traitements spécifiques appliqués aux lames (voir entre autre Robert, 1975 et Brindley & Brown, 1980).

Normal (N)

Un diagramme de DRX est enregistré à partir de la lame séchée à l'air. C'est le diagramme de référence auquel on se reporte pour juger des déplacements de raies occasionnés par les autres traitements.

Ethylène-Glycol (G)

Ce traitement a pour effet de faire "gonfler" les smectites.

Les lames sont placées une nuit en atmosphère d'éthylène-glycol. Pour assurer la saturation et donc la réaction correcte au test il fait passer les lames à la diffraction dans moins de temps après saturation car l'éthylène-glycol est volatile et les argiles se désaturent progressivement. En cas de "contrariété" on peut remettre en saturation et recommencer.

> *L'atmosphère d'éthylène glycol est obtenue en faisant le vide dans un récipient dans le fond duquel ont été mis quelques cc d'éthylène-glycol. Dans la pratique un utilise un bocal large pour pouvoir y introduire les lames orientées et à fermeture hermétique (bocal de conserve). Les lames sont montées sur des supports où elles sont séparées les unes des autres par des intercalaires pour que les frottis orientés soient bien en contact avec l'atmosphère (Fig. 11). Laisser les lames en atmosphère éthylène-glycol au moins pour 12 heures.*
>
> *Une fois le vide fait on ferme le robinet du récipient et on fait une entrée d'air sur la pompe pour la purger avant arrêt. Changer l'éthylène glycol au bout d'un certain temps (année).*
>
> *NB : l'éthylène-glycol est l'antigel commun des circuits de refroidissement des voitures.*



Figure 11 – Disposition des lames orientées dans un support à "intercalaires" pour être en atmosphère d'Ethylène-Glycol ou d'Hydrazine Hydrate.

Hydrazine-Monohydrate (H)

Ce traitement a pour effet de faire "gonfler" les minéraux de la famille de la kaolinite (Wada et al., 1968 ; Range et al., 1969). Ce gonflement permet de distinguer la kaolinite de la chlorite sur le pic vers 7Å ((001) kaolinite et (002) chlorite) car la chlorite ne réagit pas à l'Hydrazine. Mais, avec la précision des appareils actuels cette distinction se fait aisément avec la séparation des raies vers 3,50Å ((002) kaolinite et (004) chlorite). Il peut encore être utile pour détecter des teneurs très faible de kaolinite à côté de la chlorite, mais85

cette distinction est rarement cruciale. De plus le test n'est pas toujours discriminant car certaines kaolinites (mal cristallisées et fireclay) qui ne "gonflent" pas à l'hydrazine (Thiry et Weber, 1977). En fait le test ne se justifie vraiment que pour des études spécifiques sur les minéraux de la famille de la kaolinite.

Les lames sont placées une nuit en atmosphère d'hydrazine (N_2H_4 H_2O), avec un dispositif similaire à celui décrit pour l'éthylène-glycol. Après saturation les lames doivent être passées rapidement à la diffraction car l'hydrazine est plus volatile que l'éthylène-glycol et on ne peut assurer une saturation correcte au-delà de 3 heures.

> *Le test a été délaissé progressivement par les équipes qui étudient les minéraux argileux, ceci à cause des contraintes de manipulation de l'hydrazine. Une exposition aigüe peut irriter les yeux, le nez, la gorge, donner lieu à des eczémas de contact et des nausées … et autres complications.*

Chauffage 490°C (C)

Ce traitement est le chauffage standard appliqué systématiquement dans la plus part des laboratoires. La limite de 490°C a été choisie pour détruire la kaolinite (déhydroxylation) mais être sans effet sur les chlorites. S'il détruit bien la kaolinite il a par contre des effets variables sur les chlorites dont certaines (surtout les ferrifères) sont également détruites à cette température. Le test n'est donc pas entièrement discriminatoire pour la distinction kaolinite/chlorite (tabler plus sur la position de la raie vers 3,50Å).

Les minéraux de la famille des vermiculites et smectites sont déhydratés de façon irréversible à cette température, ils sont "fermés" à 10Å. Cette fermeture des minéraux est une caractéristique pour leur identification et surtout pour l'identification des interstratifiés contenant des feuillets smectitiques et vermiculitiques.

Chauffage entre 100 et 350°C (C_{TEMP})

Ce chauffage ne déshydrate pas les smectites et les vermiculites de façon irréversible. Néanmoins il permet d'obtenir des diagrammes de vermiculite et smectites déshydratées ("fermées") tout en respectant la kaolinite ce qui est important pour déterminer les minéraux argileux interstratifiés à feuillets de kaoliniques. Par ailleurs ce traitement déshydrate les haloysites en métahaloysites.

Ce chauffage n'est pas appliqué systématiquement, uniquement aux cas spécifiques pour confirmer ou préciser des déterminations.

6.2 Détermination des minéraux argileux simples

Il faut retenir que : (1) seuls les feuillets smectitiques sont touchés par le traitement au glycol ; (2) le chauffage détruit la kaolinite et déhydrate les minéraux 2/1 dont les feuillets se ferment à 10Å (plutôt 9,8-9,6Å pour les smectites) ; (3) les micas-illite et les chlorites ne sont pas affectés par les traitements (Fig. 12). C'est le non gonflement au glycol après échange à K+ qui est le test pour "consolider" la détermination la vermiculite. Quelques exemples de diffraction sur fraction <2 µm orientée sont présentés et commentés ci-dessous (Fig. 13 à 16).

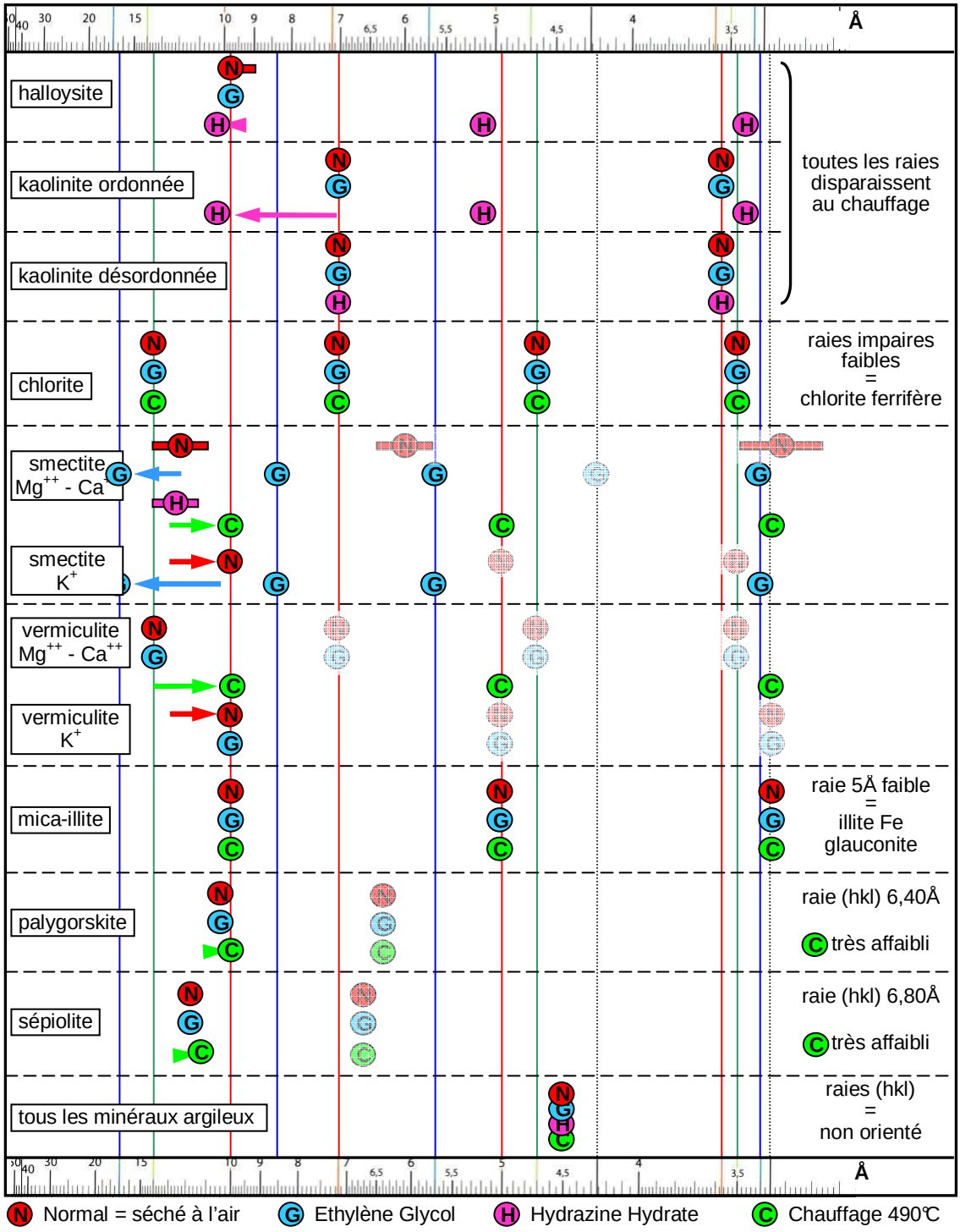


Figure 12 – Réflexion DRX des principaux minéraux argileux simples sur préparation orientée.

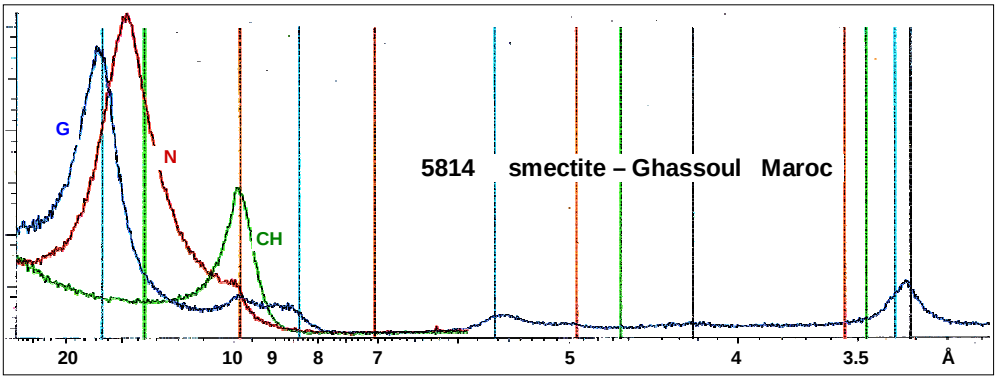


Figure 13 – Diagrammes de diffraction d'une smectite. Les caractéristiques sont : gonflement à 17Å au glycol et rabattement à 10Å au chauffage.

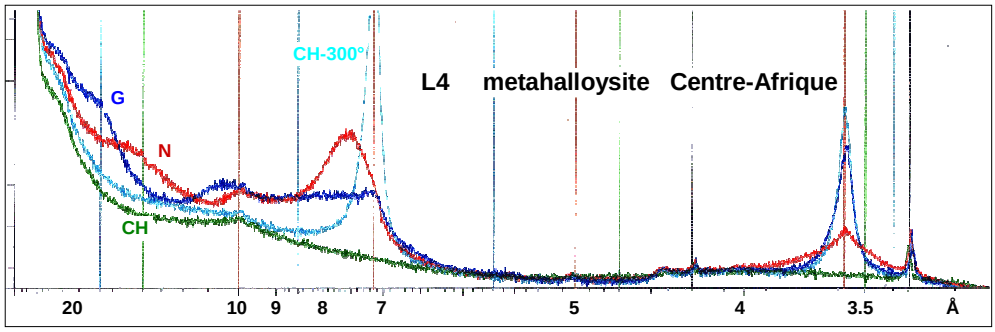


Figure 14 – Diagrammes de diffraction d'une métahalloysite. Sa caractéristique est une destruction au chauffage, comme pour les kaolinites. En revanche au normal la raie à 7Å est très étalée vers les grandes distances et encore plus au glycol. Cet étalement est du à une hydratation des feuillets, mais l'hydratation est probablement partielle et l'ensemble se comporte comme un édifice interstratifié, avec des feuillets à 7,15Å (kaolinite) et des feuillets à 10Å (halloysite). Le diagnostic est confirmé par un chauffage à 300℃ qui ne détruit pas les feuillets mais les déhydrate et les rabat à 7,15Å ?

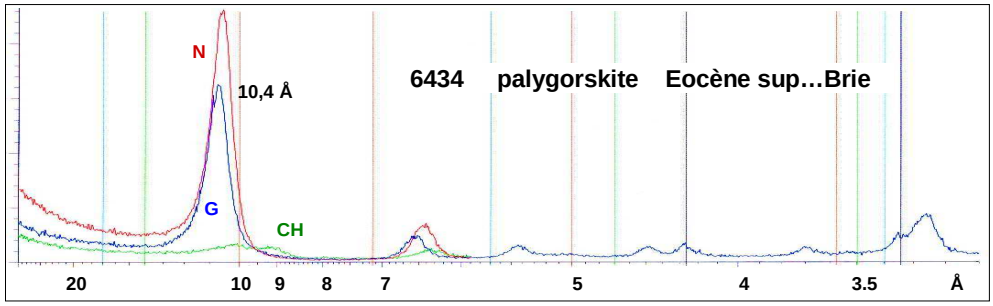


Figure 15 – Diagramme DRX fraction <2 µm orientée de palygorskite. Les raies à 6,40, 5,40, 4,50Å des réflexions (hk0) qui apparaissent sur une préparation orientée car la palygorskite forme des baguettes qui ne s'orientent selon les plans (001) … mais roulent lors du frottement de la pâte.

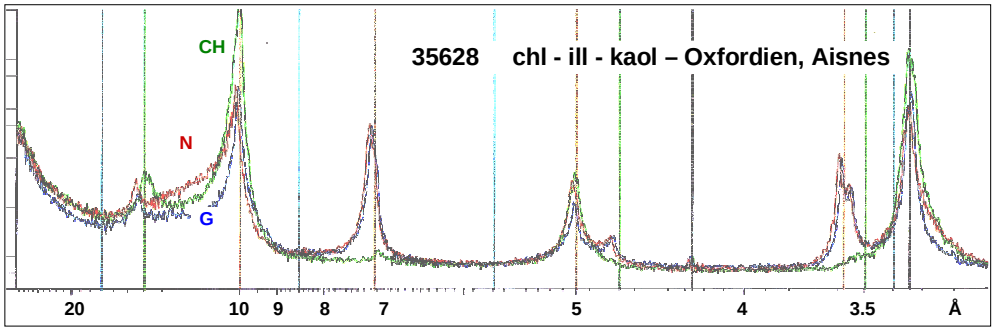


Figure 16 – Diagramme d'un mélange pas trop compliqué. La chlorite est confirmée par la raie à 14Å (001), la raie 4,70Å (003) et la raie à 3,52Å (004) qui se sépare de la raie (002) de la kaolinite à 3,57Å.

6.3 Interstratifiés réguliers

Les interstratifiés réguliers sont généralement formés par l'empilement de deux types de feuillets. Cet empilement est régulier et l'édifice possède ainsi une structure tripériodique ce qui en fait un vrai minéral. Le comportement à la DRX de ces édifices est identique à celui d'un minéral dont la période suivant l'axe C est égale à la somme des périodes formant le motif de répétition (Fig. 17). Par exemple pour un minéral formé par une alternance régulière de feuillet à 10 et 14Å la première réflexion se situe à 24Å. Ils présentent une série rationnelle d'harmoniques sur les diagrammes de DRX. Leur comportement aux différents traitements est égal à la somme des comportements de chaque type de feuillet. Ils se reconnaissent "intuitivement" aux nombreuses raies relatives aux harmoniques résultant de la surstructure à grand espacement réticulaire (Fig. 18).

Quelques types se rencontrent dans la nature et certains possèdent des noms spécifiques.

(10-14c)	tosudite
(10-14sm)	rectorite (allevardite)
(14c-14sm)	corrensite
(14c-14v)	
(14sm-14v)	
(10-10-14sm)	(Sato & Kizaki, 1972)
…	

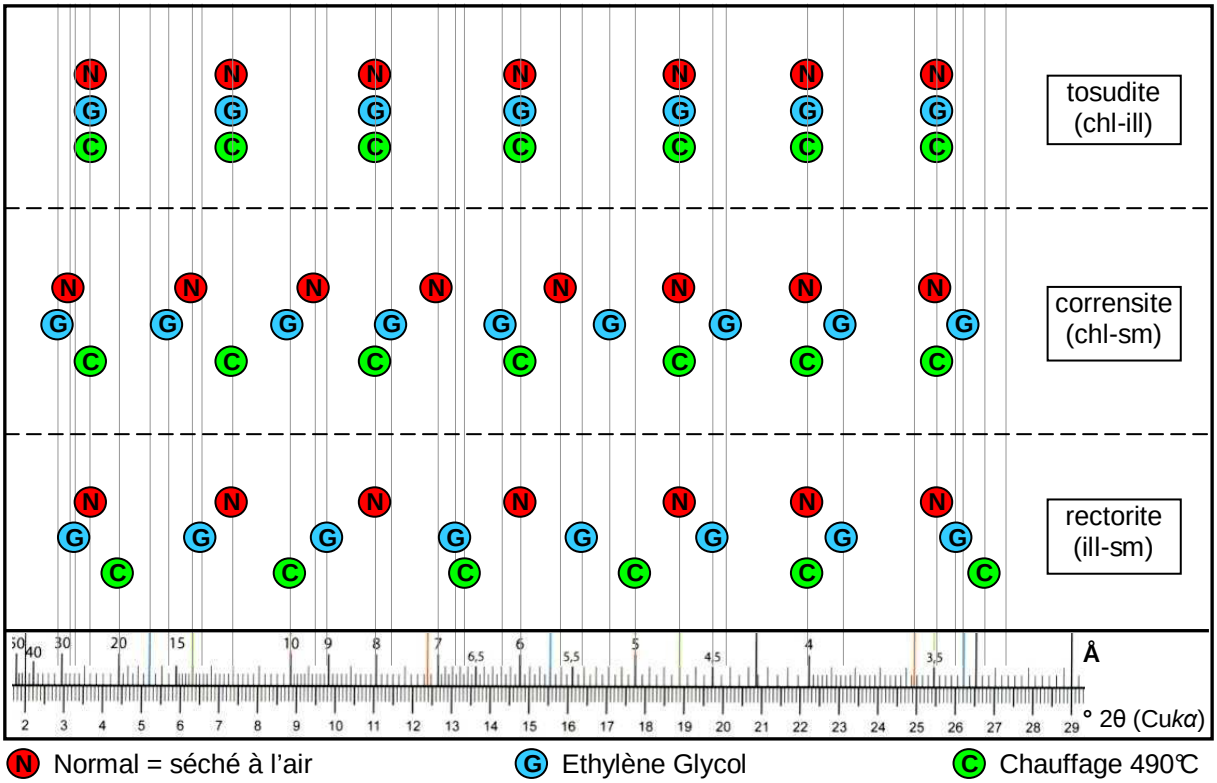


Figure 17 – Réflexions DRX des interstratifiés réguliers les plus communs. Noter la multiplicité des réflexions et l'espacement régulier des harmoniques quand le diagramme est tracé en angles 2θ.

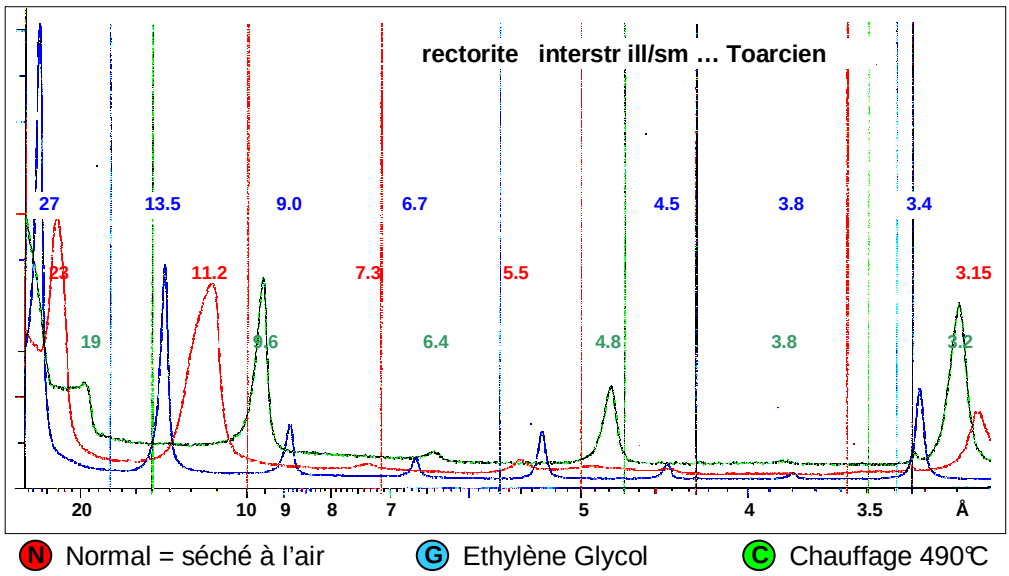


Figure 18 - Diagrammes de diffraction d'un interstratifié régulier illite/smectite, c'est une rectorite (anciennement nommé allevardite). L'interstratifié régulier a par définition une périodicité selon l'axe c et diffracte donc avec une maille élémentaire correspondant à la somme des distances réticulaires des feuillets constituants. Cette périodicité se traduit d'abord par une raie basale aux très faibles angles et toutes les réflexions harmoniques de celle-ci … faites le calcul. De plus les raies sont très fines, traduisant des minéraux biens cristallisés, avec peu de défauts de structure (voir plus loin). Ce sont les raies au glycol qui sont fines, en revanche les raies au normal sont plus larges ceci est du que tous les feuillets de smectite ne présentent le même écartement au normal, certains interfoliaires contiennent 1 molécule d'eau (feuillet à 12Å) et d'autres 2 molécules d'eau (feuillet à 14Å), cette disparité rompt la périodicité selon l'axe c et "acte" comme un défaut de structure.

6.4 Interstratifiés irréguliers

Ces édifices sont formés par l'empilement désordonné, au hasard, sans loi de répétition de deux (ou plusieurs) types de feuillets. L'absence de périodicité, de régularité, le long de l'axe C, se traduit à la DRX par des réflexions irrationnelles, mais en relation avec les réflexions des feuillets constituants (Méring, 1949). Les réflexions obtenues, appelées "effets de pointe", se situent entre les réflexions propres aux minéraux constituants (Fig. 19).

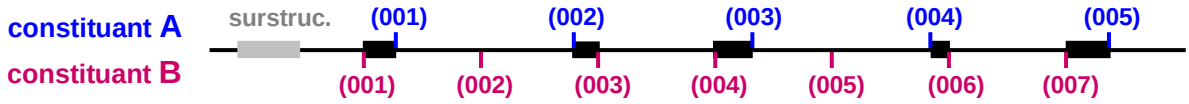


Fig. 19 – Position des réflexions irrationnelles (effets de pointes) des édifices interstratifiés par rapport à la positions des raies caractéristiques de chaque constituant.

Lorsqu'une certaine périodicité existe (ou prédomine) tout de même dans la répartition des feuillets, il peut apparaître une réflexion appelée de "surstructure" correspondant approximativement à cette périodicité. Contrairement à la réflexion basale des interstratifiés réguliers, cette réflexion de "surstructure" est étalée et ne forme pas une suite rationnelle avec les autres réflexions.

Suivant le taux d'interstratification d'un minéral dans l'autre, l'effet de pointe est plus ou moins proche de la réflexion propre à ce minéral (Fig. 20). L'intensité des réflexions est par contre très variable et il est délicat à évaluer (même très approximativement) pour un taux d'interstratification donné.

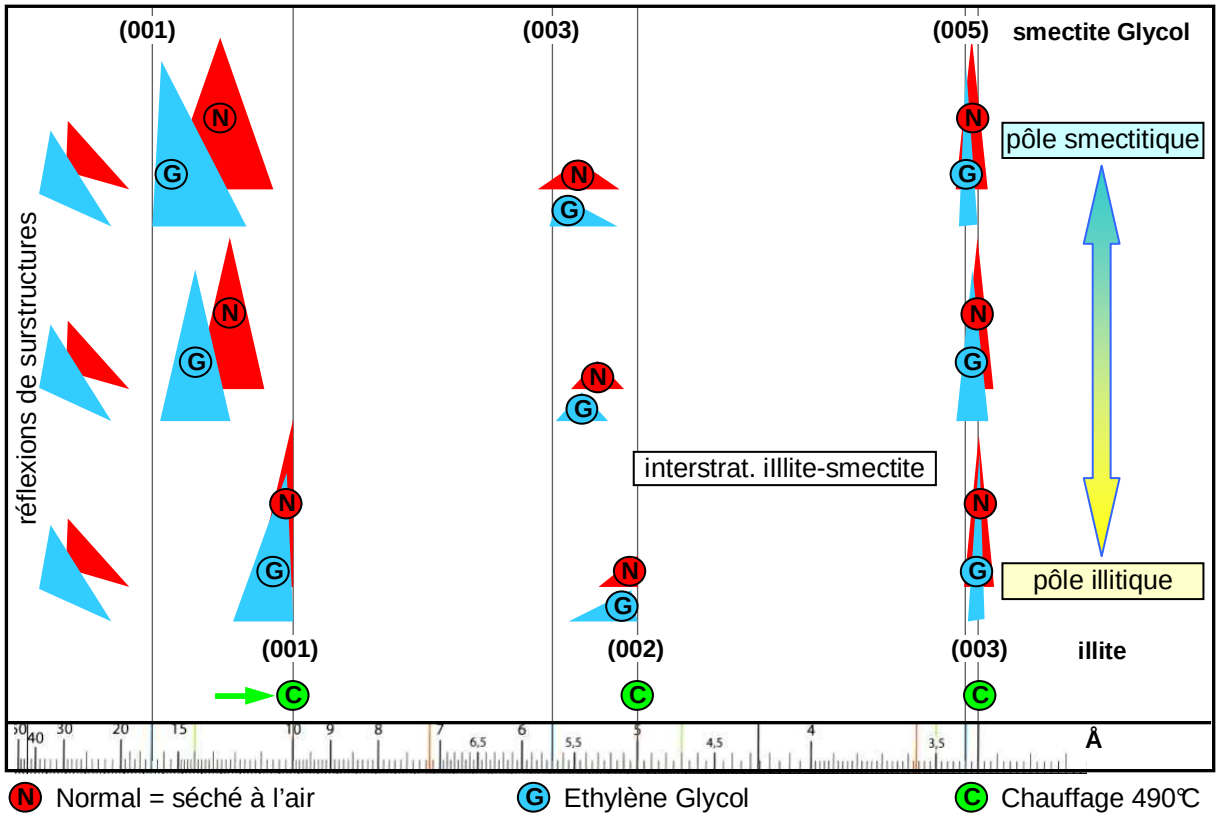


Figure 20 – Variation de la position des réflexions DRX des interstratifiés ill-sm : (1) les réflexions ne constituent pas des harmoniques ; (2) toutes les réflexions se déplacent (gonflent) ou du moins s'ouvrent vers les grandes distances après saturation au glycol ; (3) la position des réflexions dépend du taux d'interstratification.

L'analyse du comportement d'une série d'interstratifiés kaolinite-smectite permet d'illustrer le déplacement des diffractions et leur variation d'intensité en fonction du taux d'interstratification (Fig. 21). La position des diffractions peut-être modélisée (Brindley et al., 1983). En fait, position et intensité des diffractions dépendent du facteur de structure des feuillets des constituants de l'interstratifié. Ainsi pour les Int (K-Sm) il y a une grande différence d'intensité entre la raie basale (001) de la kaolinite à 7,15Å et la raie de diffraction de second ordre (002) de la smectite à l'Ethylène-Glycol à 8,50Å, mais la position des raies de diffraction est très "décalée" vers la smectite malgré la faible intensité de la raie (002) de ce minéral : pour un taux d'interstratification de 50%, la position de la raie est beaucoup plus proche de la raie de la smectite que de la raie de la kaolinite. Les intensités relatives des diffractions aux différents taux d'interstratification sont en revanche plus "directement" proportionnels aux intensités des raies de chaque constituant. Dans cette analyse il n'a pas été tenu compte du facteur R de régularité ou de cohérence des empilements (Reichweite) (Reynolds, 1980 ; Drits & Plançon, 1994) qui peut amener des correctifs importants.

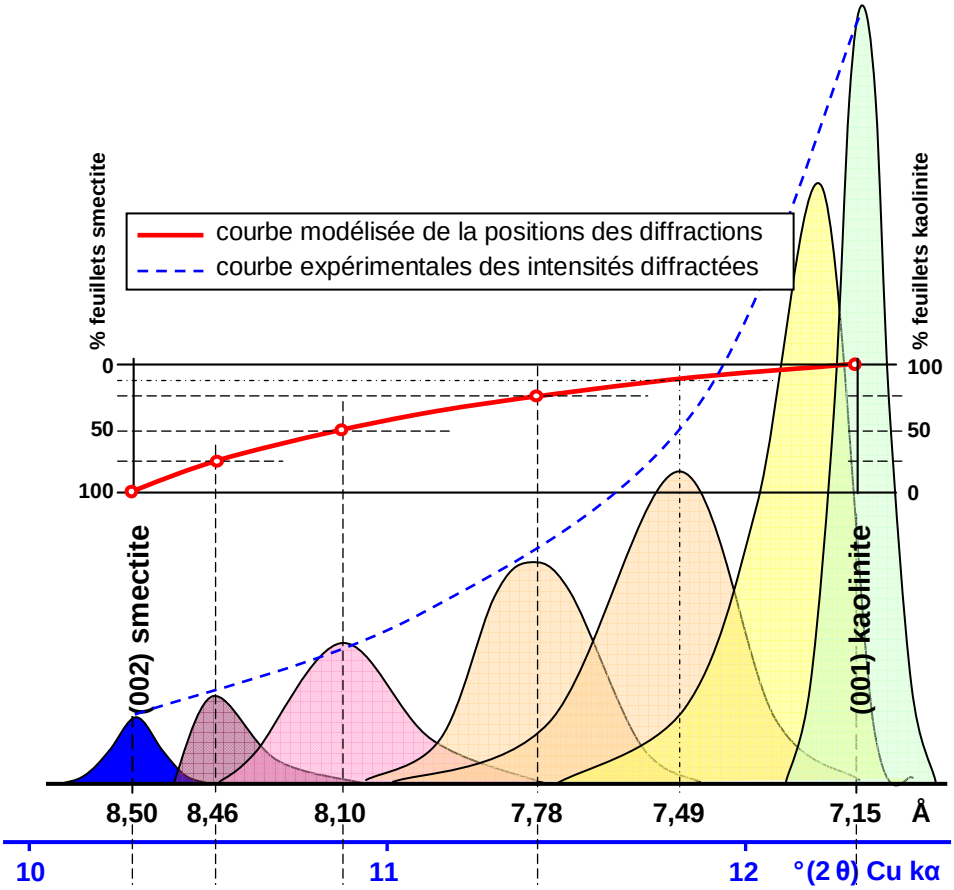


Figure 21 – Position et intensité des réflexions relatives aux interstratifiés kaolinite-smectite. Noter que la position des réflexions n'est pas directement proportionnelle au taux d'interstratification et la très grande variation d'intensité des diffractions. Courbe des positions calculées d'après Brindley et al. (1983). Largeur à mi-hauteur et étalement basal des réflexions est très dépendant du facteur de régularité (reichweite) de l'interstratification.

L'exemple des Int (K-Sm) illustre la "sensibilité" de la position de la diffraction … un très faible décalage vers les grands angles de la raie de la kaolinite peut correspondre à une interstratification de feuillets de kaolinite … mais s'agit-il effectivement d'une interstratification ou simplement un très léger décalage du diagramme (<0,1°(2θ) Cu kα) !... ou encore un effet de taille de particules ultra-fines (Trunz, 1976) ?… pour confirmer/infirmer il faut contrôler les autres réflexions … si ce sont des interstratifiés il faut montrer que ce ne

sont pas harmoniques mais des effets de pointe et que des réflexions sont décalées dans un sens et d'autres dans un autre sens … cela ne peut pas être dû au calage du goniomètre ! … dans le cas des Int (K-Sm) les réflexions de second ordre montrent un comportement opposé … et démontrent qu'il s'agit bien d'interstratification (Fig. 22) … c'est la caractéristique générale des kaolinites "mal cristallisées" ordinairement cataloguées comme fire-clays (Thiry & Weber, 1977).

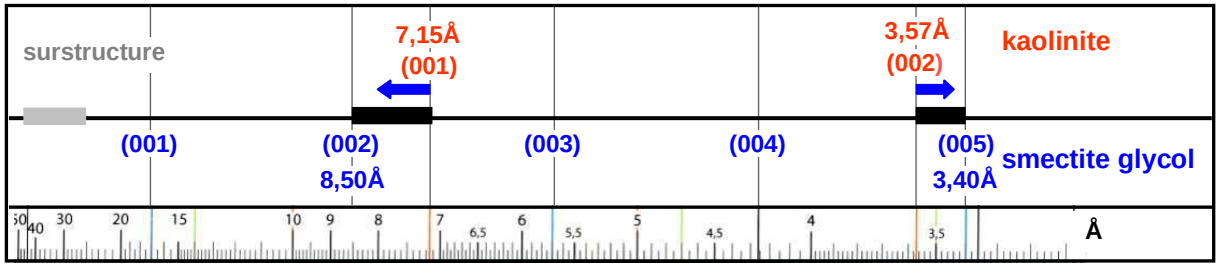
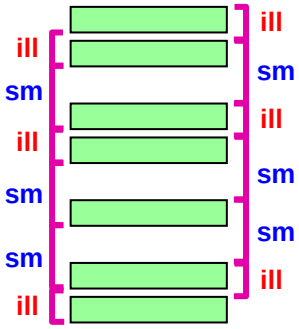
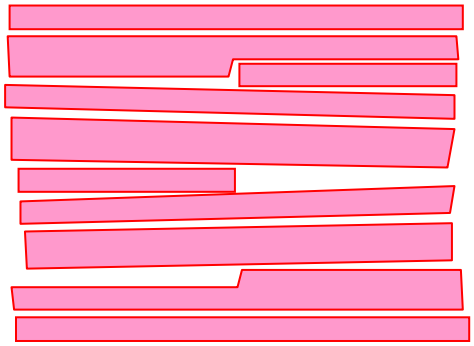


Figure 22 – Position des réflexions des int (K-Sm) et leur déplacement opposé par rapport aux réflexions de la kaolinite. Ce déplacement **antinomique** des raies est **symptomatique** d'édifices interstratifiés … et ne peut en aucun cas être attribué à un défaut de calage de l'appareillage.

qui est qui ?

D'un point de vue formel on ne sait trop comment nommer les différents feuillets. En effet, dans le cas des minéraux TOT, leur spécificité n'est pas dans la constitution des feuillets, mais dans le comportement de leur interfoliaire. Dans le cas d'un interstratifié de feuillets TOT différents on peut s'interroger sur la nature exacte d'un feuillet … feuillet type illite ou smectite ?





discontinuités des feuillets

Il ne faut pas non plus voir les édifices interstratifiés comme un empilement de feuillets … c'est ainsi que les regardent les RX pour se trouver une occasion de diffracter … mais en réalité ce sont surtout des édifices avec des variations latérales dans le plan des feuillets … et qui peuvent être considérés comme des défauts d'empilement ou des croissances latérales.

Dans la pratique on s'accorde généralement à tracer une ligne de base et de prendre en considération la surface des bandes de diffraction … autant au voisinage des premières raies (et surstructures) que près de 5Å … en particulier au Glycol la raie (003) à 5,66Å de la smectite, la raie(002) à 5,00Å de l'illite et la raie (003) à 4,70Å de la chlorite à 4,66 ont habituelelment des intensités comparables ce qui "simplifie" quelque peu le casse-tête … et on "force la main" en considérant que ces minéraux ont toujours un mauvais rendement de diffraction.

Il existe sûrement des édifices irréguliers avec 3 ou 4 composants, en revanche il est difficile de vraiment affirmer leur détermination sur un diagramme de DRX.

6.5 Profil/ largeur des raies de diffraction

La largeur d'une raie de diffraction est une fonction inversement proportionnelle à la taille du réseau qui diffracte, encore appelé domaine cohérent. C'est une fonction intéressante pour distinguer les minéraux mal ou mieux cristallisés. Illite et mica n'ont pas la même signification géologique, il peut être important de les distinguer, car le mica est généralement détritique et hérité des socles alors que l'illite peut-être d'origine sédimentaire ou diagénétique, en particulier dans les réservoirs pétroliers (Fig. 23).

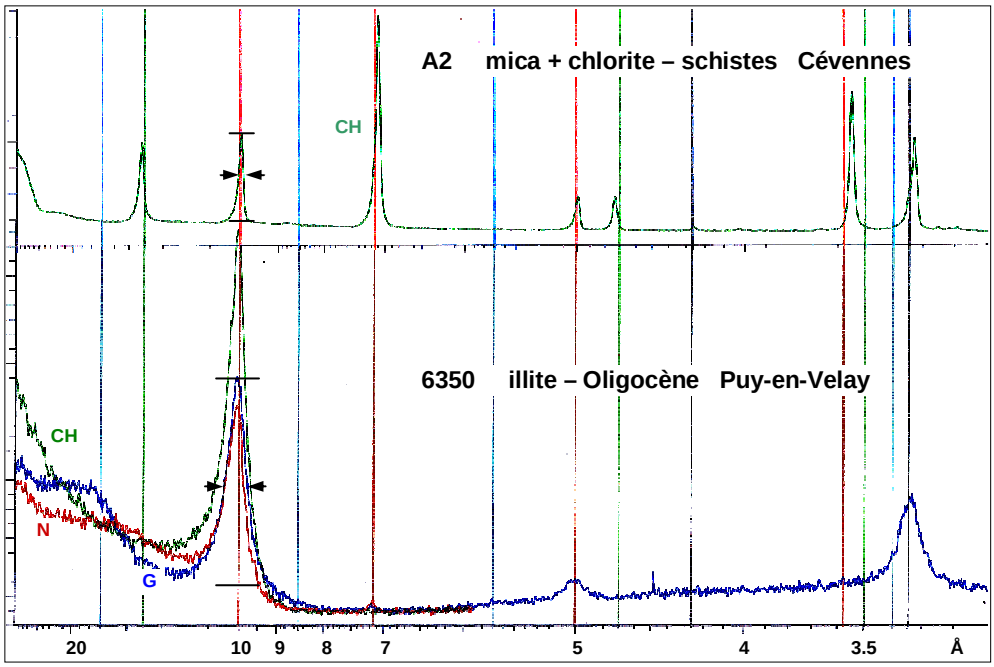


Figure 23 – Comparaison de diagrammes de mica et d'illite. Ils se distinguent aisément par la largeur des raies de diffraction. La chlorite des schistes présente d'ailleurs des raies tout aussi étroites que le mica et se distingue de la même façon des chlorites sédimentaires et diagénétiques qui présentent des raies plus larges.

Mais l'élargissement d'une raie de diffraction peut aussi être du à l'interstratification de feuillets. Ainsi pour les smectites, l'épaisseur de l'interfoliaire est une donnée quantique : les smectite à 14Å = 2 couches de molécules d'eau (échangée Ca^{++} ou Mg^{++}) ; à 12Å = 1 couche de molécules d'eau (échangée Na^{+}) ; éventuellement à 10Å= refermé (échangé K^{+}). Ces types de feuillets peuvent s'interstratifié et donner une raie relativement large au normal … en revanche au glycol l'épaisseur du feuillet passe à 17Å quelque soit le cation (2 molécules de glycol) et la raie s'affine …. si ce n'est pas le cas c'est qu'**il y a effectivement interstratification** de feuillets de différentes natures (chlorite, illite, autres ..). La dissymétrie des raies de diffraction est symptomatique de la présence d'interstratifiés !

Ces comportements sont bien révélés en comparant les diagrammes DRX au Normal et au Glycol. Pour "assurer" la détermination il est important de faire les diagrammes N et G sur la même préparation, donc de commencer les séries d'analyse par le diagramme séché à l'air (N) puis de passer les préparations orientées qui correspondent à ces diagrammes en saturation Ethylène-Glycol pour assurer que la comparaison entre (N) et (G) est n'est pas en tachée par une différence (même légère) de l'aliquote qui a servi à faire la pâte orientée.

6.6 Pour aller plus loin : déconvolution des diagrammes

Des programmes de calcul permettent de recalculer des profils de raies et de les décomposer en courbes élémentaires (en principe de type Pearson 7 dans le cas de la DRX) d'intensité, de largeur et de position déterminée. On obtient ainsi une bonne image des raies agglomérées (ou plutôt superposées) et qui permet de préciser et d'apprécier la variabilité des interstratifiés (régularité, taux d'interstratification, etc.). Ces déconvolutions sont mises en œuvre dans les logiciels de détermination des diagrammes de diffraction des minéraux argileux (entre autres Bouchet et al., 2000 ; Plançon & Drits, 2000 ; Hubert et al., 2009).
On donne ci-dessous une série de diagrammes avec déconvolution (en général de la raie au glycol) pour illustrer l'apport de ces traitements à l'interprétation des diagrammes (Figs. 24 à 29). Les commentaires accompagnant ces traitements sont donnés dans les légendes des figures.

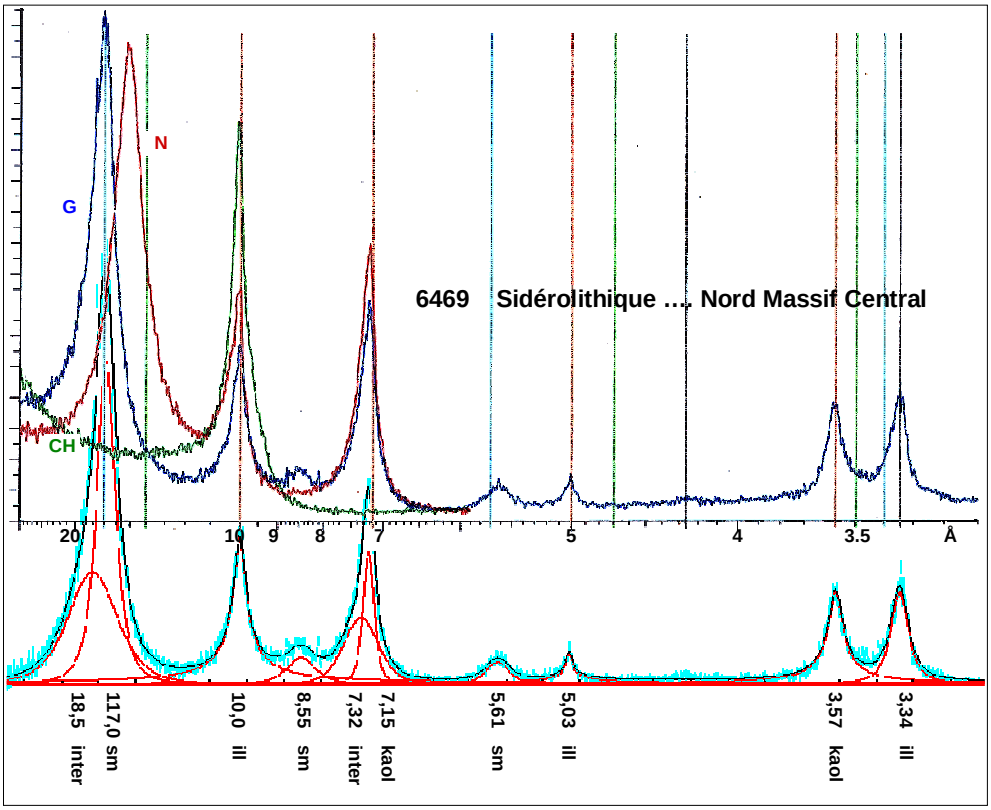


Figure 24 – Diagramme de diffraction d'un mélange simple de minéraux argileux : smectite, illite, kaolinite. Néanmoins, la déconvolution du diagramme glycol oblige à intercaler 2 raies supplémentaires, l'une au dessus de la smectite (18,5Å), l'autre contre le flanc de la kaolinite (7,3Å). Ces 2 raies sont à imputer à des interstratifiés, en l'occurrence à la surstructure d'un interstratifié smectitique(?) et à un interstratifié kaolinique. Probablement un interstratifié K/Sm, mais le seul diagramme au glycol ne suffit pas pour le diagnostic. Là n'est pas le propos. Ce qu'illustre cette déconvolution c'est que trop souvent on ne prête pas assez attention aux dissymétries des raies : en revenant sur le diagramme expérimental on constate qu'effectivement il a dissymétrie des 2 raies. Programme de déconvolution FITYK (Wojdyr, 2011).

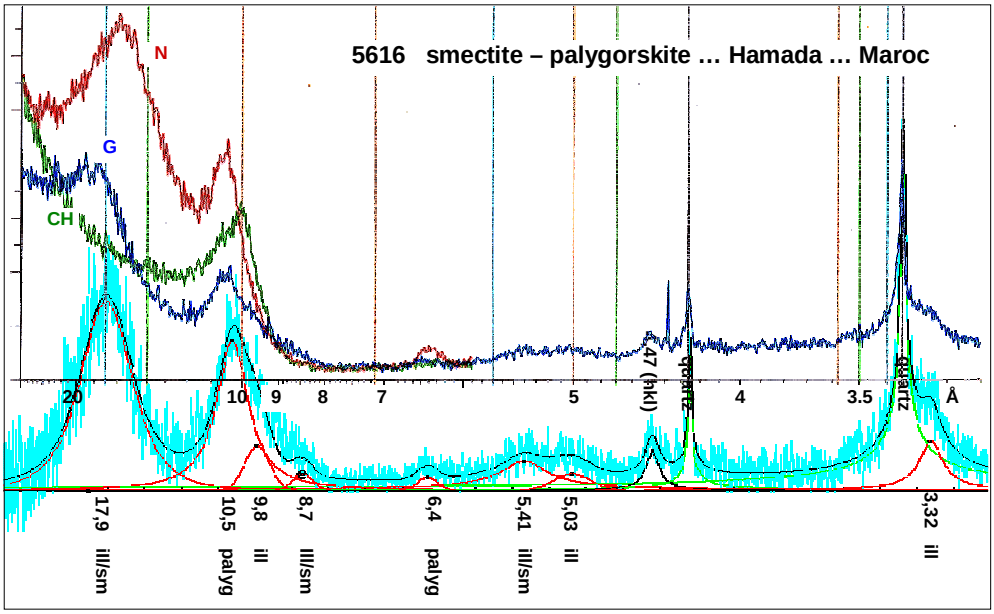


Figure 25 – Diagramme de diffraction d'un mélange simple de minéraux argileux (smectitique et palygorskite) et qui a la particularité de montrer une raie voisine de 17Å sans qu'il se marque de "creux" vers les petits angles. Ce caractère est classiquement rapportés à un interstr. ill/sm du pôle smectitique, sans qu'on puisse donner beaucoup plus de renseignement. La déconvolution du diagramme glycol montre que la première raie est trop élevée (17,8Å) pour être de la smectite, mais elle est simple et ne se dédouble pas, il n'y a apparemment pas de smectite "libre", non interstratifiée. Les raies à 8,7 et 5,4Å correspondent aux effets de pointe relatifs aux raies (002) à 8,5Å et (003) à 5,66Å de la smectites. Elles confirment le diagnostic d'un interstratifié smectitique, plus est ill/sm, puisque le diagramme au chauffage ne montre pas de trace des minéraux chloritiques. L'apport de la déconvolution est de préciser la position de ces raies qui est fonction du taux d'interstratification … et voir son évolution le long d'une série. Programme de déconvolution FITYK (Wojdyr, 2011).

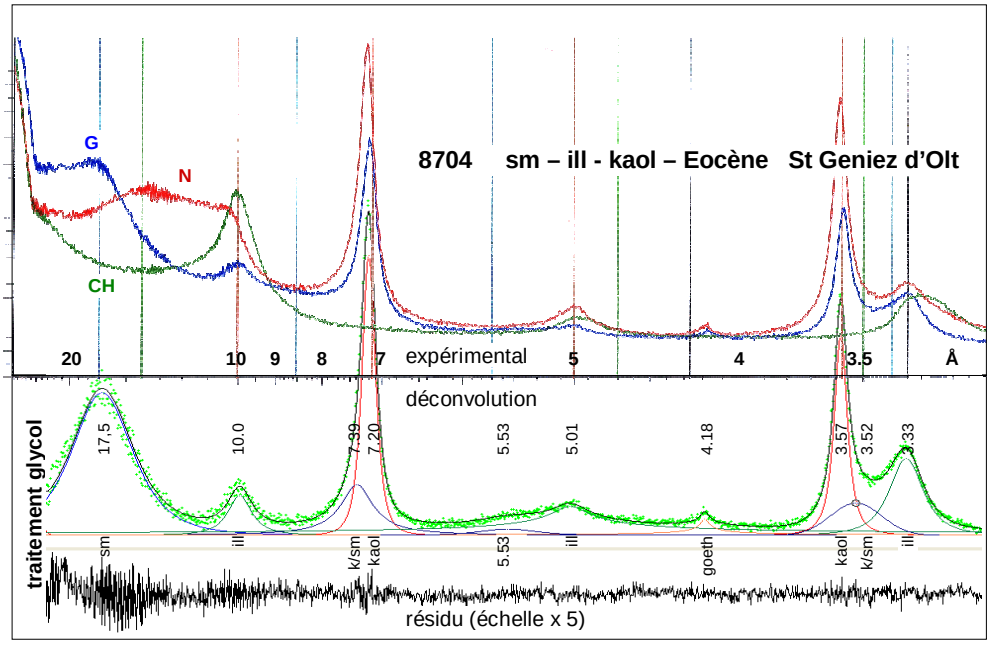


Figure 26 – Diagramme "banal" dont la déconvolution fait apparaître des raies difficile à pointer sur le diagramme expérimental. La première raie est déplacée au-dessus de 17Å et révèle la présence de feuillets interstratifiés. Il faut y rattacher les raies mineures, mais sans lesquelles la déconvolution ne "fit" pas : celles à 7,39, 5,53 et 3,52Å. Les raies à 7,39 et 3,52Å s'apparentent à des interstratifiés kaolinite/smectite (voir Fig. 22). Pour la raie à 5,53Å il faut faire intervenir des interstratifiés illite/smectite, mais leur teneur est vraiment faible. Noter le fort évasement (mi-hauteur et pied) des courbes relatives aux interstratifiés. Programme de déconvolution FITYK (Wojdyr, 2011).

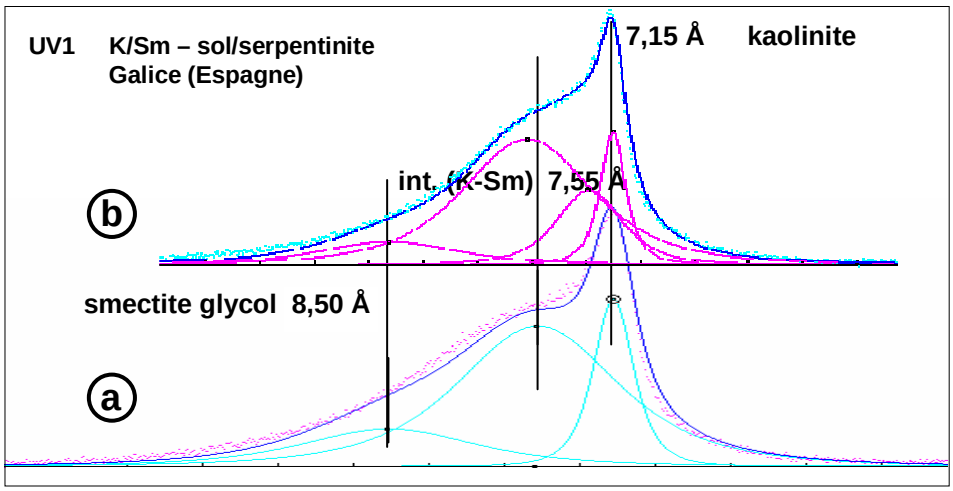


Figure 27 – Déconvolution d'une réflexion d'un interstratifié kaolinite-smectite comme ceux décrits dans la section précédente (Fig. 22). En se référent à la courbe distance réticulaire/taux d'interstratification donnée dans la Fig. 21 on peut estimer ici que ce taux d'interstratification est d'environ 80% de feuillets de kaolinite. Les options de déconvolution sont bien contraintes, le modèle (a) à une seule population d'interstratifiés "fit" beaucoup moins bien que le modèle (b) à 2 populations d'interstratifiés. Programme de déconvolution FITYK (Wojdyr, 2011).

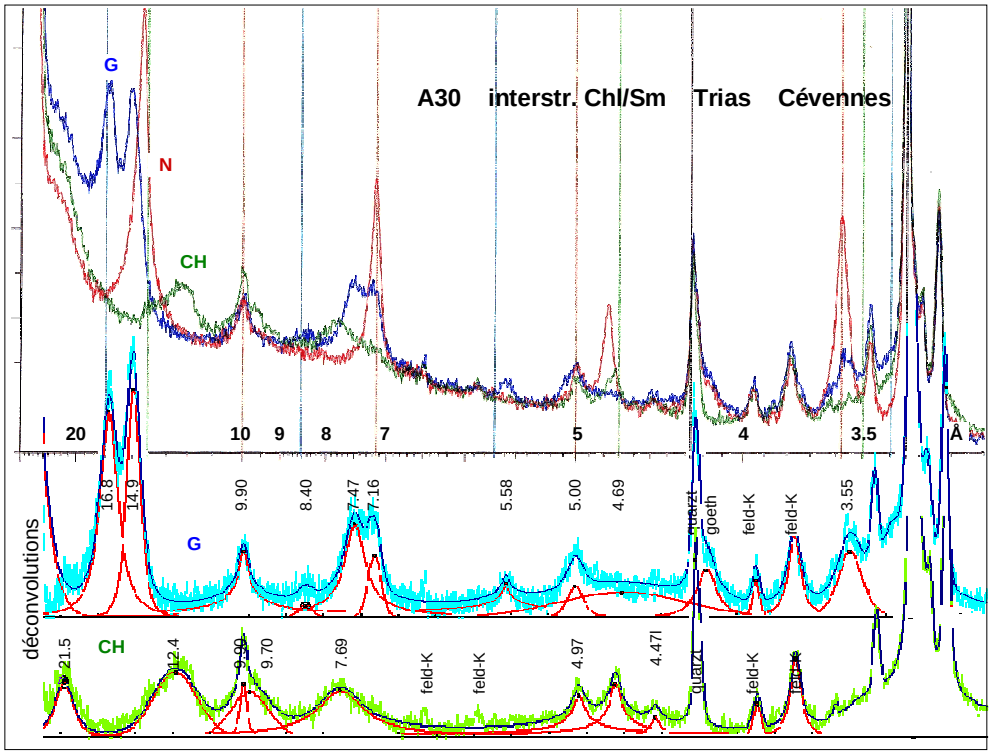


Figure 28 – Diagramme de diffraction d'un mélange de minéraux argileux simples et interstratifiés. La déconvolution n'apporte pas de choses essentielles mais permet de pointer plus précisément les raies. L'interstratifié Chl/Sm se marque au glycol par la raie à 14,9Å (intermédiaire entre 14_{Chl} et 17_{Sm}) et la raie à 7,47Å (entre 7_{Chl} et $8,5_{Sm}$) et au surtout chauffage avec la raie à 12,4Å (entre 14_{Chl} et 10_{Sm}) et la raie à 7,69Å (entre 7_{Chl} et 10_{Sm}). La raie de surstructure qui apparaît au chauffage à 21,5Å n'est pas très sûre (sa largeur faible est suspecte), il est toujours difficile d'apprécier ces raies avec sérénité et la déconvolution n'y aide pas beaucoup car elles dépendent entièrement du profil adopté pour la ligne de base. Programme de déconvolution FITYK (Wojdyr, 2011).

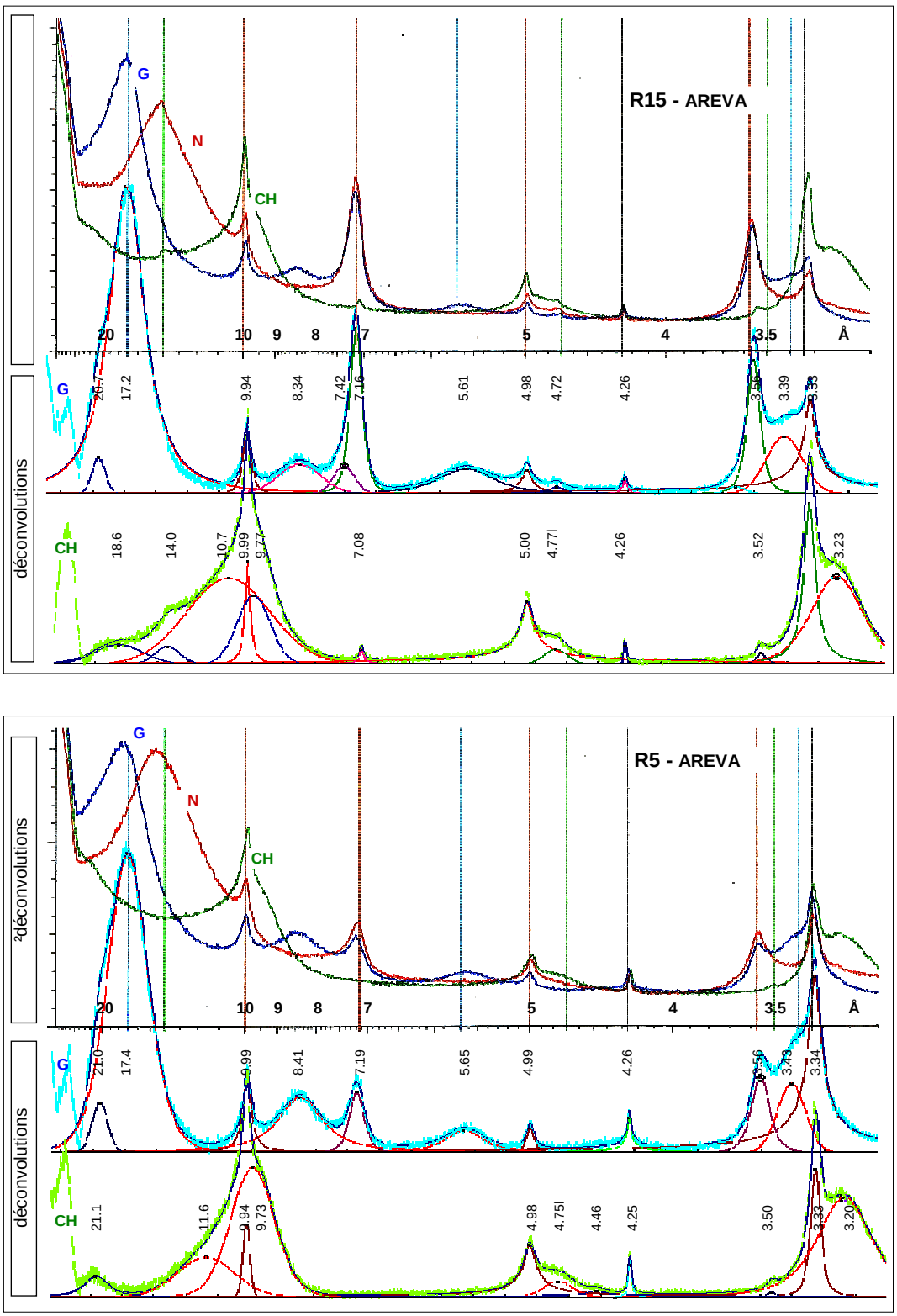


Figure 29 - Diagramme de diffraction d'un mélange de smectite, d'illite/mica, de kaolinite, de traces de chlorite (R15) et d'interstratifiés chlorite/smectite. Les déconvolutions des diagrammes, en particulier au chauffage, permettent de préciser la nature des interstratifiés et les proportions relatives entre interstratifiés et smectites. L'échantillon R5 contient beaucoup plus de smectites (intensité raie 9.7 au chauffage) alors que l'échantillon R15 contient relativement plus d'interstratifiés chloritiques (intensité raie vers 10.7).

classe	groupe	tétraèdres	octaèdres	charge x feuillet	minéraux	d Å G	d Å CH
PHYLLO-SILICATES	1/1	Si_2	Al_2 Mg_3	nulle	kaolinite serpentine	7	détruits
	2/1 non hydratables	Si_4	Al_2 Mg_3	nulle	pyrophyllite talc	9,6 9,3	9,6 9,3
		$(Si_3\ Al)$	Al_2 $(Mg, Fe^{2+})_3$	1	*micas* muscovite biotite - phlogopite	*10*	*10*
		$(Si_{4-y}\ Al_y)$	$(Al, Fe, Mg)_2$	1>x>0,75	illite - glauconite	10	10
	2/1 hydratables	$(Si_{4-y}\ Al_y)$	$(Al, Fe, Mg)_3$ charge x >0	0,75>x>0,5	vermiculite	14	10
		Si_4 $(Si_{4-y}\ Al_y)$	$(Al, Mg)_2$ $(Mg, Li)_3$	0,5>x>0	*smectites* montmorillonite - beidellite saponite - stevensite	*17*	*10*
	2/1/1	$(Si_{4-y}\ Al_y)$	$(Al, Fe, Mg)_2$ $(Al, Fe, Mg)_3$	x couche brucitique	chlorites dioctaèdriques chlorites trioctaèdriques	14	14
SILICATES FIBREUX	2/1	$(Si, Al)_8$ Si_3	$(Mg, Al)_5$ Mg_2	nulle	$2b_0$ attapulgite $3b_0$ sépiolite	10,8 12	affaiblis

8 Bibliographie

Méthode préparation

Heakal M.S., Herbillon A., 1976, Use of floculated fraction of calcareous soil suspension after ultrasonic treatment for mineralogical study. Clay Minerals, 11, p. 101-116.

Greene-Kelly R., 1973, The preparation of clay soils for determination of structure. Journal of Soil Science, vol. 24, n° 3, p. 277-283.

Holtzapffel T., 1985, Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. Soc. Géol. Nord, 12, 136 p.

Starkey H.C., Blackmon P.D., Hauff P.L., 1984, The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. U.S. Geol. Surv. Bull., 1563, 32 p., 1 pl. h.t.

Stoll J.M., 1963, Contribution a l'étude des méthodes pratiques d'examens aux rayons X des minéraux phylliteux. Thèse 3me cycle, Univ. Strasbourg, 86 p. + annexe (planches).

Stoll J.M., Lucas J., Millot G., Wey R., 1964, Contribution à l'étude des méthodes pratiques d'examen aux rayons X des minéraux phylliteux. Influence du mode de séchage et de la saturation par des ions potassium. Bull. Ser. Carte géol. Als. Lorr., 17, 4, p. 235-246.

Voinovitch I.A., 1971, L'analyse minéralogique des sols argileux. Eyrolles ed., Paris,

Wilson M.J., 1987, A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie (edit.), Glasgow and London, 308 p.

Granulométrie

Rivière M., 1967, Sur une méthode simple de séparation de fraction fine de sédiments. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 264, p. 2451-2454.

Rouiller J., Brethes A., Burtin G., Guillet B., 1984, Fractionnement des argiles par ultracentrifugation en continu : évolution des illites en milieu podzolique. Sci. Géol., Bull., Strasbourg, 34, p. 219-331.

Rouiller J., Burtin G., 1982, Séparation des particules fines du sol à la supercentrifugeuse, type sharples. Note tech. Centre Pédol. Biol., Nancy, 28, 22 p.

Orientation

Croudace I.W., Robinson N.D., 1983, A simple, rapid and precise smear method for the preparation of oriented smear mounts. Clay Minerals, 18, p. 337-340.

Gibbs R.J., 1965, Error due to segregation in quantitative clay mineral X-Ray diffraction mounting techniques. Am. Mineralogist, 50, p. 741-751.

Huet C., 1971, Le séchage des pâtes argileuses et la mécanique des milieux continus évolutifs. Bull. Groupe Fr. Argiles, t. XXIII, p. 39-57.

Zevin L., Viaene W., 1990, Impact of clay particle orientation on quantitative clay diffractometry. Clay Minerals, 25, p. 401-418.

Echanges

Lim C.H., Jackson M.L., 1986, Expandable phyllosilicate reactions with litium on heating. Clay and Clay Minerals, 34, p. 346-352. (*Méthode pour échange Li dans Sm.*)

Pelloux P., Dabin B., Fillmann G., Gomez P., 1971, Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols. Initiale et Docum. Techniques ORSTOM, Paris, n° 17, 117 p.

Traitements dissolution

Arshad M.A., St-Arnaud R.S., Huang P.M., 1972, Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxolate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. Can. J. Soil., 52, p. 19-26.

Borggaard O.K., 1990, Kinetics and mechanisms of soil iron oxide dissolution in EDTA, oxalate and dithioniate. Proceedings of the 9th Int. Clay Conf., Strasbourg, 1989, V.C. Farmer, Y. Tardy (Eds), Sci. Géol., Mém., 85, p. 139-148.

Chahi A., Weber F., Prévôt L., Lucas J., 1993, L'utilisation des résines échangeuses de cations (ambérlite irc-50h) dans la dispertion et la purification des argiles des roches à carbonates, phosphates et sulfates. Clay minerals, 28, p. 585-601.

Cicel B., Kranz G., 1981, Mechanism of montmorillonite structure degradation by percussive grinding. Clay Minerals, 16, p. 151-162.

Cook R.J., 1992, A comparison of methods for the extraction of smectites from calcareous rocks by acid dissolution techniques. Clay Minerals, vol. 27, n°1, p. 73-80.

Heakal M.S., Herbillon A., 1976, Use of floculated fraction of calcareous soil suspension after ultrasonic treatment for mineralogical study. Clay Minerals, 11, p. 101-116.

Marcoen J.-M., 1975, Calcination à basse température de la matière organique associée à la phase argileuse des sols en tant que prétraitement de l'analyse minéralogique. Bull. Rech. Agro., 10/3, p. 34 1547-34 1561.

Meier L.P., Menegatti A.P., 1997, A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from the clay-containing sediments. Clay Minerals, 32, p. 557-563.

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.

Pomerol B., Odin G.S., 1974, Sur l'altération expérimentale d'une phyllite (la glauconite), lors de l'attaque acide destinée à mettre en solution les éléments des carbonates. Bull. Soc. Geol. France, (7), 16, 3, p. 324-331.

Smith B.F.L., Mitchell B.D., 1984, Characterization of X-ray amorphous material in a Scottish soil by selective chemical techniques. Clay Minerals, 19, p. 737-744.

Tamura, T. 1958. Identification of clay minerals from acid soils. Journal of Soil Science, 9, 141-147.

Détermination

Bouchet A., Meunier A., Sardini P., 2000, Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod., Mém., 23, 163 p. + CDR de démonstration.

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.

Brindley G.W., Tetsuya Suzuki, Thiry M., 1983, Interstratified kaolinite-smectites from the Paris Basin ; correlations of layer proportions, chemical compositions, and other data. Bull. Mineral., 106, p. 403-410.

Caner L., 2011, Phyllosilicates des sols : de l’identification à la quantification. HDR, Université Poitiers, 146 p.

Drits, V. A., Tchoubar, C. 1990. X-ray Diffraction by Disordered Lamelar Structures. New York: Springer-Verlag, 371 pp.

Drits V.A., Plançon A., 1994, Expert system for structural characterization of phyllosilicates : II. Application to mixed-layer minerals. Clay Minerals, 29/1, p. 39-45.

Hillier S., 2000, Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample préparation. Clay Minerals, 35, p. 291-302.

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., Lanson, B. 2009. Advances in the characterisation of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. uropean Journal of Soil Science, 60, 1093-1105.

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., Bouchet A., 1995, identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X: apport du traitement numérique. Bull. Centre Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine, 19, p. 91-118.

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

Lucas J., Camez T., Millot G., 1959, Détermination pratique aux R.X. des minéraux argileux simples et interstratifiés. Bull. Serv. Carte Géol. Als-Lorr., t. 12, fasc. 2, p. 21-31.

Méring, J., 1949. L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée. Acta Crystallographica, 2, 371-377.

Robert M., 1975, Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. Annales Agronomiques, 26, p. 363-399.

Sato M., Kizaki Y., 1972. Structure of a 38 Å interstratified mineral, an illite-montmorillonite mixture. Zeitschrift für Kristallographie, 135/3-4, pp. 219-231.

Moore, D.M., Reynolds, R.C., Jr, 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, 322 pp

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.

Reynolds R.C., 1980, Interstratified clay minerals. Ch. 4 in : G.W. BRINDLEY et G. BROWN (eds), "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification", Mineralogical Society, London, p. 249-303.

Reynolds, R.C., Jr, 1985. NEWMOD: A computer program for the calculation of one-dimensionnal patterns of mixed-layered clays. Hanover, NH.

Robert M., Barshad I., 1972, Sur les propriétés et la détermination des minéraux 2/1 expansibles (vermiculites - smectites). C.R. Acad. Sci. Paris, t. 275, sér. D, p. 1463-1465.

Seddoh F.K., Pedro G., Robert M., Dejou J., 1969, Sur l'évolution des biotites et la formation d'intergrades à 14 Å (vermiculite - chlorite) dans les arènes de Tazilly (Massif de Luzy, Morvan méridional). C.R. Acad. Sci. Paris, 268, p. 1901-1904.

Thiry M., Weber F., 1977, Convergence de comportement entre les interstratifiés kaolinite-smectite et les fire-clays. Clay Minerals, 12, p. 83-91.

Trunz V., 1976, The influence of crystallite size on the apparent basal spacings of kaolinite. Clays and Clay Minerals, 24, p. 84-87.

Wojdyr M., 2011, FITYK. A curve fitting and data analysis program. Version 0.9.7. http://fityk.nieto.pl.