



HAL
open science

Organisation de la matrice argileuse des sols : effets de la minéralogie et des conditions physico-chimiques sur la formation des croûtes de battance

Vincent Geoffroy

► To cite this version:

Vincent Geoffroy. Organisation de la matrice argileuse des sols : effets de la minéralogie et des conditions physico-chimiques sur la formation des croûtes de battance. Science des sols. Université de Poitiers, 2022. Français. NNT : 2022POIT2275 . tel-03949259

HAL Id: tel-03949259

<https://theses.hal.science/tel-03949259>

Submitted on 20 Jan 2023

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.



THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Chimie, Écologie, Géosciences et AgroSciences Théodore Monod (Poitiers)

Secteur de recherche : Structure et évolution de la terre et autres planètes

Présentée par :

Vincent Geoffroy

Organisation de la matrice argileuse des sols : effets de la minéralogie et des conditions physico-chimiques sur la formation des croûtes de battance

Directeur(s) de Thèse :

Fabien Hubert, Baptiste Dazas, Éric Ferrage

Soutenue le 29 septembre 2022 devant le jury

Jury :

Rapporteur	Pierre Barré	Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de Géologie de l'ENS, Paris
Rapporteur	Bruno Lanson	Directeur de recherche CNRS, ISTERre, Grenoble
Membre	Felisa Berenguer	Scientifique de ligne de lumière sur la ligne CRISTAL, Synchrotron SOLEIL
Membre	Laurent Michot	Directeur de recherche CNRS, Phenix, Sorbonne Université
Présidente	Patricia Patrier	Professeur des Universités, IC2MP, Université de Poitiers
Directeur	Fabien Hubert	Maître de conférences HDR, IC2MP, Université de Poitiers
Co-directeur	Baptiste Dazas	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Co-encadrant	Éric Ferrage	Directeur de recherche CNRS, IC2MP, Université de Poitiers

Résumé

L'une des problématiques environnementales majeures et actuelles conduisant à la dégradation des sols et à la perte des terres est l'érosion hydrique. Dans ce contexte, la formation de croûte de battance à la surface du sol joue un rôle clef dans le processus d'érosion hydrique car elle limite l'infiltration de l'eau et favorise son ruissellement en surface. À la suite d'événements pluvieux, la formation de croûte de battance résulte de la réorganisation en surface des particules de sol, notamment les particules les plus fines comme les minéraux argileux. Les différents stades de formation d'une croûte de battance sont généralement observés par l'étude micromorphologique de leur structure interne. Si les conditions physico-chimiques du sol jouent un rôle essentiel sur la structuration des croûtes de battance à travers leur impact sur les minéraux argileux, l'interprétation des mécanismes à l'œuvre reste limitée car l'identification des particules argileuses impliquées restent délicates. L'objectif de cette thèse est ainsi de caractériser la minéralogie et l'organisation des argiles pour améliorer notre compréhension sur les mécanismes de formation des croûtes de battance en fonction des conditions physico-chimiques du sol.

Le panel d'échantillons de surface de sol est issu du site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles. L'atout majeur de ce dispositif est d'offrir la possibilité de comparer l'effet des conditions physico-chimiques sur la formation de croûte de battance grâce à l'apport de différents traitements chimiques appliqués depuis plus de 90 ans sur le même sol. Dans un premier temps, le cœur des échantillons de croûte de battance à structure conservée a été analysé au microscope électronique à balayage à partir de mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés à l'échelle centimétrique afin de proposer une description micromorphologique des différentes structures observées. Sur la base de ces observations, des zones d'intérêt représentatives ayant des surfaces pluri-millimétriques ont été sélectionnées pour être cartographiées en microdiffraction 2D de rayons X (μ DRX-2D) au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL. Les données spatialisées de μ DRX-2D ont ensuite été traitées pour cartographier la distribution spatiale des différents minéraux argileux (chlorite, illite, kaolinite) par l'intensité de leur signal et leur organisation propre à travers le degré d'orientation préférentielle des particules.

L'interprétation des données micromorphologiques et minéralogiques spatialisées a permis de mettre en évidence de faibles différences entre les zones d'érosion de départ montrant au global des organisations isotropes et appauvries en particules argileuses sans différenciation minéralogique. En comparaison, les zones de dépôt montrent des signatures très contrastées entre les traitements chimiques étudiés. Les anisotropies les plus marquées ont été observées sur des dépôts très fins (d'épaisseur $<150\ \mu\text{m}$) pour la parcelle sous NaNO_3 et celle sans traitement, modérément acide avec une différenciation minéralogique des argiles probablement liée à une ségrégation en taille des particules lors de leur sédimentation dans une microdépression. Les traitements basiques (CaCO_3) et très acide ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) présentent des séquences de dépôt quasi-isotropes à faiblement orientées sans variation minéralogique notable, très probablement en lien avec le transport de micro-agrégats. Pour finir, les différentes signatures minéralogiques et organisationnelles des minéraux argileux au sein des différentes séquences de dépôt sont discutées afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes conduisant à la formation des croûtes de battance pour un contexte physico-chimique donné.

Mots-clés : croûte de battance ; microstructure ; diffraction des rayons X en 2D ; synchrotron ; minéraux argileux ; orientation des particules, spatialisation.

Abstract

One of the main environmental issues leading to soil degradation and land loss is water erosion. In this context, the formation of soil crust plays a key role in the process of water erosion because it reduces the water infiltration and increases the runoff. Following rainfall events, soil crust formation results from the inner reorganization of soil particles, especially the finest particles such as clay minerals. The various stages of soil crust formation are conventionally studied by the micromorphology. If physico-chemical conditions of the soils play an essential role on soil crusting through their impact on the behavior of clay particles, the interpretation of the mechanisms involved is still delicate because of the identification of the clay minerals remains complex. The objective of this PhD thesis is thus to characterize the mineralogy and organization of clay minerals to improve our understanding on the mechanisms leading to soil crusting in relation with the physico-chemical conditions.

The panel of topsoil surface studied is from the long-term experimental site of the forty-two plots from INRAE of Versailles. The main benefit of this site is to offer the opportunity to compare the effect of physico-chemical conditions thanks to the contribution of different chemical treatments applied for more than 90 years on the same soil. Firstly, undisturbed soil crusts were analyzed with a scanning electron microscope using mosaics of backscattered electron images at the centimeter scale to propose a micromorphological description of the different structures observed. Based on these observations, multi-millimeter representative areas were selected and mapped by using synchrotron micro X-ray diffraction using a flat bi-dimensional detector (2D- μ XRD, SOLEIL synchrotron, CRISTAL beamline). The spatialized data (75 x 75 μ m resolution) of 2D- μ XRD were then processed to map the spatial distribution of the different clay minerals (chlorite, illite, kaolinite) and their own organization through the degree of preferential orientation of the particles.

The interpretation of the micromorphological and mineralogical spatial data highlighted weak differences between the erosion zones, which show overall isotropic organizations impoverished in clay particles without significant mineralogical differentiation. In comparison, the depositional zones show very contrasting signatures between the physico-chemical treatments studied. The most marked anisotropies were observed on fine deposits (thickness <150 μ m) for the sodium treatment (NaNO_3) and for the moderately acidic soil without treatment with, in addition, a mineralogical differentiation of the clay minerals due to a

segregation in particle size during their settling in a micro-depression. The basic (CaCO_3) and very acidic ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) treatments show quasi-isotropic to weakly oriented deposits without significant mineralogical variation, related to the transport of micro-aggregates. Finally, the mineralogical and organizational signatures of the clay minerals within the different depositional sequences are discussed to improve our understanding of the mechanisms leading to soil crusting for a given physico-chemical context.

Keywords: soil crust; microstructure; 2D-X-ray diffraction; synchrotron; clay minerals; particle orientation, spatial distribution.

Remerciements

Une thèse est parfois difficile et remplie de doutes et d'hésitations mais il en ressort un profond plaisir et un riche enseignement. Le dernier exercice auquel je m'adonne (le temps d'un dimanche après-midi) sera de remercier en quelques phrases chaque personne qui aura participé, de près ou de loin, à ma thèse.

*“Sometimes I will start a sentence and I don't even know where it's going.
I just hope I find it along the way” Michael Scott*

Je pense à remercier en premier mes encadrants. À Fabien Hubert, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance et conseillé à tout instant. Un passage éclair à ton bureau pour une simple formalité (ce que je croyais) me faisait revenir à mon bureau avec tout un tas de questions après de longues minutes d'échange. J'ai apprécié ce sentiment qu'il y avait toujours plus à creuser. À Baptiste Dazas (promis ce n'est pas moi qui ai ta blouse) et Éric Ferrage, mes co-directeurs de thèse, pour votre engagement et le partage de vos compétences. Après m'avoir appris à écrire quelques lignes de code je me suis amusé à générer de belles cartes (un peu trop parfois). C'est simple, à vous trois vous m'avez fait entrer dans le monde de la recherche. Petite anecdote : je garde en bon souvenir la fois où vous m'avez contacté pour m'annoncer que j'étais retenu pour la thèse, mais pour finalement me dire que vous me rappelleriez plus tard car Baptiste n'était pas présent... Et donc je me suis retrouvé à attendre avec un tamis entre les mains, continuant mon extraction de particules fines pour penser à autre chose. L'un des meilleurs moments de cette expérience de thèse a été sans nul doute celui du synchrotron où ma curiosité est restée loin devant la fatigue.

Je remercie ensuite tous les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté de juger mes travaux. Merci à Bruno Lanson et Pierre Barré pour avoir évalué ce manuscrit en tant que rapporteurs. Je continue mes remerciements auprès de l'ensemble des collaborateurs. Parmi eux je remercie les co-auteurs de ma première publication. À Folkert van Oort pour nous avoir accueillis sur le site expérimental et Emmanuel Tertre pour nous y avoir accompagné (désolé de m'être endormi sur ton épaule durant le trajet). À Claude Laforest pour un enrésinement des échantillons à la perfection et une confection de lames au millimètre près. À Céline Boissard pour nous avoir réalisé les meilleures clichés MEB. À Felisa Berenguer pour nous avoir accueilli et aidé au synchrotron SOLEIL et Laurent J. Michot pour nous y avoir accompagné.

Une thèse ne se fait pas sans collègues c'est pourquoi je remercie toute l'équipe HydrASA. Particulièrement Alain Meunier qui a été mon premier enseignant en géologie en licence (toujours à l'Université de Poitiers) et qui m'a servi des litres de café durant ma thèse au cours de nos discussions. Le café est devenu un réflexe pavlovien stimulé par le son d'une cloche au fond du couloir. À Laurent Caner qui m'a initié aux sciences du sol et sans qui je ne me serai pas dirigé dans ce domaine. Mon choix d'orientation pour les sciences du sol s'est fait à partir d'une simple notion pouvant se résumer ainsi : « Il suffit d'une minute à l'Homme pour dégrader un sol alors qu'en contre parti il faut des milliers d'années pour qu'il se renouvelle ». Je pense aussi à François Leconte que j'ai rencontré au début de mes années fac et qui m'aura vu évoluer jusqu'à la thèse. Ton écoute auprès des étudiants est très précieuse. Merci aux étudiants à qui j'ai enseigné ces deux dernières années. Ce fut un plaisir et vous m'avez conforté dans ma volonté d'enseigner. À tous mes collègues doctorants géologues, paléontologues et chimistes, qui m'ont précédé et qui me suivront, je vous remercie pour votre aide et votre soutien. Une pensée également pour mes maîtres de stage Tales Tiecher de Porto Alegre, Rebecca Lybrand de Corvallis, Alexandra Crème et Claire Chenu de Versailles, pour m'avoir formé et transmis leur savoir.

À mes parents, ma sœur et toute ma famille qui ont su plus tôt que moi que j'allais me diriger vers la géologie. Et non Maman, cette fois ce n'était pas si « tranquille ». Un merci tout particulier à mes camarades des promotions de licence et de master, solidaires et pleins d'énergie. À La Géode, mon association étudiante poitevine qui m'a accompagné durant toute ma vie étudiante. Un grand merci aussi à mes ex-voisins Manon et Timothé sans qui la crise sanitaire aurait été bien plus longue (j'en profite pour ne pas remercier la Covid). Une pensée pour Manon qui passait tous les jours sans faute au bureau même si ce n'était pas toujours le bon moment. Merci Jérémie, éternel perdant à Mario Kart, qui m'a pris sous son aile mais que j'ai dû garder chez moi. À Benjamin, Floriane et Ugo, nous nous sommes rencontrés en licence et nous continuons ensemble sur le même chemin, vous êtes d'un soutien sans faille. Enfin, à Marine dit Patate, avec qui la vie est plus belle à deux.

“Pense, pense, pense” Winnie l'Ourson

Table des matières

Résumé.....	I
Abstract.....	III
Remerciements	V
Table des matières.....	VII
1 Introduction générale.....	1
1.1 Problématique de l'érosion hydrique du sol.....	1
1.1.1 Le sol, une ressource non renouvelable à l'échelle humaine.....	1
1.1.2 L'érosion hydrique, une menace actuelle du sol	2
1.2 Déclenchement de l'érosion hydrique : la formation des croûtes de battance	6
1.3 Les argiles : minéraux majeurs dans la formation des croûtes de battance	9
1.3.1 Propriétés intrinsèques d'intérêt des minéraux argileux dans le cas de la mise en place des croûtes de battance.....	9
1.3.2 Liens entre argiles, propriétés physico-chimiques du sol et formation des croûtes de battance.....	12
1.4 Positionnement de l'étude	13
2 Matériels & méthodes	15
2.1 Site expérimental et stratégie d'échantillonnage.....	15
2.1.1 Le site expérimental patrimonial des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles.....	15
2.1.1.1 Localisation et caractéristiques pédologiques du site expérimental	15
2.1.1.2 Conception et originalités du site expérimental.....	17
2.1.1.3 Choix des parcelles et différenciations pédologiques de la surface après 85 ans d'apports ...	20
2.1.2 Stratégie d'échantillonnage et observations à la parcelle	22
2.2 Cartographie de la minéralogie et de l'organisation des argiles.....	25
2.2.1 Préparation des échantillons de sol.....	25
2.2.1.1 Enrésinement des échantillons de surface de sol à structure conservée.....	25
2.2.1.2 Imprégnation	25
2.2.1.3 Polymérisation.....	26
2.2.1.4 Découpe et polissage des sections épaisses	28
2.2.2 Localisation des zones d'intérêt des sections par imagerie 2D	28

2.2.3	Analyses par microdiffraction 2D de rayons X (μ DRX-2D) en transmission sur ligne synchrotron	30
2.3	Traitement des données	31
2.3.1	Corrections des données	32
2.3.1.1	Corrections liées au détecteur XPAD – « dark »	33
2.3.1.2	Corrections liées au détecteur XPAD – Architecture	35
2.3.1.3	Corrections liées au masque de cuivre	36
2.3.1.4	Corrections liées à la résine	38
2.3.2	Extraction des diffractogrammes 1D	38
2.3.2.1	Intégration des scans de diffraction	38
2.3.2.2	Identification des pics de diffraction et extraction des intensités	41
2.3.3	Extraction des fonctions de distribution d'orientation et estimation de l'anisotropie d'orientation des argiles	43
2.3.3.1	Extraction des fonctions de distribution d'orientation (FDO)	43
2.3.3.2	Modélisation des FDO	45
3	Formation des croûtes de battance : nouvelles perspectives apportées par la cartographie de la minéralogie et de l'orientation des particules argileuses par microdiffraction 2D de rayons X	49
	Soil crusting: new insight from synchrotron 2D micro X-ray diffraction mapping of clay-particle orientation and mineralogy	51
4	Influence des conditions physico-chimiques sur les caractéristiques micromorphologiques des croûtes de battance	83
4.1	Observations micromorphologiques de la structure interne de la surface des sols	83
4.1.1	Prairie	83
4.1.2	Témoin haut	85
4.1.3	Témoin bas	87
4.1.4	CaCO ₃ haut	90
4.1.5	CaCO ₃ bas	92
4.1.6	NaNO ₃ haut	94
4.1.7	NaNO ₃ bas	96
4.1.8	(NH ₄) ₂ HPO ₄ haut	98
4.1.9	(NH ₄) ₂ HPO ₄ bas	100
4.2	Impact du microrelief et des conditions physico-chimiques sur les traits micromorphologiques des croûtes de battance	102

4.3	Relation entre les évolutions microstructurales des croûtes de battance et la pluviométrie	107
4.3.1	Parcelle Témoin.....	107
4.3.2	Parcelle CaCO ₃	109
4.3.3	Parcelle NaNO ₃	109
4.3.4	Parcelle (NH ₄) ₂ HPO ₄	110
4.3.5	Résumé du lien entre microstructure des croûtes de battance et pluviométrie	111
5	Rôle des minéraux argileux dans la formation des croûtes de battance en fonction des conditions physico-chimiques	113
5.1	Analyse de la minéralogie des parcelles à partir des diffractogrammes 1D.....	113
5.2	Résultats des analyses par μDRX-2D en transmission	118
5.2.1	Analyse des variations minéralogiques globales	118
5.2.2	Distribution spatiale des minéraux et des paramètres associés.....	122
5.2.2.1	Prairie	123
5.2.2.2	Témoin.....	125
5.2.2.3	CaCO ₃	130
5.2.2.4	NaNO ₃	133
5.2.2.5	(NH ₄) ₂ HPO ₄	137
5.3	Comportement des minéraux argileux à la surface du sol en fonction des conditions physico-chimiques : implication sur la formation des croûtes de battance	142
5.3.1	Comparaison entre les tendances sur l'effet du pH, de la CEC et de la nature des cations et les observations sur les croûtes de battance formées	142
5.3.2	Apport de la spatialisation des minéraux argileux sur la compréhension de la formation des croûtes de battance en fonction des conditions physico-chimiques.....	144
5.3.2.1	Zones hautes	145
5.3.2.2	Zones basses	146
6	Conclusions et perspectives	153
	Références.....	161

1 Introduction générale

1.1 Problématique de l'érosion hydrique du sol

1.1.1 Le sol, une ressource non renouvelable à l'échelle humaine

La définition du sol en tant que ressource non renouvelable à l'échelle humaine a émergé depuis les dernières décennies. Si la notion de ressource est évidente dans le cas de l'air ou de l'eau, qui constituent des milieux directement nécessaires à la vie humaine, considérer le sol comme une ressource relève d'une conceptualisation indirecte liée au capital et aux services qu'il offre (Walter et al. 2015). Le sol peut ainsi être défini comme un capital naturel : un stock de matières et d'information contenu dans un écosystème (Costanza et al. 1997), apportant des services écosystémiques qui correspondent aux bénéfices que les écosystèmes procurent aux hommes (Millennium Ecosystem Assessment 2005). Le positionnement du sol comme ressource s'illustre à travers les quatre catégories des services écosystémiques qui lui sont associées :

- i) *Les services d'approvisionnement.* Il s'agit de l'ensemble des productions issues du sol (l'alimentation, la biodiversité, les matériaux pour la production de l'énergie, du bâti ou du textile) et de son rôle comme support physique pour le vivant et les infrastructures humaines. En prenant l'alimentation comme exemple majeur, plus de 90 % des besoins nutritionnels de l'humanité sont couverts par des produits végétaux ou animaux produits directement ou indirectement par les sols (FAO 2015).
- ii) *Les services de régulation.* À l'interface de l'atmosphère, la biosphère, la lithosphère et de l'hydrosphère, le sol est un compartiment majeur du stockage, de la transformation et du transfert pour les grands cycles de l'eau, de l'air et des éléments naturels (C, N, O, P, K, etc.) ainsi que pour les flux d'origine anthropique. À titre d'exemples, la capacité de stockage de l'eau du sol est supérieure à celle de l'atmosphère et des rivières (de l'ordre de 50 à 400 litres par mètre carré), et dans le cas du cycle du carbone, la quantité de carbone organique estimée dans les 30 premiers centimètres des sols à l'échelle globale est supérieure à celle présente en cumulée dans la végétation et l'atmosphère (1500 milliards de tonnes de carbone dans les sols contre 600 milliards et 720 milliards pour la végétation et l'atmosphère, respectivement, d'après Watson *et al.* 2000).

- iii) *Les services culturels.* Le sol est ici un élément prépondérant de la structuration des paysages, de la conservation des éléments (pré-) historiques de l'activité humaine et il joue un rôle sur les fondements culturels des civilisations (philosophique, artistique ou religieux). Il peut aussi être à l'origine de l'organisation des populations d'un territoire et, par conséquent, des hétérogénéités socio-économiques de ce dernier (cas de la relation établie entre des résultats électoraux de 2000 des États-Unis et la géologie du pays, <https://stevedutch.net/research/elec2000/geolelec2000.htm>).
- iv) *Les services d'auto-entretiens.* Ces services correspondent à l'aptitude du sol à maintenir dans le temps les autres services écosystémiques mentionnés. En d'autres termes, il s'agit de la capacité du sol à se former continuellement tout en assurant sa résistance ou sa résilience face aux menaces qui tendent à dégrader ses propriétés physiques, chimiques et biologiques.

Si les services d'approvisionnement, de régulation et culturels du sol permettent de le définir comme une ressource, les services d'auto-entretiens laissent apparaître la problématique de ressource non renouvelable à l'échelle humaine. En effet, les ordres de grandeur de la formation naturelle des sols sont de 0.04 à 0.08 millimètre par an, soit moins d'un centimètre par siècle (Stockmann, Minasny, et McBratney 2014). Actuellement, la notion de ressource non renouvelable prend sens. Les bilans à l'échelle de la parcelle à celle de la planète indiquant que la quantité de sol qui se forme tend à être inférieure à celle qui est perdue. Par exemple, l'Europe perd en moyenne 1.2 tonnes de sol par hectare et par an, une perte de plus de 1 tonne étant considérée comme irréversible. Ce bilan négatif montre une perte des terres et face à cet enjeu majeur, les principales menaces résultant de l'activité humaine ont été identifiées. Les huit menaces considérées par la Commission Européenne dans le cadre de la Stratégie thématique en faveur de la protection des sols (2006) sont : la perte en matière organique, la contamination, l'imperméabilisation, le tassement, la perte en biodiversité, la salinisation, l'acidification et l'érosion. Parmi ces huit menaces qui concourent à la dégradation des sols, l'érosion et spécifiquement l'érosion hydrique est ici ciblée.

1.1.2 L'érosion hydrique, une menace actuelle du sol

L'érosion hydrique correspond au détachement, au transport et au dépôt de particules de sol à la suite d'événements pluvieux et au ruissellement (Figure 1.1). Le transport des particules par ruissellement se développe soit lorsque la quantité d'eau de pluie devient supérieure à la capacité d'infiltration à la surface du sol (ruissellement « Hortonien »), soit lorsque la pluie

arrive sur un sol partiellement ou totalement saturé en eau (ruissellement par saturation). L'érosion hydrique se manifeste selon des faciès distinctifs à la surface du sol qui peuvent s'associer dans l'espace et dans le temps, i.e., i) l'érosion de versant diffuse ou en rigoles parallèles et ii) l'érosion linéaire ou concentrée de talweg (Figure 1.1).

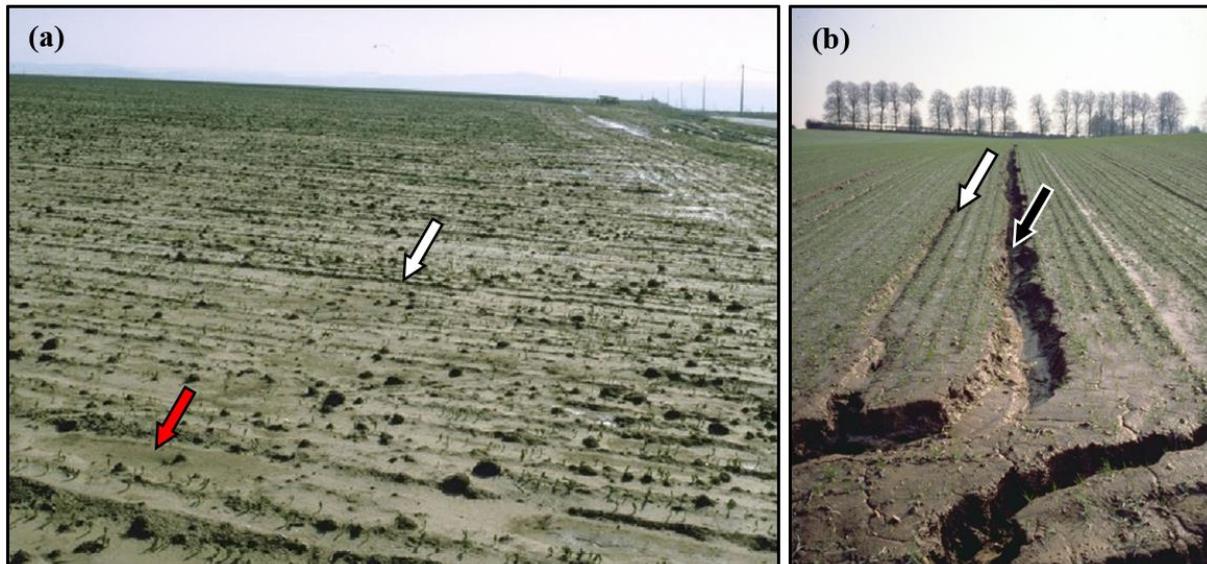


Figure 1.1. Figures d'érosion diffuse (ou d'érosion en nappe) ((a) flèche rouge) et d'érosion linéaire concentrée : en rigole ((a) et (b) flèches blanches) et par ravinement ((b) flèche noire). Photos adaptées de Y. Le Bissonnais d'après Leguédois (2003).

Les différentes formes prises par ce phénomène érosif constituent une menace majeure pour les sols car elles conduisent à la perte des terres en place et à leur entraînement à l'exutoire, vers les cours d'eau. La perte annuelle des terres est estimée à 25 milliards de tonnes à l'échelle globale (Girard et al. 2011). La Commission européenne estime que l'érosion hydrique affecte 17 % de la surface de l'Europe (26 millions d'hectares, Figure 1.2). Les récentes estimations du Commissariat général au développement durable (2018) indiquent que les pertes liées à l'érosion hydrique sont de 1.5 t/ha/an en moyenne en France, avec une forte variabilité. Les différents facteurs engendrant cette importante variabilité sur l'impact de l'érosion hydrique sont le type de sol, le climat, la topographie et l'occupation du sol. Ainsi, l'impact de l'érosion hydrique est d'autant plus important que le sol est limoneux, soumis à de fortes pluies, sur une pente prononcée, et qu'il ne présente pas de couverture végétale. À titre d'exemples, les vignobles sont les plus impactés et les sols limoneux de grandes cultures intensives peuvent présenter une érosion supérieure à 2 t/ha/an sur 20 % de la surface cultivée (Centre-Val de Loire, Est de la Normandie, Île-de-France, Hauts-de-France).

Ces données quantitatives sont aussi à mettre au regard de la nature des terres perdues. En effet, l'érosion hydrique affectant l'horizon organo-minéral à la surface du sol impacte directement les constituants réactifs (minéraux argileux, matières organiques) qui confèrent au sol sa fertilité. Outre la baisse de la fertilité du sol en place, les autres conséquences notables de l'érosion hydrique sont, à l'amont, une potentielle diminution de la réserve utile en eau, la destruction des semis et plants dans les zones impactées, et à l'aval, localement, le déclenchement d'écoulements boueux pouvant détériorer les installations humaines (bâtiments, routes, etc.), et à l'échelle régionale une pollution des eaux de surface liée à la charge en particules en suspension.

À l'échelle de la parcelle (de 50 à 500 m²), le principal facteur de déclenchement de l'érosion hydrique est la modification de la structure agrégée à la surface du sol qui est générée par l'impact des gouttes de pluie. Ce phénomène dit de battance, commun aux sols limoneux d'Europe, conduit à la formation en surface d'une croûte résultant de l'éclatement des agrégats et du dépôt sur place des particules. Cette réorganisation à la surface des particules abaisse la rugosité et diminue la porosité de surface ce qui limite l'infiltration de l'eau de pluie et encourage le ruissellement et le transport des particules de sol (Moore et Singer 1990). Si les grandes tendances montrent que l'abaissement de la teneur en matière organique et une proportion majoritaire de limons facilitent leur formation (Mücher et De Ploey 1977; Pagliai, Bisdom, et Ledin 1983), l'expression des changements qui s'opèrent à la surface du sol peuvent prendre des formes très diverses et de nombreuses morphologies de croûtes ont été décrites. L'approche micromorphologique d'étude des croûtes de battance a donc été développée afin de comprendre les processus complexes de leur mise en place, dans le temps et dans l'espace.

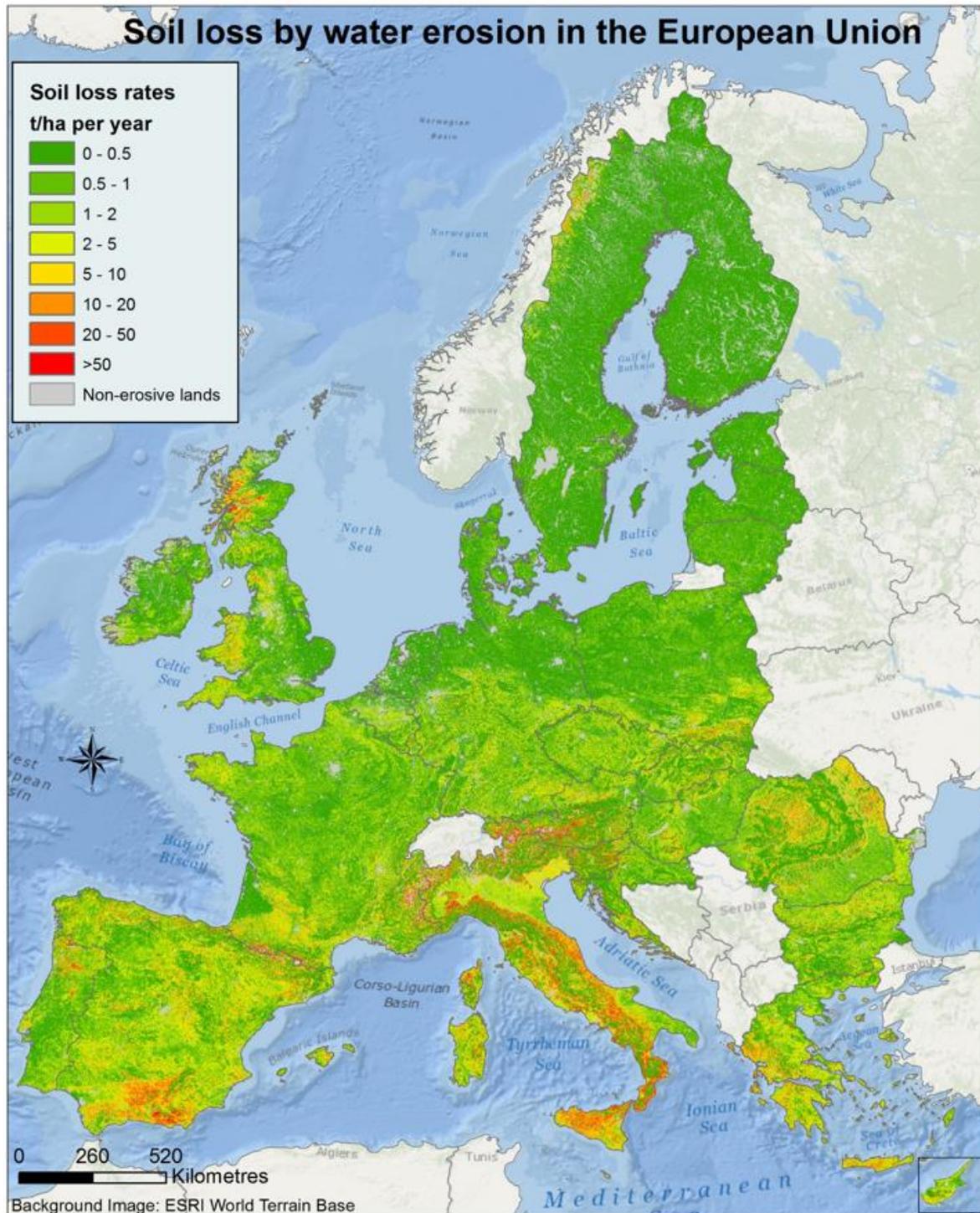


Figure 1.2. Carte des taux de perte en terre (t/ha/an) par érosion hydrique dans l'Union Européenne. D'après Panagos et al. (2015).

1.2 Déclenchement de l'érosion hydrique : la formation des croûtes de battance

La terminologie et la classification des croûtes de battance sont extraites des travaux de West et al. (1992) ainsi que de Bresson et Valentin (1994) et ont été récemment synthétisées dans le chapitre de Williams et al. (2018). Les croûtes de battance y sont classées en trois types, i) les croûtes biologiques qui sont des communautés vivantes de lichens, de cyanobactéries, d'algues ou de mousses qui poussent sur et près de la surface du sol et opèrent tel un « liant » entre les particules de sol, ii) les croûtes chimiques qui sont des croûtes de sel(s) développées dans les sols à forte salinité par évaporation et iii) les croûtes physiques qui sont celles qui se forment principalement dans le contexte de l'érosion hydrique des sols cultivés et ceux des régions tempérées et (semi-) arides (Shainberg 1992).

D'après Bradford et Huang (1992), la susceptibilité du sol à la formation de croûte physique de sol dépend d'un ensemble de processus physiques, chimiques et biologiques du sol, fortement influencés par les conditions climatiques et pédologiques (texture et minéralogie du sol) qui prévalent lors de sa mise en place. En effet, la micromorphologie de la croûte de battance formée dépend de la texture initiale du sol (Figure 1.3). Leur épaisseur varie de moins de 1 mm à 5 cm et sont plus denses que le sol sous-jacent. Dans tous les cas l'impact de gouttes de pluie sur la surface du sol est l'élément déclencheur de la dégradation du sol par érosion hydrique. Ce mécanisme physique entraîne la désintégration des agrégats à la surface, diminue la cohésion du sol et entraîne la dispersion des particules. Le terme « d'effet splash » est souvent cité (McIntyre 1958b; Mücher, de Ploey, et Savat 1981; Clegg, Farres, et Poesen 1999) faisant référence à l'éclaboussure générée par l'impact de gouttes de pluie qui favorise la dispersion des particules de sol. Cette première transformation conduit à l'apparition d'un premier stade de développement de la croûte physique : la croûte dite structurale (Figure 1.3). Elle mène à une première réduction de la perméabilité du sol en remplissant les pores inter-agrégats par des particules détachées, généralement de petite taille (McIntyre 1958a; Chen et al. 1980; Onofiok et Singer 1984; Paradelo, van Oort, et Chenu 2013). La porosité évolue en termes de taille, de nombre et de disposition des vides (Valentin et Ruiz Figueroa 1987; Bresson et Boiffin 1990; West, Chiang, et Norton 1992; Bresson et Valentin 1994). La croûte structurale est classée en quatre catégories (Figure 1.3) selon sa micromorphologie qui est contrôlée par la texture et les conditions d'humidité du sol.

- i) *La croûte disruptive*. Elle se forme dans les sols à texture limoneuse. Les agrégats éclatent par effet combiné de l'énergie d'impact des gouttes de pluie et de l'entrée rapide de l'eau, par capillarité, qui entraîne la fissuration des agrégats lors de l'échappement de l'air présent initialement (Le Bissonnais et al. 1996). La forte dispersion des particules engendrée peut conduire à la séparation entre les particules fines d'argiles et de limons qui s'infiltreront pour former une couche enrichie en particules fines (« washed-in layer »), sous-jacente à une couche de grains de sables ou de limons lavés (« washed-out layer ») (McIntyre 1958b). Les particules fines restées en suspension peuvent ensuite se déposer sur la couche de grains lavés lors du séchage sous la forme d'une couche peu épaisse de particules fines (« skin seal ») (West, Chiang, et Norton 1992).
- ii) *La croûte de coalescence (ou croûte d'aggradation)*. Toujours dans un sol limoneux, elle se développe lorsque des agrégats de la surface initiale se soudent entre eux sous l'impact de gouttes de pluie pour ne former qu'une seule couche superficielle (Bresson et Boiffin 1990; Kwaad et Mùcher 1994). La densité plus élevée de la surface remaniée entraîne une diminution du détachement des particules par éclaboussure des gouttes de pluie. Le facteur qui tend à favoriser la formation d'une croûte de coalescence par rapport à une croûte disruptive est l'humidité du sol (Le Bissonnais et Bruand 1993), la croûte de coalescence se mettant en place dans un sol humide (généralement en hiver).
- iii) *La croûte de tamisage*. Elle se trouve dans les sols à texture sableuse. Néanmoins, en fonction du rapport limon/sable d'un sol, il n'est pas impossible de retrouver une structure intermédiaire avec celle d'un sol plus limoneux. L'impact de gouttes de pluie amorce un processus de tri granulométrique : une couche superficielle à grains grossiers recouvre une couche à grains plus fins.
- iv) *La croûte d'érosion*. Il s'agit d'un cas particulier où la micromorphologie est directement liée au processus d'érosion (Bresson et Valentin 1994). Elle est caractérisée par l'enlèvement sélectif des grains grossiers qui peuvent être restés en surface après l'infiltration plus en profondeur des particules fines lors d'un précédent épisode pluvieux. La couche résultante en surface du sol devient alors une fine couche de particules fines non orientées.

La première étape de formation de la croûte physique favorise l'augmentation du ruissellement et donc du transport de particules de sol. Les particules fines transportées en suspension vont alors se déposer dans les zones de dépression pour former une croûte

sédimentaire (ou de dépôt) (Figure 1.3). Ce stade final de formation est atteint lorsque l'apparition de flaques d'eau en surface est observée. Il est possible qu'il y ait une succession de dépôts sédimentaires à la surface du sol, notamment dans les zones de dépression, dont l'épaisseur totale peut être de plusieurs centimètres. Dès lors, chaque dépôt sédimentaire correspond à la formation d'une flaque d'eau en surface. Aussi, le type de particules déposées ainsi que leur organisation traduisent les conditions locales du ruissellement et/ou l'énergie du transport (infiltration, transport, dépôt). Le stade ultime de formation de la croûte physique est atteint lorsque les croûtes structurales associées aux croûtes sédimentaires engendrent une fermeture quasi-totale de la porosité à la surface du sol. Dans ces conditions, l'échappement vers l'atmosphère des gaz issus du sol peut être limité et former des croûtes caractéristiques : les croûtes vésiculaires. Elles sont identifiables grâce à la présence de pores dits vésiculaires, non connectés, dont la forme arrondie est facilement observable.

L'approche par l'observation micromorphologique de la surface de sol a considérablement contribué à la compréhension des processus de formation des différentes structures observées (Evans et Buol 1968; Mùcher et De Ploey 1977; Chen et al. 1980; Gal et al. 1984; Onofiok et Singer 1984; Bresson et Boiffin 1990; Bresson et Cadot 1992; Slattery et Bryan 1992; Valentin et Bresson 1992; West, Chiang, et Norton 1992; Bresson et Valentin 1994; Pagliai 1993; Chiang, West, et Radcliffe 1994; Pagliai et Stoops 2010). En parallèle, les mesures d'infiltration de l'eau, les tests impliquant différentes taille ou énergie des gouttes de pluie, l'analyse minéralogique du sol ou encore l'effet de la concentration en sel(s) (principalement le sodium) de la solution du sol (McIntyre 1958a; Bradford et al. 1986; Southard, Shainberg, et Singer 1988; Poesen, Ingelmo-Sanchez, et Mucher 1990; Mermut et al. 1995; Wakindiki et Ben-Hur 2002; Lado et Ben-Hur 2004) ont permis d'expliquer l'évolution de la structure de la surface et d'interpréter les processus qui ont conduit à la formation de croûte de battance. Face à la complexité des différents facteurs externes et paramètres intrinsèques du sol à considérer, les résultats tendent en général à décrire le comportement local d'un sol. Néanmoins, le paramètre intrinsèque majeur qui ressort des études est directement induit par le comportement des particules fines qui sont mobilisées. La plupart des publications ont défini les particules fines comme étant des particules argileuses sur la base d'observations micromorphologiques. Cependant, leur minéralogie n'est généralement pas définie. Alors que de nombreux processus impliqués dans la formation des croûtes physiques et leurs conséquences ont été étudiées et documentées, peu d'attention a été accordée à l'étude du

comportement des particules argileuses en fonction de leur nature et des conditions physico-chimiques du milieu (Ferry et Olsen, 1975).

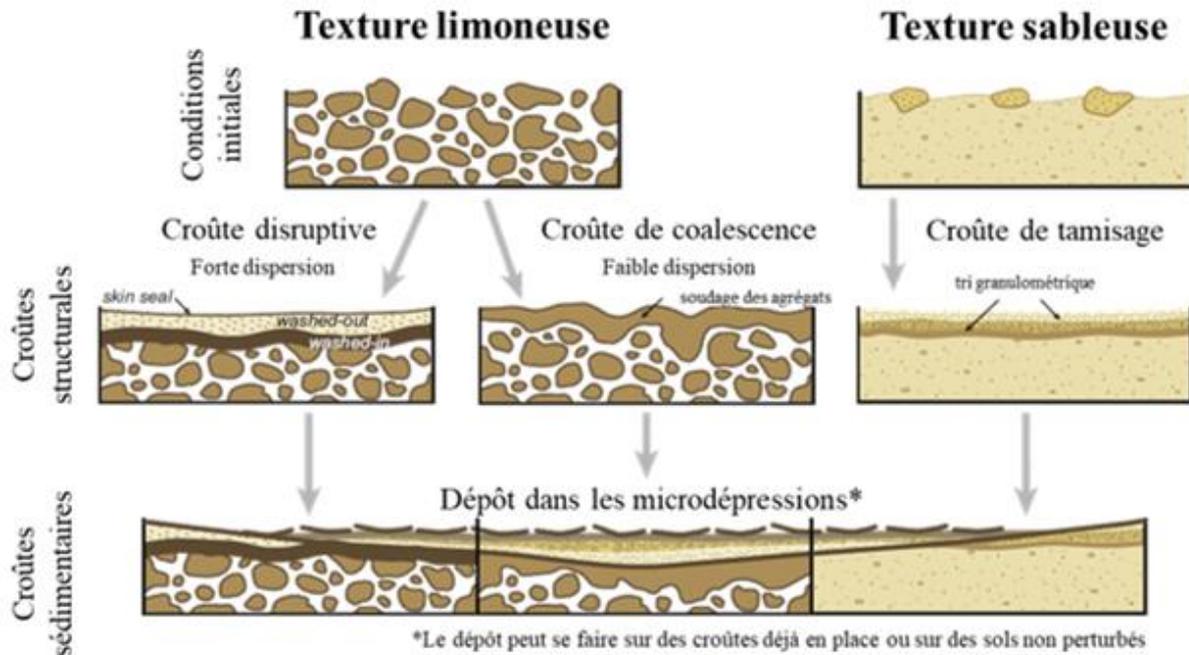


Figure 1.3. Évolutions possibles des croûtes physiques du sol en fonction de la texture et de l'environnement du milieu. Modèle adapté de Williams et al. (2018) à partir des travaux de Valentin et Bresson (1992), West et al. (1992) et Anderson et al. (2002).

1.3 Les argiles : minéraux majeurs dans la formation des croûtes de battance

1.3.1 Propriétés intrinsèques d'intérêt des minéraux argileux dans le cas de la mise en place des croûtes de battance

La première propriété intrinsèque des minéraux argileux qui va conditionner leur réactivité et leur comportement dans les sols sous climat tempéré est leur nature. Leurs structures cristallines en feuillets sont constituées de la jonction d'au moins une couche de tétraèdres silicatés ($[\text{Si}, \text{Al}] \text{O}_4$) et d'une couche d'octaèdres ($[\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}] (\text{OH})_3$). Les trois combinaisons de feuillets élémentaires majoritaires sous climat tempéré sont (Figure 1.4) :

- i) *Les minéraux argileux de type 1:1 (ou TO)*. Leur feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 1.4a). La kaolinite est le minéral argileux 1:1 le plus présent dans les sols.

- ii) *Les minéraux argileux de type 2:1 (ou TOT)*. Ils sont composés de deux couches tétraédriques de part et d'autre d'une couche octaédrique (Figure 1.4b). L'illite, les micas (biotite, muscovite), la smectite et la vermiculite font partis des minéraux argileux 2:1 représentatifs des sols.
- iii) *Les minéraux argileux de type 2:1:1 (ou TOTO)*. Ils sont caractérisés par l'intercalation d'une couche octaédrique dans l'espace interfoliaire entre deux feuillets 2:1 (Figure 1.4c). La chlorite est le minéral argileux 2:1:1 le plus commun des sols.

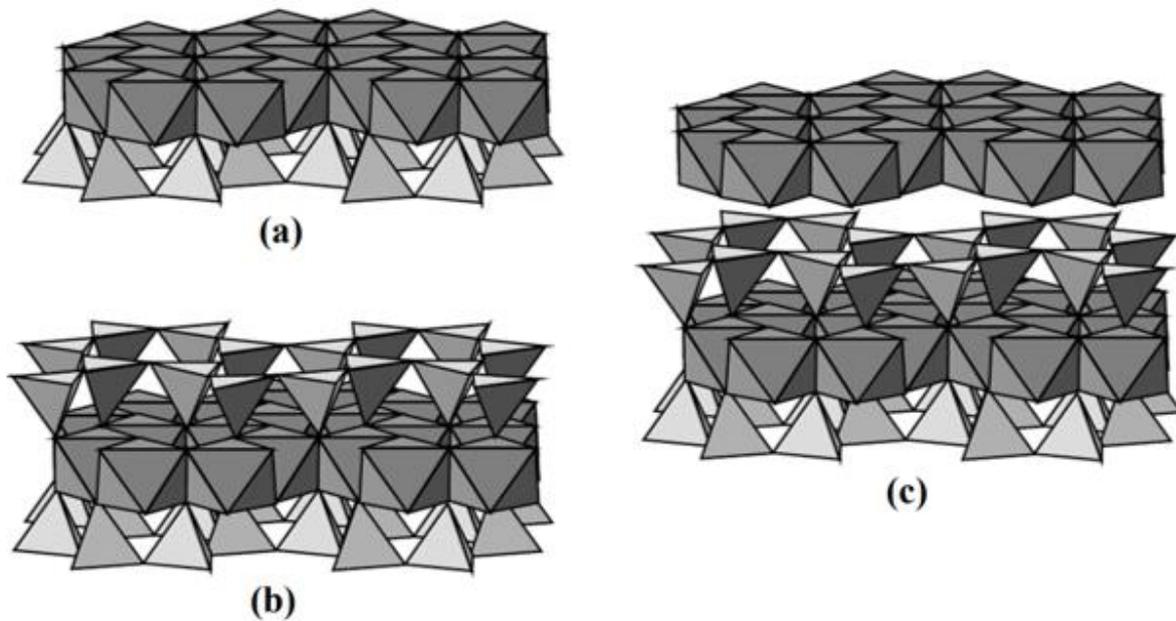


Figure 1.4. Agencement des couches tétraédriques et octaédriques dans les phyllosilicates. (a) Feuillet de type 1 :1 (e.g., kaolinite). (b) Feuillet de type 2 :1 (e.g. illite, vermiculite, smectite). (c) Feuillet de type 2:1:1 (e.g., chlorites). D'après Ferrage (2004).

L'une des premières spécificités des minéraux argileux est de pouvoir présenter un déficit de charge en lien avec les substitutions isomorphiques d'un cation en position tétraédrique et/ou octaédrique par un cation de valence inférieure présentant une taille compatible avec la structure cristalline. Ce déficit de charge dit « permanent » est alors compensé par la présence de cations localisés dans l'espace interfoliaire. Les minéraux argileux présentent aussi naturellement des liaisons qui sont interrompues en bordure de feuillets et dont la charge doit aussi être compensée. Cette charge est dite « variable » car elle dépend du pH de la solution. Elle est généralement négative dans les milieux naturels dont le pH est supérieur à 5. Ces déficits de charge à compenser vont impliquer une forte dépendance du comportement des minéraux argileux aux conditions physico-chimiques du milieu et notamment aux cations

présents dans la solution du sol. La capacité des minéraux argileux à adsorber dans leurs espaces interfoliaires et à leurs surfaces des cations ayant des états d'hydratation variés conduit à les rendre potentiellement hydrophiles. Il en résulte des comportements spécifiques vis-à-vis de l'eau comme les propriétés de gonflement des minéraux argileux constitués de feuillets 2:1 dont les distances des espaces interfoliaires varient en fonction du type de cation interfoliaire, des conditions de pression-température, du taux d'humidité et de la charge structurale des feuillets. De plus, en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, i.e., les valences et concentrations des cations en solution, les forces attractives et répulsives à la surface des minéraux argileux varient et il en résulte la capacité des minéraux argileux à se disperser ou à flocculer. Dans le cas général, une diminution de la charge des feuillets, une augmentation de la valence des cations et de la concentration du cation en solution entraînent la floculation/agrégation des minéraux argileux (Sposito 2008).

La seconde propriété intrinsèque des minéraux argileux des sols sous climat tempéré est leur taille majoritairement infra-micrométrique. Ces tailles dites colloïdales induisent des surfaces spécifiques élevées de quelques dizaines à plusieurs centaines de m^2/g qui vont exacerber, notamment aux interfaces (charges variables), les interactions avec la solution du sol et les autres constituants solides comme les matières organiques, les hydroxydes et les microorganismes. En considérant le couplage de leur taille et de leur nature, les minéraux argileux supra-micrométriques (taille des limons) présentent une tendance plus marquée à la dispersion alors que les minéraux argileux infra-micrométriques, en interaction avec les autres constituants solides (matières organiques, hydroxydes) favorisent la mise en place de la structure agrégée du sol. Néanmoins, si les conditions physico-chimiques sont défavorables (cations monovalent majoritaire), les particules argileuses infra-micrométriques réactives présentent le comportement inverse et tendent à se disperser. Il en résulte une perte de la structure agrégée et les minéraux argileux infra-micrométriques dispersées vont alors être transportés sous forme particulaire en surface avec le ruissellement ou en profondeur lors de l'infiltration de l'eau.

La troisième propriété concerne leur forme généralement plaquettaire avec des rapports largement supérieurs à un entre leurs surfaces basales et latérales. Cette morphologie bidimensionnelle, impliquant une anisotropie à l'échelle de la particule, peut se répercuter aux échelles supérieures de structuration en agrégats du sol lorsque les particules argileuses tendent à avoir leurs surfaces basales alignées selon un même plan. L'organisation des particules argileuses est de première importance car elle conditionne la circulation des fluides (liquide et

gaz) au sein du milieu poreux. Ainsi, lorsque que les particules argileuses ne présentent pas d'orientation préférentielle la circulation des fluides tend à être isotrope sans limitation de l'écoulement dans une direction particulière. À l'opposée, l'orientation préférentielle des particules argileuses qui peut se manifester lorsqu'elles viennent se déposer à la surface des sols engendre une anisotropie dans la circulation des fluides, voire une fermeture de la porosité, qui tend à favoriser le ruissellement par rapport à l'infiltration de l'eau.

1.3.2 Liens entre argiles, propriétés physico-chimiques du sol et formation des croûtes de battance

L'étude menée en laboratoire par Ferry et Olsen (1975) sur des échantillons reconstitués de croûte de battance à partir d'un sol limono-argileux (particules <1 mm) saturé avec différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) montre l'effet des conditions physico-chimiques du sol sur la structuration des croûtes de battance. Les croûtes formées à partir de cations monovalents (Li^+ , Na^+ , K^+) présentent des orientations préférentielles des particules argileuses favorisées par l'assèchement lent de la suspension alors que les croûtes formées à partir de cations polyvalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) présentent une orientation aléatoire des particules argileuses. Les résultats complémentaires obtenus montrent que i) l'augmentation de la valence des cations favorise l'agrégation des particules selon l'ordre $\text{Al}^{3+} \gg \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ = \text{Li}^+$, ii) la densité apparente suit un ordre équivalent $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, iii) la résistance mécanique et le retrait présentent des tendances similaires $\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+} \ll \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} = \text{K}^+ \ll \text{Li}^+ = \text{Na}^+$ (le retrait est supérieur pour K^+ par rapport à Ca^{2+} et Mg^{2+}) et iv) la perméabilité à l'eau et à l'oxygène montrent les mêmes tendances avec une perméabilité qui diminue drastiquement pour les cations monovalents par rapport aux divalents, les trivalents présentant les perméabilités les plus élevées.

Cette influence majeure des conditions physico-chimiques sur la formation des croûtes de battance démontrée en laboratoire a aussi été observée aux champs par Bresson et Boiffin (1990) sur le site expérimental de longue durée de l'INRAE de Versailles qui est constitué de 42 parcelles sous un sol nu recevant différents traitements chimiques. Bresson et Boiffin (1990) ont de plus décrit les processus de développement des croûtes de battance présentés dans la partie 1.2 et leur cinétique en fonction des traitements grâce à l'étude micromorphologique. Ils ont mis en évidence que les stades de développement les plus avancés des croûtes de battance (c'est-à-dire la mise en place d'une croûte sédimentaire) sont atteints le plus rapidement pour

la parcelle sodique (NaNO_3), puis par la parcelle sans traitement (Témoin, pH acide) et dans une moindre mesure par la parcelle calcique (CaO) et la parcelle ayant un apport de matière organique. Les traitements physico-chimiques influencent aussi les caractéristiques des croûtes de battance formées, à savoir l'épaisseur, le tri granulométrique et l'agrégation. L'épaisseur d'une croûte structurale joue sur la perméabilité de la surface et induit la formation d'une croûte sédimentaire plus rapidement si son épaisseur est importante, ce qui a été observée sur la parcelle sous NaNO_3 . Quant à la croûte sédimentaire, le micro-litage et le tri granulométrique sont responsables de l'abondance, de la taille et de la durée des flaques d'eau. De plus, une certaine orientation préférentielle des particules argileuses (biréfringence) est observée dans les sols en milieu dispersif (NaNO_3). Quant à la parcelle sous CaO , où la dispersion des particules argileuses est moindre, les particules de la croûte sédimentaire ne semblent pas montrer d'orientation préférentielle (absence de biréfringence).

Dernièrement, les travaux menés par Wakindiki et Ben-Hur (2002) et par Lado et Ben-Hur (2004) ont mis en avant l'effet de la minéralogie argileuse sur les propriétés des croûtes de battance. La surface d'un sol riche en smectite incite la formation de croûte physique et la perte de terres ; tandis que celle riche en kaolinite, en illite/mica ou en chlorite est moins disposée à son apparition. Néanmoins, la présence de smectite en faible quantité suffit à augmenter leur susceptibilité à former une croûte de battance.

1.4 Positionnement de l'étude

Les études précédentes montrent l'influence majeure des conditions physico-chimiques du sol sur la formation des croûtes de battance et notamment le rôle capital des minéraux argileux. Cependant, la nature qualitative des informations concernant les minéraux argileux et les connaissances limitées sur l'influence de la minéralogie des argiles sur les processus contrastent avec l'importance de leur rôle. Les raisons sont clairement exprimées dans la littérature. L'influence des argiles est délicate à évaluer car les sols sont généralement constitués d'un mélange complexe de minéraux argileux (Amézketa 1999) difficilement identifiables et de ce fait, le comportement des minéraux argileux en fonction des conditions physico-chimiques du sol reste difficile à appréhender (Morgan 2005). Concernant l'observation microscopique couramment utilisée pour décrire l'évolution de la surface du sol, il existe une limite supplémentaire évidente. Les particules d'argiles sont trop petites pour être identifiées par les techniques de microscopie optique ou électronique à balayage.

Afin de répondre à ces deux problématiques sur l'identification des minéraux argileux des croûtes de battance et sur leur organisation en fonction des conditions physico-chimiques du sol, une étude a été menée sur un panel de croûtes de battance formées sous différentes conditions physico-chimiques provenant du site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles. L'observation micromorphologique de la structure interne des croûtes de battance a été réalisée à partir de cartes obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). L'identification, la spatialisation et la description de l'orientation des minéraux argileux ont été obtenues sur la base des données de microdiffraction 2D de rayons X (μ DRX-2D) acquises sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. La thèse est divisée en quatre chapitres :

- i)* Dans le chapitre Matériels & méthodes, la démarche scientifique est détaillée de l'étape d'échantillonnage aux méthodes de calcul pour le traitement des données expérimentales en passant par la confection des échantillons, la technique d'imagerie employée, l'acquisition et le traitement des données brutes.
- ii)* Le chapitre suivant applique pour la première fois la méthodologie de spatialisation des minéraux argileux. À travers un échantillon synthétique de composition minéralogique connue, le traitement des données et les résultats obtenus sont présentés. Dans un deuxième temps, cette même méthode est appliquée sur un échantillon de croûte de battance de sol. Après une description micromorphologique de la croûte de battance, l'apport sur les mécanismes de formation des croûtes de battance des descripteurs obtenus sur l'organisation des minéraux argileux est discuté.
- iii)* Le troisième chapitre constitue l'ensemble des analyses micromorphologiques. Au regard des microstructures observées, la mise en place des différentes croûtes de battance est déterminée et justifiée à partir des données de précipitation recueillies et des densités apparentes mesurées.
- iv)* Dans le dernier chapitre, la minéralogie globale des croûtes de battance formées sous différentes conditions physico-chimiques est comparée. Sur la base des différentes zones d'intérêt analysées selon les descripteurs de l'organisation des minéraux argileux définis dans le second chapitre, une révision des mécanismes de formation des croûtes de battance est proposée. Pour conclure, une interprétation non-exhaustive à la fois du rôle et du comportement des particules argileuses sur la formation des croûtes de battance est réalisée en fonction des propriétés physico-chimiques du sol.

2 Matériels & méthodes

Ce chapitre présente les étapes de la méthodologie suivie pour cartographier la minéralogie et l'organisation des argiles à la surface des sols. Après une présentation du site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles, la sélection des parcelles étudiées ainsi que la stratégie d'échantillonnage sont exposées. La technique de cartographie de la minéralogie et de l'organisation des argiles est ensuite présentée en décrivant successivement i) la méthode d'induration et de polissage des échantillons en laboratoire pour l'obtention de sections polies épaisses ; ii) la localisation des zones d'intérêt sur les sections obtenues par imagerie 2D en microscopie et iii) la méthode de spatialisation de la minéralogie et de l'organisation des argiles par microdiffraction 2D de rayons X (μ DRX-2D) en transmission sur ligne synchrotron. La dernière partie détaille le traitement des données spatialisées de diffraction qui a nécessité un développement méthodologique conséquent.

2.1 Site expérimental et stratégie d'échantillonnage

2.1.1 Le site expérimental patrimonial des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles

2.1.1.1 Localisation et caractéristiques pédologiques du site expérimental

Le site expérimental de longue durée des 42 parcelles est situé au centre de l'INRAE de Versailles (48°48'12.8"N 2°05'10.0"E) dans le parc du Château de Versailles (Figure 2.1a). Il se situe dans le Bassin parisien qui s'étend géographiquement dans le nord de la France où le faible relief et les sols sont favorables à la culture intensive de céréales, de betterave et de colza.

Le matériau parental du sol des 42 parcelles est un dépôt périglaciaire de limons éoliens carbonatés (lössique) datant des dernières périodes froides du Pléistocène (glaciations Riss-Würm), largement répandus dans le nord de la France (Antoine et al. 2003). La décarbonatation et la décalcification du matériau parental dans des conditions tempérées ont permis l'initiation du lessivage des éléments fins en profondeur. Ces processus ont conduit à la formation de Luvisols et de Néoluvisols (Jamagne 1973; Jamagne, Eimberck, et Desbourdes 2011). Ces sols sont représentatifs des surfaces de sols limoneux du nord-ouest de la France et de l'Europe de l'Ouest et ils couvrent environ 15 % du territoire français.

Le sol du site des 42 parcelles est classé comme Néoluvisol sur lœss selon le Référentiel pédologique (AfeS 2009) dont la description du profil est présenté dans la Figure 2.1b. Le profil de sol décrit (Moni 2008) provient du site expérimental des Closeaux au centre de l'INRAE de Versailles, à quelques centaines de mètres de celui des 42 parcelles. Il s'agit du même type de sol sous culture de blé. D'après la description de Hubert (2008), la surface du sol représentée par l'horizon L1 a une texture limoneuse. La compaction du sol est faible et sa structure est caractérisée par des blocs subangulaires moyens à fins. Appauvri en minéraux argileux, la stabilité structurale de l'horizon de surface est limitée. La macroporosité de l'horizon est importante, induite dans ce cas par l'activité biologique du sol qui apporte aussi de la matière organique en grande quantité et de manière homogène dans tout l'horizon. La densité apparente est de 1.52 g/cm^3 avec un pH de 6.8 et une concentration en carbone organique de 1.1 % (Balabane et Plante, 2004) sur les quinze premiers centimètres de sol. La couleur de l'horizon de surface est 10 YR 4/3 selon la charte Munsell et montre une transition visible mais peu prononcée vers l'horizon sous-jacent. L'horizon éluvial E est également appauvri en argiles par rapport à l'horizon sous-jacent (horizon illuvial BT). La proportion relative de la fraction $<2 \mu\text{m}$ augmente avec la profondeur, passant de 18 % dans l'horizon de surface à 27 % dans les plus profonds. À l'exception des smectites, la plupart des phases minérales argileuses ne montrent pas de variations significatives en fonction de la profondeur. La proportion estimée de smectite par diffraction augmente de 18 à 33 % de l'horizon de surface à l'horizon BT (Hubert et al. 2009). L'horizon d'accumulation dispose d'une hydromorphie importante. L'alternance de zones blanchies (10 YR 6/3) et ocre (7.5 YR 6/2) montre la migration du fer. L'horizon IIC apparaît à partir de 170 cm de profondeur. Il s'agit d'un horizon minéral profond, ne possédant pas de structure pédologique généralisée telle que les horizons sus-jacents.

Le Néoluvisol est un sol utilisé en culture pour sa réserve maximale en eau élevée et sa texture limoneuse facile à travailler. C'est un sol fertile mais fragile, la mise en culture et les pratiques associées modifient ses propriétés physiques et chimiques. La teneur en carbone organique du sol est souvent inférieure à 1.5 % dans les plaines agricoles françaises due à l'agriculture intensive, c'est-à-dire en dessous du seuil d'instabilité structurale pour ce type de sol (Le Villio et al. 2001). Ce sol est aussi sensible à l'acidification progressive de l'horizon de surface et est prédisposé à une densification (Darboux et Algayer, 2013; Gis Sol, 2011; Le Bissonnais et al., 1996; Robert et Stengel, 1999). Ces dégradations du sol entraînent la formation de croûtes de battance.

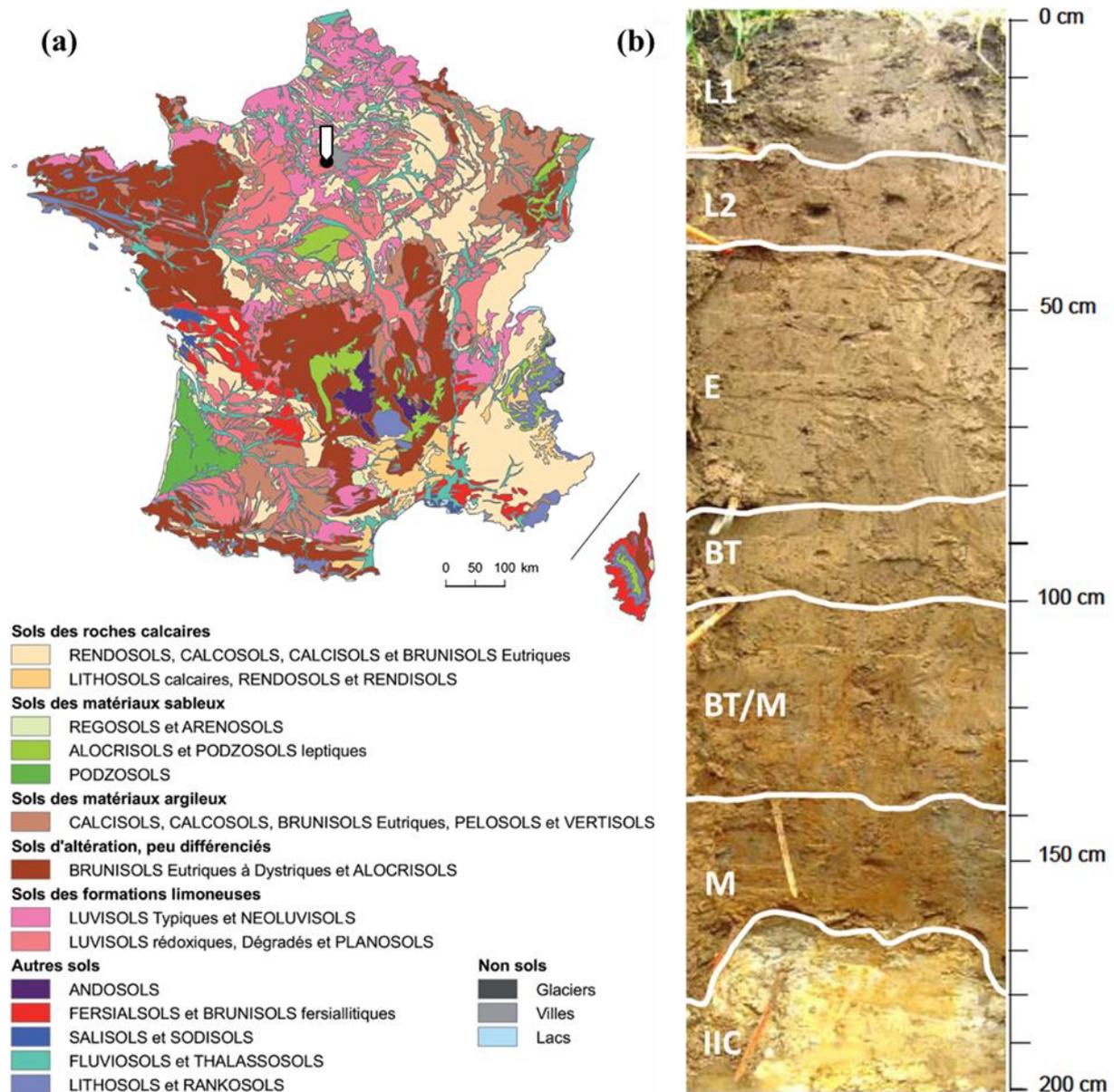


Figure 2.1. Cartographie des sols de France et profil de sol d'un Néoluvisol de lœss. (a) Représentation des différents types de sols dominants en France métropolitaine. Localisation du centre de l'INRAE de Versailles indiquée (source : INRAE, base de données Géographique des Sols de France à 1/1 000 000, 1998). (b) Profil de sol du site expérimental des Closeaux de l'INRAE de Versailles. Interprétation de Moni (2008).

2.1.1.2 Conception et originalités du site expérimental

Le site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles a été mis en place en 1928 afin d'étudier les effets d'apports prolongés d'engrais, de fertilisants et d'amendements sur les propriétés physiques et chimiques du sol (Burgevin et Henin, 1939). Le dispositif est constitué de 42 parcelles de 2 x 2.5 m maintenues en sol nu. Les 16 intrants différents sont apportés chaque année sur deux répétitions (32 parcelles) et 10 parcelles sans intrant servent de parcelles de référence (Figure 2.2a). Les 42 parcelles avaient une composition minéralogique et des propriétés physico-chimiques du sol identiques au lancement de l'essai.

L'horizon de surface présente une minéralogie argileuse complexe composée de kaolinite, d'illite, de mica, de smectite, d'interstratifiés illite-smectite et chlorite-smectite (Hubert et al. 2009; Pernes-Debuyser et al. 2003). La faible surface du site (16 x 20 m) permet d'éviter tout écart de température, de précipitations et de topographie entre les parcelles. Le site se trouve sous climat tempéré avec une température annuelle moyenne de 12.4 °C et des précipitations de 700 mm par an (Paradelo, van Oort, et Chenu 2013).

La conception du dispositif ayant été pensée à destination des besoins agronomiques de l'époque, les pratiques culturales appliquées sur le site sont restées identiques depuis 1928. Le sol est ainsi bêché deux fois par an durant le printemps et l'automne sur 25 cm de profondeur pour reproduire la technique du labour. Les apports d'intrants sont réalisés tous les ans en automne, sauf pour la fertilisation azotée qui s'applique au printemps. Les doses d'application sont près de deux fois plus importantes que celles conventionnellement appliquées à l'époque en culture intensive (Burgevin et Henin, 1939). Il s'agit de traitements inorganiques (à l'exception du fumier) avec différentes sources de cations nutritifs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) et des principaux engrais à base d'azote (N) et de phosphore (P). La répartition des différents traitements sur les 42 parcelles et les doses d'application sont indiquées dans la Figure 2.2b. L'absence de végétation permet d'exacerber l'impact des traitements sur les propriétés physiques et chimiques du sol (Burgevin et Henin, 1939). En absence de végétation, les teneurs en matière organique du sol ont fortement diminué depuis 1928, si bien qu'environ 65 % du stock initial de carbone organique a été perdu dans les parcelles Témoins (Barré et al. 2010) (Tableau 2.1).



(b)

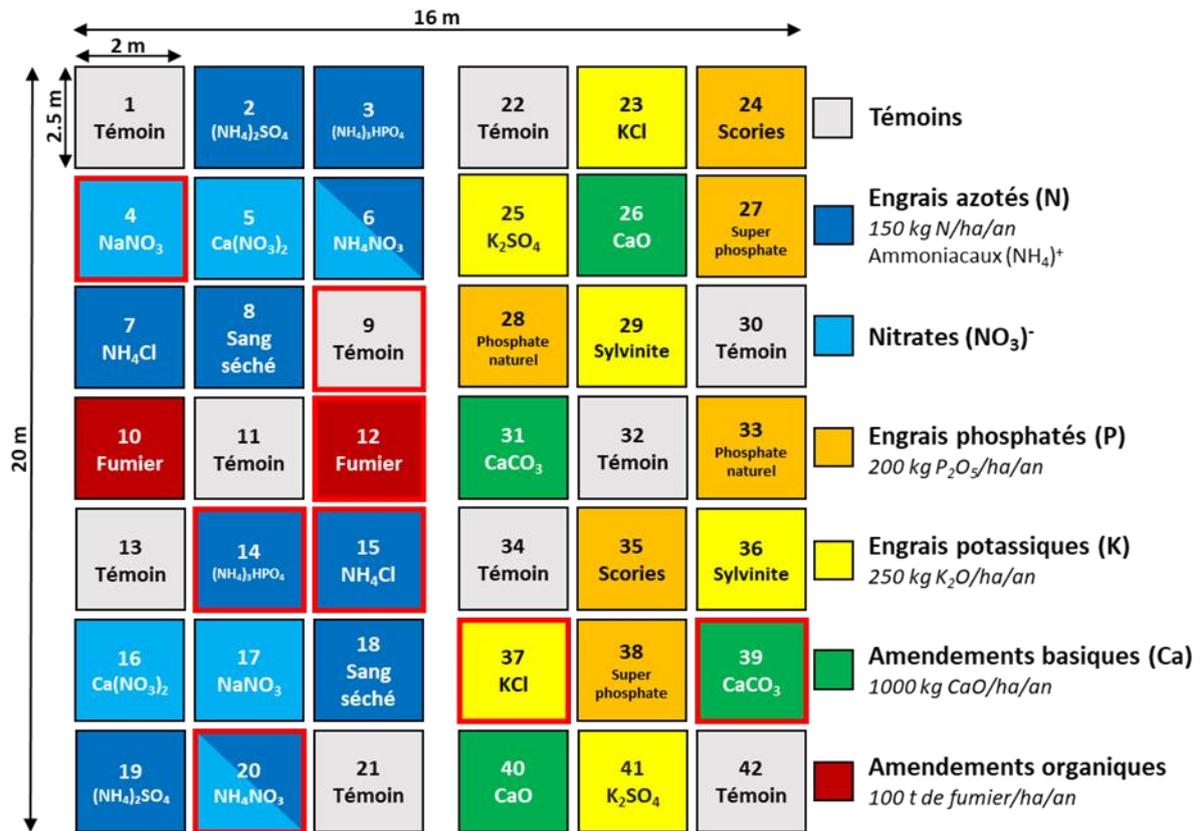


Figure 2.2. Dispositif expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles. (a) Photographie du dispositif : couleurs contrastées en fonction des traitements. Photo : O. Crouzet (Août 2013). (b) Plan du dispositif : numérotation des parcelles, disposition des différents traitements et doses équivalentes par hectare et par an. En rouge sont encadrées les parcelles échantillonnées. Adapté d'après van Oort et al., 2016.

2.1.1.3 Choix des parcelles et différenciations pédologiques de la surface après 85 ans d'apports

La sélection des parcelles s'est basée sur la différenciation des caractéristiques physico-chimiques de la surface du sol évaluées par van Oort *et al.* en 2016 et sur les traits micromorphologiques associés exposés dans l'étude de Bresson et Boiffin, 1990. Les 8 parcelles échantillonnées sont identifiées sur la Figure 2.2b (encadrées en rouge). L'ensemble des données sur les propriétés physico-chimiques de l'horizon de surface des parcelles (0-25 cm) sont répertoriées dans le Tableau 2.1. Les proportions de cations échangeables à la surface des parcelles sont présentées dans la Figure 2.3.

		1929	Témoin	Fumier	CaCO ₃	KCl	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ NO ₃	NH ₄ Cl
	Parcelle (n°)	1, 9, 11, 13, 21, 22, 30, 32, 34, 42	10, 12	31, 39	23, 37	4, 17	3, 14	6, 20	7, 15	
Fertilisations	Apport (kg/ha/an)	-	100	1000 (CaO)	150 (K ₂ O)	150 (N)	150 (N)	150 (N)	150 (N)	
Granulométrie (g/kg)	Sables (50-2000 µm)	241	249	260	242	253	262	252	-	-
	Limons (2-50 µm)	565	573	530	575	589	604	567	-	-
	Argiles (<2 µm)	194	178	210	183	158	134	181	195	185
	Densité apparente (g/cm ³)	-	1.5	1.0	1.2	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4
	Carbone organique (g/kg)	16.8	6.9	41.9	8.8	5.4	7.5	9.7	12.4	20.0
	pH	6.3	5.4	7.6	8.6	6.1	6.8	3.7	4.3	4.0
	CEC (cmol/kg)	16.3	8.2	21.7	13.0	6.0	7.3	5.3	7.9	6.8
Cations échangeables (%)	Ca	88.4	67.8	88.0	97.3	47.5	77.0	2.8	-	-
	Mg	8.4	8.3	6.1	1.3	5.2	7.5	2.5	-	-
	K	1.2	2.0	5.6	1.2	33.3	1.7	2.5	-	-
	Na	0.7	0.4	0.2	0.2	0.5	12.4	0.4	-	-
	Mn	1.4	-	0.3	0.0	1.3	0.8	0.0	-	-
	Fe	0.1	0.2	-	-	0.2	-	0.4	-	-
	Al	0.3	21.0	1.0	0.3	12.6	1.3	91.7	-	-
	∑cations (%)	100.4	99.6	101.3	100.2	100.6	100.6	100.2	-	-
	Taux de saturation (%)	98.3	78.8	98.7	99.7	86.0	98.0	8.1	-	-

« - » = données absentes

Tableau 2.1. Caractéristiques pédologiques de l'horizon de surface (0-25 cm) sous différents traitements en 1929 et en 2014. D'après Paradelo et al. (2013) (densité apparente)

À la conception du site expérimental, l'horizon de surface des parcelles avait un pH de 6.3 avec une teneur de 194 g/kg en argiles et de 17 g/kg en carbone organique (Pernes-Debuysier et al. 2003; Veneau, Rousseau-Djabri, et Robert 1996). Le complexe d'échange était saturé en Ca^{2+} à près de 90 % avec une capacité d'échange cationique (CEC) de 16.3 cmol/kg. Aujourd'hui, des différences physico-chimiques majeures s'expriment entre les parcelles et elles permettent d'établir, sur la base de ces observations précédentes, un gradient des conditions physico-chimiques présentant des cations monovalents, divalents ou trivalents en fonction des conditions de pH. Les parcelles les plus acides n°14, 15 et 20 respectivement sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl et NH_4NO_3 ont ainsi été prélevées pour observer l'effet de l'acidification marquée du sol par l'apport d'engrais à base de nitrate d'ammonium (pH respectivement de 3.7, 4.0 et 4.3). Ces conditions de pH engendrent une domination des cations trivalents (essentiellement Al^{3+}) à mesure que l'acidification s'accroît. La parcelle de référence (n°9) a été choisie car elle présente des conditions modérément acides (pH à 5.4) dans lesquelles les cations divalents restent majoritaires. La parcelle sous CaCO_3 (n°39) représente dans son cas l'évolution du sol dans des conditions de pH basique tamponné par l'apport de carbonate (pH 8.6) sous domination des cations divalents (majoritairement Ca^{2+}). Deux autres parcelles ont été choisies pour leur environnement physico-chimique qui privilégie l'apport de cations monovalents de différentes natures, du potassium (parcelle n°37 sous KCl) et du sodium (parcelle n°4 sous NaNO_3). Enfin la parcelle sous apport de fumier (n°12) a été prélevée car il s'agit du seul traitement à recevoir un apport continu en matière organique. Un échantillon de sol sous prairie collecté sur le site de l'INRAE de Versailles lors d'une campagne de prélèvement antérieure (2017) a aussi été pris en compte pour rendre compte de l'évolution naturelle de la structure du sol sous couvert végétal dans les mêmes conditions tempérées.

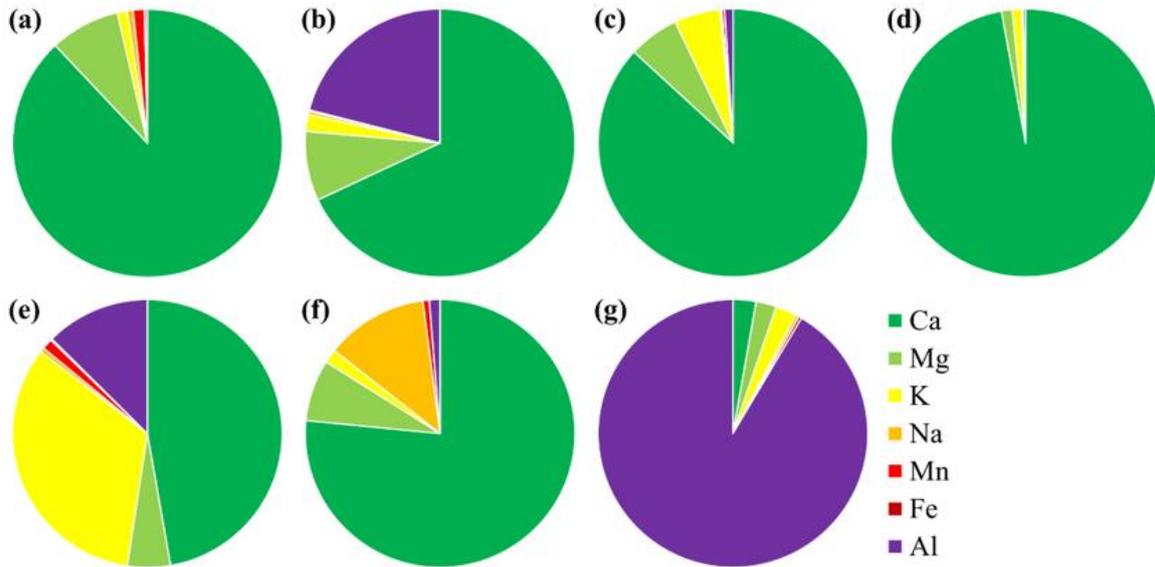


Figure 2.3. Proportions de cations échangeables (%) dans l'horizon de surface (0-25 cm) sous différents traitements en 1929 et en 2014. (a) Témoin (1929). (b) Témoin (2014). (c) Fumier. (d) CaCO₃. (e) KCl. (f) NaNO₃. (g) (NH₄)₂HPO₄.

2.1.2 Stratégie d'échantillonnage et observations à la parcelle

La campagne de prélèvement a eu lieu le 12 novembre 2019, après les épisodes pluvieux intenses et les cycles d'humidification/dessiccation de l'été qui génèrent la formation des croûtes de battance. Le jour du prélèvement, le sol était saturé en eau, certaines surfaces des parcelles présentant des flaques en surface (Figure 2.4). L'étude des croûtes de battance nécessite la collecte d'échantillons de sol à structure conservée, l'état hydrique du sol lors du prélèvement est donc particulièrement important. Dans le cas présent, la saturation en eau de la surface du sol a permis de réaliser les prélèvements par enfoncement de cylindres sans difficulté et sans déstructuration, le sol étant relativement meuble dans ces conditions. Des cylindres de 5 cm de diamètre et de 4.5 cm de hauteur ont été enfoncés perpendiculairement à la surface à une profondeur de 4 cm. Afin de faciliter l'enfoncement, les cylindres ont été préalablement biseautés à leur base. L'enfoncement a été réalisé à la main à l'aide d'une plaque posée à la surface du cylindre afin d'appliquer une pression homogène et perpendiculaire à ce dernier. Les cylindres utilisés étaient en polypropylène de manière à conserver l'échantillon dans le cylindre lors de l'étape suivante d'énrésinement, le polypropylène étant inerte vis-à-vis du méthacrylate de méthyle (i.e., résine MMA utilisée dans ce travail). Dans ces conditions, il n'y a aucun risque de déstructuration du sol liée à l'enlèvement du cylindre ou lors de l'imprégnation par la résine.

Afin de prendre en compte la variabilité spatiale à la parcelle liée à la microtopographie locale, six échantillons à structure conservée ont été collectés pour les parcelles Témoin (n°9), fumier (n°12), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (n°14), NH_4Cl (n°15), NaNO_3 (n°4), KCl (n°37), CaCO_3 (n°39). Trois des six échantillons ont été prélevés au niveau des points hauts de la parcelle (« position haute » ou sommet) et les trois autres dans des microdépressions (« position basse » ou creux) selon le microrelief du terrain. Sur les trois répliques, un a été enrésiné, le deuxième a permis de réaliser les mesures de densité apparente et le troisième a été conservé en cas d'éventuels problèmes techniques lors des mesures ou de l'enrésinement. 45 cylindres ayant été préparés pour cette campagne d'échantillonnage, deux échantillons de la parcelle sous NH_4NO_3 (n°20), l'un en position haute et l'autre en position basse, ont aussi été prélevés pour élargir le panel d'environnement physico-chimique. Lors du retour en laboratoire, les échantillons prélevés ont été placés sous une atmosphère anoxique (sous azote) durant une semaine pour éviter toute perturbation de la structure des sols par la microfaune potentiellement encore présente à l'intérieur. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air libre à température ambiante.

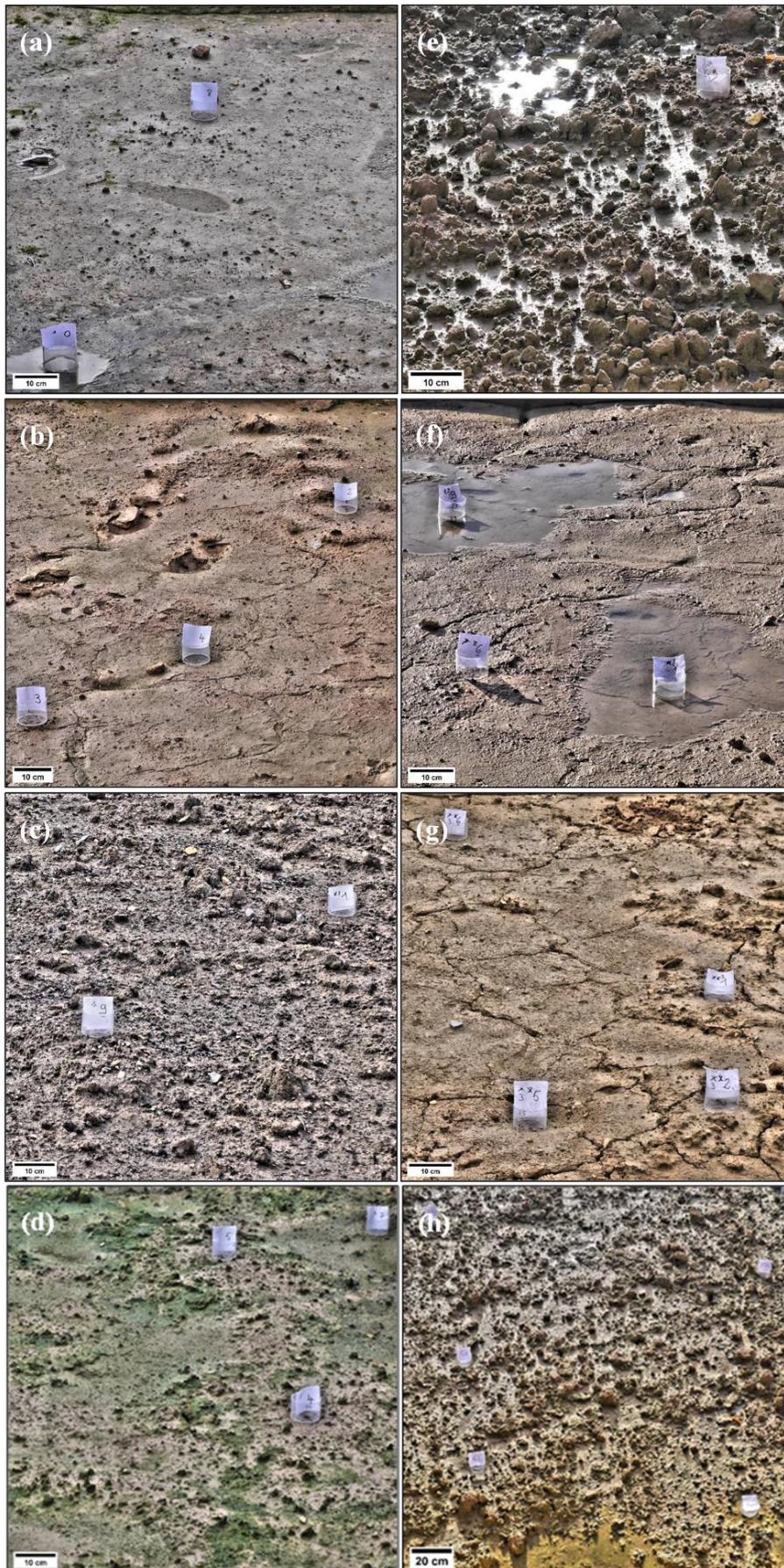


Figure 2.4. Photographies des surfaces des parcelles échantillonnées. (a) NaNO_3 . (b) Témoignage. (c) fumier. (d) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. (e) NH_4Cl . (f) KCl . (g) CaCO_3 . (h) NH_4NO_3 .

2.2 Cartographie de la minéralogie et de l'organisation des argiles

2.2.1 Préparation des échantillons de sol

2.2.1.1 Enrésinement des échantillons de surface de sol à structure conservée

La méthode d'énrésinement adoptée est établie sur le savoir-faire du laboratoire. Afin de finaliser la déshydratation des échantillons avant l'énrésinement, les échantillons sont d'abord placés à l'étuve à 40 °C pendant au moins 24 h pour extraire le restant d'eau capillaire. Les échantillons, maintenus dans leur cylindre de prélèvement, sont ensuite placés dans des pots de 160 mL en polypropylène. Leur volume est suffisamment important pour contenir les échantillons avec la résine. La résine utilisée, le méthacrylate de méthyle (MMA ; $C_5H_8O_2$) a une fluidité supérieure à l'eau et remplit rapidement l'espace porale des échantillons de sol. La préparation de la résine MMA en amont est une étape importante. Plusieurs paramètres déterminent le volume de résine nécessaire pour indurer les échantillons. Les dimensions du contenant et du cylindre de sol, la porosité du sol et les densités du MMA influent sur le volume de résine à incorporer. La densité du MMA est de 0.93 sous forme liquide alors qu'une fois polymérisé, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a une densité de 1.18 ce qui implique une diminution significative de son volume pour une masse incorporée donnée. Le volume de résine à incorporer est donc déterminé pour que l'échantillon de sol soit entièrement enrésiné à la fin de l'induration. Le volume utilisé de MMA est d'environ 120 cm³ par échantillon en considérant une porosité de l'échantillon d'environ 50 % et un volume de sol collecté de 40 cm³. Un initiateur thermique de polymérisation, le peroxyde de benzoyle (BPO), est dissout dans le MMA sous agitation, à hauteur de 0.27 % de la masse de MMA incorporée.

2.2.1.2 Imprégnation

Chaque contenant avec son échantillon sont placés dans une cellule à vide (Figure 2.5). La mise sous vide primaire est progressive pour ne pas perturber la structure du sol. La mise sous vide permet d'enlever le maximum d'eau capillaire résiduelle qui pourrait interagir avec le MMA et limiter sa polymérisation. La cellule est rattachée à un piège à froid avec de l'azote liquide pour capter l'eau résiduelle. La pompe exerçant le vide est arrêtée au bout de 40 minutes. Le mélange MMA-BPO est versé dans le contenant par le haut de la cellule tout en maintenant le vide. Le vide est conservé pendant 45 minutes pour favoriser la vaporisation du MMA et remplir les pores capillaires. L'air est ensuite rétabli progressivement dans la cellule pour limiter l'apparition de bulles d'air dans la résine. La volatilité du MMA est importante : les

contenants sont rapidement refermés et recouverts de Parafilm® pour éviter toute évaporation de la résine. L'imprégnation, sous hotte, dure au minimum une semaine. Les échantillons de sol prélevés en position basse ont une période d'imprégnation plus longue (deux semaines) en partant du principe que la surface est moins perméable que celle des échantillons prélevés en position haute.

2.2.1.3 Polymérisation

La polymérisation par initiation thermique des échantillons est réalisée dans un bain-marie. L'eau perturbant fortement la polymérisation, l'étanchéité des contenants assurée par le Parafilm® est vérifiée avant le début de la polymérisation. Compte tenu du volume important de MMA à polymériser par voie thermique, une polymérisation lente par palier est nécessaire pour éviter un emballement de la réaction de polymérisation qui se produit lorsqu'elle est réalisée directement à 55 °C. Le protocole qui a été appliqué est la succession de trois paliers de température à 40, 45 et 50 °C toutes les 48 heures. La résine se gélifie au bout du premier palier à 40 °C et les deux autres paliers permettent d'obtenir une transformation complète du MMA en PMMA. À la fin de la polymérisation, les contenants sont ouverts et laissés sous hotte au moins une journée pour évacuer les traces volatiles de MMA.

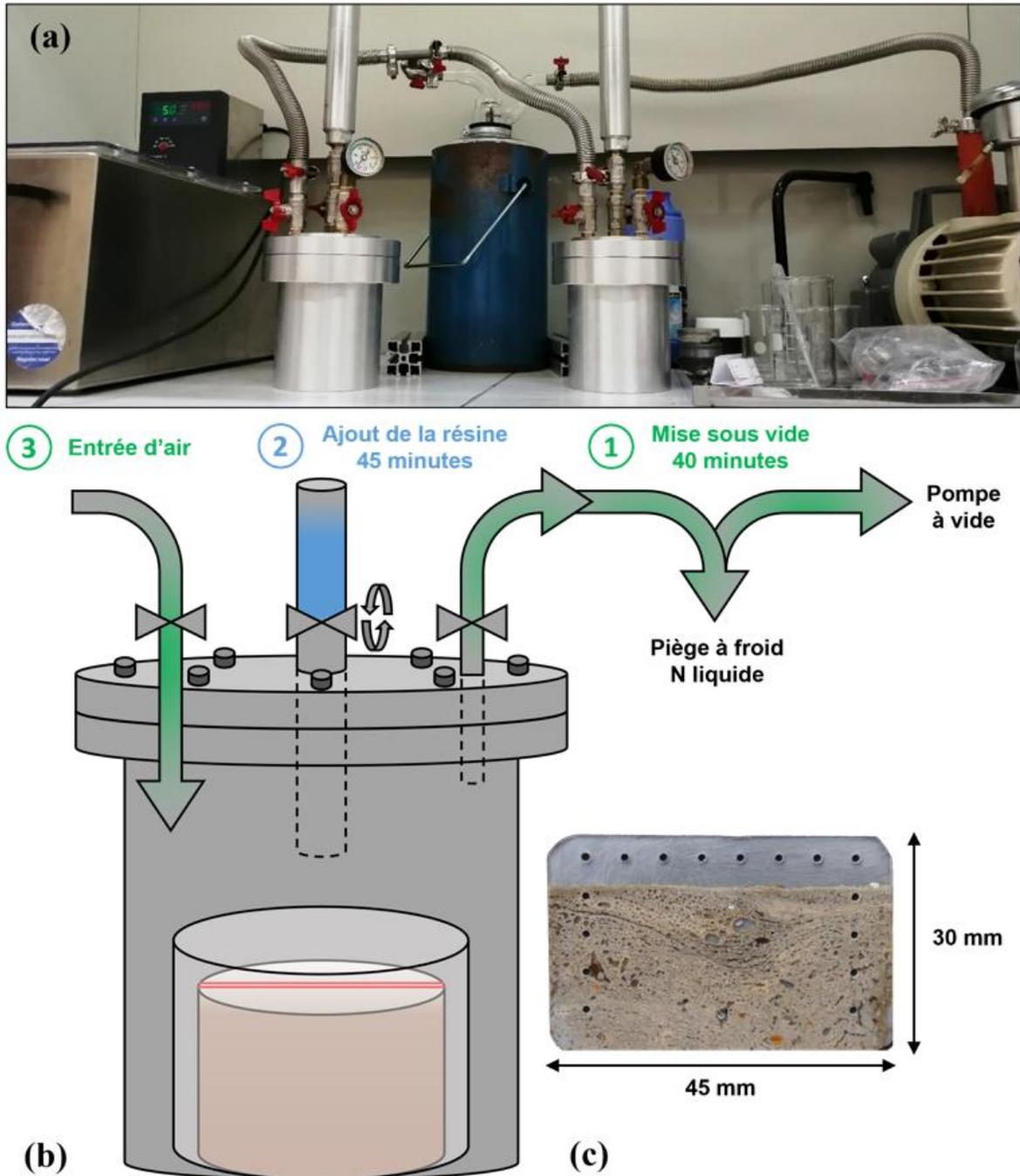


Figure 2.5. Enrésinement d'un échantillon de sol. (a) Photographie du montage expérimental sous hotte. La pompe à vide se situe à droite, deux cellules à vide reliées au piège à froid au centre du montage et le bain-marie est à gauche. (b) Étapes pour l'imprégnation d'un échantillon de sol. Les traits rouges sur l'échantillon de sol correspondent au sens de découpe de l'échantillon. (c) lame polie épaisse préparée à partir d'une section d'échantillon enrésinée.

2.2.1.4 Découpe et polissage des sections épaisses

Les échantillons de sol une fois indurés sont découpés en deux verticalement en passant par le centre de l'échantillon avec une scie circulaire à eau. Les échantillons analysés par la suite seront ceux situés au centre de l'échantillon afin de limiter les éventuels effets de déstructuration liés à la méthode de prélèvement. Sur chaque échantillon, la section d'un côté est préparée en une lame et réduite à 1 mm d'épaisseur avec du papier de pré-polissage (grains à 15 μm). L'épaisseur de 1 mm a été choisie après calcul de la transmission aux rayons X à 18 KeV (énergie utilisée lors des acquisitions en $\mu\text{DRX-2D}$) afin d'assurer à la fois la transmission des rayons X (~50 % de transmission pour des silicates communs : quartz, feldspaths alcalins, kaolinite ; calcul réalisé à l'aide de l'application disponible à : https://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html) lors des acquisitions en $\mu\text{DRX-2D}$ et offrir une quantité de particules sondées suffisante sur l'épaisseur pour l'identification et l'étude de l'organisation des minéraux argileux. Chaque lame a une hauteur de 30 mm et une longueur de 45 mm. La longueur est parallèle à la surface de l'échantillon pour représenter au mieux la surface du sol. Des trous de 1 mm de diamètre ont ensuite été percés sur le pourtour de la lame avec un entre-axe de 5 mm (Figure 2.5c). Ils servent de repère dans la lame lors des observations à la loupe binoculaire, en microscopie électronique à balayage (MEB) et en $\mu\text{DRX-2D}$. La dernière étape de préparation des lames épaisses de sol est le polissage miroir (à l'aide d'une solution de diamant colloïdale de 6 μm , 3 μm , 1 μm et 0.25 μm) d'une des deux surfaces de la lame pour les analyses au MEB.

2.2.2 Localisation des zones d'intérêt des sections par imagerie 2D

Les observations des lames épaisses de sol ont été réalisées avec un MEB Jeol, JSM-7900F, en électrons rétrodiffusés. Le détecteur capte les électrons de haute énergie qui sont rétrodiffusés élastiquement par les atomes de l'échantillon. Les atomes ayant un numéro atomique plus élevé rétrodiffusent plus efficacement. Ainsi, le signal s'intensifie avec le numéro atomique et les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs à l'image. La porosité apparaît en noir. L'image fournit donc une information qualitative sur les variations de la composition chimique à la surface balayée de l'échantillon. Pour réaliser les observations en électrons rétrodiffusés, les lames ont été recouvertes d'une fine couche de carbone conductrice (environ 10 nm) pour réduire l'accumulation de charges.

La résolution spatiale obtenue au MEB dépend de multiples facteurs : la tension d'accélération, le courant de sonde et la distance de travail. Un signal et une résolution élevés résultent d'une tension d'accélération importante. La pénétration du faisceau d'électrons et le volume d'interaction avec l'échantillon sont aussi plus importants. La tension d'accélération est de 15 kV pour l'imagerie des lames épaisses. Le courant de sonde (nombre d'électrons générés) dont le rapport signal/bruit dépend affecte la résolution de l'image. Le courant de sonde et le diamètre du faisceau à la surface de l'échantillon sont en relation : plus le diamètre du faisceau est réduit, plus le courant de la sonde est réduit et la résolution est importante. Un courant de sonde à 1 nA a été choisi. La distance de travail est la distance entre le bas de la colonne du MEB et le haut de l'échantillon. Plus la distance de travail est courte, plus le diamètre du faisceau est petit à la surface de l'échantillon. Elle est fixée à 11 mm pour l'imagerie des lames épaisses.

La première série d'analyse au MEB a permis de cartographier l'intégralité des lames de sol. Les cartes MEB des échantillons sont une mosaïque d'environ 300 photographies, où chaque photographie est réalisée en moyennant 20 images acquises en 0.5 secondes chacune, avec un grandissement de 55 (logiciel JEOL SMILE VIEW™ Lab.). Ces cartes ont été recalibrées et traitées sur le logiciel ImageJ (avec le plugin Enhance Local Contrast pour améliorer localement le contraste de la carte) pour étudier la structuration interne. Les informations sur la morphologie des agrégats et des pores, ainsi que l'épaisseur des lits sont extraites des cartes MEB.

Les zones d'intérêt qui ont été analysées par μ DRX-2D au synchrotron ont été définies à partir des observations des cartes MEB. Les dimensions des zones ont été choisies en fonction de la représentativité des microstructures internes observées au MEB et de la taille du faisceau (75 x 75 μ m) utilisé en μ DRX-2D. Compte tenu du temps d'analyse (de plusieurs heures) en μ DRX-2D pour chaque zone d'intérêt, une sélection des échantillons pour l'analyse en μ DRX-2D a été faite. Finalement, une zone d'intérêt à la surface de chaque échantillon prélevé en position haute et basse des parcelles Témoin, CaCO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de celui prélevé sous prairie a été analysée par μ DRX-2D. Deux zones d'intérêt supplémentaires ont été analysées sur le bas des lames des échantillons en position basse de la parcelle Témoin et sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ car elles sont localisées dans les premières séquences de formation d'une croûte sédimentaire. Onze zones d'intérêt ont donc été définies pour être analysées en μ DRX-2D.

2.2.3 Analyses par microdiffraction 2D de rayons X (μ DRX-2D) en transmission sur ligne synchrotron

Les données de μ DRX-2D en transmission ont été acquises en février 2021 au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL. Les développements nécessaires à l'acquisition des données ont été réalisés en collaboration avec Felisa Berenguer, scientifique de ligne de lumière sur la ligne CRISTAL. La lame de sol est placée sur une tête goniométrique et est orientée perpendiculairement au faisceau de rayons X (Figure 2.6). La tête goniométrique est fixée sur une platine qui se déplace selon l'axe Y/Z pour la cartographie en 2D des zones d'intérêt par μ DRX-2D. L'acquisition des diffractogrammes en 2D a été faite à l'aide d'un détecteur XPAD3.2 (« X-ray pixel area detector »). Ce détecteur 2D a une surface active de 153 x 75 mm, (960 x 560 pixels). L'avantage majeur du XPAD3.2 est son bruit de fond très bas (Le Bourlot et al. 2012; Mocuta et al. 2013). Le détecteur comprend un total de 56 capteurs répartis sur 8 modules. Un seul capteur contient 120 par 80 pixels, chacun d'entre eux mesurant 130 μ m par côté à l'exception de la première et de la dernière colonne horizontale de pixels du capteur qui ont une taille près de 2.5 fois plus grande. Les modules et les capteurs sont assemblés en tuiles sur une surface plane. Des zones d'ombre de plus de 3.5 mm entre les modules sont à corriger sur les scans de diffraction bruts. Le détecteur est protégé du faisceau direct par un « beam-stop » en plomb placé au centre du détecteur.

Les mesures se sont focalisées sur les raies de diffraction aux petits angles pour cibler les raies 001 des argiles. La raie à 3.34 Å du quartz était également visible sur les extrémités du détecteur et son intensité très élevée, compte tenu de sa présence majoritaire dans les échantillons de sols, a dû être atténuée pour éviter la saturation du détecteur. Ainsi des bandes de cuivre de 35 μ m d'épaisseur ont été placées devant le détecteur en position haute et basse devant le détecteur.

Les acquisitions ont été réalisées avec une énergie de 18.53 keV et un diamètre de faisceau de 76.85 μ m pour une distance de 375 mm entre l'échantillon et le détecteur. Le temps d'acquisition pour chaque point du scan de diffraction 2D était de 4 secondes. Des scans de diffraction ont été réalisés à vide (sans échantillon), avec et sans bandes de cuivre, pour repérer les pixels défectueux du détecteur, déduire le taux de transmission et corriger l'intensité atténuée par le masque de cuivre. Afin de soustraire l'intensité de la résine de celles des minéraux, des scans de diffraction de la résine pure ont aussi été acquis.

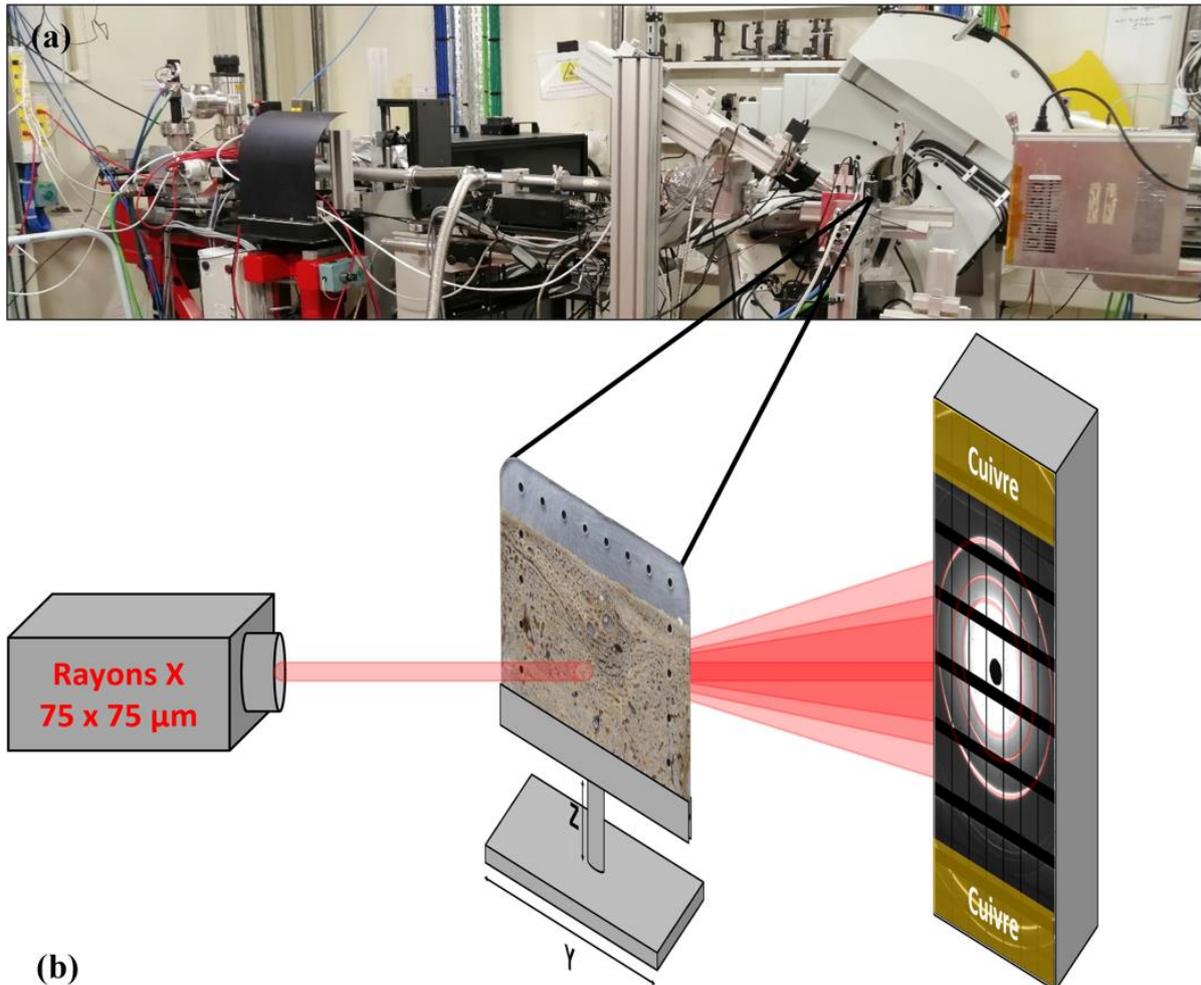


Figure 2.6. Analyses par μ DRX-2D en transmission. (a) Montage expérimental sur ligne synchrotron. (b) Principe de la méthode.

2.3 Traitement des données

Les scans de diffraction obtenus par μ DRX-2D nécessitent un traitement pour en retirer un signal pleinement exploitable. Au-delà des corrections relatives à l'architecture du détecteur s'ajoute aussi une contribution provenant de la résine. De plus, l'obtention d'un signal débruité et convertit en une fonction de distribution d'orientation (FDO) n'est pas directe compte tenu des données brutes d'entrées qui restent, fondamentalement, des images. La suite de ce paragraphe vise à détailler les étapes et le flux d'opérations conduisant aux données exploitées dans cette thèse.

2.3.1 Corrections des données

Les données acquises au synchrotron sont enregistrées dans un fichier sous format NeXus (.nxs). L'intérêt de ce format réside dans la compacité du fichier qui, pour chaque scan de diffraction, renferme non seulement l'image de la diffraction mais également l'ensemble des informations relatives à l'appareil lors de l'acquisition. Particulièrement optimisé, ce format s'est aujourd'hui imposé dans la plupart des grands équipements scientifiques. Les particularités des fichiers de données, spécifiquement paramétrées pour chaque instrument (i.e. synchrotron) implique souvent l'utilisation des outils numériques développés localement. Bien que visant à faciliter le traitement de données, cela rend l'utilisateur potentiellement dépendant aux solutions logicielles proposées sur les lignes ce qui limite alors le déchiffrement des données aux fonctions préprogrammées disponibles. Dans notre cas, les outils disponibles sur ligne ne permettaient pas i) de répondre à un traitement automatisé d'un volume important de clichés et ii) d'appliquer les méthodes d'analyses désirées. Pour pleinement automatiser le traitement des données générées, une solution dédiée spécialement à la problématique de cette thèse devait donc être développée. L'ensemble du traitement s'est articulé autour du logiciel Matlab[®]. Ce dernier est particulièrement adapté aux calculs matriciels (tableaux à deux dimensions, similaires à une image), permet le développement de scripts et possède un registre de fonctions pertinentes pour le traitement des données. De plus, il permet nativement la lecture des fichiers NeXus. L'algorithme permettant l'extraction des données brutes, leur correction et le traitement des données a été mis au point par Baptiste Dazas. L'algorithme a été adapté en fonction des besoins sur cette étude.

Les scans de diffraction acquis séquentiellement sont chargés un à un et triés en fonction de leur position X et Z dans la zone cartographiée plus large dont ils font partie (Figure 2.7). Chaque scan de diffraction se résume à un tableau bi-dimensionnel, renfermant en chaque case, le nombre de coups enregistrés par le détecteur. Pour chaque scan de diffraction, le flux de traitement décrit ci-après est effectué.

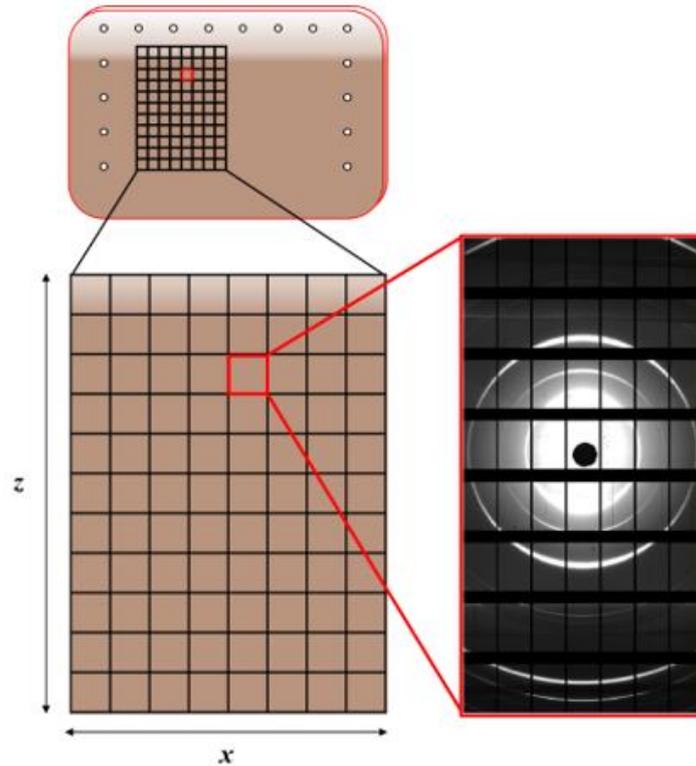


Figure 2.7. Exemple de grille d'acquisition (ici 88 points ; 8 selon x et 11 selon z) de μ DRX-2D. Chaque pixel de la grille d'acquisition renferme un scan de diffraction (corrigé dans cet exemple).

2.3.1.1 Corrections liées au détecteur XPAD – « dark »

Les caractéristiques du détecteur déjà évoquées (section 2.2.3) impliquent certaines corrections. La première porte sur les éventuels pixels défectueux présents à sa surface (Figure 2.8). Pour les détecter, un scan enregistré sans faisceau est nécessaire et permet le comptage des pixels du détecteur sans sollicitation. Il s'agit de la correction dite de « dark ». Les positions des pixels d'intensité négative (pixels « morts/froids ») ou anormalement élevée (pixels « chauds » considérés comme étant supérieurs à 10 000 cps) sont repérées par seuillage (Figure 2.8a). Ce simple traitement permet de résumer une grande partie de l'intérêt du travail sous Matlab[®]. En effet, les conditions de seuillage appliquées sur le scan « dark » du détecteur génèrent une nouvelle matrice de dimension similaire à la première (Figure 2.8b). Cette nouvelle matrice est de type booléen où chaque case qui la compose répond à la condition préalablement appliquée avec un « 1 » pour « oui » ou « 0 » pour « non », élément par élément. Finalement, l'utilisation d'opérations conditionnelles sur les deux précédentes matrices permet de générer une troisième matrice, qualifiée ici de « masque » et qui permet la sélection spécifique de pixels sur la base des précédents seuillages. La taille du détecteur étant invariant, ce masque est applicable à n'importe quel scan de diffraction permettant alors de remplacer les

valeurs des pixels défectueux par des données numériques de valeur non définie aussi appelée « Not A Number » ou « NaN » (Figure 2.8c). Les autres pixels devant rester inchangés, les pixels du masque, aux mêmes positions, demeurent à une valeur de « 1 ».

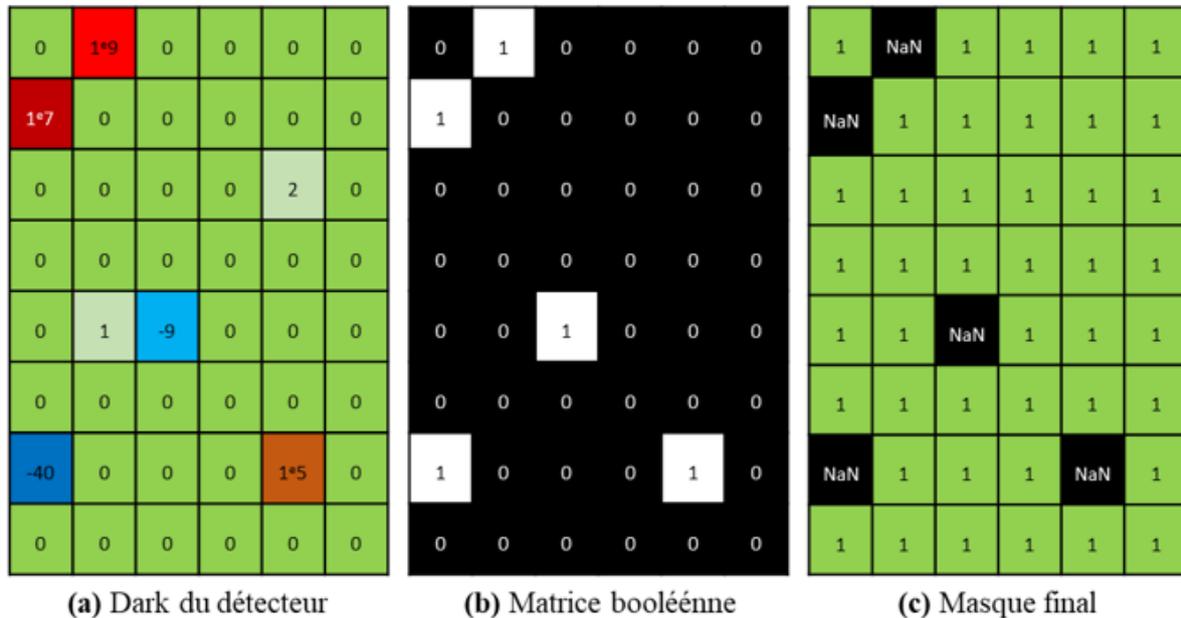


Figure 2.8. Illustration du traitement des matrices Matlab®. (a) Matrice des données du scan « dark » du détecteur. (b) Matrice booléenne générée à partir des conditions de seuillage défini sur la matrice (a). (c) Matrice du masque utilisable et défini grâce aux deux matrices (a) et (b).

Ce masque de sélection et de suppression de pixels est calculé une unique fois puis est appliqué systématiquement à tout scan de diffraction par simple multiplication élément par élément. Les pixels valides sont ainsi conservés et les pixels défectueux transformés en « NaN ». Une attention particulière est à porter sur l'intérêt de l'utilisation des valeurs « NaN ». Les pixels pathologiques repérés sur le scan « dark » auraient également pu être simplement réduits à la valeur « 0 ». Cependant, en procédant ainsi, ces derniers deviendraient valides en ayant un nombre de coups nul, mais réellement attribué. En transformant les pixels en valeur non définie, ils sont retirés de l'ensemble des calculs. Cette méthodologie par « masque » est appliquée dans de nombreux cas lorsque des pixels doivent être ignorés ou à l'inverse spécifiquement sélectionnés. Au-delà de la correction de « dark », aucune autre modification liée aux cellules de détection n'est nécessaire. En effet, ce type de détecteur à pixels hybrides présente un bruit de fond négligeable. De plus, l'énergie du faisceau à laquelle les acquisitions ont été faites permet de se soustraire d'une correction du « flat-field » (Le Bourlot et al. 2012).

2.3.1.2 Corrections liées au détecteur XPAD – Architecture

L'architecture spécifique du détecteur génère des zones d'ombre sur les scans de diffraction à cause de la discontinuité spatiale entre les modules de détection. Cependant, les fichiers d'acquisition ne prennent pas en compte cette particularité. Aussi, l'image de diffraction collectée apparaît tronquée (Figure 2.9a) et ne respecte plus la géométrie des anneaux de diffraction. Les zones d'ombre entre les modules sont donc compensées en ajoutant 28 rangées horizontales supplémentaires de pixels de valeur « NaN » (espacement intermodule de 3840 μm traduit en pixels), selon les spécifications du détecteur.

Les pixels de taille double en bordure de capteur sont également remplacés. Ces pixels présentent des valeurs incohérentes (en raison de l'usure du détecteur), et ce, même après normalisation de leur intensité compte tenu de leur double taille. Les deux doubles pixels consécutifs ayant une taille réelle de 650 μm , une colonne verticale de 5 pixels de valeur « NaN » est insérée après chaque capteur en remplacement de son premier et dernier pixel. La taille finale des scans de diffraction après correction est donc de 1156 par 578 pixels.

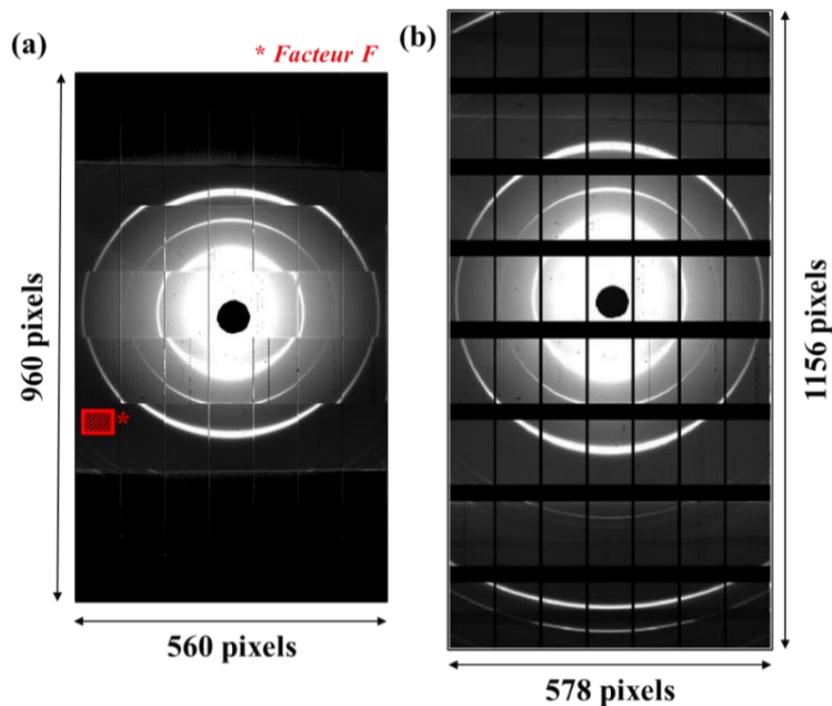


Figure 2.9. Correction d'une image de diffraction $\mu\text{DRX-2D}$. (a) Image brute du détecteur avec, en rouge, l'emplacement de la zone sélectionnée pour le calcul du facteur F . (b) Image corrigée de la résine, du masque de cuivre et du décalage lié à l'architecture des tuiles du détecteur.

2.3.1.3 Corrections liées au masque de cuivre

L'ajout des bandes de cuivre, en façade du détecteur permet d'atténuer la quantité de photons réceptionnée dans ces zones. La sollicitation du détecteur est alors réduite, en particulier dans la zone de diffraction du quartz, le protégeant d'une éventuelle saturation. Une zone d'ombre apparait alors et crée une discontinuité dans le scan de diffraction. Cette différence de transmission doit donc être corrigée pour permettre la comparaison directe des intensités entre les zones avec et sans masques de cuivre.

En chaque point de l'échantillon, le taux de transmission final pour chaque pixel i, j du détecteur $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{final}$ peut être recalculé en prenant en compte l'atténuation liée aux bandes de cuivre ainsi que l'atténuation provenant de l'échantillon en ce point $\left(\frac{I}{I_0}\right)^{Ech.}$, tel que :

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{final} = \left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{Cuivre} * \left(\frac{I}{I_0}\right)^{Ech.} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Avec $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{Cuivre}$ le taux de transmission, en chaque pixel i, j du détecteur lié aux bandes de cuivre et $\left(\frac{I}{I_0}\right)^{Ech.}$ le taux de transmission identique en chaque pixel du détecteur mais lié à la position du spot de diffraction dans l'échantillon.

Pour $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{Cuivre}$, deux acquisitions ont été faites (toutes deux sans échantillon) avec et sans masque de cuivre pour déduire le taux de transmission du cuivre en chaque pixel du détecteur (Figure 2.10a) :

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{Cuivre} = \frac{\text{Intensité Image}_{i,j}^{avec cuivre}}{\text{Intensité Image}_{i,j}^{sans cuivre}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Pour $\left(\frac{I}{I_0}\right)^{Ech.}$, le taux de transmission en chaque point de la carte est calculé ainsi :

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{Ech.} = \frac{\text{Intensité totale point diffracté}_{avec\ echantillon}}{\text{Intensité totale point diffracté}_{sans\ echantillon}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Pour l'ensemble des points de diffraction, il est ainsi connu l'intensité totale transmise au détecteur. En effectuant régulièrement des analyses sans échantillon (pour corriger les éventuelles variations d'intensité du faisceau) il est alors possible de recalculer la transmission pour chaque scan de diffraction. En cartographiant chacune de ces valeurs, il est ainsi obtenu une carte globale du taux de transmission au travers de l'échantillon (Figure 2.10b). La valeur moyenne est autour de 55 % de transmission dans le sol (ici l'échantillon de prairie). Finalement chaque scan de diffraction est corrigé en multipliant, pour chaque pixel, la valeur de l'intensité détectée au taux de transmission final (Eq. 2.1).

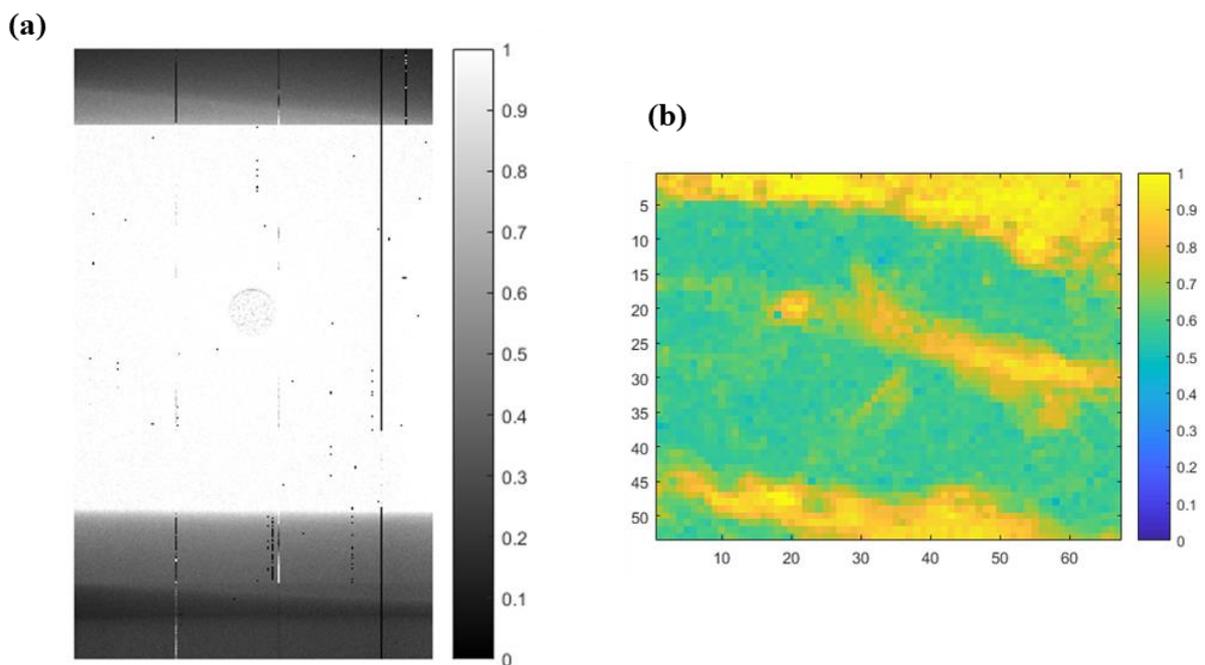


Figure 2.10. (a) Image de $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{i,j}^{Cuivre}$ correspondante au taux de transmission de chaque pixel du détecteur (sans échantillon). Les bandes verticales sont liées aux tuiles du détecteur. (b) Taux de transmission $\mu^{Ech.}$ mesuré en chaque point de l'échantillon de prairie (pour illustration).

2.3.1.4 Corrections liées à la résine

La résine polymérisée dans chaque échantillon analysé génère un signal diffus indésirable qui augmente le bruit de fond général sur les scans de diffraction. Afin de traiter ce signal, un facteur de normalisation (F) est calculé de la manière suivante :

$$F = \frac{1}{n_i n_j} \sum_{i=30}^{70} \sum_{j=600}^{630} \frac{Image_{Ech.ij}}{Image_{moyenne_{Résine\ ij}}} \quad (Eq. 2.4)$$

Avec i et j les positions horizontales et verticales respectives des pixels dans le scan de diffraction et n le nombre de pixels correspondant. Le facteur F représente le rapport d'intensité moyen d'une zone sélectionnée sans anneau de diffraction (d'une taille de 40 par 30 pixels ; encadré rouge de la Figure 2.9a) sur le scan de diffraction en traitement $Image_{Ech.}$ et cette même zone sur le scan de diffraction moyen de la résine $Image_{moyenne_{Résine}}$ (générée à partir de la moyenne de 100 scans de diffraction répartis dans une lame de résine pure). Ce facteur prend une valeur de « 1 » sur un point de diffraction de résine pure. À l'inverse il tend vers « 0 » lorsque la proportion de minéraux ou de vide est plus importante.

Le fond de chaque scan de diffraction est ainsi retiré pour obtenir une image considérée sans résine telle que :

$$Image_{Ech.no\ Résine} = Image_{Ech.} - (Image_{moyenne_{Résine}} * F) \quad (Eq. 2.5)$$

Les valeurs des facteurs de normalisation sont conservées en chaque point d'une carte pour estimer qualitativement la proportion relative de résine dans la zone cartographiée.

2.3.2 Extraction des diffractogrammes 1D

2.3.2.1 Intégration des scans de diffraction

À ce stade, les scans de diffraction sont exemptés de pixels aberrants, corrigés du tuilage et de la transmission et soustraites du signal de la résine. Le traitement suivant porte sur l'extraction de l'information minéralogique des scans de diffraction. La première étape vise à transformer les données de μ DRX-2D en 1D. Le diffractogramme 1D apporte un repère, une visualisation « classique » des données de diffraction ainsi que, dans un second temps, un outil de sélection des pics de diffraction simplifié et plus intuitif que l'image bidimensionnelle.

La conversion est effectuée à partir du constat suivant. Le détecteur XPAD3.2 est plat et perpendiculaire au vecteur d'onde incident (\vec{k}_0) dont le module est $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$. Chaque pixel

du détecteur rencontre donc un vecteur d'onde diffusé (\vec{k}_f) définissant un angle de diffusion (φ) entre \vec{k}_0 et \vec{k}_f . La longueur réciproque (en \AA^{-1}) est donc exprimée grâce au module du vecteur de diffusion (Q) tel que :

$$Q = |\vec{k}_f - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

L'énergie de faisceau (E) exprimée en tant que longueur d'onde (λ) en \AA^{-1} est utilisée pour respecter la dimension de l'équation. Aussi est converti E (KeV) $\rightarrow \lambda$ (\AA) via l'équation de conversion d'énergie du photon $\lambda = \frac{hc}{E}$, avec h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour pouvoir exprimer en tout pixel du détecteur, et donc du scan de diffraction, la valeur du module du vecteur de diffusion, il faut déterminer la valeur de l'angle de diffusion φ . À partir d'une image en 2D ayant pour origine un pixel noté $pixel_0$, faisant parfaitement face au faisceau direct, l'indexation de la position relative de chaque ligne et de chaque colonne de pixels du scan de diffraction par rapport au $pixel_0$ (Figure 2.11) permet de déduire l'angle de diffusion qui équivaut à :

$$\varphi_{\text{ligne}} = \tan^{-1}\left(\frac{\text{taille du pixel}}{\text{distance Ech.Det.}}\right) \times \text{index de la ligne du detecteur}, \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$\varphi_{\text{colonne}} = \tan^{-1}\left(\frac{\text{taille du pixel}}{\text{distance Ech.Det.}}\right) \times \text{index de la colonne du detecteur}. \quad (\text{Eq. 2.8})$$

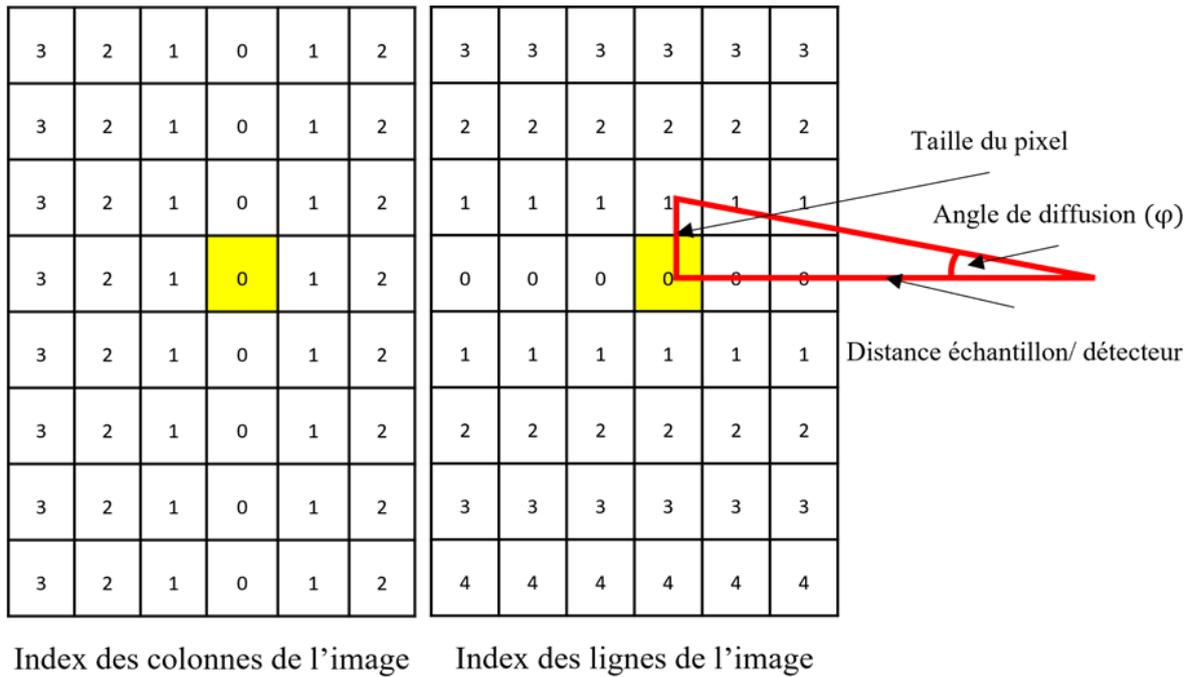


Figure 2.11. Matrices d'index des colonnes et des lignes de l'image à partir d'une origine « pixel₀ » (en jaune). Ces matrices permettent le calcul l'angle de diffusion φ (Eq. 2.7 et 2.8).

Les deux matrices générées sont toutes deux remplies des valeurs d'angle de diffusion relatives à la position des lignes et des colonnes de pixels. Finalement le calcul du module du vecteur de diffusion, à savoir Q , peut s'exprimer pour chaque pixel en fonction de sa position en ligne et en colonne dans la matrice tel que :

$$Q = \sqrt{\left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\varphi_{\text{ligne}}}{2}\right)\right)^2 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\varphi_{\text{colonne}}}{2}\right)\right)^2}. \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Cette expression génère une dernière matrice bidimensionnelle dans laquelle chaque pixel représenté contient la valeur de Q correspondante à sa propre position (Figure 2.12). Cette matrice sert de « masque » de sélection. Il est possible grâce à ce masque et aux opérations conditionnelles d'individualiser les pixels appartenant à une gamme de valeurs Q désirée. En débutant à $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ($pixel_0$) et jusqu'à $Q = 2.338 \text{ \AA}^{-1}$ avec un pas de 0.005 \AA^{-1} , les positions des pixels sont sélectionnées séquentiellement via la matrice Q , pas à pas (i.e $0/0.005, 0.005/0.01 [\dots] 2.333/2.338 \text{ \AA}^{-1}$). Les pixels ainsi identifiés sont moyennés en utilisant les valeurs du scan de diffraction (les valeurs NaN n'étant pas comptabilisées dans le calcul). Cette opération permet de générer un diffractogramme 1D où chaque point représente la valeur moyenne d'intensité en fonction de la valeur moyenne de chaque intervalle (en \AA^{-1}). Les diffractogrammes 1D sont donc calculés pour chaque scan de diffraction 2D d'une carte.

Ils sont ensuite moyennés afin de tirer l'information minéralogique globale de la zone cartographiée.

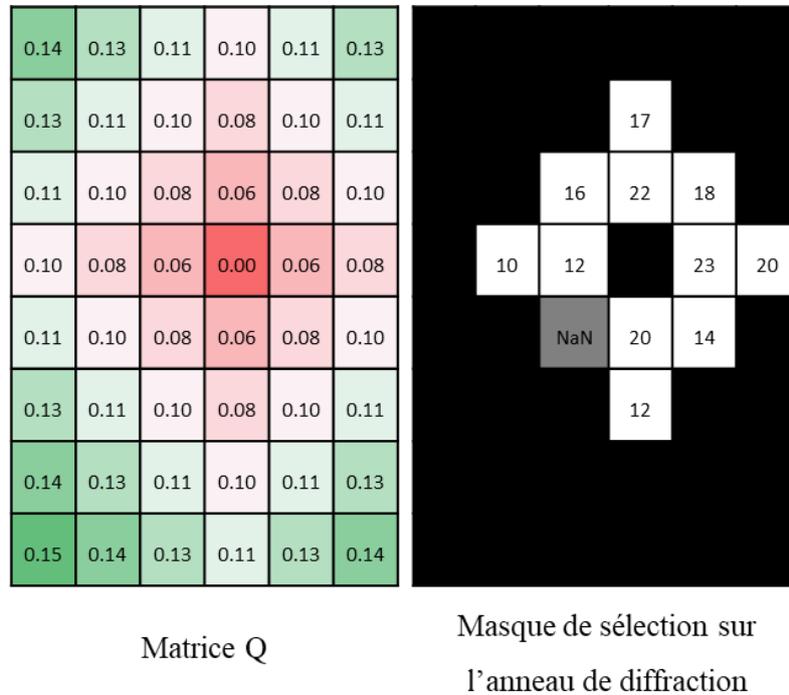


Figure 2.12. À gauche, la matrice où chaque case contient la valeur du module du vecteur de diffusion (Q) correspondante à sa position. À droite, un exemple de masque de sélection pour $0.005 < Q < 0.010 \text{ \AA}^{-1}$. Le pixel NaN est présent à titre d'illustration pour témoigner du pré-traitement de l'image (correction du détecteur, etc.).

2.3.2.2 Identification des pics de diffraction et extraction des intensités

Les diffractogrammes 1D offrent une représentation plus familière des données de diffraction. Bien que dépourvus d'information sur l'orientation, ils apparaissent comme un excellent outil d'identification minéralogique. À partir du diffractogramme moyen, les positions en Q des différents pics de diffraction sont définis (en bleu sur la Figure 2.13a). Cette étude est particulièrement focalisée sur les pics relatifs à la raie 001 des minéraux argileux. Ainsi il est révélé les pics aux positions à 14, 10 et 7 \AA , soit 0.44 , 0.63 et 0.88 \AA^{-1} , correspondant aux minéraux de type chlorite/smectite/vermiculite, illite/mica et kaolinite, respectivement. Pour chaque minéral, une plage angulaire comprise entre une borne inférieure (début du pic) et supérieure (fin du pic) est définie. Le nombre de coups intégrables entre ces deux bornes correspond à l'intensité diffractée, par le minéral considéré, additionnée du bruit de fond. Les localisations et le choix des plages angulaires sont effectués sur le diffractogramme 1D moyen des différents échantillons (Figure 2.13b).

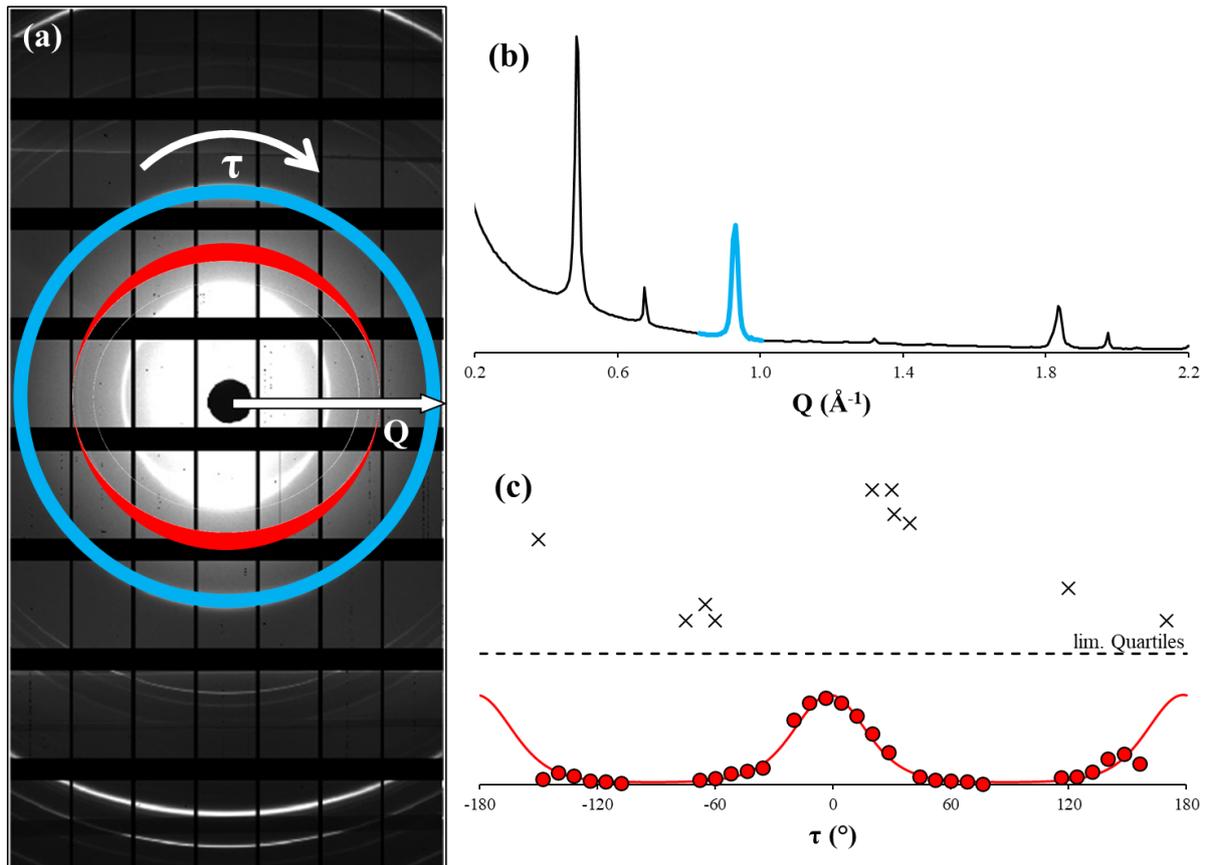


Figure 2.13. Intégration d'un scan de diffraction 2D en un diffractogramme 1D et modélisation d'une fonction de distribution d'orientation (FDO). (a) Scan de diffraction 2D avec deux anneaux de diffraction (rouge anisotrope et bleu isotrope). (b) Diffractogramme 1D avec représentation de la zone d'intégration de l'anneau de diffraction bleu en (a). (c) Distribution des intensités intégrées de l'anneau de diffraction rouge en fonction de l'angle τ . Les intensités expérimentales sont marquées par des points et la FDO modélisée par une courbe. Les intensités des spots de diffraction au-delà de la limite (lim Quartiles = $Q3+3.0*EIQ$) ne sont pas comptabilisées pour la modélisation de la FDO et sont marquées d'une croix.

Pour chaque scan de diffraction, les bornes préalablement définies sur le diffractogramme 1D moyen permettent de repérer les gammes de Q selon lesquelles le scan de diffraction devra être intégrée, pour en extraire les raies de diffraction spécifiques. Ici encore, cette sélection passe par un masque appliqué à la matrice Q (Figure 2.12). Les pixels ainsi sélectionnés sur le scan de diffraction sont moyennés, en excluant toujours les valeurs NaN.

Afin d'obtenir l'intensité diffractée la plus représentative de l'échantillon, le bruit de fond ou « background » est soustrait. Deux zones bordantes la borne inférieure et supérieure du pic de diffraction sont définies sur le diffractogramme 1D moyen et intégrées de la même manière que le pic de diffraction. Ces zones définissent l'intensité du bruit de fond aux abords du pic de diffraction. La valeur finale de l'intensité d'un minéral est calculée en soustrayant la moyenne d'intensité intégrée des zones de background à celle du pic de diffraction. Grâce à

cette méthodologie, il est possible d'extraire l'intensité de n'importe quel minéral présent dans la zone cartographiée.

On note que, dans le cas des minéraux argileux où les anneaux de diffraction sont complets, la valeur de l'intensité intégrée n'est pas affectée par l'orientation des minéraux. À l'inverse, les minéraux diffractant au-delà de la largeur du détecteur présentent des anneaux de diffraction incomplets. L'utilisation des NaN est ici pertinente et permet l'intégration des anneaux de diffraction tronqués, en omettant les parties absentes. Ces anneaux incomplets peuvent tout de même entraîner des erreurs d'intégration. Ces erreurs peuvent provenir d'un manque de pixels (mauvaises statistiques) ou d'effets d'orientation (intensité non représentative). Néanmoins, les minéraux tels que le quartz et les feldspaths ont généralement un anneau de diffraction isotrope et le signal qu'ils produisent est conséquent, aussi, la valeur d'intensité extraite reste souvent fiable.

2.3.3 Extraction des fonctions de distribution d'orientation et estimation de l'anisotropie d'orientation des argiles

2.3.3.1 Extraction des fonctions de distribution d'orientation (FDO)

La dernière étape de traitement des scans de diffraction vise à extraire l'information sur l'orientation des particules argileuses dans la zone cartographiée. Cette information est contenue dans la variation d'intensité de l'anneau de diffraction selon l'angle τ sur le détecteur (en rouge sur la Figure 2.13a). Une fois de plus, l'extraction de cette distribution angulaire d'intensité $I(\tau)$ passe par la définition d'une matrice, de taille identique à celle du scan de diffraction et faisant office de « masque » sous Matlab[®]. La valeur contenue dans chaque case de cette matrice correspond, cette fois-ci, à la valeur de l'angle correspondant à la position de la case (ou pixel). Ces positions sont normalisées entre $+$ et $-\pi$ par rapport à une référence ($\tau = 0^\circ$) qui est ici définie arbitrairement verticalement (vers le bas) et prend origine au $pixel_0$ (Figure 2.14).

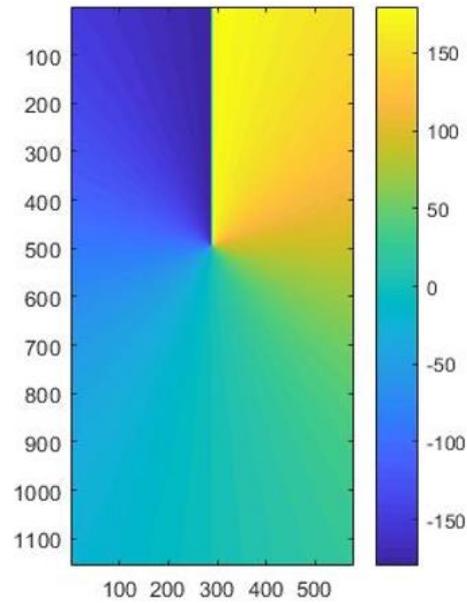


Figure 2.14. Matrice représentant la valeur de l'angle (τ) de chaque case. La valeur de 0 est arbitrairement définie verticalement et évolue entre $+$ et $-\pi$ (sens horaire).

Grâce à cette matrice contenant la valeur en angle de chaque pixel, doublée de la sélection des pics de diffraction préalablement développée pour l'intégration des intensités, il devient possible de sélectionner des portions d'un anneau de diffraction pour des pas d'angle choisis. Ainsi, pour chaque minéral présentant un anneau de diffraction complet, il devient possible de sélectionner le pic désiré, de supprimer le bruit de fond, mais également, via des opérateurs conditionnels, de sélectionner la position des pixels avec l'angle voulu. Finalement cette superposition de « masques » de sélection permet de moyennner les pixels de la zone correspondante sur les scans de diffraction. Les distributions d'intensité $I(\tau)$ sont alors générées en croisant le masque de sélection de l'anneau de diffraction souhaité avec le masque de sélection des angles selon τ de 180 à -180° avec un pas de 1° . Encore une fois les valeurs de type NaN sont exclues des calculs, ce qui a pour effet de créer des discontinués sur la fonction $I(\tau)$. Ces dernières sont en majeure partie causées par le tuilage du détecteur.

La fonction $I(\tau)$ donne directement accès à la fonction de distribution d'orientation (FDO), notée $f(\theta)$, des particules argileuses (Figure 2.13c). Dans un référentiel de laboratoire (a, b, c) et un référentiel de particule (x, y, z) où z est la normale à la particule, la FDO peut uniquement se décrire par l'angle θ entre la normale à la particule et l'axe c du laboratoire (Figure 2.15). Ceci est rendu possible par l'isotropie transverse de ces matériaux (distribution uniforme dans les plans (a,b) et (x,y)) (Dabat et al. 2020; 2019; Wenk, Kanitpanyacharoen, et Voltolini 2010).

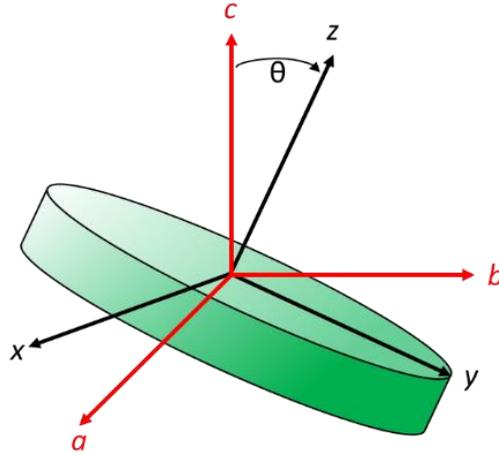


Figure 2.15. Orientation d'une particule argileuse dans un référentiel (a, b, c).

À une constante de normalisation près, la fonction $f(\theta)$ est calculée à partir de $I(\tau)$ selon l'approximation $\theta = \tau$ (Dabat et al. 2019) et les contraintes suivantes :

$$f(\theta) \geq 0, \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$$f(\theta) = f(\pi - \theta), \quad (\text{Eq. 2.11})$$

$$\int_0^\pi f(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1. \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Les deux premières équations indiquent que la fonction de distribution est positive et symétrique, tandis que la dernière correspond à une normalisation sur le nombre total de particules.

2.3.3.2 Modélisation des FDO

Comme précisé précédemment, les distributions d'orientation sont systématiquement incomplètes (Figure 2.13c). Une intégration directe de la variation d'intensité pour en tirer un paramètre d'orientation est donc impossible. Pour contourner cette limitation, l'analyse s'appuie sur l'équation de Dabat et al. (2019) qui a démontré d'excellents résultats pour la caractérisation et la modélisation des FDO des milieux argileux :

$$I(\tau + \Delta) = k \cdot f(\theta) = A \cdot \exp[\lambda_2 P_2(\cos\theta) + 0.005(\lambda_2)^5 P_4(\cos\theta)] \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Avec k une constante de normalisation et :

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1), \quad (\text{Eq. 2.14})$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3). \quad (\text{Eq. 2.15})$$

En passant par cette équation, la précédente limitation est éliminée. La caractérisation des FDO est alors possible et reste dépendante de la qualité de l'ajustement du modèle sur les données expérimentales. Cette équation (Eq. 2.13) fait appel à trois paramètres ajustables : A le paramètre d'échelle, λ_2 qui contient l'information organisationnelle et Δ qui décrit la déviation angulaire du maximum de la FDO par rapport à la référence ($\theta = 0^\circ$) (Figure 2.14). Ils sont déterminés par minimisation non linéaire d'une fonction des moindres carrés S :

$$S(A, \lambda_2, \Delta) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(A, \lambda_2, \Delta))^2. \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Avec y les intensités expérimentales de la FDO d'angle i et f l'équation modèle (Eq. 2.13). Les données brutes sont préfiltrées afin d'éviter la divergence du calcul : les distributions d'orientation contenant moins de trois points expérimentaux ne sont pas traitées et les valeurs négatives (provenant du traitement de fond sur les zones d'intensité déjà faible) sont écartées du calcul. Enfin, pour prévenir la divergence de la régression des moindres carrés, les valeurs d'intensité trois fois supérieures à la valeur de l'écart interquartile au-dessus du quartile supérieur (Q3) de la FDO sont retirées (Figure 2.13c). Pour rappel, les quartiles divisent les valeurs triées en quatre sections égales. Plus précisément, Q3 représente la valeur pour laquelle 75 % des données de la distribution sont inférieures. À l'opposé, Q1 représente la valeur pour laquelle 25 % des données de la distribution sont inférieures. La différence entre ces deux quartiles définit un critère de dispersion qui est l'écart interquartile (EIQ). Il est considéré, en statistique, une donnée potentiellement aberrante dans une distribution normale dès lors que sa valeur est supérieure à $Q3 + 1.5 * \text{EIQ}$. Dans ce cas, la distribution de l'intensité de la FDO s'approche d'une répartition normale et le choix d'une exclusion à $Q3 + 3.0 * \text{EIQ}$ permet une exclusion des valeurs considérées comme extrêmement aberrantes. Ceci fait office d'un excellent filtre des éventuelles valeurs d'intensité anormalement élevées liées à la présence de spots et/ou de diffraction multiples.

Toujours pour limiter les risques de divergence de la régression, une valeur d'entrée ainsi que des bornes sont attribuées aux différents paramètres. λ_2 et A sont bornés entre 0 et $+\infty$, leurs valeurs d'entrées sont de 1 et $0.67x$ (intensité moyenne FDO), respectivement. La déviation angulaire Δ est borné entre -180° et 180° avec une valeur d'entrée à 0° .

Plusieurs paramètres sont sauvegardés, les paramètres de modélisation, bien entendu : A , λ_2 et Δ mais également le nombre de points expérimentaux comptabilisés pour la modélisation et l'intensité théorique de la FDO calculée (notée N). En effet, appliquer l'équation de Dabat et al. (2019) sur les données permet de reconstruire le signal lacunaire des anneaux (tuilage) et donc d'extraire une intensité plus cohérente que les valeurs expérimentales tronquées. Enfin, et grâce aux paramètres déduits du modèle, le paramètre d'ordre 2 $\langle P_2 \rangle$ est calculé selon :

$$\langle P_2 \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \int_0^\pi P_2(\cos\theta) \cdot f(\theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Ce paramètre représente le descripteur quantitatif de l'orientation préférentielle des particules argileuses. Une valeur de 0 définit un milieu isotrope quand une valeur de 1 définit celle d'un milieu le plus anisotrope possible, c'est-à-dire que toutes les particules sont orientées dans la même direction.

3 Formation des croûtes de battance : nouvelles perspectives apportées par la cartographie de la minéralogie et de l'orientation des particules argileuses par microdiffraction 2D de rayons X

Ce chapitre est un article publié dans le journal *Geoderma* (<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116096>). Il correspond à la première application de la méthode présentée précédemment permettant la spatialisation de la minéralogie et de l'organisation des particules argileuses. La méthodologie est évaluée sur un échantillon modèle, dit synthétique, dont la composition minéralogique et les propriétés texturales des particules argileuses sont connues. Elle est ensuite appliquée pour la première fois sur un échantillon de croûte de battance et les résultats obtenus mènent à une réinterprétation des mécanismes de dépôt des particules argileuses dans le cadre de la formation des croûtes de battance.

Dans un premier temps, l'article fait l'état des connaissances sur les mécanismes de formation des croûtes de battance. Il y est mis en avant le rôle clef joué par les particules argileuses et la nécessité de considérer leur nature minéralogique et leur organisation afin d'approfondir les connaissances sur les mécanismes de formation des croûtes de battance.

La paire d'échantillon utilisée pour répondre à cette problématique est présentée à la suite. L'échantillon modèle préparé par centrifugation est une succession de dépôts de minéraux argileux de référence (vermiculite, kaolinite, muscovite). L'échantillon de croûte de battance provient du site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles. Il a été prélevé sur la parcelle amendée en KCl lors d'une précédente campagne de prélèvement, en 2014. L'enrésinement et la confection des lames épaisses sont détaillés. Les techniques d'analyses, tels que l'imagerie au MEB et la μ DRX-2D, avec les corrections des données brutes (déjà définies dans le chapitre précédent) sont présentées à la suite.

La première étape vise donc à valider la méthode mise en place à partir de l'étude de l'échantillon modèle. À partir des scans de diffraction corrigés, les traitements pour extraire les données sur la composition minéralogique ainsi que sur l'organisation des particules de chaque type de minéral argileux sont détaillés. Pour chaque minéral argileux i , trois paramètres sont ainsi extraits : l'intensité intégrée I_i de l'anneau de diffraction ou la quantité relative N_i en

particules, le paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle_i$ et la déviation angulaire Δ_i . Les résultats montrent qu'il est possible de discriminer spatialement les différents types de minéraux argileux, et d'interpréter les conditions de dépôt des particules en fonction de leur orientation.

L'approche est ensuite appliquée sur l'échantillon de croûte de battance. Une description micromorphologique de l'échantillon est d'abord présentée afin de proposer une première interprétation sur les mécanismes de formation de la croûte de battance à partir des données obtenues au MEB. Sur la base des données acquises par μ DRX-2D, les cartes de l'intensité spatialisée des argiles, du quartz et de la résine sont comparées aux différentes microstructures reconnues au MEB et permettent de confirmer l'emplacement de la transition entre la croûte structurale et la croûte sédimentaire ainsi que les différentes séquences de dépôt. Ainsi chaque dépôt a pu être isolé du reste de la carte pour être examiné plus en détail, à savoir sa composition en argiles et l'organisation des particules argileuses. Pour ce faire, les cartes spatialisées des paramètres N_i , $\langle P_2 \rangle_i$ et Δ_i pour la chlorite, l'illite/mica et la kaolinite sont présentées. Les résultats sur les différences minéralogiques montrent l'existence de microlits d'argiles qui ne sont pas visibles au MEB. Les informations texturales concernant l'orientation préférentielle des particules argileuses et les différences minéralogiques sur l'appauvrissement relatif en chlorite ont permis de réinterpréter les mécanismes de dépôt concernant i) la présence de microlits d'argiles résultant de la sédimentation de particules argileuses dans des microdépressions avec différents régimes hydriques conduisant à une différenciation minéralogique ii) l'absence de lit dit de « washed-out layer » par la présence d'un lit argileux à la surface d'une séquence de dépôt granoclassée et iii) le dépôt de micro-agrégats argileux résultant du transport de fragments de croûtes de battance préexistantes.

Soil crusting: new insight from synchrotron 2D micro X-ray diffraction mapping of clay-particle orientation and mineralogy

Vincent Geoffroy¹, Baptiste Dazas^{1,*}, Éric Ferrage^{1,*}, Emmanuel Tertre¹, Céline Boissard¹,
Felisa Berenguer², Laurent J. Michot³, Folkert van Oort⁴, Fabien Hubert^{1,*}

¹ IC2MP, Équipe HydrASA, UMR 7285 CNRS/Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France.

² Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP48, 91192 Gif-sur-Yvette, France.

³ Phenix CNRS-Sorbonne Université UMR 8234, 4 place Jussieu case courrier 51, 75005 Paris, France.

⁴ Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR 1402 ECOSYS, 78026, Versailles Cedex, France.

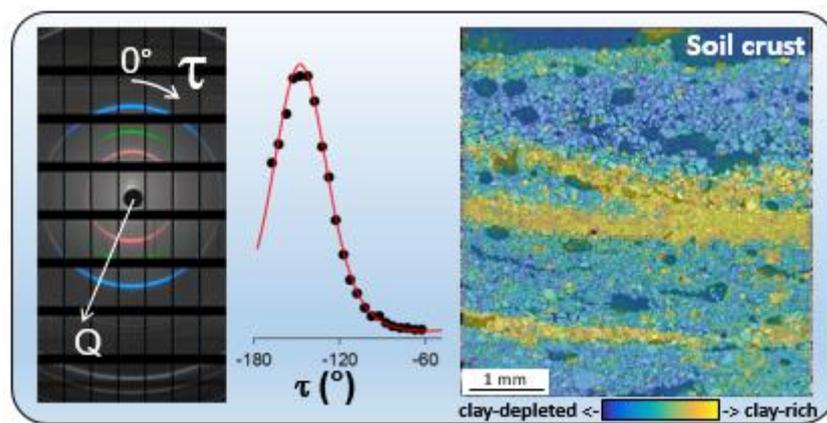
*E-mail addresses of the corresponding authors:

Baptiste Dazas: baptiste.dazas@univ-poitiers.fr; Éric Ferrage: eric.ferrage@univ-poitiers.fr;
Fabien Hubert: fabien.hubert@univ-poitiers.fr;

Highlights

- Synchrotron 2D- μ XRD mapping used for clay mineral characterization in soil crust
- Novel methodology first validated on a laboratory-made clay-rich sample
- Methodological approach successfully applied on natural soil crust
- Innovative method for unraveling deposition mechanisms in soil crust

Graphical abstract



Abstract

Our understanding of soil crusting and its detrimental consequences is based on the analysis of morphological changes occurring at the soil surface. Such changes are usually assessed at spatial scales ranging from a few millimeters to that of the field. The inner-reorganization within the topsoil during soil crusting primarily involves the redistribution of clay particles. Their mineralogy and arrangement remain however delicate to determine by the sole use of microscope observations. To overcome these limitations, we developed an innovative methodology based on synchrotron 2D micro X-ray diffraction (2D- μ XRD) to map relevant parameters related to the organization of all types of soil clay minerals, i.e., relative diffracted intensities, degree of preferential orientation, mean deviation angle from the surface. Our methodological strategy was first validated on a laboratory-made model sample, composed of various pure clay phases with clear preferential orientations. Then, a vertical section of soil crust from INRAE's long-term bare fallow experiment (Versailles, France) was studied. Micromorphological features of the soil crust were first described by using conventional scanning electron microscopy. Synchrotron 2D- μ XRD analyses were then successfully applied on the same region of interest. The in-depth analysis provided by the synchrotron 2D- μ XRD approach revealed the presence of clay microlayers that were not observed on SEM images. Additionally, clay mineralogy as well as preferred clay-particle orientation and overall alignment highlighted specific quantitative structural signatures. These signatures involved the discrimination between clay microlayers associated to the settling of clay particles in microdepressions and clayey microaggregates resulting from transportation of pre-existing soil crusts. This new technique has led to re-interpretation of the deposition mechanisms in the natural soil investigated here and opens wide perspectives for in-depth detailed characterization of clay mineralogy in soil crusts.

Keywords: soil crust, synchrotron 2D- μ RD, clay minerals, preferred particle orientation

1. Introduction

Soil crusting ranks as a major cause of soil degradation by restricting seedling emergence and triggering soil erosion (Awadhwal and Thierstein, 1985; Lal, 2001). The detrimental consequences of soil crusting are surface hardening, flattening, reduction of downward water transfer and concomitant runoff enhancement (Williams et al., 2018). Such degradation of the topsoil surface results from the breakdown of aggregates into finer fragments and/or individual particles caused by the impact of raindrops. These fine fragments are, in turn, redistributed by rainfall and/or runoff within the first millimeters depth (Bresson and Valentin, 1993). The resulting reorganization of the topsoil surface allows to directly monitor soil behavior according to its intrinsic features (granulometry, mineral and organic constituents, physico-chemistry, topography), in response to seasonal conditions (frequency and intensity of rainfall, water content status, plant cover).

Our understanding of soil crusting and their detrimental consequences is based on the analysis of morphological changes occurring at the soil surface. Such changes are usually assessed at spatial scales ranging from a few millimeters to that of the field (Williams et al., 2018). Studies of soil crusts by optical microscopy have improved our knowledge on pathways of soil crust formation. They have also led to propose conceptual models of crust development and classifications based on micromorphological expressions of soil crusts (Valentin and Bresson, 1992; Williams et al., 2018). Taking advantage of the higher spatial resolution provided by scanning electron microscopy (SEM), notable progress was achieved in the description of the nature and morphology of soil crusts, especially for thin layered structures (Arshad and Mermut, 1988; Chen et al., 1980; Onofiok and Singer, 1984; Wakindiki and Ben-Hur, 2002). However, this information remains restricted to morphological criteria, since the reorganization of the topsoil surface involves a redistribution of clay particles, most of which are, by far, too small (typically $<2 \mu\text{m}$) to be identified by optical and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. In addition, although orientational features of clay platelets are usually considered as markers of either the transport processes or the development stage of soil crusting (Bresson and Boiffin, 1990; Ferry and Olsen, 1975), quantification of such preferential orientation is still lacking.

These limitations were successfully overcome on rocks (i.e. sedimentary and metamorphic rocks; Wenk et al. (2010)) and more recently on mud deposits formed under surface conditions (Wenk and Vasin, 2017). These authors used synchrotron X-ray diffraction

with a 2D detector (2D-XRD) and provided simultaneous information on clay mineralogy and their orientational features. Although particularly efficient, this approach was applied for bulk characterization over several cubic millimeters of sample volume, thus not allowing for any mapping of micrometer-sized structures. More recently, synchrotron micro X-ray diffraction using a flat bi-dimensional detector (2D- μ XRD) and a higher spatial resolution of 60 μm^2 was performed on clay coatings from translocation laboratory experiments on clay depleted eluvial E-horizons of Luvisols (Manté et al. 2020). These authors demonstrated that clay mineralogical maps can be obtained from soil samples, although the geometry used did not allow providing a quantitative description of preferred orientation of clay particles. As far as clay particle orientation is concerned, Dabat et al. (2019) recently proposed a reference orientation distribution function for clay minerals potentially relevant to quantify their preferred orientation from laboratory 2D-XRD measurements on soils. Nonetheless, the applicability and interest of this approach for mapping clay particle organization in real soil samples remains to be demonstrated.

The aim of the present work is thus to show that synchrotron 2D- μ XRD mapping can provide new insight on the mineralogy and orientation degree of clay particles in the framework of the soil crusting process. We developed an innovative strategy for mapping key parameters that describe the organization of each type of clay mineral (i.e., relative diffracted intensities, degree of preferential orientation, and mean deviation angle from the surface) using synchrotron 2D- μ XRD measurements. Our methodology was first assessed on a model laboratory-made sample composed by pure clay phases. Then, micromorphological features of soil crust were studied on an in-situ surface sample from a long-term bare fallow soil. Based on the key features of clay particles provided by synchrotron 2D- μ XRD mapping analysis, new findings on formation stages of the soil crust were unraveled.

2. Materials & methods

2.1. Materials

2.1.1. Topsoil surface sample from LTBF experiment of INRAE Versailles

The studied topsoil surface sample was collected at LTBF experiment of INRAE Versailles set up in 1928 to study the effect of various fertilizers or physico-chemical contexts on soil properties (Van Oort et al., 2018). The soil is a silt-loam textured Haplic Luvisol (WRB, 2015) developed in loess, representative of cultivated soils in North-Western Europe. The

experimental site (16 × 20 m) is constituted by forty-two plots of 2 × 2.5 m. It includes sixteen duplicate plots receiving different chemical treatments (organic, phosphate, potassium and nitrogen fertilizers, neutral salts, and basic amendments) and ten reference plots without any inputs. The plots are kept vegetation-free and dug by spade twice a year. Among the different treatments, plot #37 that has been amended with KCl fertilizer for the past 85 years was chosen. Its physico-chemical conditions dominated by a monovalent potassium cation, currently accounting for more than one third of the cation exchange capacity (van Oort et al., 2022) associated to its low amount of organic matter (7.5 g/kg of total organic carbon) resulted in a high susceptibility to physical crust formation. In 2014, the surface horizon of the KCl plot had a clay fraction (<2 μm) content of 15.8 % (van Oort et al., 2022) with a complex clay mineralogy composed by kaolinite, chlorite, illite/micas, and dominated by illitic-rich interstratified illite-smectite clay minerals (Pernes-Debuysse et al., 2003). The fine silt fraction (2-20 μm) represents 58 % of the sample mass and also contains significant amounts of clay minerals, mainly chlorite, micas, and to a lesser extent, kaolinite (van Oort et al., 2022).

An undisturbed topsoil surface sample (80 mm × 80 mm × 80 mm depth) was collected in May 2014, at the end of the winter, accumulating climatic events since October 2013. The sample was then air-dried for several months, oven-dried at 40 °C for 2 weeks and impregnated under vacuum with a polyester resin diluted to 33 % by volume with a styrene monomer (Bruand et al., 1996). After resin polymerization, a slab perpendicular to the topsoil surface 30 mm width × 45 mm height × 1 mm thick was prepared and polished on one face for Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses. 1 mm diameter holes were drilled around the edge of the slab at 10 mm intervals to facilitate localization of the zones of interest between SEM and synchrotron analyses.

2.1.2. Model laboratory-made sample composed by pure clay phases

The model laboratory-made sample by pure clay phases was investigated to first assess the reliability of the approach developed for mapping clay particles organization on natural samples. The sample was selected among the model clay samples from the study of Dabat et al. (2019) because of its clay mineralogy (kaolinite, mica and vermiculite) close to the natural topsoil sample one and the variable anisotropy degree in particle orientation of constitutive single minerals deposits. The preparation procedure, detailed in Dabat et al. (2019), can be summed up as follows. After dispersion of clay particles in water by sonication, a single mineral deposit was obtained by horizontal centrifugation runs directly performed in a cylindrical

sample holder under gravitational fields ranging from 4500 to 18 000 \times g (Centrifuge Avanti J 301, rotor JS-24.38 from Beckman Coulter®). Seven different deposits few millimeters thick were successively settled and the model clay sample is then composed from bottom to top by mica, kaolinite (two deposits), mica (two deposits), kaolinite and vermiculite (Fig. 1). The sample was then oven dried at 60°C, placed under primary vacuum to remove residual water and impregnated with Methyl Methacrylate containing benzoyl peroxide (BPO) as a thermal initiator (BPO/MMA ratio of 0.5 wt.%, (Sammaljärvi et al., 2012)) for 14 days. After resin polymerization in a 55 °C bath for 48 h, the sample was sawed vertically (perpendicular to the settling direction), and a slab of 6 mm width \times 12 mm height \times ~500 μ m thickness was obtained by polishing.

2.2.Methods

2.2.1. Scanning Electron Microscopy mapping

Micromorphological observations of the topsoil surface were obtained using SEM imaging in back-scattered electron mode (BSE). As the grey levels on BSE images are indicative of the atomic numbers of local elements, the discrimination between clay rich zones, silicate grains (quartz, feldspars) and pores are made easier. The SEM BSE map was obtained using an JEOL-JSM-IT500LV SEM equipped with a segmented solid state BSE detector. The polished face of the topsoil section was coated with carbon to prevent charging and the SEM BSE map was acquired on the top half part of the face, i.e., 24 mm width \times 14 mm height. The automatic procedure provided by JEOL SMILE VIEW™ Lab software was used to acquire and reconstruct the SEM BSE map, which corresponds to a mosaic of 414 images. Each image was acquired at a magnification of 130 (spatial resolution of 0.8 μ m/pixel) using a working distance of 11 mm, a frame time of 10 s under 15 kV accelerating voltage and a 1 nA probe current.

2.2.2. Synchrotron 2D- μ XRD measurements

The experiment took place on the CRISTAL beamline at synchrotron SOLEIL, the French national synchrotron facility. Localized 2D- μ XRD measurements, in a transmission setup, were acquired using a wavelength (λ) of 0.67055 Å selected by a Si(111) double crystal monochromator. Micro-focusing of the beam was set to 65 \times 65 μ m². The intensity was collected by a hybrid pixel detector XPAD3.2. Such detector is built from eight modules of seven chips each for a total resolution of 560 \times 960 pixels. A single chip contains 120 \times 80 pixels, each individual pixel measuring 130 \times 130 μ m, except for the first and last columns of the chip, which have a 2.5 times larger size. The detector was protected from the incident beam by a self-

supported lead beam-stop. The detector is flat and perpendicular to the incident wavevector (\vec{k}_0) whose modulus is $2\pi/\lambda$. Every detector pixel encounters a scattered wavevector (\vec{k}_f) defining a scattering angle (φ) between \vec{k}_0 and \vec{k}_f . The reciprocal length (in \AA^{-1}) is thus expressed thanks to the scattering vector modulus (Q) as:

$$Q = |\vec{k}_f - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{2\pi}{d} \quad (1)$$

where d is the interplane distance. Samples were placed at 383.5 mm from the detector to optimize the resolution and get complete uncropped diffraction rings of every clay mineral. The model laboratory-made sample was mapped by conducting an automatic acquisition of 2D- μ XRD patterns according to a grid of 2.925 by 7.800 mm, regularly spaced by 0.065 mm with a counting time of 0.2 s per point. Similarly, soil maps were recorded with a grid of 4.875 by 4.550 mm, regularly spaced by 0.065 mm with a higher counting time of 5 s per points to ensure sufficient signal.

2.2.3. 2D- μ XRD raw data pre-treatment workflow

On-site generated Nexus files were managed using MATLAB[®] software. All processing steps needed in data treatment and later analysis, were thus managed through a new MATLAB[®] script made by the authors.

2.2.3.1. Detector correction

Raw 2D- μ XRD scans require specific processing related to both acquisition environment and sample nature. The very first correction conducted on the data concerns the removal of dead, inefficient or unreliable pixels. Thus, abnormally high, negative or zero intensity pixels positions were turned into an unrepresentable data type, also known as “Not a Number” (NaN), directly in the 2D- μ XRD scans. Such data type could be ignored in calculations, therefore pathological pixels did not affect calculations in any way.

The specific tiling design of the XPAD detector imposes a correction to remap the recorded diffracted intensities to an uncropped geometry. The 3640 μm (These Emmanuel WENGER: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751625>) blank area between each module was compensated by adding twenty-eight extra horizontal rows of NaN pixels after each module. In addition, the chips at the module edge are 2.5 times larger. A five pixels NaN vertical column was thus inserted after each chip replacing its first and last pixel leading to an actual displacement of three pixels. Due too poor signal and defective pixels in the vicinity of

modules edges existing pixels, prior and after the extra added lines and columns were switched to NaN. These corrections bring the final undistorted image size to 1156×578 pixels.

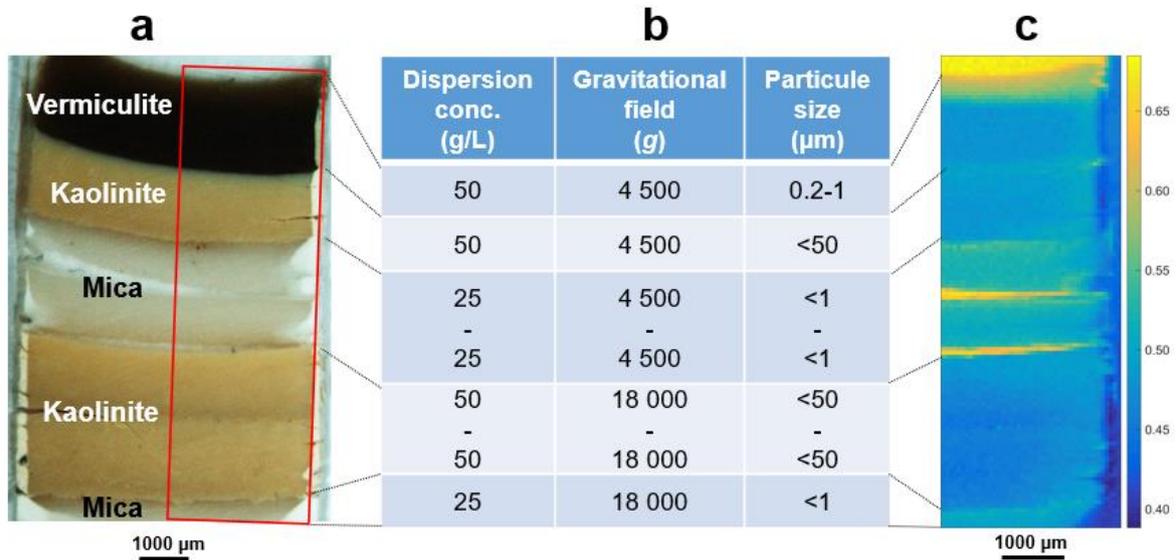


Fig. 1. (a) Photograph of the slice of laboratory-made sample before synchrotron analysis with the red rectangle indicating the region of interest for synchrotron analysis. (b) Concentration of the dispersion, centrifugation conditions, and particle size of the different clay phases. (c) 2D map of the resin factor F according to Eq. (3).

2.2.3.2. Correction from resin and air

The polymerized resin (polyester or Methyl Methacrylate resins) holding the sample together generates an undesired scattering signal that raises the background of the whole patterns. 2D- μXRD acquisitions of pure resin slices (thickness: 1 mm), with acquisition protocols identical to their sample counterpart, were then performed to address this issue. Averaged resins 2D- μXRD scans were generated from nine points targeted randomly at the pure slices.

To lessen the resin contribution, a normalization was conducted on each 2D- μXRD scan such as:

$$2D\mu\text{XRD}_{\text{Sample resin removed}} = 2D\mu\text{XRD}_{\text{Sample}} - (2D\mu\text{XRD}_{\text{Resin}} * F) \quad (2)$$

The final treated image ($2D\mu\text{XRD}_{\text{Sample resin removed}}$) is calculated from the raw pattern ($2D\mu\text{XRD}_{\text{Sample}}$) from which a weighted contribution (F) of pure resin $2D\mu\text{XRD}_{\text{Resin}}$ is removed.

This ponderation is calculated according to:

$$F = \frac{1}{n_i n_j} \sum_{i=30}^{70} \sum_{j=600}^{630} \frac{2D\mu XRD_{Sample\ ij}}{2D\mu XRD_{Resin\ ij}} \quad (3)$$

with i and j the respective horizontal and vertical positions of the pixels in the image and n the number of corresponding pixels. F thus represents the average intensity ratio factor between an area of 30×40 pixels² devoid of diffraction rings, on the sample diffraction pattern and this same area on the average resin 2D- μ XRD pattern. The computed F values are stored for each diffraction spot of a map allowing to assess resin treatment correctness as well as to gain insight on the relative proportion of resin present in the diffracted spot. This factor will theoretically reach a value of one for a pure resin spot (with a thickness like the resin standard) in the mineral sample and decrease towards zero for any mineral/resin mixture with a higher absorption coefficient. Any value above one would simply be linked to a diffraction spot being pure resin, thinner than the 1 mm resin standard or simply to air.

3. Results and discussion

The methodological strategy used for mapping the clay mineralogy and anisotropy in clay particles orientation within the samples is described and assessed first for the model laboratory-made sample composed by pure clay phases. Once validated, the same methodology will be used for describing structural features of clay crust in the complex and heterogeneous natural soil sample.

3.1. Model laboratory-made sample composed by pure clay phases

3.1.1. Data extraction

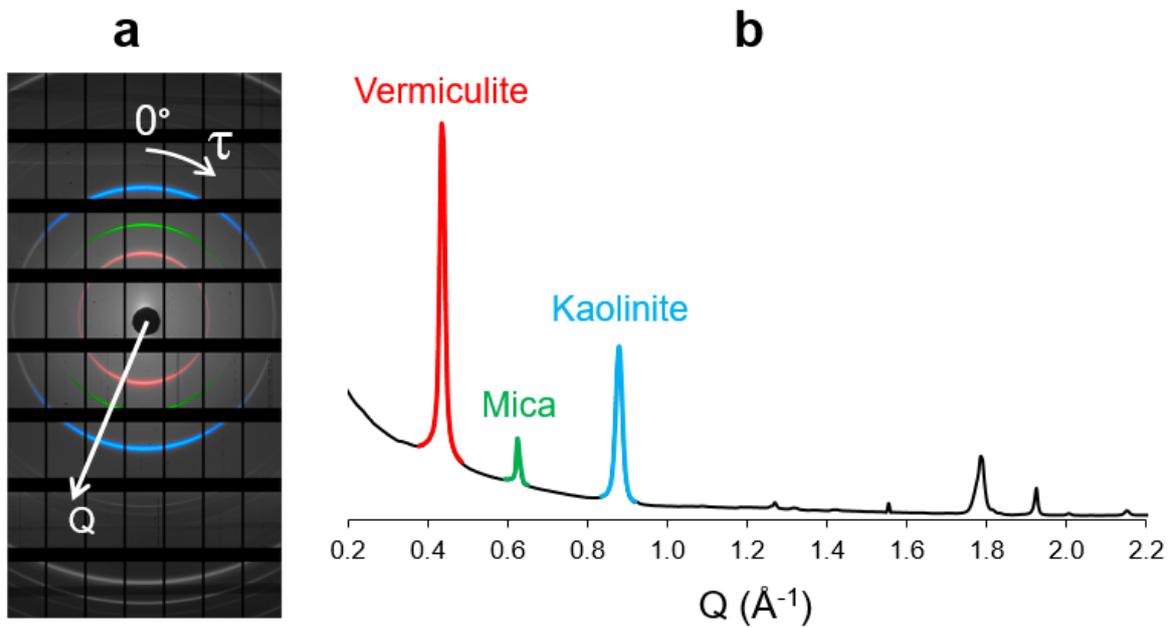


Fig. 2. (a) Averaged 2D- μ XRD pattern $I^{av.}(Q, \tau)$ and definition of scattering vector modulus Q and azimuthal angle τ on the detector for the model sample. 001 diffraction rings associated to vermiculite (V), mica (M), and kaolinite (K) are shown in red, green, and blue, respectively. (b) Averaged $I^{av.}(Q)$ pattern and definition of mineral boundaries for extraction of intensity $I_i(\tau)$ associated to each clay mineral i .

Mapping the clay mineralogy and anisotropy in the sample relies on a detailed analysis of the nature and intensity of the crystalline clay phases in the $I(Q, \tau)$ distribution of individual 2D- μ XRD images. The detection procedure of diffraction peaks associated to each clay phase is simplified on an averaged 1D-XRD pattern $I^{av.}(Q)$ over all individual scans of the samples. For this purpose, an average 2D- μ XRD image $I^{av.}(Q, \tau)$ is first calculated (Fig. 2a) and a mean 1D- μ XRD pattern $I^{av.}(Q)$ is then extracted by integrating the image with a 0.005 \AA^{-1} Q -step across the entire azimuthal angle τ (Fig. 2b). The obtained $I^{av.}(Q)$ pattern provides the global sample mineralogy thus allowing minerals boundaries selections (Fig. 2b) covering the Q -range associated to each mineral. Vermiculite (red), mica (green) and kaolinite (blue) were selected based on their classical 001 reflection at 14.20 , 10.00 , and 7.14 \AA , respectively. For these three minerals phases, the integrated intensities values $I_i(\tau)$ (with i =vermiculite, mica, or kaolinite) are extracted over 360° of τ angular range on the detector with a step of 8° for each individual 2D- μ XRD scan considering a Q -range selection from 0.371 to 0.503 \AA^{-1} , 0.589 to 0.650 \AA^{-1} , and 0.806 to 0.938 \AA^{-1} , respectively (Figs. 2 and 3). A linear background contribution between these boundaries was subtracted.

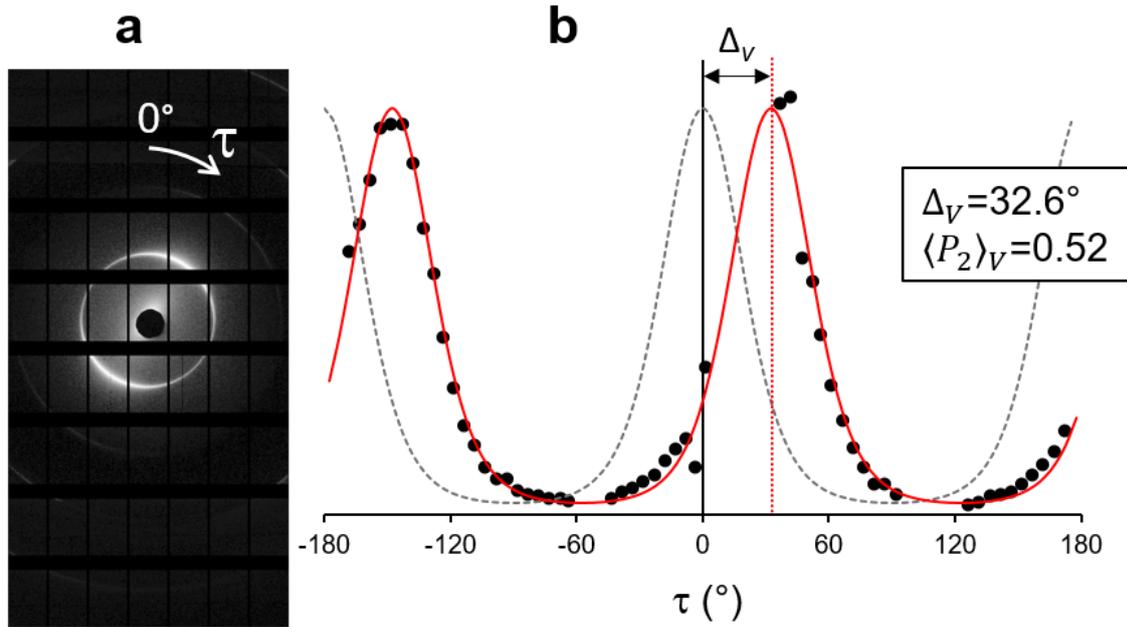


Fig. 3. Illustration of the vermiculite orientation distribution function ($f_V(\theta)$) extraction for the model sample. (a) Selection of an individual 2D- μ XRD pattern and extraction of the intensity $I_V(\tau)$. (b) Comparison between the experimental data $I_V(\tau)$ (solid symbol) and fitted function (solid red line) according to Eq. (8). The dotted grey line represents the function $k' \cdot f_V(\theta)$. Parameter Δ_V stands for the deviation angle between the main preferred orientation axis of vermiculite particles and the detector reference. The order parameter $\langle P_2 \rangle_V$ corresponds to the degree of preferential orientation of vermiculite particles.

The intensity modulation of the extracted function displays two symmetric maxima at $\pm\pi$ along the diffraction ring (Fig. 3), associated to the development of preferred orientation in clay particle arrangement. The intensity maxima represent the symmetry axis of the transverse isotropic organization repeatedly demonstrated for clay systems (Dabat et al., 2019; Dabat et al., 2020; Wenk et al., 2010). In the framework of the $\tau = \theta$ approximation (Dabat et al., 2019) the $I_i(\tau)$ function can be directly linked to the orientation distribution function (ODF) $f_i(\theta)$. The ODF quantifies the amount of particle whose normal forms an angle θ with the main symmetry axis of the clay medium and is expressed as:

$$I_i(\tau) = k' \cdot f_i(\theta + \Delta_i) \quad (4)$$

where k' is a normalisation constant and Δ_i the deviation angle between the detector reference and the symmetry axis in preferred orientation of clay particles (Fig. 3). The ODF is defined by the following constraints (Dabat et al., 2019; Labarthe et al., 2000):

$$f_i(\theta) \geq 0 \quad (5)$$

$$f_i(\theta) = f(\pi - \theta) \quad (6)$$

$$\int_0^\pi f_i(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1 \quad (7)$$

To overcome the lack of experimental data points in the accessible τ -range, related to the tiling of the 2D detector (solid circles; Fig. 3b), data treatment of experimental $I_i(\tau)$ functions involves an automatized fitting procedure of intensities by the generalized orientation distribution function proposed by Dabat et al. (2019) (solid red line; Fig. 3b). This function is based on the maximum-entropy theory and takes the form of:

$$I_i(\tau) = k'' \exp [\lambda_2 P_2(\cos(\theta + \Delta_i)) + 0.005(\lambda_2)^5 P_4(\cos(\theta + \Delta_i))] \quad (8)$$

where λ_2 is the spreading parameter of the ODF and where k'' a normalisation constant. The entities $P_2(\cos\theta)$ and $P_4(\cos\theta)$ stand for the 2nd and 4th rank Legendre polynomials, respectively, expressed as:

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (9)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \quad (10)$$

The extraction of the ODF function $f_i(\theta)$ full shape by combining Eqs. (4) and (8) allows eliminating the tiling of the detector and the full range of τ values can then advantageously be used for calculating the order parameter $\langle P_2 \rangle_i$ and the number of particles N_i of each clay mineral i in each 2D- μ XRD scan. The order parameter $\langle P_2 \rangle_i$, characterizing the degree in preferred orientation of the mineral i , is calculated as:

$$\langle P_2 \rangle_i = \int_0^\pi P_2(\cos\theta) \cdot f_i(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (11)$$

This parameter, also known as the Hermans or nematic order parameter (Chaikin and Lubensky, 1995; Hermans and Platzek, 1939), takes the value of 0 for a random organization of particles and 1 for perfectly aligned particles along the symmetry axis.

To describe the evolution of clay mineralogy, the parameter N_i relative to the number of particles of a clay mineral i in each 2D- μ XRD pattern was chosen and calculated as:

$$N_i = \int_0^\pi k' \cdot f_i(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (12)$$

This quantity was preferred over the intensity parameter because any change in the overall 001 reflection intensity of a mineral between two 2D- μ XRD scans can be related to both the proportion of the mineral and the degree in preferred orientation. As indicated in Eq. (12), calculation of N_i parameter is thus done by correcting the 001 reflection intensities by the term $\sin(\theta)$, so that the change in intensity from one pixel to the other in the map is solely related to a variation in the mineral proportion (Perdigon-Aller et al., 2005). Note that the quantities N_i are only indicative of the variation of the clay mineral content among different pixels from the map. This entity cannot be used in any case as an absolute value, and does not provide a comparison between different minerals that would require accounting for the change in structure factor of the mineral i (Moore and Reynolds, 1997).

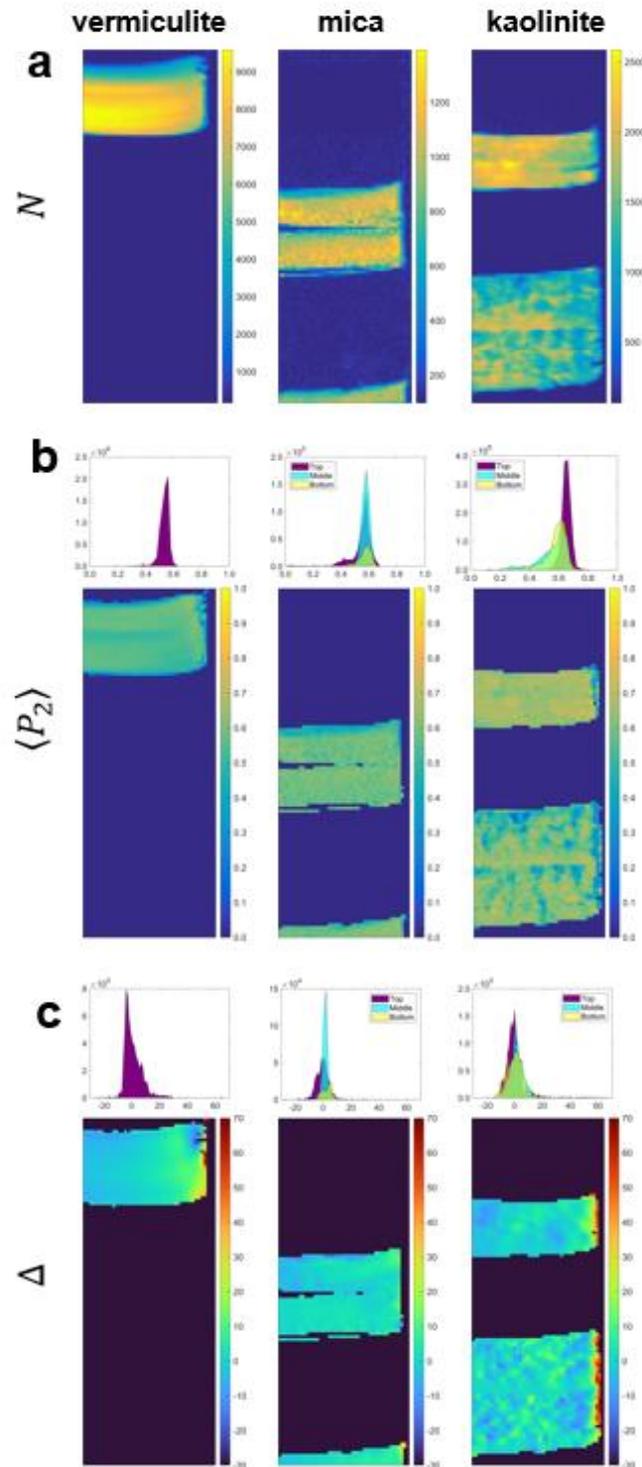


Fig. 4. Parameters mapping for the laboratory-made model clay sample. Color-code mapping of (a) mineral content (N_i), (b) degree of preferred orientation ($\langle P_2 \rangle_i$), and (c) main angle deviation (Δ_i) of symmetry axis for $i = \text{vermiculite, mica, and kaolinite}$ (maps of width=2.925 mm and length=7.8 mm). For (b) and (c), histograms on the top illustrates the number of particles N_i as a function of $\langle P_2 \rangle_i$ or Δ_i , respectively. These histograms correspond to individual sub-beds (top, middle, or bottom) defined using the image mask reported in Fig. S1.

3.1.2. Parameters mapping and sensitivity of the method to structural features

In Fig. 4, the values calculated for the N_i , $\langle P_2 \rangle_i$, and Δ_i parameters ($i =$ vermiculite, mica, and kaolinite from left to right) for all 2D- μ XRD scans are transformed into color-coded maps. The maps can be compared to the original photograph of the sample (Fig. 1) and illustrate the positions of the different minerals within the model sample (Fig. 4). In the following, the obtained maps are used to assess the sensitivity of the method to highlight specific structural features that can help to decipher the deposition process of clay particles during sedimentation. To do so, the different sub-beds are segmented into bottom, middle, and top sub-beds according to the image mask reported in Fig. S1.

3.1.2.1. Sensitivity to sedimentation events

The obtained parameter maps provide clear distinction between the different beds as well as sub-beddings (Fig. 4), i.e., when the mineral is deposited in two successive steps during sedimentation using the same preparation conditions (Fig. 1). For vermiculite, the single sedimentation process leads to the presence of a single bed with noticeable structure evolution within. Firstly, the bottom part of the bed is shown to be denser as seen by higher values for N_V parameters (Fig. 4a) and lower resin content (Fig. 1c). Secondly, the increased particle density is accompanied by an increasing trend of $\langle P_2 \rangle_V$ values (Fig. 4b). Such a correlation between density and preferential orientation was already reported for lamellar particles (Ferrage et al., 2015; Voltolini et al., 2008). For mica and kaolinite clay minerals, the increase of N_i and $\langle P_2 \rangle_i$ values at the lower part of the sub-beds for these two minerals is also clearly visible, indicating that the proposed methods are fully capable in principle of evidencing high-frequency sedimentation events. Note that, the limit between two sub-beds and associated structural discontinuity can be responsible for the detachment of the two units during drying. This is the case here between the two adjacent sub-beds of mica, with a full separation of the layers as revealed by the resin map (Fig. 1c).

3.1.2.2. Sensitivity to deposition conditions

The calculated parameters can also be used to assess the efficiency of the method to detect changes in the experimental conditions used for particle disposition (Figs. 1b and 4). For the two adjacent sub-beds of mica or kaolinite prepared using the same sedimentation conditions (Fig. 1b), the structural properties of the clay particles are remarkably similar in terms of particle density and orientation (maps and histograms in Figs. 4a and 4b). The situation

differs when comparing for kaolinite the top bed and the two other adjacent sub-beds. The top bed is indeed denser and with an increased particle orientation (histogram in Fig. 4b). This change can be directly assigned to the preparation conditions and to the higher concentration of the kaolinite dispersion considered (i.e., 50 g/L; Fig. 1b). For the top bed, the lower gravitational field applied can be considered as sufficient to allow the particles to separate in this concentrated dispersion and lying flat on the existing bed (Figs. 4a and 4b). For the middle and bottom sub-beds the high velocity of sedimentation is likely to hamper the sedimentation process, thus leading to the obtained structures with aggregates of less oriented particles (Figs. 4a and 4b). In the case of mica, the lower dispersion concentrations (i.e., 25 g/L; Fig. 1b) is responsible of the more limited influence of the strength of the applied gravitational field, all sub-beds showing indeed similar structural features (Figs. 4a and 4b).

3.1.2.3. Sensitivity to topographical effects

In addition to the investigation of the different sedimentation events, analysis of parameter maps allows analyzing the impact of topography on the deposition of particles. For instance, perturbation of sedimentation is shown to impact all clay mineral phases at the interface of the dispersion and the tube (right part of the maps; Fig. 4). Such a perturbation induces an overall decrease in $\langle P_2 \rangle$ values and minerals intensities (or an increase in porosity) as well as an increase in Δ values resulting from this wall-effect (Figs. 4b and 4c).

3.2. Topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles

The analysis of the model clay samples validates the method chosen for retrieving mineral density and orientation parameters (i.e., $\langle P_2 \rangle$ and Δ) thus allowing obtaining key information about sedimentation processes (number of events, particle sizing, and topographic impact). Accordingly, this approach paves the way to deepen the classical micromorphological description of clay minerals in more complex samples such as soil environments.

3.2.1. Micromorphological features of the soil crust from BSE SEM map

Observations from the BSE MEB map (Fig. 5) indicate that the topsoil surface of the KCl plot exhibits micromorphological features typical of an advanced stage of physical crust formation. This advanced stage, previously described by Bresson and Boiffin (1990) on the same LTBF experiment, corresponds to the development of a structural crust covered by a sedimentary crust (Fig. 5a). The structural crust is characterized by a continuous dense fabric (without separated aggregates) dominated by silts in which sand grains surrounded by clay

particles are most often randomly distributed or, to a lesser extent, with limited segregation. The macropores (hundreds of micrometers sizes) are elongated vughs parallel to the topsoil surface whereas vesicular voids are also present. based on the interpretation of Bresson and Boiffin (1990) this specific inner-organization of the structural crust (vughy structure according to Bullock et al. (1985)) results from the gradual coalescence of the initial aggregates by raindrop compaction under plastic conditions. The formation of this structural crust most often corresponds to the last stage of development before the formation of a sedimentary crust (Williams et al., 2018). In the present case, the overlying sedimentary crust is thin (between 3 and 4 mm in thickness; Fig. 5a) and the morphology of the macroporosity differs from the structural crust by the dominance of individual or coalescing vesicular voids. In addition, the inner-structure is much more complex and formed by successive deposits of several microlayers or microbeds parallel the topsoil surface.

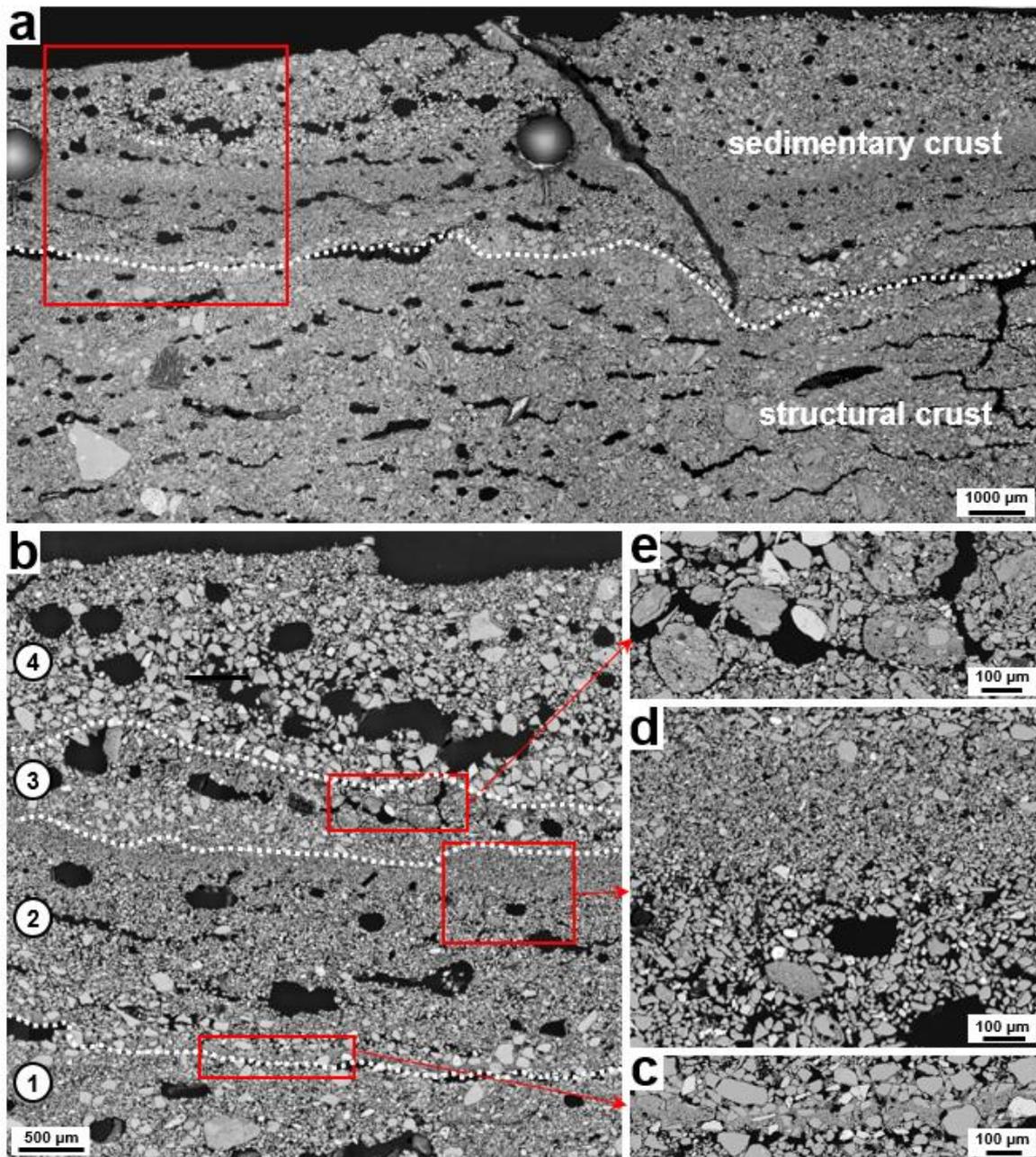


Fig. 5. BSE SEM map of the topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles. (a) Overall image with dashed white line separating the sedimentary from the structural crust. The solid rectangle indicates the region of interest for synchrotron 2D- μ XRD analysis. (b) Region analyzed by synchrotron 2D- μ XRD-mapping method and showing the four deposition zones detected and separated by dashed lines. The three rectangles are zoomed in (c), (d), and (e).

A region of interest (ROI) at a 5 mm depth from the topsoil surface and 4.5 mm in width (Fig. 5b), selected for synchrotron μ XRD-mapping, is first described below according to classical micromorphological descriptors. As illustrated on this BSE SEM image, the ROI can be divided into four successive zones (numbered from 1 to 4 from the bottom of the BSE SEM map and separated by dashed solid lines; Fig. 5b). Zone 1 corresponds to the top part of the

structural crust. The clear separation with zone 2 and the bottom of the sedimentary crust is marked by a very thin clayey microlayer less than 150 μm thick that includes coarse quartz grains (Figs. 5b and 5c). Such deposit of a continuous clayey microlayer was previously described as occurring in small pocket-like depressions and resulting from short-distance transport of particles by runoff under turbulent and muddy flow process (Bresson and Valentin, 1993). The overlying part of zone 2 is characterized by the successive deposits of well sorted microlayers exhibiting a clear fining-upward textural gradient (Figs. 5b and 5d), i.e., from sands at the bottom to silts/clays at the top. Such type of deposit is also interpreted as related to a runoff-sedimentation regime but in a more laminar flow allowing the sorting of microlayers and the gradual settling from coarse to fine particles (Valentin and Bresson, 1992). The transition between zones 2 and 3 is marked by the deposition of a poorly-sorted microbeds including coarse quartz grains overlaying the silts/clays microlayer localized at the top of zone 2 (Figs. 5b and 5d). Zone 3 also includes some microaggregates on its top part (Figs. 5b and 5e) that can be partially disaggregated (e.g., on the left part of Fig. 5e). Some of the microaggregates seem to be enriched in fine particles. Limited particle size sorting is commonly assigned to a deposition under turbulent flow process as for the bottom part of the sedimentary crust while presence of microaggregates on the top part most likely suggests a higher flow velocity or they were deposited by after flow (Mücher and De Ploey, 1977). Separation between zones 3 and 4 (dashed line on Fig. 5b) is based on the deposition of coarser sand grains surrounded by silt/clay particles on partially disaggregated microaggregates. Finally, zone 4 corresponds to the last deposit and exhibits a higher macroporosity compared to the underlying ones. The inner-structure is dominated by poorly-sorted microbed of sand grains (again surrounded by silt/clay particles) and covering a well sorted microlayer composed by silts/clays. This last deposit, with a partial upward textural gradient, could be interpreted as formed in between turbulent and laminar flow conditions, depending on runoff and splash conditions (Mücher and De Ploey, 1977; Valentin and Bresson, 1992).

According to conventional micromorphological descriptors, the successive microlayers/microbeds of the complex sedimentary crust can be interpreted in terms of runoff depositional crust as suggested by Valentin and Bresson (1992). Following such an interpretation, the depositional events take the form of unsorted clay-rich deposits (Fig. 5c) or microlayers with a fining-upward textural gradient (Fig. 5d), according to the turbulent or laminar hydrodynamic conditions during particle sedimentation, respectively. Although classical micromorphological description based on SEM observations leads to a tentative

description of the main successive depositional processes of particles (Chen et al., 1980; Onofriok and Singer, 1984), the analysis of clay particles (nature, spatialization, orientation) is not accounted for. Considering the sensitivity of clay particles to deposition conditions (Fig. 4), such an analysis as done below based on 2D- μ XRD map could help in getting additional insights into the mechanistic processes of natural soil crust formation.

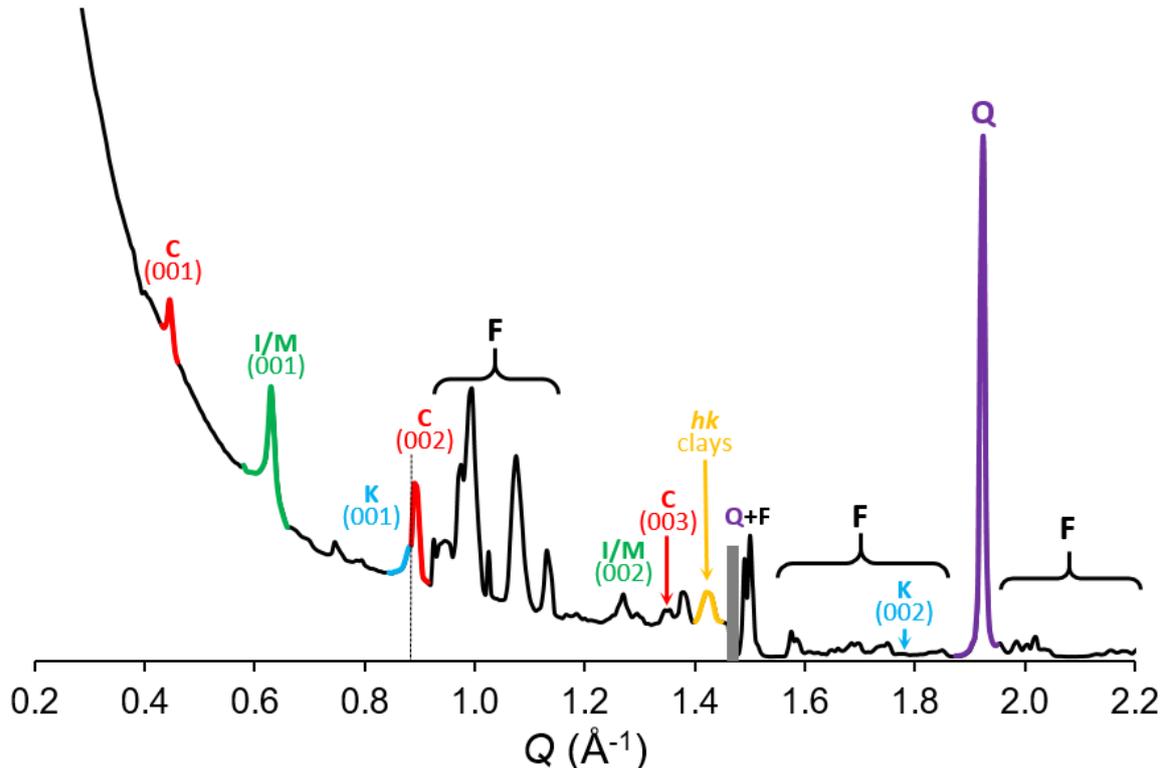


Fig. 6. Averaged $I^{av}(Q)$ pattern and definition of mineral boundaries for extraction of intensity $I_i(\tau)$ associated to each mineral i for topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles. C= chlorite, I/M= illite/mica, K=kaolinite, Q=quartz, and F=Feldspars. The vertical grey bar indicates a Y-scale multiplication by 8 of the low-angle region. The vertical dashed line corresponds to the Q -boundary limit between the (001) reflection of kaolinite and the (002) reflection of chlorite.

3.2.2. Improvement of the soil crust micromorphology characterization from the 2D- μ XRD map

The mapping of clay mineralogy and anisotropy in clay particles orientation of the soil crust was obtained using the 2D- μ XRD methodological strategy validated on the model laboratory-made sample. Detection of minerals nature and Q -boundaries was first achieved based on the $I^{av}(Q)$ pattern of the topsoil sample (Fig. 6) exhibiting the $00l$ reflections of chlorite (001 at 0.44 \AA^{-1} , 002 at 0.89 \AA^{-1} , and 003 at 1.32 \AA^{-1}), illite/micas (001 at 0.62 \AA^{-1} , 002

at 1.25 \AA^{-1} , and 003 at 1.87 \AA^{-1}), and kaolinite (001 at 0.87 \AA^{-1} and 002 at 1.75 \AA^{-1}) with their common hk bands ($02\ell - 11\ell$ at $\sim 1.41 \text{ \AA}^{-1}$). Note that the clay mineralogy is in agreement with that described by van Oort et al. (2022) for the silt fraction but differs from that proposed by Pernes-Debuyser et al. (2003) for the clay fraction, in which interstratified illite-smectite phases are dominant. This can be assigned to the KCl treatment that leads to an evolution of the interstratified illite-smectite phases towards illite like phases due to the collapse of the interlayer space of smectite layers resulting from potassium exchange. In addition, the very intense diffraction peak at $\sim 1.89 \text{ \AA}^{-1}$ indicates that quartz is also a dominant mineral phase. The several remaining intense diffraction peaks correspond to feldspars, i.e., microcline and orthoclase (Fig. 6).

A first micromorphological information based on 2D- μ XRD map can be achieved from the mapping of whole clay minerals using hk bands and quartz (Figs. 7a and 7b). To do so, Q -boundaries were set at 1.399 and 1.458 \AA^{-1} as well as 1.876 and 1.945 \AA^{-1} , for hk bands and quartz, respectively (Table S1). For these XRD reflections, calculation of N parameters according to ODF calculations using Eq. (8) cannot be performed and the maps were thus generated from a direct integration of experimental intensities $I(Q, \tau)$ as:

$$I_j = \int_0^{2\pi} \left[\int_{Q_{min}^j}^{Q_{max}^j} I(Q, \tau) dQ \right] d\tau \quad (13)$$

where j corresponds to the hk bands or quartz entities. Q_{min}^j and Q_{max}^j stand for the minimum and maximum of Q -boundaries of the associated j entities, respectively.

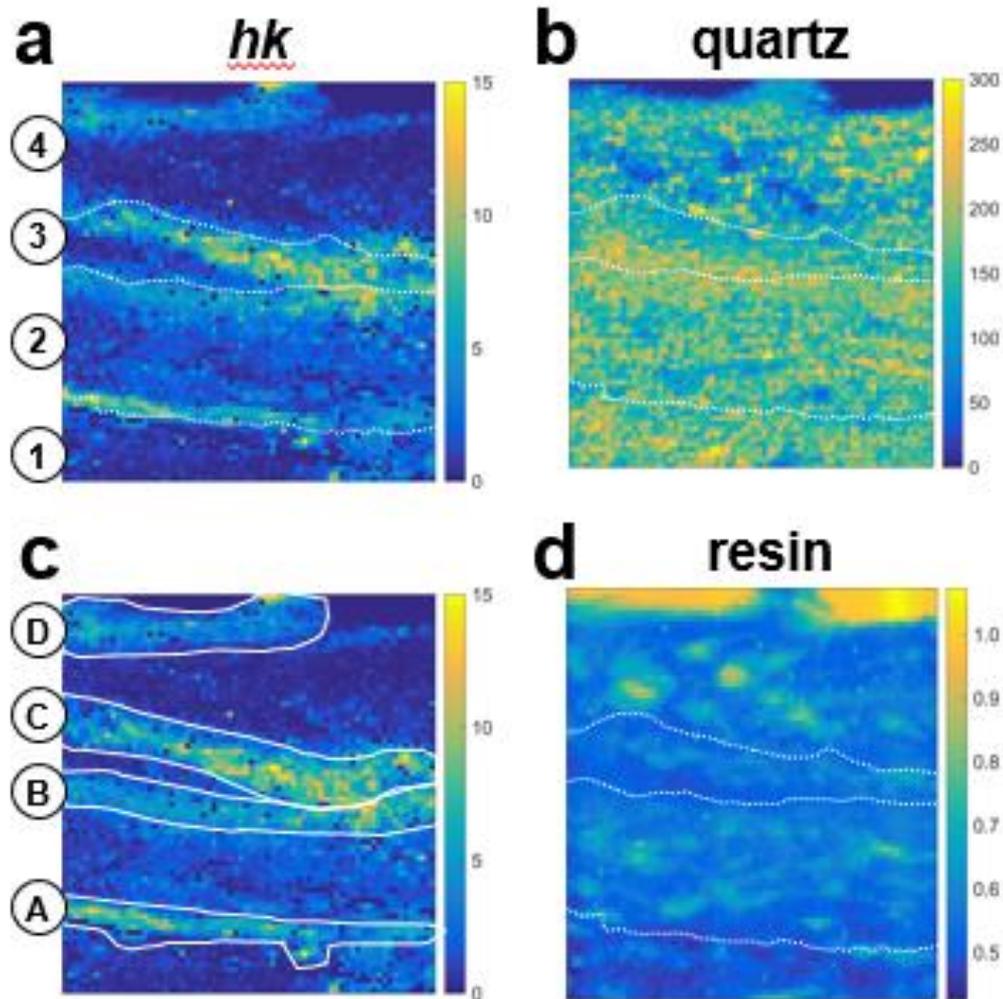


Fig. 7. Synchrotron 2D- μ XRD color-code mapping of the ROI (Fig. 5b) for the topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles. The four deposition zones (1-4) detected on BSE SEM map are separated by dashed lines. Intensity mapping is shown in (a) for hk bands of clay phases (I_{hk}) and in (b) for quartz (I_q). In (c) the four clay microlayers (A-D) are surrounded by solid lines and superimposed to I_{hk} map (a). (d) 2D map of the resin factor F according to Eq. (3).

Superimposition of the deposition zones limits from Fig. 5b on I_{hk} map (Fig. 7a) reveals a high heterogeneity of the clay phases spatial distribution in agreement with sequential depositional events. The thin clayey microlayer at the bottom of the sedimentary crust, observed by SEM analyses, is confirmed on 2D- μ XRD maps by the increase of I_{hk} values (clay microlayer A at the transition between zone 1 and 2 on Figs. 7a and 7c). The transition between the denser structural crust and the sedimentary crust, where the thin clayey layer is located, is also highlighted by the clear contrast on the resin map (Fig. 7d). Noteworthy, while the I_{hk} map

confirms the clay-rich composition of microaggregates in zone 3 (clay microlayer C; Fig. 7c), the method reveals the presence of two additional thin clay microlayers (clay microlayer B and D; Fig. 7c) that cannot be detected from SEM analyses (Figs. 5b and 5d).

Beneficiating from the efficiency of the 2D- μ XRD method, additional insights can be obtained regarding clay mineralogy and clay particles preferred orientation within the soil crust and associated to each clay-rich microlayer (Fig. 8). For this purpose, the Q -boundaries selected on the 001 reflections of clay minerals (Fig. 6) are reported in Table S1. The efficiency of the method to discriminate the 001 reflection of kaolinite from the 002 reflection of chlorite was successfully assessed by the similar maps obtained using either the 001 or 002 reflections of chlorite (Fig. S2) as well as the clear differences between 2D parameter maps obtained for kaolinite or chlorite (Fig. 8). based on the 2D parameters maps for clay minerals (Fig. 8), a general scheme of the successive events at the origin of the soil crust formation can be drawn.

Clay microlayers A and B display similar textural features for illite/mica and kaolinite. This concerns the preferred orientation (average $\langle P_2 \rangle$ values of ~ 0.18 and ~ 0.10 for illite/mica and kaolinite, respectively; Fig. 8b) as well as a clear overall alignment of particles parallel to the soil surface (low Δ parameter for both minerals; Fig. 8c). Such similarities plead for similar depositional process of clay accumulation by settling as commonly reported for skin seal (Arshad and Mermut, 1988; Chen et al., 1980; Norton, 1987). Contrastingly, analysis of chlorite 2D map reveals higher contents and preferred orientation of chlorite particles in microlayer B compared to microlayer A (average $\langle P_2 \rangle_C$ value of ~ 0.08 and ~ 0.02 for microlayers B and A, respectively; Fig. 8b). Accordingly, and in agreement with SEM observations, zone 1 corresponds to the top part of the structural crust, likely clay-depleted by first runoff washing (Mücher and De Ploey, 1977). The limited content in chlorite for the clay microlayer A pleads for their translocation by runoff, according to their silt size (Pernes-Debuyser et al., 2003; van Oort et al., 2022). The final stage of this event thus includes clay minerals settling of finest particles (i. e. illite/mica and kaolinite; Fig. 8) onto remaining coarse quartz grains after runoff stopped, leading to oriented and flat deposition of clay particles. This two steps process (runoff washing followed by particle settling) previously proposed by Norton (1987) significantly differs from the muddy flow process interpretation of concomitant deposition of coarse grains and clays based solely on SEM observations. Concerning the deposition of zone 2 and clay microlayer B, runoff-sedimentation regime under laminar flow is validated. This corresponds to the interpretation based on SEM, complemented here by the 2D- μ XRD method. Indeed, the

latter reveals i) a first deposition of well sorted microbeds of quartz depleted in clay particles (Figs. 7a and 7b) and ii) a final stage of deposition marked by the clay microlayer B with well oriented particles (Figs. 8). This clearly illustrates the added value of the 2D- μ XRD method for in-depth probing of crust process formation compared to surface SEM observations that may miss out such type of final clay accumulation. Presence of the clay microlayer B confirms the deposition process of quartz grains suggested by Radcliffe et al. (1991) and discards the presence of a “washed-out” layer in the present case. These two clay microlayers exhibits orientation degrees in the range of those quantified for the first time on natural samples developed under surface conditions, i. e. mud deposits (Wenk and Vasin, 2017). Compared to the average degree of preferred orientation measured for the model laboratory-made sample composed by pure clay phases (Fig. 4b), values are clearly lower. The limited preferred orientation in clay microlayers can be tentatively assigned either to the deposition of clay particles on surfaces with high roughness constituted by coarse grains or deposition of clay particles that remain partially aggregated with silts.

Clay microlayer C at the top of zone 3 is clay-rich (Fig. 7a) and depleted in quartz (Fig. 7b). Compared to the micro-layers A and B that are continuous and made up of aligned clay particles (low delta value; Fig. 8c), microlayer C shows evidence of a specific signature of clay minerals associated to microaggregate morphology, in agreement with SEM observations (Fig. 5e). This specific structural feature can be revealed by a weaker average orientation with spotty pattern (Fig. 8b), without any specific alignment (Fig. 8c). The whole organization of microlayer C thus matches well with that observed for deposition of aggregates in the model laboratory-made sample (Figs. 4b and 4c). In addition, 2D- μ XRD provides additional information regarding the formation of these micro-aggregates. Indeed, the local significant degree in preferred orientation ($\langle P_2 \rangle$) values up to 0.15 for illite/mica and kaolinite; Fig. 8b) as well as clay accumulation pleads for the presence of fragments of pre-existing depositional crust. The poor alignment of particles (Fig. 8c) is thus logically associated to the transportation of clay materials under the form of microaggregate and their deposition in micro-depressions during intense runoff (Bresson and Valentin, 1993).

The 2D- μ XRD method highlights the last depositional event in zone 4, which is characterized once again by clay accumulation under the form of the clay microlayer D (Fig. 7a). This last depositional event presents the same mineralogical and morphological features as that observed in zone 2 with sorted microlayers of quartz grains stripped of clay

particles (Figs. 7a and 7b) and overlaid by a clay microlayer at the topsoil surface. This clay microlayer D is continuous but with more diffuse pattern (Figs. 7a and 8a) than the previous ones and almost isotropic. Only particles of the illite/mica display a very weak orientation and an alignment (Fig. 8b and 8c). Beneficiating from the contribution of SEM observations, the structural features of clay microlayer D revealed by 2D- μ XRD likely indicate that clay particles were clay infillings within interparticle porosity as well as meniscus-like bridges between coarser grains (Bresson and Cadot, 1992).

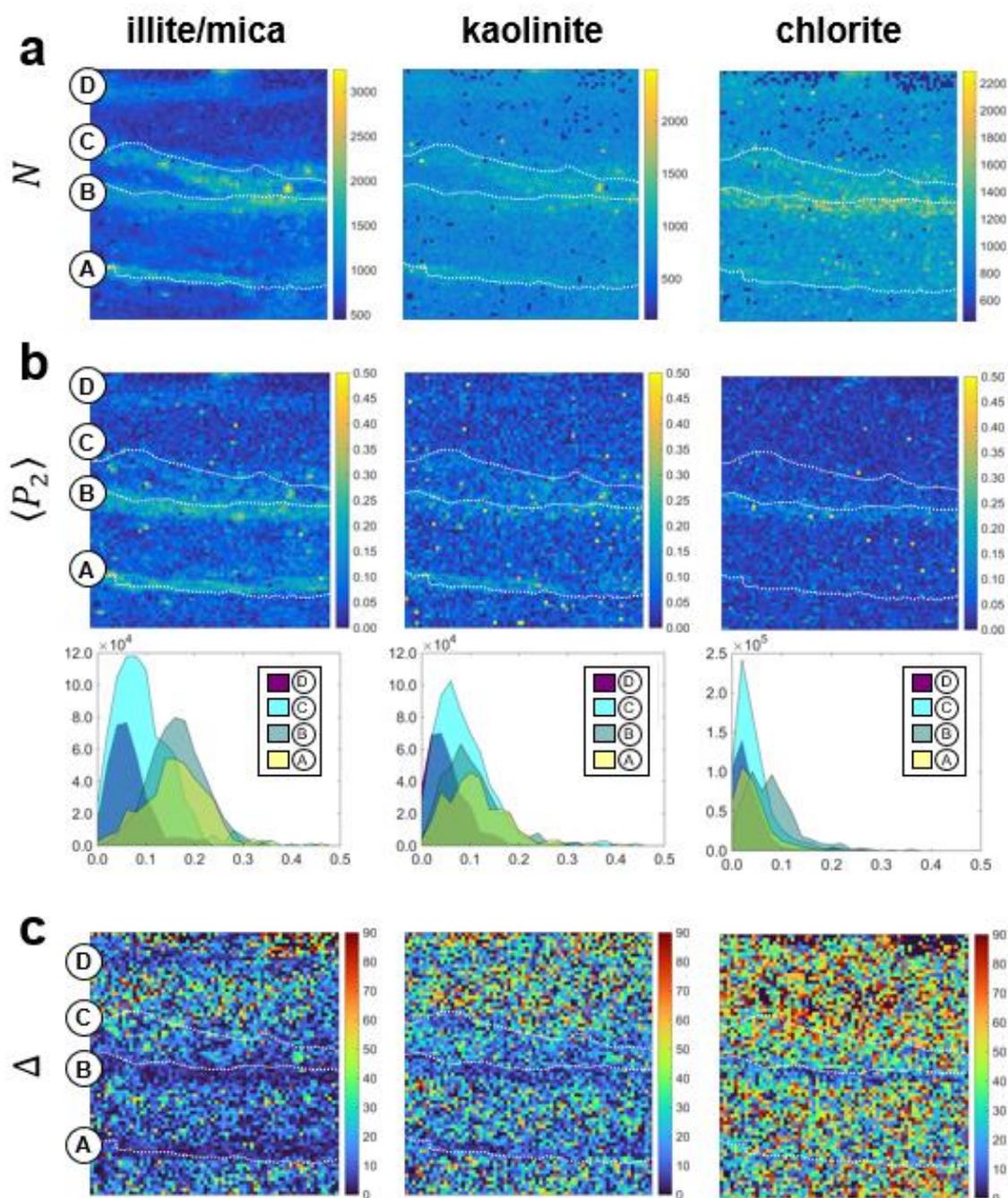


Fig. 8. Parameters mapping for the ROI (Fig. 5b) analyzed by synchrotron 2D- μ XRD-mapping method from the topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles. Color-code mapping of (a) mineral content (N_i), (b) degree of preferred orientation ($\langle P_2 \rangle_i$), and (c) main angle deviation (Δ_i) of symmetry axis for $i =$ illite/micas, chlorite, and kaolinite. The four deposition zones detected on BSE SEM map of the ROI are separated by dashed lines. For (b), histograms on the bottom illustrate the number of particles N_i as a function of $\langle P_2 \rangle_i$. These histograms correspond to the four clay microlayers (A-B) defined in Fig. 7c using the mask reported in Fig. S3.

4. Conclusions

2D- μ XRD represents a key method for mineralogical and textural mapping on a centimeter scale field of view and at a resolution of a few tens of microns. This approach was successfully applied here to laboratory-made and natural clay-rich samples.

In the field of soil micromorphology and soil crust formation interpretation, such a method represents a key addition to SEM observations as it jointly provides mineralogical information, especially on the clay phases and their orientational features, i.e., parameters that were currently inaccessible. Moreover, the in-depth analysis provided by this technique revealed the existence of clay microlayers that were not observed by surface SEM characterization. Textural information regarding clay preferred orientation and overall alignment allowed for unambiguous re-interpretation of the SEM data regarding depositions mechanisms. Accordingly, specific structural signatures were associated to the presence of clay microlayers associated to the settling of clay particles in micro-depressions and clayey microaggregates resulting from transportation of pre-existing soil crusts.

New insights from fine quantification of particle preferred orientation associated to each clay mineral could clearly be applied to investigate in depth the influence of physical-chemistry environments on soil crusting. Indeed, the degree of preferential orientation of particles appears as a primary signature of clay deposition processes, which in turn is significantly impacted by physico-chemical conditions (i.e., particle dispersion according to clay mineralogy and particle size). Accordingly, one of the logical perspectives of this work could be to consider the different plots with different chemical treatments of the LTBFÉ site to further investigate the role played by soils physico-chemical conditions on soil crusting. In that context, one may expect to observe clay microlayers with $\langle P_2 \rangle$ values ranging from those obtained for the KCl soil investigating here to potentially very high $\langle P_2 \rangle$ values as obtained for the laboratory-made sample in the case of soil crusting exhibiting still depositional micromorphology (Valentin and Bresson, 1992). Another logical perspective of this work could be to take advantage of the 2D- μ XRD method coupled to on-site rainfall simulator to deepen our understanding of the various climatic factors (i.e., rainfall, runoff, after flow intensities, ...) affecting mechanisms of soil crust formation and more generally soil erosion.

Acknowledgements

The results presented here are part of the PhD thesis of V.G. granted by “Région Nouvelle-Aquitaine” University of Poitiers, France. The authors acknowledge assistance from the CRISTAL beamline of synchrotron SOLEIL for 2D- μ XRD measurements (Proposal No. 20181366-standard). The authors are grateful to Thomas Dabat for the preparation of the model sample and to Claude Laforest and Claude Veit for technical assistance. The authors are grateful to the CNRS interdisciplinary “défi Needs” program (Project DARIUS), the French government program “Investissements d’Avenir” (EUR INTREE, reference ANR-18-EURE-0010), and the European Union (ERDF) and “Région Nouvelle-Aquitaine” for providing financial support for this study.

Supplementary data

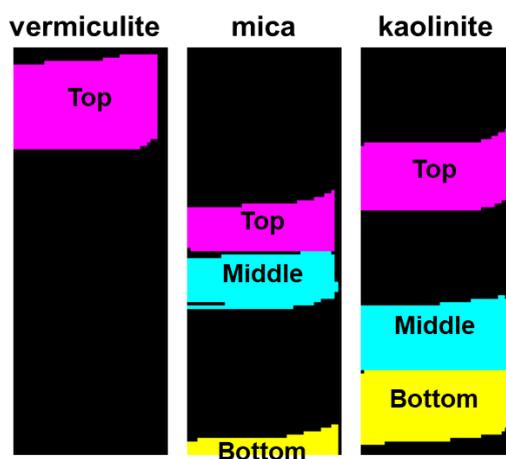


Fig. S1. Image mask allowing the definition of the deposition steps and extraction of clay parameters for specific sub-beds relative to vermiculite, mica, and kaolinite (see Fig. 4) for the laboratory-made model clay sample.

Reflections	Q_{min}	Q_{max}
Chlorite (001)	0.427	0.462
Illite/mica (001)	0.571	0.676
Kaolinite (001)	0.838	0.885
Chlorite (002)	0.885	0.915
<i>hk</i> clay	1.399	1.458
Quartz	1.876	1.945

Table S1. Q -boundaries used to create parameter maps for the distinct phases in the topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles.

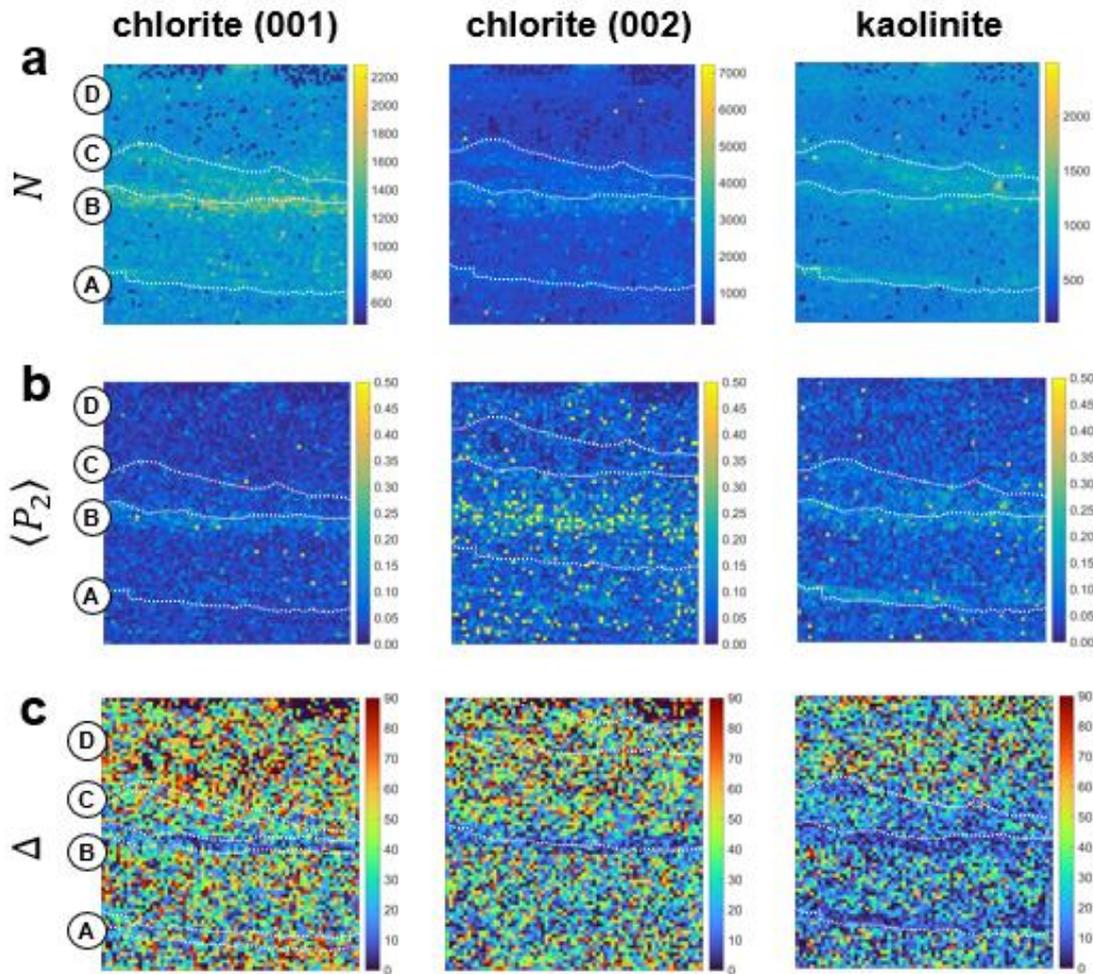


Fig. S2. Discrimination between kaolinite from vermiculite (002) contribution for the topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles. Separation between kaolinite (001) reflection and (002) reflection of chlorite is set at $Q = 0.885 \text{ \AA}^{-1}$ (Table S1). Color-code mapping of (a) mineral content (N_i), (b) degree of preferred orientation ($\langle P_2 \rangle_i$), and (c) main angle deviation (Δ_i) of symmetry axis for $i = (001)$ reflection of chlorite, (002) reflection of chlorite, and kaolinite. The similar maps obtained for (001) or (002) reflections of chlorite as well as the difference between the maps obtained for chlorite and kaolinite (lower values in N for clay microlayer A for chlorite, lower Δ value in clay microlayer A for kaolinite) validates the correct discrimination between the two minerals.

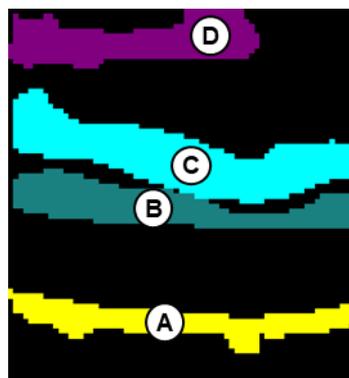


Fig. S3. Image mask allowing the definition of the four clay microlayers (A-D) of the ROI for the topsoil surface of the KCl plot from LTBF experiment of INRAE Versailles (see Figs. 7 and 8).

Formation des croûtes de battance : nouvelles perspectives apportées par la cartographie de la minéralogie et de l'orientation des particules argileuses par microdiffraction 2D de rayons X

4 Influence des conditions physico-chimiques sur les caractéristiques micromorphologiques des croûtes de battance

Après avoir établi les possibilités de la nouvelle technique d'analyse sur un échantillon synthétique comme naturel, ce chapitre présente les résultats obtenus et leurs interprétations sur les échantillons de croûte de battance prélevés lors de la campagne d'échantillonnage de 2020 sur le site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles. Les structures internes des croûtes de battance sont décrites à partir de l'analyse des cartes obtenues au MEB. De la Figure 4.1 à la Figure 4.9 sont présentées en (a) les cartes MEB globales des lames épaisses et en (b) et (c) les clichés MEB des zones d'intérêt analysées par μ DRX-2D. Chaque zone d'intérêt est localisée par un encadré (rouge) sur la carte MEB de la lame épaisse. La nomenclature des lames épaisses et des zones d'intérêt associées est définie par le [traitement appliqué à la parcelle] suivi de la [position d'échantillonnage]. Une première interprétation de la mise en place des différentes structures internes des échantillons de sol est exposée en fonction des propriétés physico-chimiques de chaque parcelle. Elle est appuyée par i) les mesures de densité apparente et ii) les données de précipitation horaire enregistrées.

4.1 Observations micromorphologiques de la structure interne de la surface des sols

4.1.1 Prairie

L'horizon de surface de l'échantillon de sol sous prairie (Figure 4.1a) est agrégé mais compacté. Il contient de nombreux débris organiques millimétriques, essentiellement racinaires (A). Les grains grossiers (>0.5 mm de diamètre) sont joints par des particules fines. La microstructure du sol peut être définie comme subangulaire à grumeleuse (« blocky & crumb structure »). Les macro-agrégats sont arrondis et entourés sur au moins les deux tiers de leur circonférence par des pores planaires. L'intérieur de ces macro-agrégats est souvent composé de micro-agrégats partiellement soudés entre eux et séparés par des pores de petite taille (<0.4 mm de diamètre). D'autres pores se sont mis en place autour de la matière organique et ont des morphologies planaires à rondes. La zone analysée sur ligne synchrotron (Figure 4.1b) est représentative d'un macro-agrégat où est présent un débris organique racinaire (A).

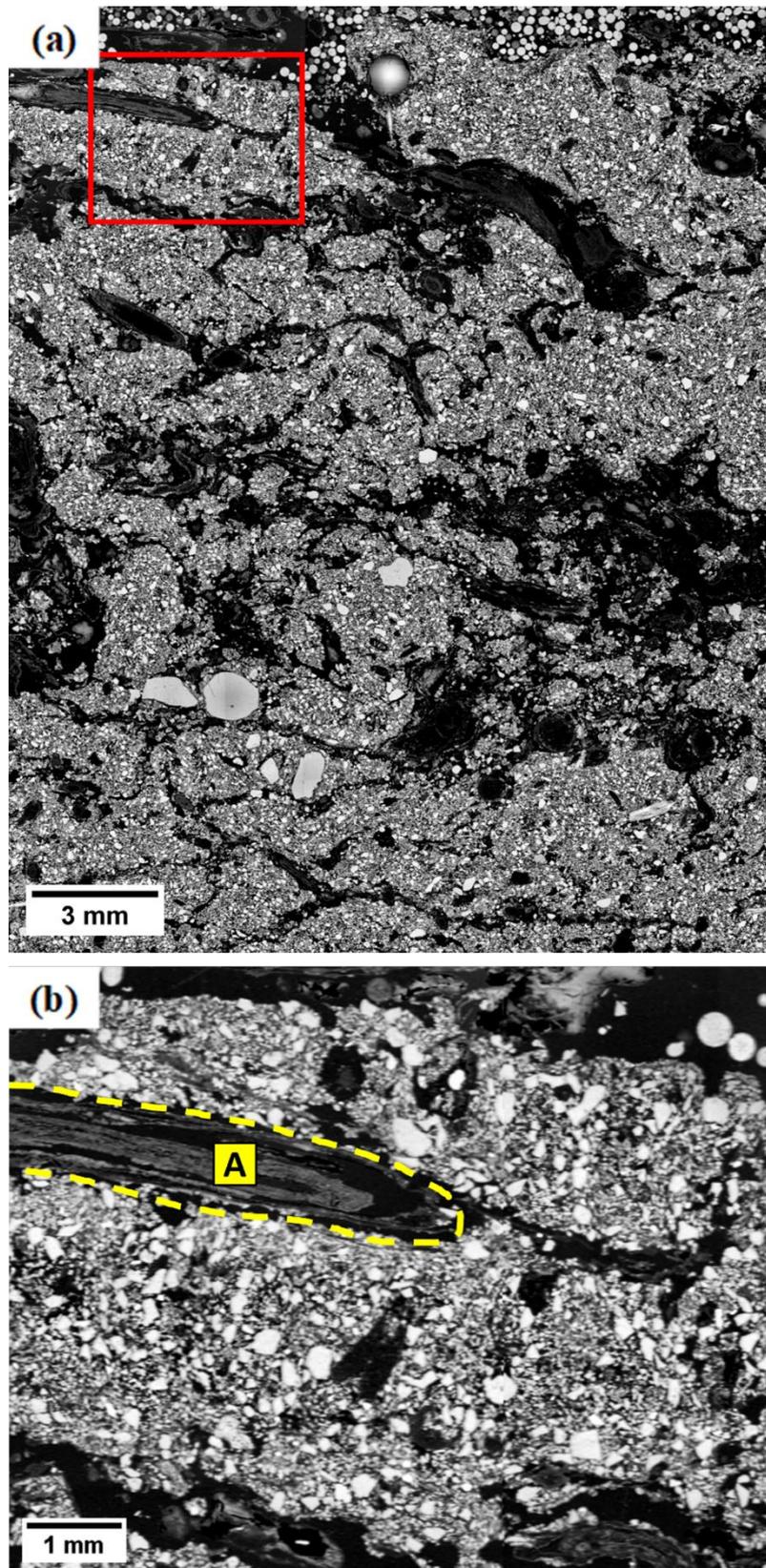


Figure 4.1. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « Prairie ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la μ DRX-2D.

4.1.2 Témoin haut

La structure interne de la surface de la parcelle Témoin en position haute est présentée en Figure 4.2a. La structure du sol n'est pas agrégée et est divisée en quatre microhorizons d'épaisseurs inégales. Ils se différencient par leur microstructure et principalement par la morphologie des pores.

Dans le coin inférieur gauche de la lame (A), les agrégats sont tassés et les pores sont majoritairement des pores dits de tassement (« packing voids ») de forme allongée. Ces derniers relient des pores arrondis (d'un diamètre moyen de 0.3 mm). La base de l'échantillon (partie inférieure du microhorizon 1) a une structure présentant des pores allongés (« platy structure »). La taille et la forme des pores sont variées : la base du microhorizon 1 présente des cavités (« vughs ») infra- à pluri-millimétriques et les plus petites d'entre elles peuvent être connectées.

Le premier microhorizon (1) a une structure cavitaire (« vughy structure ») où la porosité y est importante. Le microhorizon 1 varie de 5 mm à plus de 13 mm d'épaisseur. La présence de pores arrondis vers le haut du microhorizon 1 (B) indique la fermeture de la surface initiale du sol et marque le passage entre la croûte structurale et le début de la croûte sédimentaire.

Les deux derniers microhorizons (2 et 3), vers la surface, ont une structure plus vésiculaire (« vesicular structure ») (Brewer 1964; Bullock 1985). Les pores proches du second microhorizon ont un aspect vésiculaire inframillimétriques et des pores de tassement réapparaissent. La base de la croûte sédimentaire correspond au deuxième microhorizon riche en vésicules inframillimétriques (0.2 mm² de surface en moyenne). Elles ne sont pas interconnectées mais la plupart d'entre elles suivent la disposition des lits riches en particules fines inclinés par rapport à la surface du sol (entre E et F, Figure 4.2b). Les lits sont séparés par des couches de grains plus grossiers (>0.1 mm de diamètre). Cette alternance de lits de particules fines et de couches à grains grossiers s'est mise en place le long des parois de la microdépression et peut être considérée comme un ensemble de dépôts de débordement (« overwash deposits » ; Kooistra et Siderius, 1986). La forme et la disposition des pores le long de ces dépôts témoignent donc d'un transport latéral et d'un dépôt immédiat des particules fines, limitant le dégazage de l'air. Ces observations de la structure du microhorizon 2 sont similaires à celles de Valentin et Bresson (1992) caractérisant une croûte sédimentaire formée par écoulement (« runoff depositional crust »).

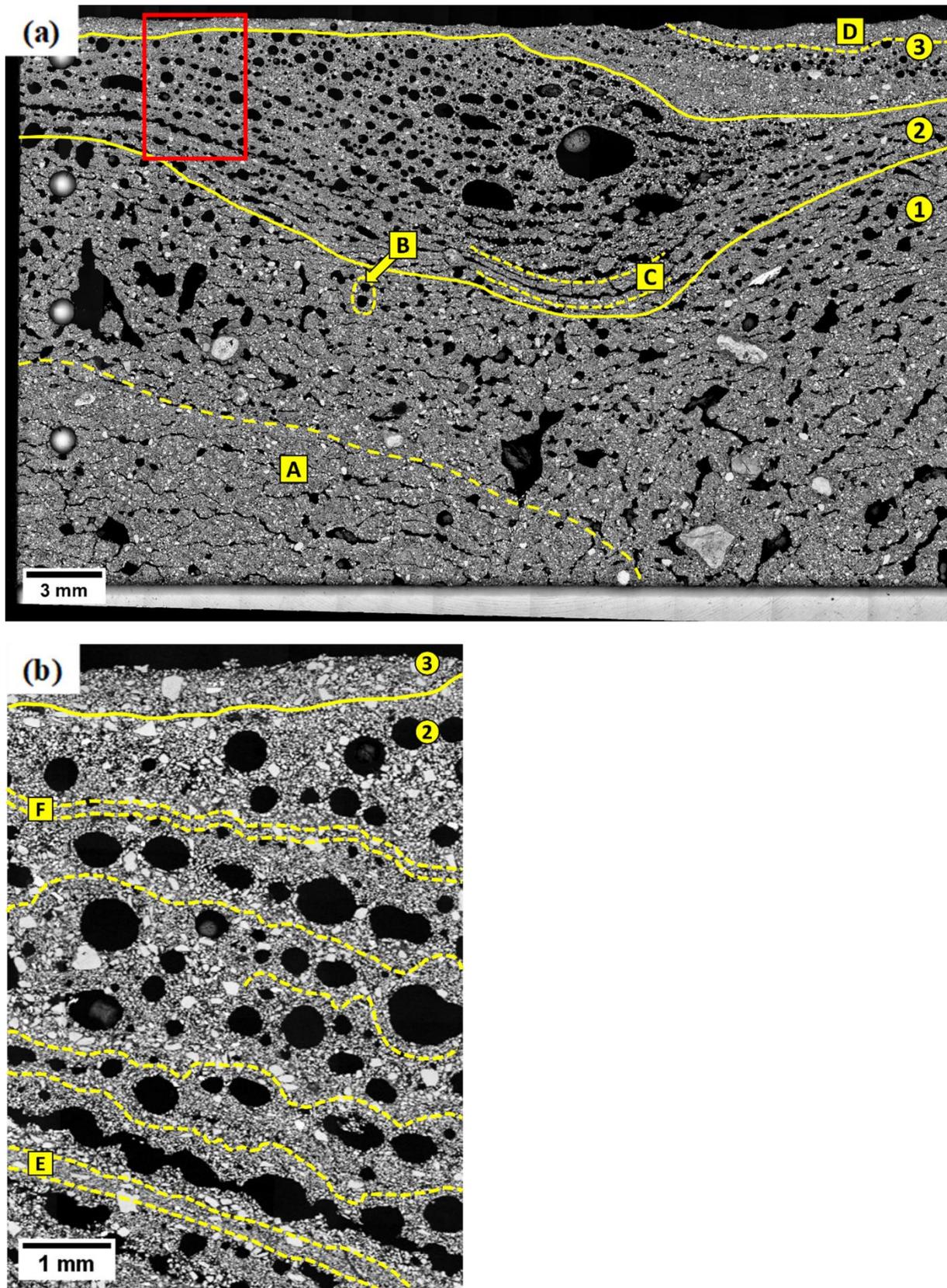


Figure 4.2. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « Témoin haut ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la μ DRX-2D.

La base du microhorizon 2 au centre de l'échantillon (C) est plus riche en particules fines. Les pores s'allongent et forment des pores de tassement sous le premier dépôt de particules fines. L'épaisseur maximale mesurée est de 8.4 mm pour le microhorizon 2. La surface de l'échantillon correspond à la dernière séquence de dépôt (microhorizon 3) après le remplissage de la microdépression. Son épaisseur est de 0.4 mm et semble plus dense que le précédent dépôt. Dans le coin supérieur droit de la lame (D), la structure interne du sol a enregistré une séquence de dépôt supplémentaire. Une série continue de pores arrondis sépare deux couches de remplissage mal triées. La zone d'intérêt (Figure 4.2b) est localisée au niveau des différentes séquences de dépôt de la croûte sédimentaire du microhorizon 2 au microhorizon 3.

4.1.3 Témoin bas

L'échantillon prélevé dans une microdépression de la parcelle Témoin présente une organisation interne marquée par une succession de dépôts (Figure 4.3a).

À la base de la microdépression (A), le sol présente une structure qui semble continue dans laquelle les agrégats ne sont pas discernables. La porosité, majoritairement constituée de macropores de quelques centaines de microns à quelques millimètres, est généralement isolée et parfois reliée par des pores planaires. Cette microstructure a été conservée grâce à la fermeture de la surface initiale du sol par une croûte structurale de coalescence (microhorizon 1). En effet, les observations de Bresson et Boiffin (1990) indiquent que la formation de cette croûte structurale protège la microstructure sous-jacente de l'impact de la pluie. Cette croûte structurale située au-dessus d'environ 1.5 mm d'épaisseur se distingue avec une structure aplatie où les grains sont tassés et forment des pores planaires de tassement. Ce microhorizon est mal trié et présente des particules fines ainsi que des grains de plus de 0.2 mm de diamètre. Cette fermeture de la surface initiale du sol a permis la mise en place d'une croûte sédimentaire bien définie dont la première phase de dépôt correspond au microhorizon 2.

Ce microhorizon 2, de près d'un millimètre d'épaisseur, est formé d'une succession de dépôts qui se sont densifiés. La base du microhorizon 2 est composée de trois lits de particules fines de faible épaisseur (<0.05 mm) discontinus (E, Figure 4.3b). Le dépôt situé au-dessus d'environ 0.7 mm d'épaisseur affiche un excellent granoclassement. Il est exclusivement constitué de particules fines sur 0.5 mm d'épaisseur (F). À l'échelle de la lame, l'épaisseur de ce lit, constitué de particules fines, est plus importante à la base qu'en bordure de la

microdépression. Quelques pores vacuolaires de 0.1 mm de diamètre sont aussi observables au sein du dépôt et probablement formés par le piégeage de l'air lors de sa mise en place. Les fissures subverticales qui traversent le microhorizon 2 sont très probablement liées à la dessiccation de l'échantillon entre deux épisodes pluvieux.

La séquence se poursuit par un dépôt (microhorizon 3) de reliquats du microhorizon 2 millimétriques (B) et d'agrégats submillimétriques (0.4 mm de diamètre en moyenne) sur une épaisseur maximale de 6 mm environ. Le tri granulométrique décrit au sein du microhorizon 2 est toujours visible dans les reliquats associés. Une macroporosité importante et continue est aussi observable entre les reliquats et les agrégats. Au-dessus de ce dépôt de reliquats, des agrégats (C) de forme arrondie et de taille millimétrique (de 0.6 à 1.2 mm de diamètre) sont venus se déposer sur 6 mm d'épaisseur maximum.

La fin de cette séquence de dépôt, représentée par le microhorizon 4, présente un granoclassement normal sur 1 mm d'épaisseur et est marquée par un lit fin (20 µm d'épaisseur) de grains fins (G). Cette microstructure est observée dans une deuxième zone d'intérêt (Figure 4.3c).

Le microhorizon 5 marque le comblement final de la microdépression. Il est constitué par la succession de deux dépôts de particules fines d'environ 0.5 mm d'épaisseur (J et K) espacés d'un millimètre par des lits de grains plus grossiers. Des morceaux de croûte sédimentaire remaniée (H) et quelques micro-agrégats (I) sont encore présents dans ce dernier microhorizon. Enfin, la surface de l'échantillon est marquée par le décollement de ces derniers dépôts (D), laissant ainsi apparaître des fissures et des pores planaires.

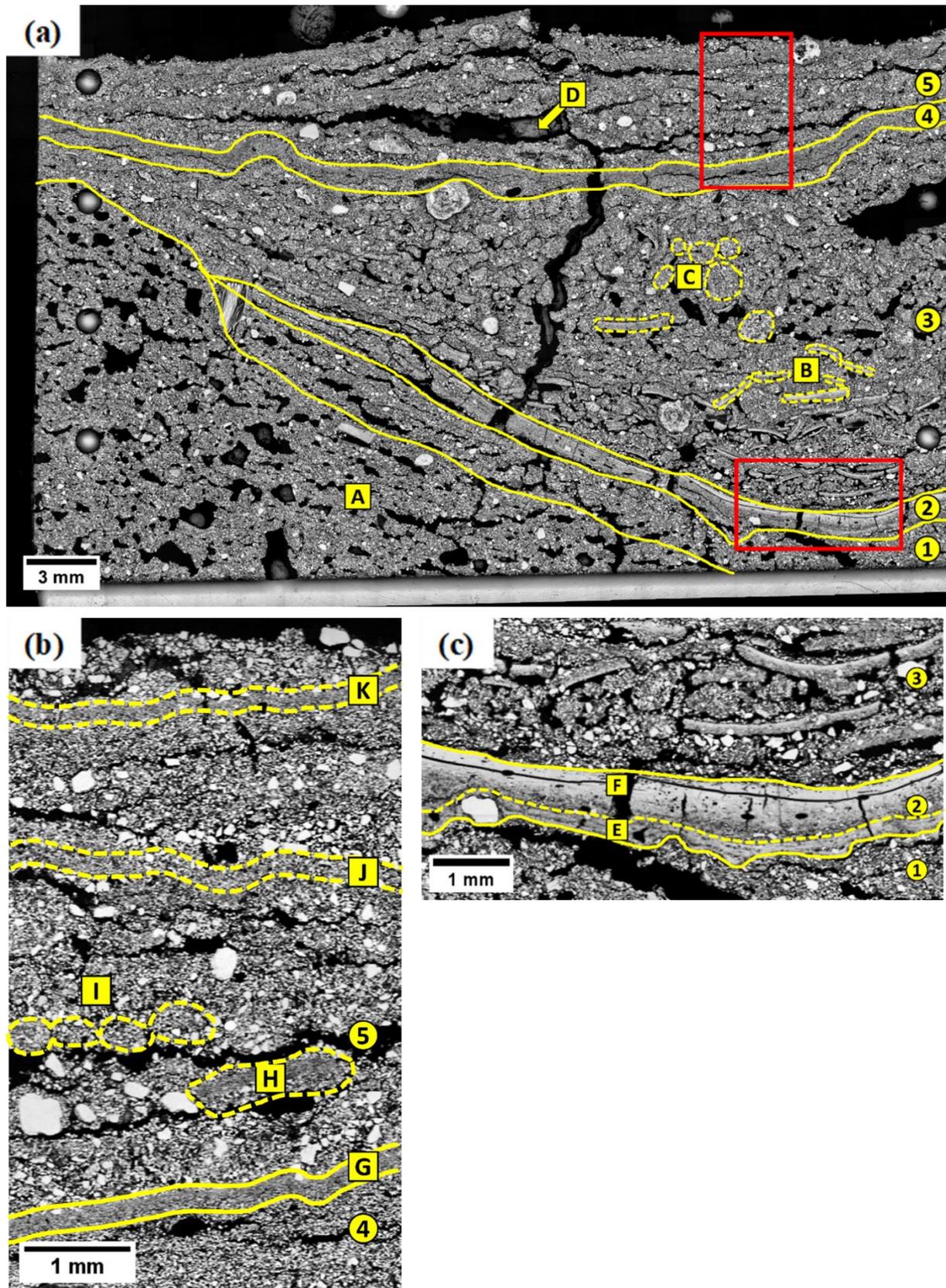


Figure 4.3. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « Témoin bas ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la croûte sédimentaire pour la μ DRX-2D. (c) Zone d'intérêt de la surface pour la μ DRX-2D.

4.1.4 CaCO₃ haut

La surface de la parcelle sous CaCO₃, prélevée en position haute, ne présente aucun granoclassement, c'est-à-dire aucune séparation entre les grains les plus fins et ceux plus grossiers. La rugosité de la surface de l'échantillon est importante : une variation de 8 mm entre le point plus haut et le point plus bas de la surface est mesurée (Figure 4.4a).

À la base de l'échantillon, le premier microhorizon (microhorizon 1) conserve les agrégats pluri-millimétriques (de 3 à 7 mm de diamètre) du sol initial (A). La taille des pores inter-agrégats est équivalente à la taille des agrégats (cavités d'au moins 1 mm de diamètre). Certains de ces pores sont de forme arrondie et de petite taille (0.1 mm de diamètre) quand d'autres sont des fissures qui séparent les macro-agrégats en micro-agrégats (A).

Au-dessus, le deuxième microhorizon varie de moins de 1 mm à plus de 7 mm d'épaisseur. Les agrégats sont moins bien définis (B) ou totalement absents (dans le bord gauche de la lame). Ce microhorizon marque le début d'un tassement des agrégats.

La surface du sol est caractérisée par une croûte structurale de coalescence de 2 à 4 mm d'épaisseur (microhorizon 3). Le microhorizon 3 est plus dense et présente des pores inframillimétriques déconnectés (Figure 4.4b, C). Localement, au niveau des zones basses à la surface de l'échantillon, un microhorizon de dépôt (microhorizon 4) de faible épaisseur (<1 mm) est présent, des particules plus fines sont venues se déposer selon une distribution en poche (« pocket-like distribution » ; Bresson et Boiffin, 1990).

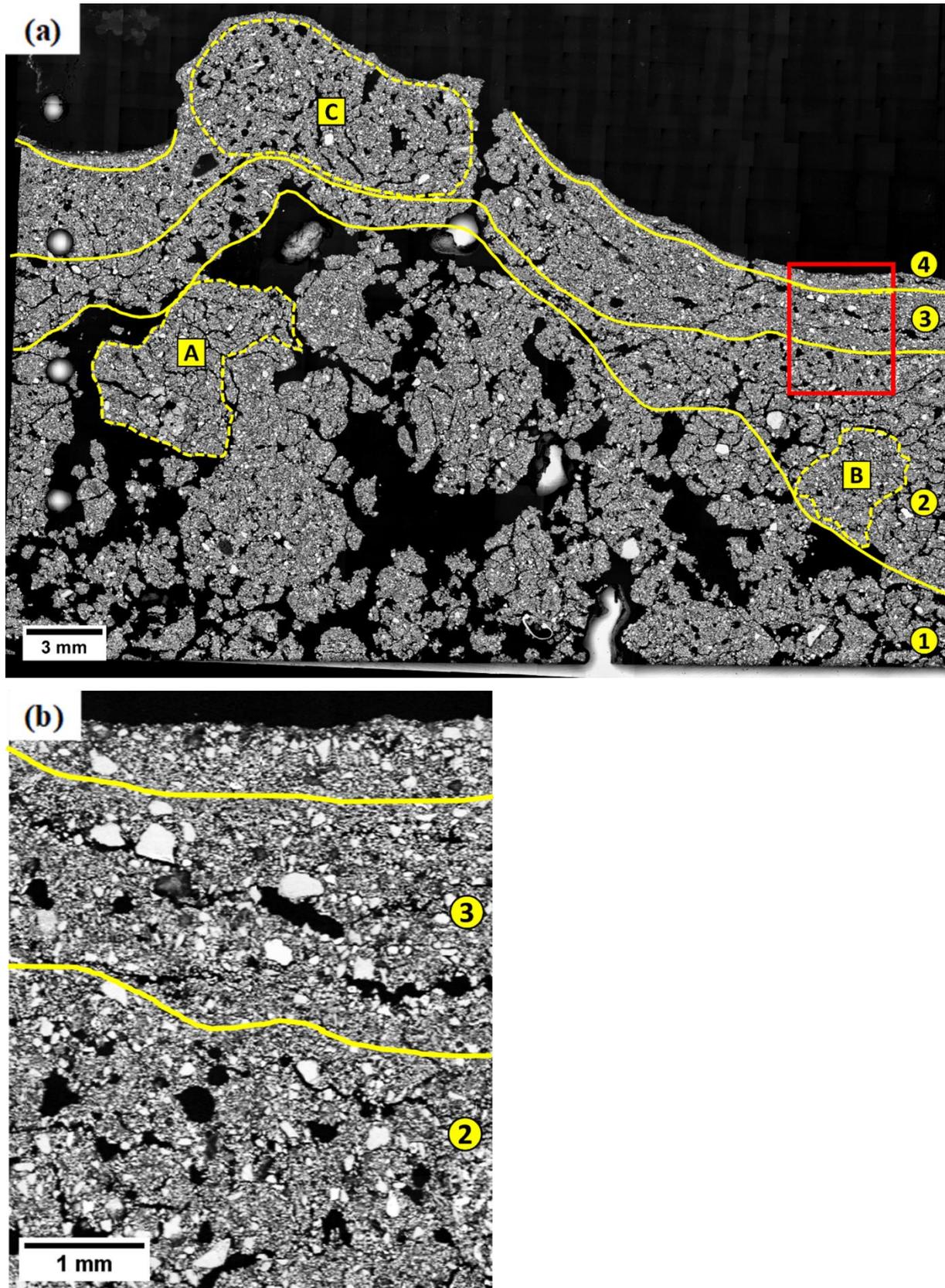


Figure 4.4. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « CaCO₃ haut ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la μ DRX-2D.

4.1.5 CaCO₃ bas

La surface du sol échantillonnée dans une microdépression de la parcelle sous CaCO₃ est constituée de 4 microhorizons (Figure 4.5a).

Des agrégats pluri-millimétriques (de 1.5 à 4.5 mm de diamètre) de la surface initiale du sol sont encore conservés dans le premier microhorizon (A). Au-dessus, le microhorizon 2 est un microhorizon de transition vers une structure complètement apédique (sans agrégats). Son épaisseur est d'au moins 1.5 mm et va au-delà de 10 mm localement. Les pores, initialement planaires deviennent plus vésiculaires vers la surface en réponse au tassement des agrégats sus-jacent.

La transition entre les microhorizons 2 et 3 est exprimée par une réduction importante du nombre de pores. Le microhorizon 3 conduit à la fermeture complète de la surface initiale du sol par la coalescence des agrégats. Il est encore distingué des agrégats de 0.5 mm de diamètre, riches en particules fines, principalement localisés sur le bord gauche de la lame (B et D) où l'épaisseur du microhorizon est plus importante (8 mm). À mesure que l'épaisseur du microhorizon 3 diminue (vers le bord droit de la lame), les agrégats sont de plus en plus coalescés et la porosité diminue.

La limite avec le microhorizon de surface (microhorizon 4) est marquée par la présence d'un lit continu et fin d'environ 100 µm d'épaisseur constitué de particules fines (E). La surface de l'échantillon est apédique, bien triée sur 2.5 mm d'épaisseur, riche en limons et comporte en tout trois lits riches en particules fines (E, F et G). Il s'agit donc d'une croûte sédimentaire dense (« still depositional crust »). Les pores allongés (au niveau de la démarcation du microhorizon 4) sont dus au décollement de la croûte sédimentaire après séchage de la surface et/ou de l'échantillon (C).

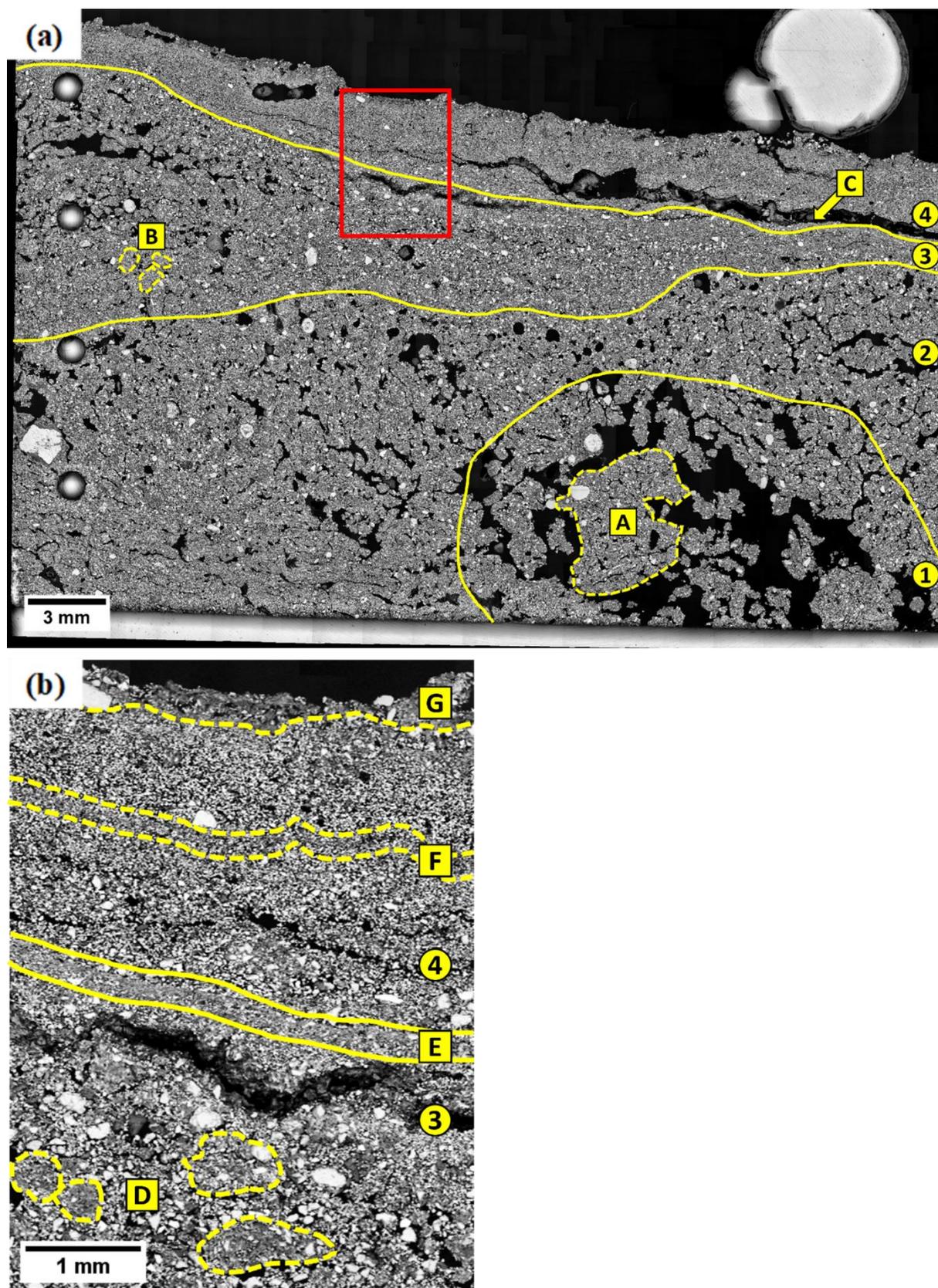


Figure 4.5. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « CaCO₃ bas ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la μ DRX-2D.

4.1.6 NaNO₃ haut

La structure interne de la surface de la parcelle sodique en position haute (Figure 4.6a) est dense et apédique. Seulement deux microhorizons se distinguent dans l'échantillon : un microhorizon épais d'au moins 14 mm d'épaisseur avec des macropores vésiculaires et planaires (microhorizon 1), et au-dessus un microhorizon de surface fin (1.5 mm d'épaisseur maximum), compacte et sans pores (microhorizon 2).

Le microhorizon 1, en profondeur, est un horizon de compaction. Les pores sont de différentes tailles et de formes variées. Le bord gauche de la lame (A) est caractérisé par des vésicules inframillimétriques (<0.2 mm de diamètre) en grand nombre et le bord droit (B) essentiellement par des vides planaires. Le centre de la lame et la surface du microhorizon 1 présentent des pores de plus grande taille (au moins 0.5 mm de diamètre) qui s'étirent en un panache vers la surface du sol (C). Des reliquats de croûte de battance riche en limons et en particules fines, formée avant le bêchage de la parcelle, sont présents en profondeur dans le microhorizon 1 (D et E). Cette observation avait déjà été faite sur la parcelle sodique (van Oort et al. 2016).

Le microhorizon 2 à la surface de l'échantillon présente des similitudes avec une croûte d'érosion (« erosional crust »). D'après Valentin (1984), ce type de croûte de battance se forme notamment sur les points les plus élevés des surfaces irrégulières. Elle est constituée de grains fins compactés sur une faible épaisseur. Ce microhorizon est dépourvue de pores millimétriques. La zone d'intérêt sélectionnée (Figure 4.6b) représente la portion la plus épaisse du microhorizon 2 avec une partie du microhorizon sous-jacent.

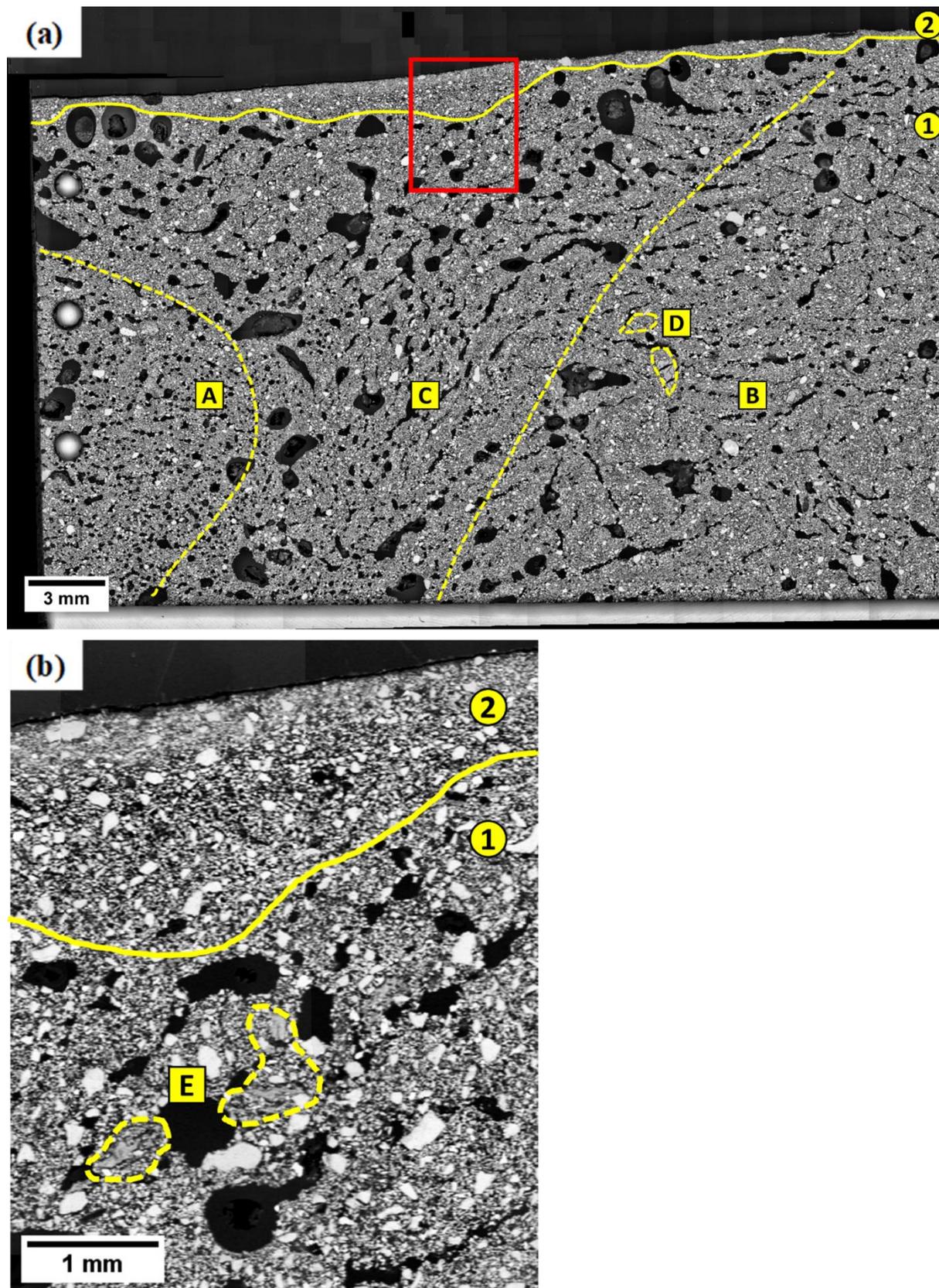


Figure 4.6. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « NaNO_3 haut ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la $\mu\text{DRX-2D}$.

4.1.7 NaNO₃ bas

La structure interne de la microdépression échantillonnée sur la parcelle sodique (Figure 4.7a) est caractérisée par deux microhorizons : un microhorizon constitué de pores vésiculaires pluri-millimétrique sur au moins 10 mm d'épaisseur, où les grains sont mal triés (1) et une surface dense et compacte avec des lits, plus ou moins riches en particules fines et assez rapprochés les uns des autres sur une épaisseur de 4 mm (2 ; Figure 4.7b). Ces deux microhorizons se distinguent d'autant plus facilement avec le décollement des premiers millimètres de la surface du sol.

La particularité du premier microhorizon (1) est le nombre, la taille et la forme des pores. Des vésicules, de plusieurs millimètres de diamètre pour la plupart et non connectées, se sont formées par la fermeture rapide de la surface empêchant l'air de s'échapper. Il n'y a pas de granoclassement et la transition vers le microhorizon à la surface (2) est marquée par le décollement de la surface (A), l'absence de pores et une séparation granulométrique (B).

La surface de l'échantillon est dépourvue de pores, dense et riche en particules fines. Ce microhorizon est caractéristique d'une croûte sédimentaire (« sealing crust ») ayant enregistré quatre séquences de dépôt (Figure 4.7b, A, B, C et D). Les deux premiers lits déposés (A et B) sont plutôt riches en limons, d'une épaisseur de 0.1 mm chacun tandis que le troisième lit déposé (C) est riche en particules fines sur près de 0.2 mm d'épaisseur. Ces trois séquences de dépôt, caractérisées par la superposition d'un lit de particules fines sur un lit de grains triés plus grossiers, se sont successivement mises en place sur 0.7 mm d'épaisseur. La dernière séquence de dépôt à la surface du sol (D) est mal triée, avec un mélange de particules fines et de grains plus grossiers sur 0.1 mm d'épaisseur. Les particules fines ont pu se déposer en même temps que les grains plus grossiers ou bien elles ont pu remplir les vides après le dépôt des grains plus grossiers.

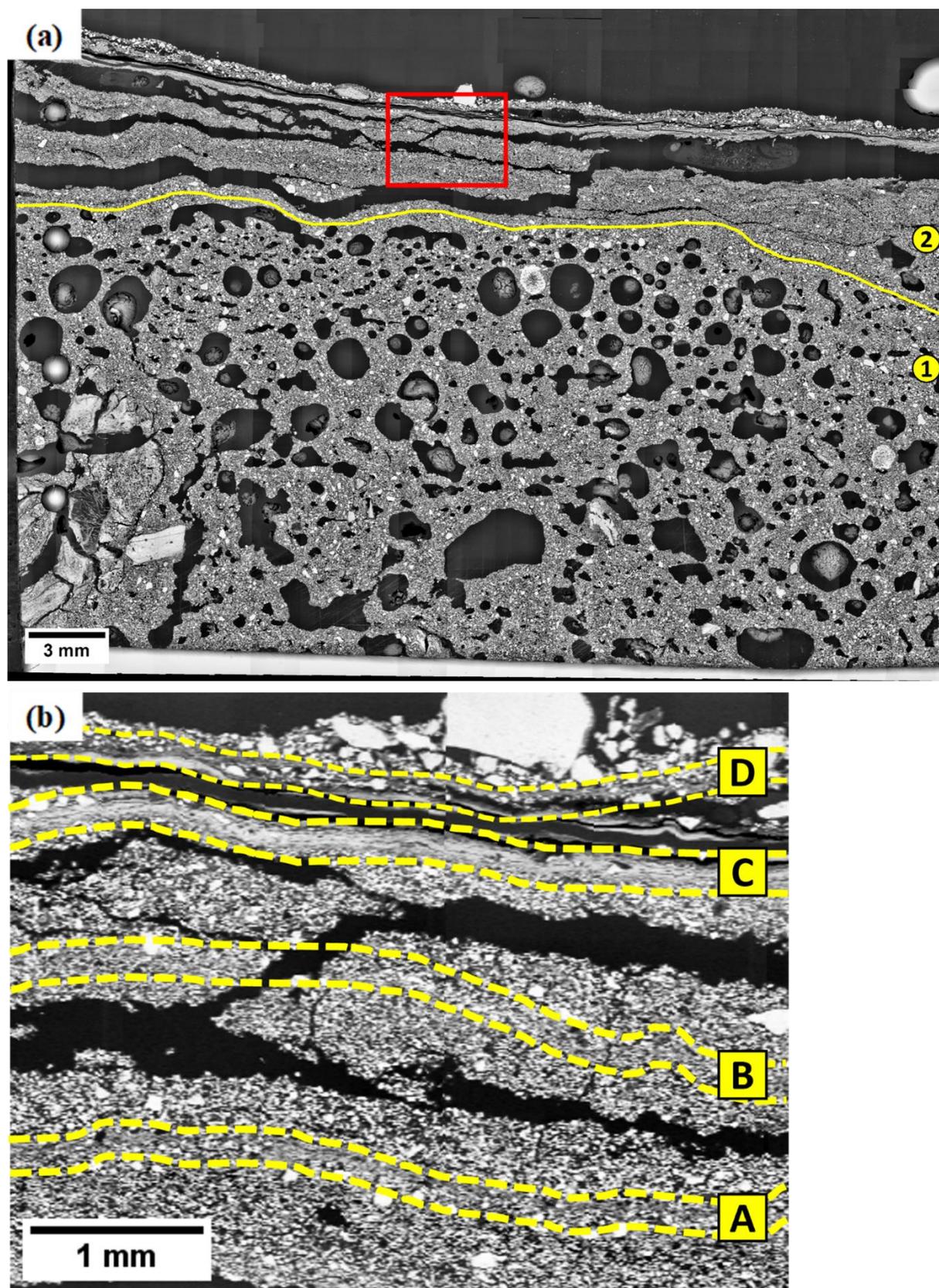


Figure 4.7. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « NaNO_3 bas ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la $\mu\text{DRX-2D}$.

4.1.8 (NH₄)₂HPO₄ haut

L'échantillon de la parcelle sous (NH₄)₂HPO₄ en position haute est constituée de trois microhorizons (Figure 4.8a).

Le premier est un microhorizon où les agrégats de la surface initiale du sol semblent avoir été conservés (A). Cependant, la structure interne du sol a été perturbée lors de la préparation de l'échantillon et les agrégats observés peuvent correspondre au détachement de la structure du microhorizon supérieur.

Le deuxième microhorizon, d'une épaisseur d'au moins 3 mm, a conservé sa structuration malgré la perturbation de l'échantillon. Il s'agit d'une croûte structurale de coalescence avec une structure spongieuse (« spongy structure » ; Bullock, 1985) : une structure présentant une matrice solide continue avec peu d'agrégats encore discernables et de nombreux pores souvent interconnectés. Les agrégats présents en bas du microhorizon 2 (allant de 0.5 à 1.0 mm de diamètre) sont en partie coalescés et séparés par des pores planaires (B). Les pores sont présents en grand nombre et ils sont de taille variable (de 0.1 à 0.7 mm de diamètre). Les pores sous le dernier microhorizon (3) sont de forme arrondie et de petite taille (<0.5 mm de diamètre).

Le microhorizon 3 correspond à une séquence de dépôt de particules fines réparties à la surface du sol selon une distribution en poche. Ce microhorizon est riche en grains fins (Figure 4.8b). Ces remplissages sont denses et dépourvus de pores sur 0.4 mm d'épaisseur maximum.

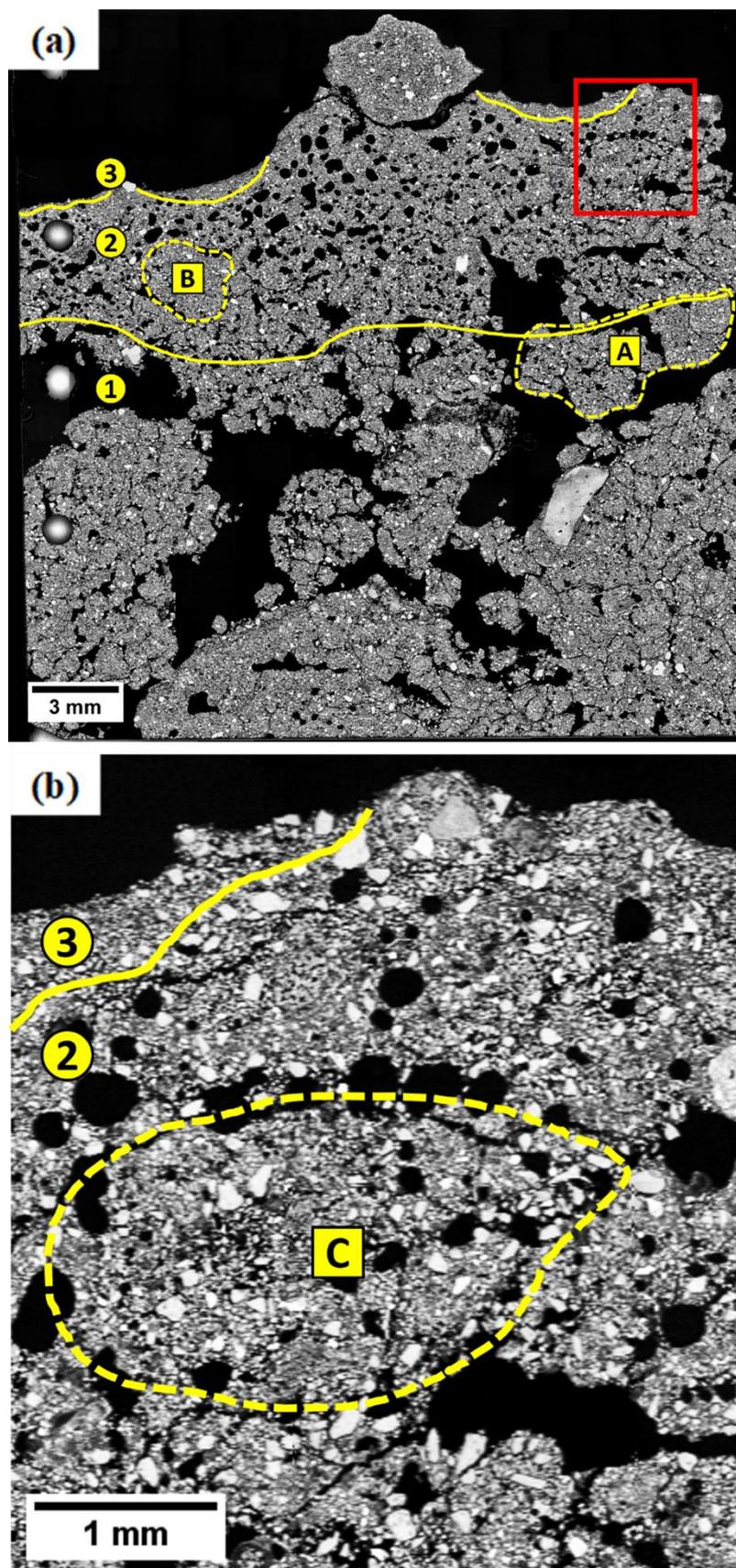


Figure 4.8. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ haut ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt de la surface pour la $\mu\text{DRX-2D}$.

4.1.9 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bas

Quatre microhorizons de différentes épaisseurs, traduisant les séquences de dépôt principales, sont observés dans la microdépression échantillonnée de la parcelle sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Figure 4.9a). Parmi eux, deux répétitions de microstructure sont identifiées.

En bas de la lame, le premier microhorizon présente un granoclassement normal sur un peu plus de 2 mm d'épaisseur avec, à la base, des agrégats (A) de différentes tailles (de 0.3 à 1.5 mm de diamètre). Le microhorizon présente une structuration dense avec, pour l'essentiel, des pores de tassement et des vésicules inframillimétriques non interconnectées (de 0.1 mm de diamètre). Un morceau de croûte de battance remaniée par le bêchage de la parcelle est observée (B). La fin de la séquence de dépôt est marquée par un lit riche en particules fines de 0.15 mm d'épaisseur environ. Au-dessus, le deuxième microhorizon est caractérisé par un dépôt d'agrégats hétérogènes (Figure 4.9b, E). Les agrégats de plus petite taille (≤ 0.7 mm de diamètre) sont déposés en bas du microhorizon et sont séparés d'agrégats plus conséquents (≥ 0.7 mm de diamètre) par un remplissage de particules fines sur 0.15 mm d'épaisseur (Figure 4.9b, D). Des cavités se sont formées autour des agrégats. De plus, des pores planaires se situent sous le lit de particules fines rendant la porosité du microhorizon 2 visiblement plus importante que celle du microhorizon 1. La transition vers le troisième microhorizon est progressive. Il s'agit d'un dépôt granoclassé d'environ 1.5 mm d'épaisseur sans agrégat à sa base (Figure 4.9b, F). Il est également très peu poreux, avec quelques vésicules inframillimétriques non liées (< 0.1 mm de diamètre) et plusieurs fissures étroites (< 0.1 mm). Le haut du dépôt est marqué par la présence d'un lit riche en particules fines de 0.3 mm d'épaisseur (Figure 4.9b, G). La microstructure du microhorizon 4 à la surface du sol est similaire à celle du second microhorizon. Il est composé d'agrégats arrondis de taille variable (de 0.2 à 1.3 mm de diamètre) entourés de particules fines et de grains plus grossiers (> 0.1 mm de diamètre). À la base du microhorizon 4 sont présents des grains grossiers isolés sur 0.4 mm d'épaisseur. Au-dessus, des agrégats de petite taille sont venus se déposer et sont surmontés par des lits fins discontinus de particules fines (0.1 mm d'épaisseur) (Figure 4.9a, C). La porosité est plus importante dans cette partie du microhorizon, avec des cavités (de 0.2 à 2.0 mm de diamètre) entre les agrégats et des vides planaires sous les lits de particules fines. Le dépôt situé au-dessus des lits fins est constitué d'agrégats plus grands (> 0.7 mm de diamètre) sur 4 mm d'épaisseur environ (Figure 4.9c, H). Ces agrégats sont composés de grains grossiers (0.15 mm de diamètre) et de particules plus fines.

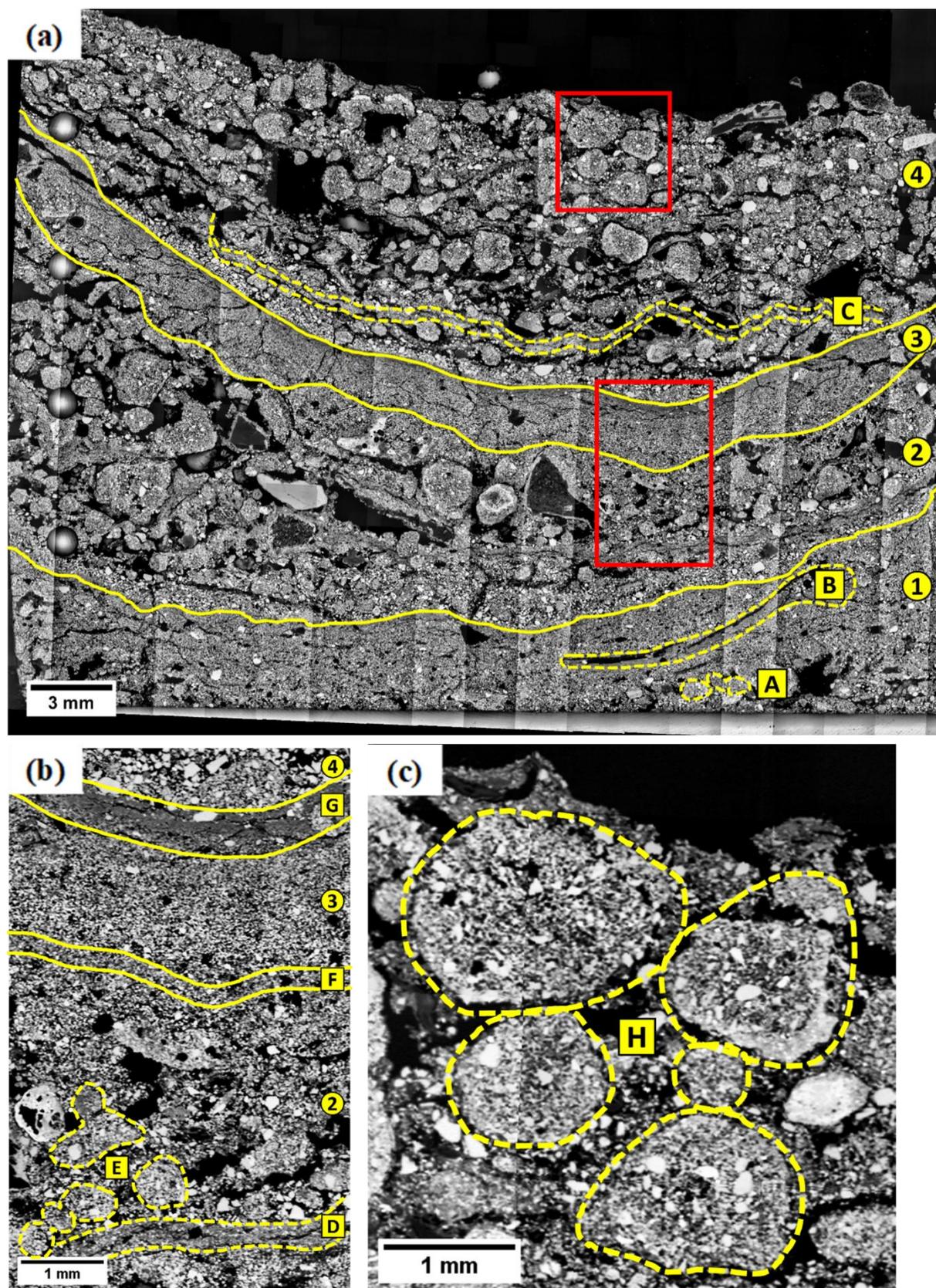


Figure 4.9. Observations de la lame épaisse de l'échantillon « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bas ». (a) Carte MEB de l'échantillon. (b) Zone d'intérêt du granoclassement normal pour la $\mu\text{DRX-2D}$. (c) Zone d'intérêt de la surface pour la $\mu\text{DRX-2D}$.

4.2 Impact du microrelief et des conditions physico-chimiques sur les traits micromorphologiques des croûtes de battance

Le Tableau 4.1 ci-dessous compare les principales observations micromorphologiques des échantillons de sol, classées par microhorizon. Les échantillons prélevés dans les zones hautes présentent principalement des croûtes structurales à l'exception du Témoin haut qui s'est avéré être une zone de microdépression située en position microtopographique haute. Les zones hautes peuvent aussi présenter, localement à leur surface, un microhorizon de dépôt. Ce dernier, souvent discontinu et en « poche » se situe dans des microdépressions très localisées pour des échantillons à rugosité de surface élevée (par exemple sous CaCO_3 et sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).

Concernant les échantillons de sol prélevés dans les microdépressions, ils présentent tous une croûte sédimentaire à leur surface et un granoclassement (séparation par la taille des grains) marque toujours la transition entre la croûte structurale sous-jacente et la croûte sédimentaire. Ils ont des microstructures plus complexes présentant généralement un nombre de microhorizons plus important que ceux prélevés au niveau des points haut, à l'exception des échantillons de la parcelle sodique qui n'ont que deux microhorizons en position haute et basse.

Une des différences majeures entre les microstructures observées de la surface du sol est la variation de l'épaisseur des croûtes de battance. Comme avaient pu l'observer Bresson et Boiffin (1990), les épaisseurs des croûtes structurales et sédimentaires sont plus fines dans la parcelle calcique (maximum de 8 mm et 2.5 mm respectivement) que dans la parcelle Témoin (maximum de 13 mm et minimum de 1 mm respectivement), et plus importante encore dans la parcelle sodique (minimum de 14 mm et 4 mm respectivement). De plus, l'épaisseur de la croûte sédimentaire la plus importante est observée dans la parcelle au pH le plus acide (plus de 20 mm sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), probablement en lien avec une zone de microdépression plus profonde liée à la rugosité élevée de la surface.

Influence des conditions physico-chimiques sur les caractéristiques micromorphologiques des croûtes de battance

	parcelle surface	Témoïn		CaCO ₃		NaNO ₃		(NH ₄) ₂ PO ₄		Prairie
		haut 3	bas 5	haut 3	bas 4	haut 2	bas 2	haut 3	bas 4	- 1
microhorizon 1	nombre de microhorizons									
	épaisseur (mm)	13.0	1.5 - 13.0	2.0 - 14.0	<7.5	>14.0	>10.0	>2.8	2.0	>20.0
	type de croûte	structurale	structurale	-	-	structurale	-	-	sédimentaire	-
	litage	non	non	non	non	non	non	non	oui	non
	agrégats dimension (mm)	-	-	3.0 - 7.0	1.5 - 4.5	-	-	0.5 - 2.5	0.3 - 1.5	>0.4
pores	forme	tassement, cavité, vésicule	tassement, chambre	cavité	cavité	vésicule, planaire, cavité	vésicule	cavité	tassement, vésicule	cavité, planaire
	diamètre (mm)	0.3 - 1.5	0.3 - 1.5	1.4 - 5.0	1.0 - 5.0	0.2 - 0.5	0.1 - 2.0	0.9 - 2.5	0.1	0.1 - 0.8
microhorizon 2	épaisseur (mm)	8.0	1.0	1.0 - 7.0	1.5 - 10.0	<1.5	4.0	3.0	3.0 - 8.5	
	type de croûte	sédimentaire	sédimentaire	-	-	érosion	sédimentaire	structurale	sédimentaire	
	litage	oui	oui	non	non	non	oui	non	oui	
	agrégats dimension (mm)	-	-	0.4 - 0.8	0.6 - 2.1	-	-	0.5 - 1.0	0.2 - 1.4	
	pores	forme	vésicule	vésicule, fissure	cavité, vésicule	cavité, vésicule	-	fissure	vésicule, planaire	cavité, tassement
diamètre (mm)		0.1 - 2.0	0.1	0.1 - 0.8	0.1 - 1.4	-	-	0.1 - 0.7	0.2 - 1.0	
microhorizon 3	épaisseur (mm)	0.4 - 1.3	1.5 - 13.0	2.0 - 4.0	0.8 - 8.0			<0.4	1.5	
	type de croûte	sédimentaire	sédimentaire	structurale	structurale			sédimentaire	sédimentaire	
	litage	non	non	non	non			non	oui	
	agrégats dimension (mm)	-	0.6 - 1.2	-	0.1 - 0.5			-	-	
	pores	forme	vésicule	cavité	cavité	cavité			-	vésicule, fissure
diamètre (mm)		<0.4	0.4 - 1.0	0.1 - 0.8	0.1 - 0.5			-	<0.1	
microhorizon 4	épaisseur (mm)		1.0	<1.0	2.5				4.9 - 7.9	
	type de croûte		sédimentaire	sédimentaire	sédimentaire				sédimentaire	
	litage		oui	non	oui				oui	
	agrégats dimension (mm)		-	-	-				0.2 - 1.3	
	pores	forme		fissure	-	fissure				cavité, planaire
diamètre (mm)			-	-	-				0.2 - 2.0	
microhorizon 5	épaisseur (mm)		4.0							
	type de croûte		sédimentaire							
	litage		oui							
	agrégats dimension (mm)		0.4							
	pores	forme		fissure						
diamètre (mm)			-							

Tableau 4.1. Synthèse des descriptions micromorphologiques des échantillons selon leurs microhorizons.

La différenciation des microstructures entre les parcelles et le microrelief est aussi discernable à travers les densités apparentes mesurées (Figure 4.10a). Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Paradelo *et al.* (2013). La parcelle sous CaCO₃ a la densité apparente la plus faible (de 1.18 à 1.32 g/cm³, respectivement en position haute et basse) et celle sous NaNO₃ a les valeurs les plus élevées (de 1.53 à 1.62 g/cm³). Les échantillons prélevés en position basse tendent à avoir une densité apparente plus élevée que ceux situés en position haute. Cette tendance est en accord avec les observations micromorphologiques qui indiquent une diminution générale de la porosité au niveau des croûtes sédimentaires.

La préservation des agrégats au sein de la microstructure joue aussi un rôle important sur le tassement de la surface du sol. Ainsi, les densités apparentes des échantillons de sol sous CaCO₃ et (NH₄)₂HPO₄, qui sont constitués d'agrégats en place ou déposés, sont plus faibles que

ceux des échantillons de sol sous NaNO_3 et de la parcelle Témoin. L'impact des conditions physico-chimiques est ici lié à l'effet des cations présents qui contrôlent la dispersion ou l'agrégation des particules. En effet, l'acidification du sol sous traitement phosphaté entraîne la libération d'ions Al^{3+} qui permettent de préserver des structures agrégées (van Oort et al. 2020) similairement à l'amendement au CaCO_3 où le rôle agrégeant est joué par le calcium (Ca^{2+}). À l'opposé, l'acidification modérée de la parcelle Témoin favorise une dispersion plus notable des particules bien que le calcium reste le cation dominant. Les conditions dispersives les plus prononcées apparaissent sous NaNO_3 . Les tendances observées sur le terrain au niveau de l'impact de la physico-chimie, et notamment sur l'effet des différents cations mono/di/trivalents, confirment les mesures obtenues au laboratoire par Ferry et Olsen (1975) sur des échantillons reconstitués de croûte de battance à partir d'un sol limono-argileux.

La Figure 4.10b illustre les densités apparentes de ces mêmes échantillons avec un critère de profondeur. Il y est comparé la surface de l'échantillon, soit le premier centimètre de sol, au reste de l'échantillon. À l'exception de l'échantillon situé en position haute sous NaNO_3 , le premier centimètre à la surface du sol présente toujours une densité apparente significativement plus élevée que celle de la partie sous-jacente. Ces résultats confirment les observations micromorphologiques qui indiquent un tassement plus marqué en surface (lié à une baisse de la macroporosité) dans le cas de la formation de croûtes structurales pour les échantillons de sol en position haute, ou par la présence d'une croûte sédimentaire dans le cas des échantillons de sol en position basse. Seul l'échantillon de sol sous NaNO_3 prélevé en position haute présente une tendance totalement opposée avec une densité apparente de la sous-surface (1.60 g/cm^3) supérieure à celle mesurée en surface (1.38 g/cm^3). Cette exception peut s'expliquer par la présence d'une croûte de battance très fine à sa surface, notée lors de l'étude micromorphologique de l'échantillon. En plus de l'entraînement par ruissellement des particules (ou des agrégats) au niveau des zones de microdépression (dont les densités apparentes augmentent pour l'ensemble des traitements), un mécanisme supplémentaire peut être avancé. La présence de sodium à la surface du sol peut permettre d'activer un lessivage vertical (en profondeur) des particules les plus fines. Ce lessivage, déjà mis en évidence pour la parcelle sous NaNO_3 à l'échelle du profil de sol (van Oort et al., 2020b), est ici déduit à l'échelle centimétrique par la densification de la sous-surface en position haute. Il peut donc être avancé l'action de deux mécanismes, i) un mécanisme de transport particulaire par ruissellement des zones hautes vers les zones basses commun à l'ensemble des traitements et

ii) un lessivage vertical localisé sur les premiers centimètres spécifiques aux conditions dispersives de la parcelle sous NaNO_3 .

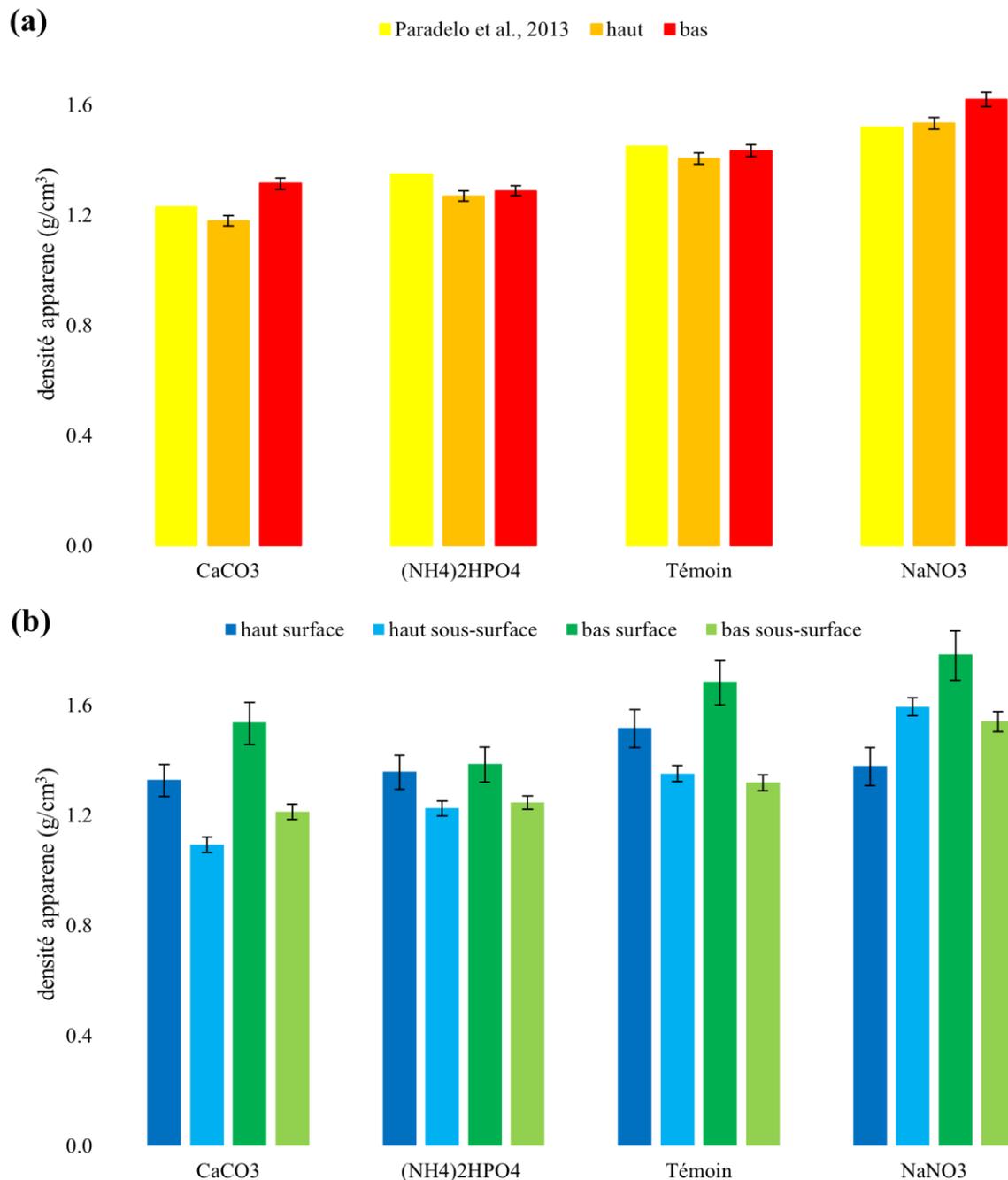


Figure 4.10. Densités apparentes des parcelles. (a) En fonction de la microtopographie des parcelles, comparées aux données de Paradelo et al. (2013). La barre d'erreur équivaut à une variation d'un millimètre d'épaisseur de sol. (b) En fonction de la microtopographie des parcelles et de la profondeur de l'échantillon. La « surface » correspond à la surface (au premier centimètre de sol) et la « sous-surface » correspond au sol sous la surface de l'échantillon, à raison de deux à trois centimètres d'épaisseur. La barre d'erreur équivaut à une variation d'un millimètre d'épaisseur de sol.

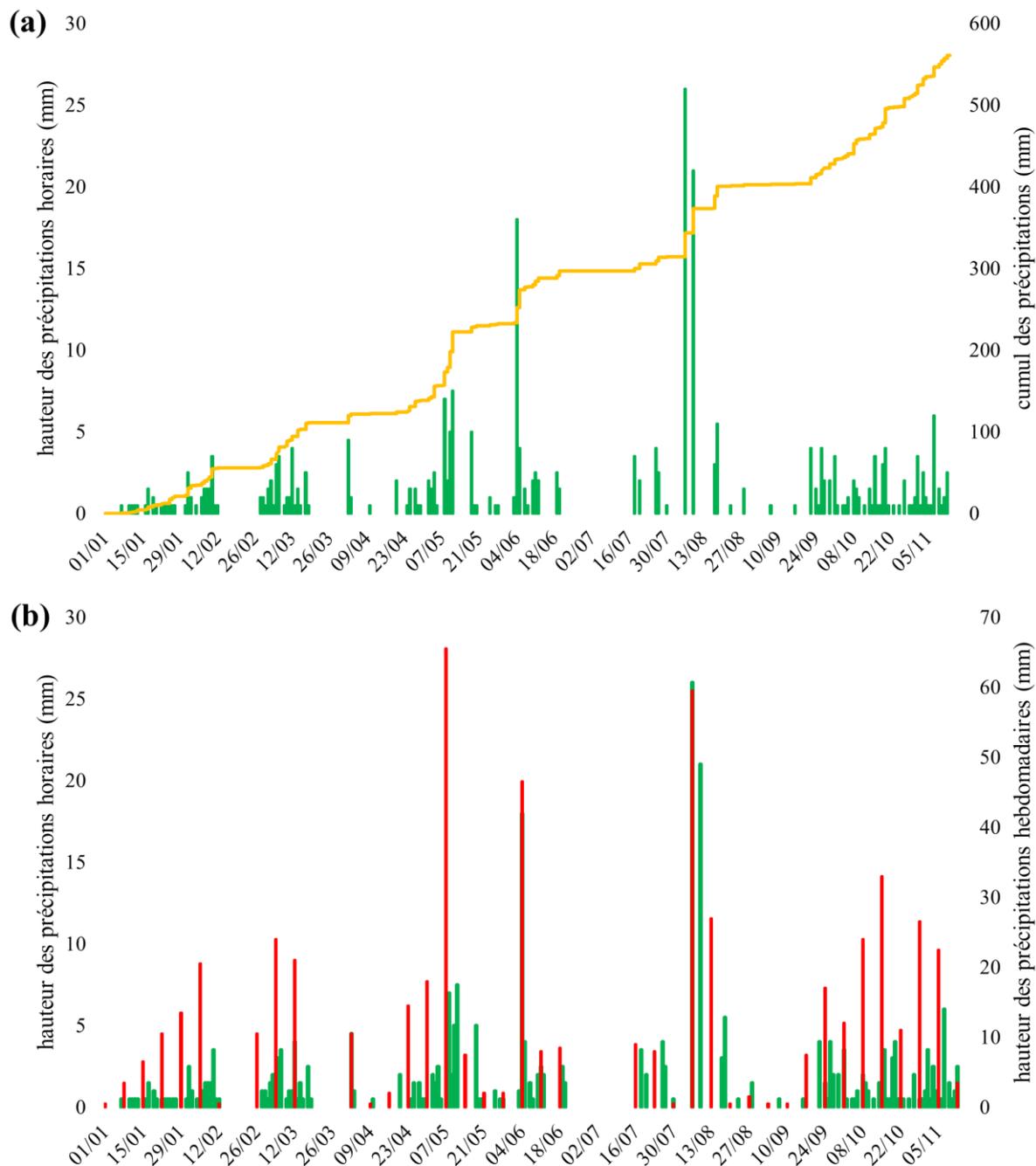


Figure 4.11. Précipitations enregistrées sur le site de l'INRAE de Versailles du 1^{er} janvier au 13 novembre 2019. (a) hauteurs des précipitations horaires (vert) et cumul des pluies (jaune). (b) hauteurs des précipitations horaires (vert) comparées à celles hebdomadaires (rouge).

4.3 Relation entre les évolutions microstructurales des croûtes de battance et la pluviométrie

L'enregistrement des précipitations près du dispositif expérimental a été récupéré auprès de Météo-France[®] pour être corrélé aux microstructures internes observées dans les échantillons de sol. La Figure 4.11a illustre les données de précipitation horaire de la station météorologique de l'INRAE de Versailles (site de La Lanterne) enregistrées sur les dix mois précédents la campagne d'échantillonnage du 12 novembre 2019. Près de 560 mm de pluie cumulée ont été mesurés et douze épisodes pluvieux de plus de 5 mm/h ont eu lieu. Ces épisodes se sont produits au début des mois de mai, juin, août et quelques jours avant la date de prélèvement. Parmi eux, trois tranches horaires ont enregistré une précipitation d'au moins 18 mm/h (en juin et en août), allant jusqu'à un maximum de 26 mm/h. Aucune précipitation n'a été enregistrée de la mi-juin à la mi-juillet, pouvant ainsi marquer une phase de dessiccation de la surface du sol. Les deux mois précédents l'échantillonnage ont enregistré des pluies moins intenses mais continues (3 mm/jour en moyenne). En résumé, les précipitations ont été régulières et modérées en automne/hiver et intenses, sur de courtes périodes (Figure 4.11b), au cours du printemps et de l'été.

4.3.1 Parcelle Témoin

Les premières pluies de l'année 2019 ont mené à la désagrégation de la surface initiale, à la densification du sol (Figure 4.10a) et à la formation de la croûte structurale dans le premier microhorizon (Figure 4.2a) du *Témoin haut*.

L'échantillon de sol du *Témoin haut*, ayant comme particularité d'être situé dans une zone de microdépression, apparaît structuré par le remplissage de la microdépression par des séquences de dépôt successives. Les premiers dépôts, sous forme de microlits de particules fines du microhorizon 2 (Figure 4.2b), se sont mis en place lorsque les particules fines provenant de la désagrégation de la surface initiale du sol ont été transportées puis déposées sur une courte distance. La remobilisation des particules doublée de leur transport sur une distance limitée témoignent d'épisodes pluvieux intenses mais courts, comme ceux enregistrés durant l'été. Le remplissage de la microdépression située au niveau des points hauts est donc probablement tardif. Il a pu être favorisé par la diminution de la rugosité de surface et l'érosion du microrelief lors de la formation de la croûte structurale, facilitant ainsi le transfert particulaire par ruissellement. Le dernier microhorizon, mal trié, s'est probablement formé lors

des dernières précipitations enregistrées. D'après Clegg et al. (1999), le mauvais granoclassement résulte de l'éclaboussure des gouttes de pluie et du ruissellement de l'eau vers les points topographiquement bas.

Ces transports et ces dépôts sont plus importants dans la microdépression située en position basse de la parcelle Témoin. Dans l'échantillon *Témoin bas*, la croûte structurale (microhorizon 1) est similaire à celle de l'échantillon *Témoin haut* et s'est probablement formée à partir des mêmes épisodes de pluie. La croûte sédimentaire du microhorizon 2 est composée essentiellement de particules fines. Plusieurs pluies suffisamment intenses et continues ont donc dû être nécessaires pour former cette croûte sédimentaire constituée de plusieurs dépôts successifs. Les précipitations à la fin du mois d'avril ne sont pas très intenses mais suffisamment importantes pour transporter puis déposer les particules fines sur une grande distance. La première semaine du mois de mai enregistre une précipitation hebdomadaire significative (65.5 mm de pluie) qui a pu permettre l'apparition de flaques d'eau et encourager une sédimentation longue. À la suite de quoi, il n'y a pas eu d'épisode pluvieux intense sur le mois de mai pour venir perturber la sédimentation des particules de sol. Le granoclassement a ainsi pu se mettre en place : l'évaporation/infiltration de la flaque a probablement permis le dépôt des particules les plus fines restées en suspension. Le microhorizon présente une microstructure très dense, la consolidation a pu être obtenue par dessiccation durant cette période sans pluie. Cette période de dessiccation pour des croûtes sédimentaires très riches en particules fines a conduit à la fissuration verticale de la structure, visible sur l'échantillon (Figure 4.3a). Les épisodes pluvieux intenses du début du mois de juin (18 mm/h) ont permis de remobiliser la croûte sédimentaire (formée au niveau de microreliefs plus élevés) vers les points les plus bas par le ruissellement comme en atteste les reliquats déposés dans la microdépression. L'épaisseur moindre de la croûte sédimentaire associée à sa fissuration ont dû faciliter leur détachement. Aucun autre épisode pluvieux intense ne s'est produit avant le début du mois d'août. Les deux précipitations consécutives du 6 et 9 août (26 et 21 mm/h respectivement) ont donc dû apporter les agrégats et les particules qui ont rempli le microhorizon 3. La dimension millimétrique des agrégats indique qu'ils n'ont pu être transportés que lors des événements pluvieux les plus intenses. Le granoclassement normal du quatrième microhorizon a été possible après que les éléments les plus lourds (agrégats et grains grossiers) se soient déposés en premier. Les pluies continues de l'automne ont apporté les dernières particules qui se sont mis en place sans perturber le dépôt précédent. La succession de dépôts de particules fines et de grains plus grossiers confirment l'hypothèse de plusieurs épisodes pluvieux.

4.3.2 Parcelle CaCO₃

L'échantillon prélevé en position haute a pu conserver en profondeur les agrégats de la surface initiale (Figure 4.4a) grâce à la croûte structurale qui s'est mis en place au-dessus par coalescence progressive des agrégats probablement lors des premières précipitations de faibles intensités du printemps (Bresson et Boiffin, 1990; Clegg et al., 1999; Kwaad et Mùcher, 1994, Valentin et Ruiz Figueroa, 1987). En effet, l'humidification de la surface du sol augmente la plasticité des agrégats et favorise leur fusion. À cela s'ajoute la compaction de la surface du sol en profondeur par l'impact des gouttes de pluie (Boiffin 1984). L'évolution à la surface de la croûte structurale (microhorizon 3) est entraînée par le colmatage des particules détachées avec l'impact de la pluie et à leur remobilisation très localisée (McIntyre, 1958; Onofiok et Singer, 1984).

Les microstructures similaires observées dans l'échantillon de la microdépression peuvent être attribuées aux mêmes précipitations. En effet, les agrégats initiaux de la surface du sol (Figure 4.5a ; microhorizon 1) sont préservés grâce à une croûte structurale de coalescence (microhorizons 2 et 3). Les microhorizons 2 et 3 sont semblables à ceux de l'échantillon en position haute. Ils se sont respectivement formés par la jonction d'agrégats humidifiés et par le colmatage de la surface initiale du sol par des particules fines détachées. Enfin, la croûte sédimentaire de l'échantillon (microhorizon 4) s'est probablement formée à la suite des dernières précipitations, celles étant les moins intenses mais les plus régulières, car un granoclassement est marqué.

4.3.3 Parcelle NaNO₃

La structure interne de l'échantillon en position haute est principalement caractérisée par une croûte structurale dense en profondeur et une fine croûte de dépôt à la surface (Figure 4.6a). Compte tenu des conditions dispersives très marquées sous NaNO₃, la croûte structurale a dû se développer très rapidement après les premières pluies et elle s'est épaissie au cours du temps et des épisodes pluvieux. La présence d'une fine croûte de dépôt peut être due aux dernières pluies de l'automne moins intenses qui ont pu emporter préférentiellement les particules fines vers des microreliefs plus bas. Cette hypothèse reste discutable car la surface de la parcelle était quasi-plane lors du prélèvement.

Bien qu'il ne présente pas une zone en cuvette caractéristique des microdépressions des autres traitements, l'échantillon *NaNO₃ bas* correspond bien à une zone de dépôt avec le développement d'une croûte sédimentaire plane située au-dessus d'une croûte structurale vacuolaire (Figure 4.7a). Cette faible différence de microrelief entre les zones basses et hautes indique une diminution probablement très rapide de la rugosité de surface de la parcelle. Cette faible rugosité associée à une compaction élevée de l'ensemble de la surface de la parcelle a du fortement favoriser l'énergie du ruissellement en surface. Les quatre séquences de minces dépôts sont très bien triées et alternent lits de grains grossiers et lits de particules fines. Cela démontre que la charge de particules déposées reste limitée malgré les conditions physico-chimiques particulièrement dispersives. Cette limitation sur la charge particulaire pourrait être liée au tassement très important des zones de départ des particules, visible au niveau du microrelief haut. Dans ces zones la proportion initiale de particules fines est plus faible ce qui est d'autant plus accentuée par le lessivage sur les premiers centimètres de sol. La mise en place des dépôts ségrégués est probablement liée à la présence de flaques d'eau au fond desquelles s'accumulent d'abord, lors de l'épisode pluvieux, les grains grossiers triés et « lavés ». Les particules fines restent en suspension et s'accumulent ensuite lors de l'évaporation/infiltration de la flaque. Malgré leur faible épaisseur, les quatre lits de particules fines à la surface créent les conditions de formation des vacuoles du microhorizon sous-jacent. Ainsi, les lits riches en particules fines limitent fortement les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère et engendrent la formation de vacuoles parfois pluri-millimétriques (Bresson et Boiffin, 1990; Pagliai et Stoops, 2010).

4.3.4 Parcelle (NH₄)₂HPO₄

Dans l'échantillon *(NH₄)₂HPO₄ haut*, la perturbation de la structure interne complique la corrélation entre les microstructures et les précipitations passées (Figure 4.8a). Cependant, la conservation du sol sur les vingt premiers millimètres permet d'interpréter les mécanismes de formation de la surface. Elle est principalement composée d'une croûte structurale dite de coalescence dont sa structure spongieuse, sur une épaisseur d'au moins 3 mm, témoigne d'une longue formation. Elle résulte des mêmes processus de formation que sur les autres parcelles, c'est-à-dire la désagrégation et le tassement de la surface du sol (1.36 g/cm³, Figure 4.10). Quelques poches sédimentaires (microhorizon 3) mettent en avant un processus tardif de formation de croûte sédimentaire en poche probablement dû, comme pour les autres traitements, à un abaissement global des microreliefs.

Le prélèvement au niveau du microrelief bas de la parcelle $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a été réalisé dans une microdépression relativement profonde dans laquelle de nombreuses séquences de dépôts, interprétées en quatre microhorizons, sont constitutives de la croûte sédimentaire. Le premier dépôt granoclassé au fond de la microdépression présente, à sa base, un dépôt d'agrégats de taille moyenne qui pourraient avoir été transportés très localement à la faveur des épisodes pluvieux relativement peu intenses du mois de mai. Les deux autres séquences de dépôt majeures marquées par la présence de macro-agrégats pouvant être millimétrique (microhorizons 2 et 4) pourraient être dus aux épisodes pluvieux intenses du mois d'août. La série granoclassée située au-dessus du premier dépôt de macro-agrégats pourrait être liée à l'abaissement de l'énergie de transport par ruissellement après le premier épisode pluvieux du mois d'août. L'absence de série granoclassée au-dessus du second dépôt de macro-agrégats pourrait s'expliquer par l'écart temporel court entre les deux épisodes pluvieux, impliquant que la majorité des particules aient été mobilisées lors du premier épisode pluvieux. Compte tenu de la dispersion relativement faible des particules dans les conditions physico-chimiques très acides de la parcelle sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, les précipitations de faible intensité (<10 mm) enregistrées à l'automne n'ont probablement pas pu créer des conditions d'éclatement des agrégats et de ruissellement d'énergie suffisante pour créer une nouvelle séquence de dépôt. Néanmoins, les particules qui ont pu être mobilisées sur ces derniers épisodes pluvieux pourraient correspondre aux particules qui semblent s'être infiltrées entre les macro-agrégats, ainsi que celles qui forment un fin dépôt discontinu à la surface du sol. Les observations concernant la microstructures de la parcelle sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ peuvent être rapprochés de celles faites par Bresson et Boiffin (1990) pour la parcelle ammoniacale qui présentait aussi des conditions très acide. L'épaisseur des microlits, composés de particules fines et de micro-agrégats, y est plus importante que dans les microdépressions des autres parcelles observées.

4.3.5 Résumé du lien entre microstructure des croûtes de battance et pluviométrie

Cette section 4.3 tente a posteriori de rapprocher les observations micromorphologiques sur les microstructures des différentes croûtes physiques aux potentielles conditions de pluviométrie qui ont pu conduire à leur mise en place. À l'exception de l'échantillon prélevé en zone haute dans la parcelle Témoin, l'ensemble des échantillons des microreliefs hauts offrent peu d'information sur l'historique de formation des croûtes physiques car le développement

d'une croûte structurale reste le mécanisme de formation prépondérant. À l'instar des études en pétrologie sédimentaire, ces zones d'érosion ne permettent pas l'enregistrement des conditions hydrodynamiques du transport comme dans les microdépressions où les dépôts sédimentaires s'accumulent. De plus, l'enregistrement des séquences de dépôt dans les microdépressions est quant à lui directement dépendant des conditions physico-chimiques du sol. Dans le cas de la parcelle sous CaCO_3 , le transport particulaire est largement limité par la préservation, même partielle, des agrégats. Dans ce cas, les séquences de dépôt sédimentaires accumulées dans la microdépression restent relativement identiques et elles ne permettent pas de déterminer clairement les événements pluvieux qui ont conduit à leur formation. À l'opposé, les conditions particulièrement dispersives sous NaNO_3 conduisent à la mise en place de dépôts présentant une alternance caractéristique de lits de grains bien triés surmontés par des lits de particules fines. Néanmoins, les séquences de dépôt restent très similaires au niveau de leur morphologie. Finalement, les conditions physico-chimiques qui permettent d'approcher au mieux les conditions hydrodynamiques de mise en place des dépôts sont celles modérément acides du Témoin à très acide sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Dans ces conditions quatre types de dépôt peuvent être potentiellement attribués à des événements pluvieux : i) les premiers dépôts de fond des microdépressions granoclassés qui sont issus, après l'apport par ruissellement, de la sédimentation des particules au niveau de la flaque d'eau formée dans la microdépression (jusqu'à son évaporation/infiltration complète). Ces apports peuvent être attribués aux premières pluies peu intenses du printemps, avant le mois de juin. ii) Des dépôts d'agrégats ou de reliquats de croûtes entraînés dans les microdépressions lors des événements pluvieux ponctuels et intenses de l'été (>15 mm) de juin à août. iii) Des dépôts granoclassés qui peuvent résulter de l'abaissement de l'énergie de transport lors du ruissellement lorsque la pluie intense s'est arrêtée. iv) Des dépôts moins épais et faiblement granoclassés qui correspondent à la dernière phase de comblement des microdépressions en lien avec les événements pluvieux nombreux mais peu intenses de la fin de l'été et du début d'automne.

5 Rôle des minéraux argileux dans la formation des croûtes de battance en fonction des conditions physico-chimiques

La minéralogie des zones d'intérêt est présentée à partir des résultats de μ DRX-2D. Les diffractogrammes 1D moyennés de chaque zone cartographiée sont comparés en fonction du traitement chimique appliqué et du microrelief de la parcelle. À partir de ces derniers sont définies les zones d'intégration des pics de diffraction sur lesquelles sont récupérées les différents descripteurs de l'organisation spatiale des particules argileuses. La spatialisation des intensités minérales et de l'organisation des minéraux argileux dans chaque zone d'intérêt sont ainsi exposées dans une seconde partie. L'interprétation de l'organisation des minéraux argileux à la surface d'une parcelle s'appuie d'une part sur leur relation avec les microstructures internes observées, et d'autre part sur l'impact des conditions physico-chimiques de la parcelle.

5.1 Analyse de la minéralogie des parcelles à partir des diffractogrammes 1D

Les diffractogrammes 1D ont été extraits des zones cartographiées par μ DRX-2D afin d'identifier les différents minéraux présents dans les différentes parcelles (cf. section 2). Les diffractogrammes 1D moyens sont générés sur la base de l'ensemble des points de diffraction d'une zone cartographiée ayant un facteur de correction de la résine (ou facteur résine) inférieur à 0.65. Ce seuil fixé à 0.65 (Figure 5.1) représente la valeur au-delà de laquelle des artéfacts sur le diffractogramme 1D final apparaissent. Les points de diffraction où le facteur résine est supérieur à 0.65 contiennent donc une information minérale limitée et sont dominés par le signal de la résine. Aussi, leur retrait n'engendre pas de modifications des intensités diffractées tout en améliorant significativement le rapport signal/bruit.

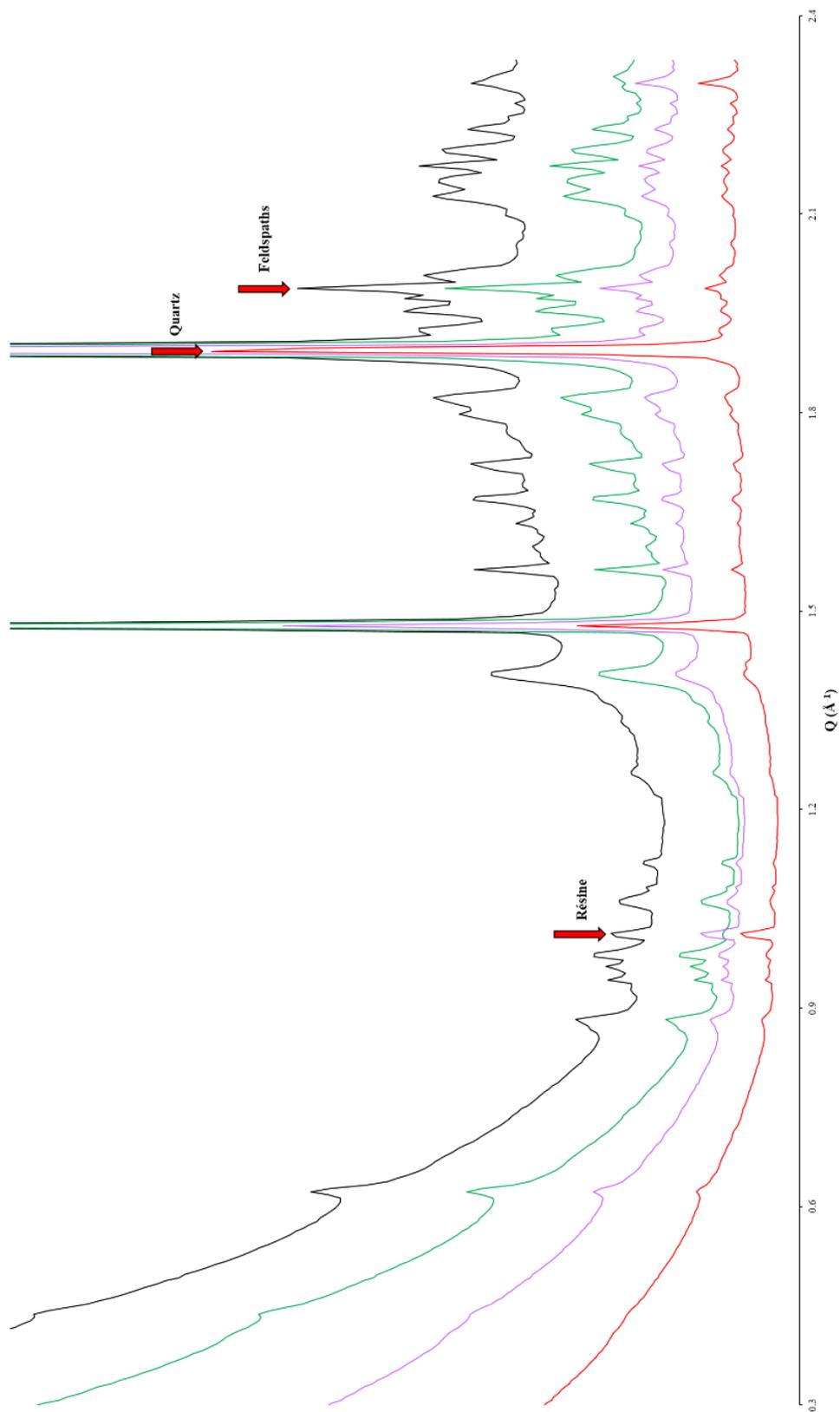


Figure 5.1. Diffractogrammes sommés de l' échantillon de prairie. En noir la somme de tous les diffractogrammes de la zone d' intérêt. En vert la somme des diffractogrammes où le facteur de correction de la résine est inférieur à 0.65. En rouge la somme des diffractogrammes où le facteur de correction de la résine est supérieur à 0.65. En rose la somme des diffractogrammes où le facteur de correction de la résine est supérieur à 0.55.

Sur la Figure 5.2, les diffractogrammes 1D moyens représentés sur une gamme angulaire de 0.30 à 2.34 \AA^{-1} sont normalisés à l'intensité diffractée la plus intense, soit celle du quartz à 1.89 \AA^{-1} (3.33 \AA). La minéralogie des différents échantillons est proche. Les minéraux argileux identifiés sont entre autre la chlorite (série de pics à 0.44 \AA^{-1} (14.36 \AA), 0.88 \AA^{-1} (7.14 \AA), 1.33 \AA^{-1} (4.72 \AA) et 1.75 \AA^{-1} (3.54 \AA)), l'illite/mica (série de pics à 0.62 \AA^{-1} (10.09 \AA) et 1.26 \AA^{-1} (5.00 \AA)) et la kaolinite (série de pics à 0.87 \AA^{-1} (7.24 \AA), 1.76 \AA^{-1} (3.57 \AA) et 2.24 \AA^{-1} (2.80 \AA)). L'ensemble des minéraux argileux présentent aussi les bandes hk caractéristiques à 1.41 \AA^{-1} . Les travaux de Pernes-Debuyser et al. (2003) ainsi que ceux de van Oort et al. (2020) ont mis en évidence une minéralogie des argiles similaire dans différentes parcelles du même site expérimental où l'illite/mica et la kaolinite se trouvent dans la fraction granulométrique $<2 \mu\text{m}$ tandis que la chlorite est localisée dans la fraction des limons fins ($2\text{-}5 \mu\text{m}$). Les échantillons de sol sont également composés de quartz et de feldspaths calco-sodiques (plagioclases) et sodi-potassiques (alcalins). Seule la parcelle sous CaCO_3 présente une différence marquée par la présence de calcite liée à l'amendement (pic intense à 2.09 \AA^{-1} (3.00 \AA) et à 1.63 \AA^{-1} (3.85 \AA)).

La comparaison des différents diffractogrammes 1D moyens met en évidence l'influence du traitement chimique et du microrelief de la parcelle sur la minéralogie. Même si d'après van Oort et al. (2020) « les compositions et comportements des argiles ne diffèrent que très peu entre les différents traitements », des variations sur la forme et l'intensité des pics de diffraction des argiles sont observées. L'intensité de la bande hk commune aux minéraux argileux ($02\ell - 11\ell$ à 1.41 \AA^{-1}) est moins intense sur les diffractogrammes moyens des échantillons de sol sous NaNO_3 . Concernant la parcelle sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, les pics de diffraction de la chlorite sont moins intenses et beaucoup plus élargis.

En plus des différents amendements appliqués aux parcelles, les proportions minéralogiques peuvent évoluer avec la microtopographie de la surface du sol. Dans le cas présent, l'intensité des pics de diffraction des minéraux argileux est relativement plus élevée pour les échantillons en position basse qu'en position haute, particulièrement dans les échantillons de la parcelle Témoin et celle sous NaNO_3 .

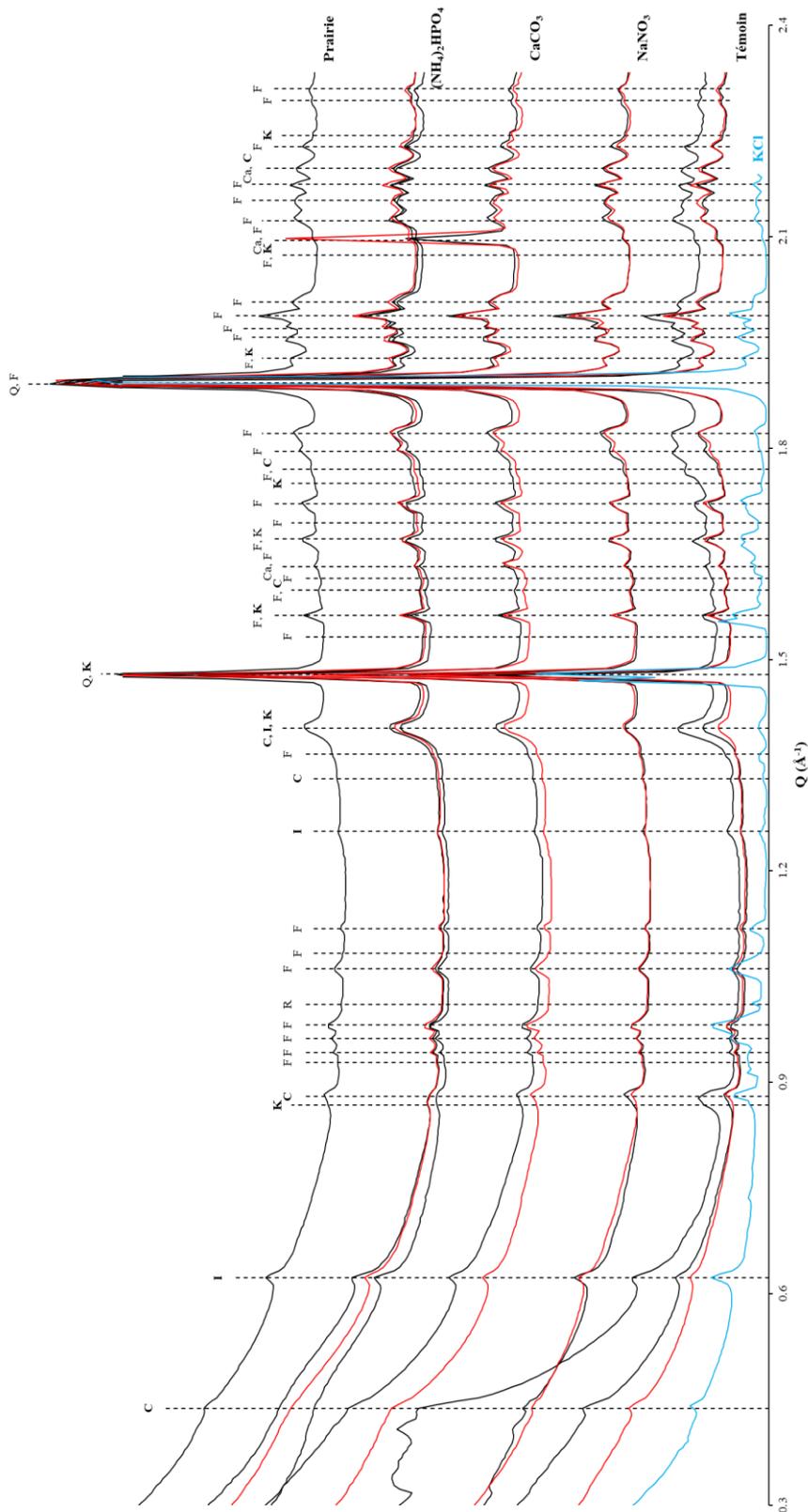


Figure 5.2. Diffractogrammes moyens, normalisés à l' intensité du pic le plus intense, des zones cartographiées. En noir les échantillons prélevés en position basse. En rouge les échantillons prélevés en position haute. En bleu l' échantillon de la parcelle sous KCl prélevé et analysé lors d' une campagne précédente (chapitre 3). Les minéraux sont notés de la manière suivante : C : chlorite ; I : illite/mica ; K : kaolinite ; F : feldspaths ; Q : quartz ; Ca : calcite ; R : résine ; O : matière organique.

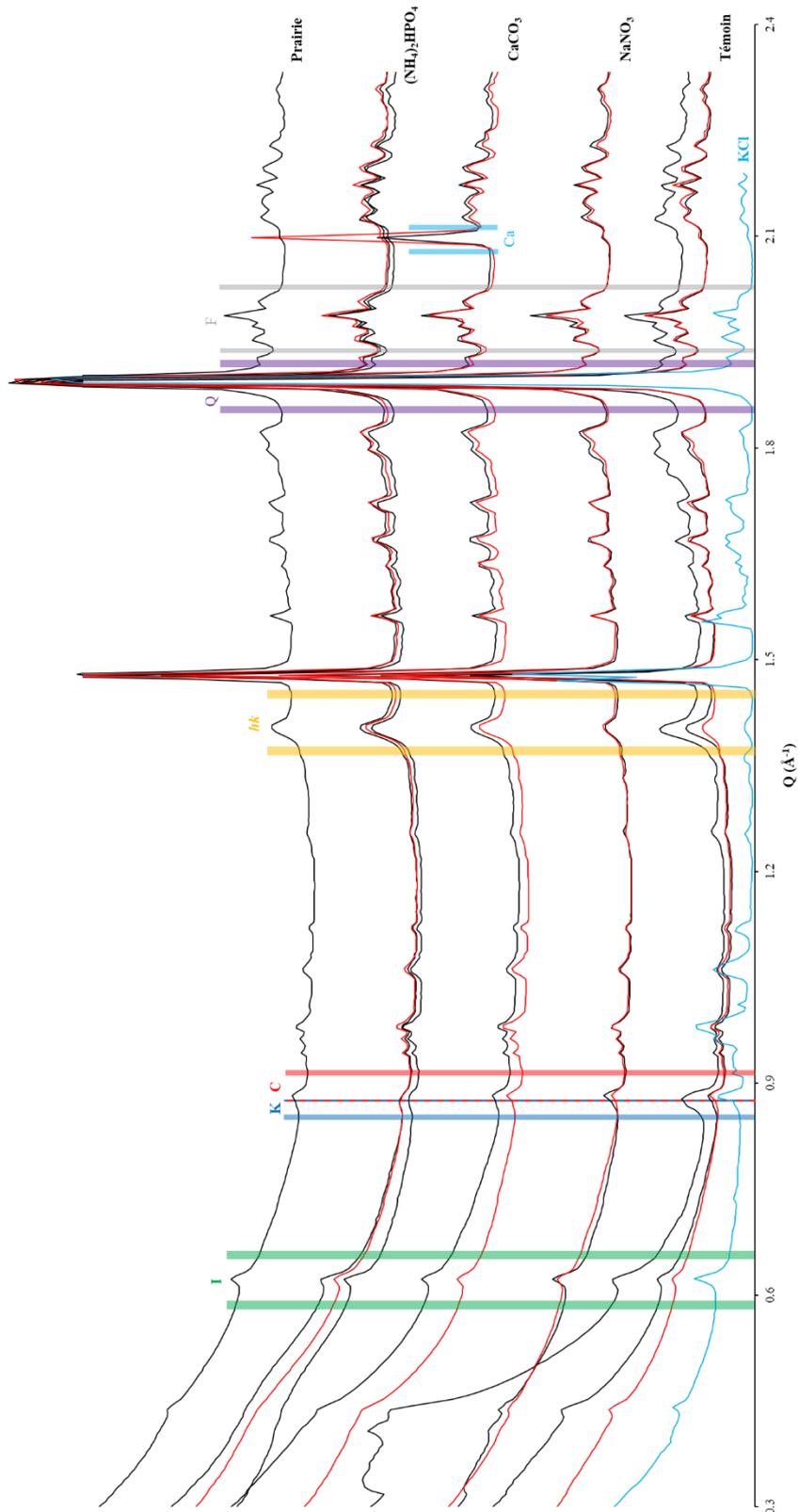


Figure 5.3. Zones d' intégration des pics de diffraction. Les extrémités des pics sélectionnés et de leurs « background » sont représentées en rouge pour la chlorite (C), en vert pour l' illite/mica (I), en bleu pour la kaolinite (K), en jaune pour le pic commun des argiles (hk), en violet pour le quartz (Q), en gris pour les feldspaths (F) et en bleu ciel pour la calcite (Ca). R : résine ; O : matière organique.

Afin de rendre compte de la distribution spatiale des différents minéraux identifiés, une sélection des pics de diffraction caractéristiques des minéraux a été réalisée pour ensuite extraire les cartes de chaque phase minérale à partir des données de μ DRX-2D. Elle est réalisée par l'intermédiaire de la bande hk pour les argiles (1.40 \AA^{-1}), du pic de diffraction des plans (011) et (101) du quartz à 1.89 \AA^{-1} ainsi que de la série de pics de diffraction des feldspaths de 1.95 à 2.01 \AA^{-1} . Ce large domaine en Q est utilisé pour cartographier l'ensemble des feldspaths regroupant albite (plagioclase Na), anorthite (plagioclase Ca) et anorthose (feldspath alcalin Na-K). L'intensité de chaque minéral argileux ainsi que l'orientation de leurs particules sont extraites à partir de la raie 001 pour l'illite/mica et la kaolinite et de la raie 002 pour la chlorite (Figure 5.3). Pour que les domaines en Q utilisés soient similaires sur l'ensemble des échantillons (Tableau 5.1), la zone d'intégration de la chlorite a dû être focalisée sur la raie 002. Le pic de diffraction de la raie 001 de la chlorite plus large sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ aurait nécessité d'agrandir le domaine spécifiquement pour les échantillons de cette parcelle. Enfin, dans le cas de la parcelle sous CaCO_3 le pic de diffraction de la calcite à 2.09 \AA^{-1} a été considéré.

Q (\AA^{-1})	Bckg. inf.	Pic d'intérêt	Bckg. sup.
illite/mica	0.661-0.650	0.650-0.590	0.590-0.581
chlorite ₍₀₀₂₎	0.854-0.848	0.911-0.875	0.854-0.848
kaolinite	0.917-0.911	0.875-0.854	0.854-0.848
bande hk	1.456-1.445	1.445-1.375	1.375-1.365
quartz	1.926-1.915	1.915-1.860	1.860-1.850
feldspaths	2.030-2.025	2.025-1.940	1.940-1.935
calcite _{CaCO₃}	2.115-2.110	2.110-2.080	2.080-2.075

Tableau 5.1. Bornes d'intégration définies pour l'extraction des données pour les différentes phases minérales.

5.2 Résultats des analyses par μ DRX-2D en transmission

5.2.1 Analyse des variations minéralogiques globales

La comparaison des intensités moyennes en quartz et en argiles (en nombre de coups ou « cps ») permet de mettre en évidence des appauvrissements et des enrichissements relatifs en minéraux en fonction du microrelief et des conditions physico-chimiques de la parcelle.

La Figure 5.4 compare l'intensité moyenne du quartz à celle des argiles (la comparaison entre feldspaths et argiles donne des tendances identiques). L'échantillon de prairie avait été choisi comme échantillon de référence pour rendre compte des zones d'appauvrissement ou

d'enrichissement relatifs en argiles et en quartz. Néanmoins, la proportion conséquente de matière organique visible sur la carte acquise au MEB peut rendre l'interprétation délicate car elle peut limiter localement les contributions minérales à la diffraction. L'interprétation porte donc ici essentiellement sur la comparaison entre les échantillons d'une même parcelle et entre les parcelles, l'échantillon de prairie n'est donc utilisé qu'à titre de comparaison.

Le graphique indique pour chaque parcelle un enrichissement relatif en argiles des échantillons de sol prélevés dans les microdépressions par rapport à ceux dans les positions hautes. Il est corrélé à un enrichissement relatif en quartz qui semble très tenu dans le cas des échantillons sous CaCO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mais significatif sous NaNO_3 . Ces résultats sont en accord avec les observations micromorphologiques et confirment que les microdépressions accumulent les phases minérales, et préférentiellement les particules fines. Dans le cas de NaNO_3 , l'accumulation plus marquée des grains de quartz est liée aux lits de grains bien triés et lavés sous les lits argileux. Le cas de la parcelle Témoin fait exception et montre une tendance différente avec un appauvrissement relatif en argiles corrélé à un enrichissement relatif en quartz de l'échantillon en position haute par rapport à celui de la microdépression. Ce résultat peut s'expliquer par la micromorphologie de l'échantillon en position haute qui diffère de ceux des autres parcelles en présentant un faciès non pas de zone d'érosion mais de zone de dépôt. Dans le cas particulier du Témoin et, en faisant l'hypothèse d'une composition d'origine correspondant à la moyenne entre les deux zones, ces résultats indiquent que la microdépression située en zone haute accumule préférentiellement des grains de quartz par rapport aux argiles alors que la microdépression en zone basse suit une tendance opposée. Cette tendance semble néanmoins s'atténuer avec le remplissage de la microdépression, la carte 2 de la zone basse située à la surface de la microdépression montrant un enrichissement relatif en quartz et un appauvrissement relatif en argiles par rapport à la carte 1 située au fond. D'autres éléments concernant l'impact des conditions physico-chimiques sont aussi confirmés à travers cette représentation simple des données : i) la parcelle sous NaNO_3 présente les plus faibles contributions relatives en argiles confirmant les analyses granulométriques qui indiquent cette tendance en lien avec le lessivage actif des argiles sur cette parcelle (van Oort et al. 2020) ; ii) les parcelles sous CaCO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ont des écarts relatifs entre zones hautes et basses qui restent relativement faibles en lien avec leur structures agrégées, néanmoins l'accumulation d'argiles dans les microdépressions reste perceptible.

Cette première interprétation globale sur l'enrichissement et l'appauvrissement relatifs des zones doit néanmoins être tempérée par les variations locales de densité apparente qui peuvent laisser supposer une accumulation relative alors qu'il s'agit d'une diminution de la porosité. En considérant ce paramètre additionnel, les tendances observées restent valides mais elles traduisent soit une accumulation locale des minéraux liée à un apport, soit à une densification de la croûte de battance.

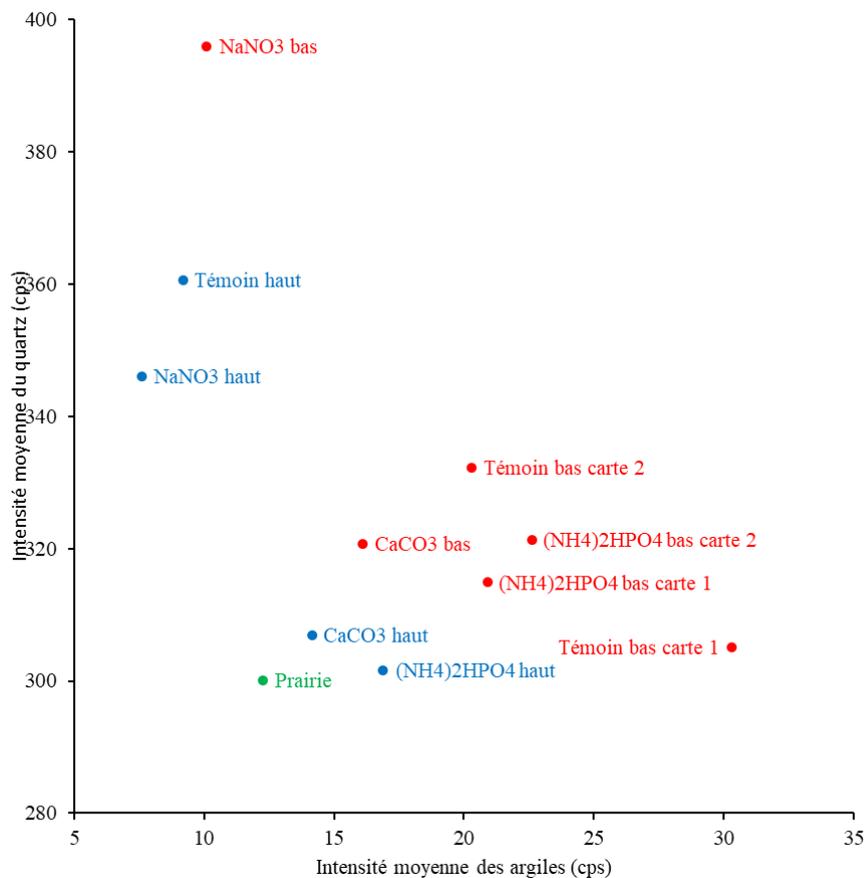


Figure 5.4. Relation des intensités minérales moyennes (en cps) des zones d'intérêt en fonction de la surface d'échantillonnage. Comparaison de l'intensité moyenne du quartz en fonction de celle des argiles. Vert : échantillon de prairie. Bleu : échantillon en position haute. Rouge : échantillon en position basse.

La Figure 5.5 est une représentation des proportions relatives des différents types d'argiles (chlorite, illite/mica, kaolinite) ramenées à 100 %. En faisant l'hypothèse que l'échantillon de prairie a conservé une répartition minéralogique proche de celle de la référence en 1929, les variations à cette référence peuvent indiquer des tendances sur des comportements différents entre les minéraux argileux en fonction du microrelief et des conditions physico-chimiques.

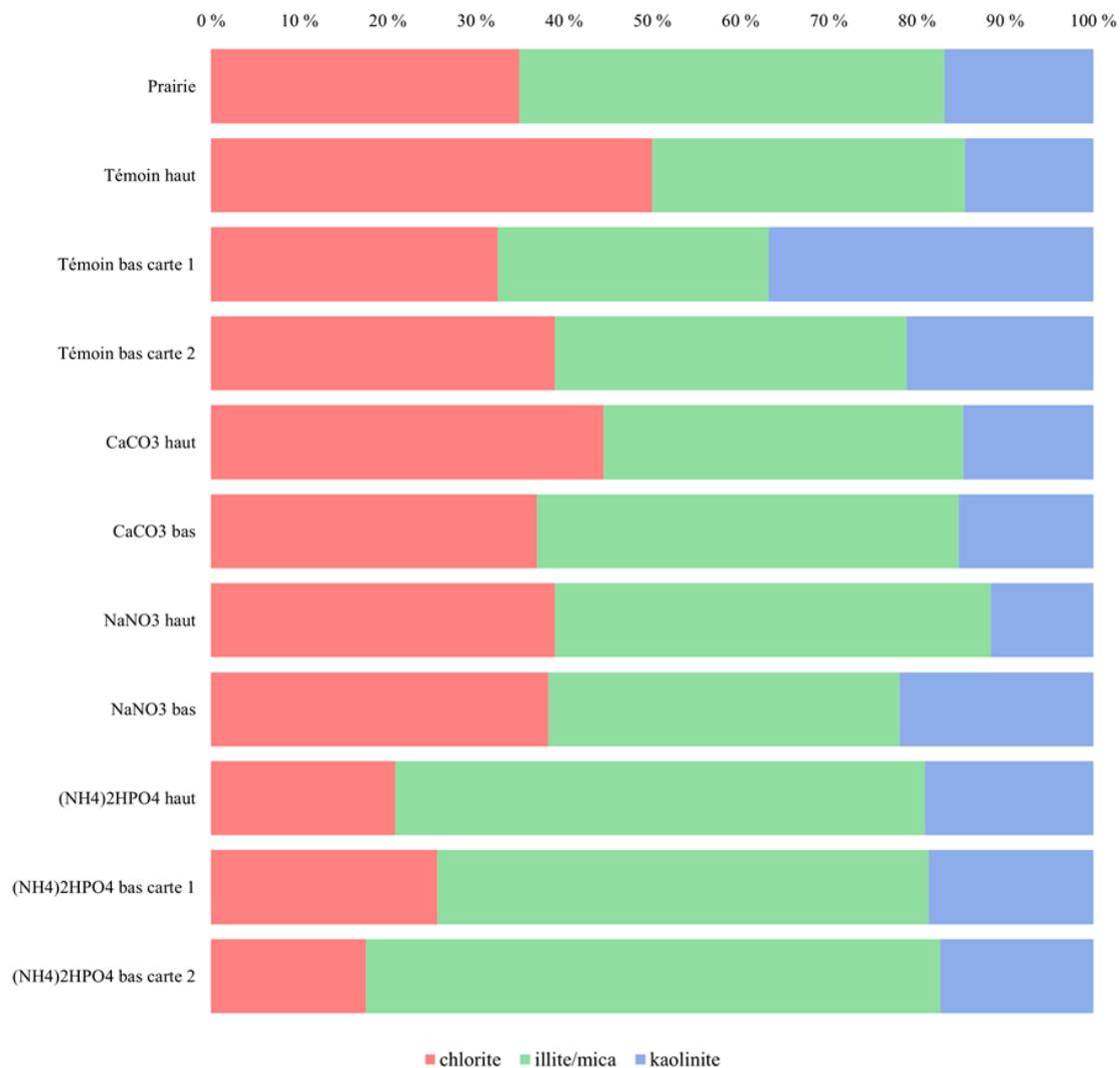


Figure 5.5. Proportion relative cumulée (%) des intensités moyennes de la chlorite (rouge), de l'illite/mica (vert) et de la kaolinite (bleu).

En comparaison de l'échantillon de prairie, les échantillons de la parcelle Témoin indiquent des variations notables de la minéralogie des argiles avec une plus forte proportion relative de chlorite dans la microdépression située en zone haute et une augmentation nette de la proportion relative de kaolinite dans la microdépression de la zone basse, particulièrement marquée au fond de la microdépression au niveau de la carte 1, au détriment des illites/micas. Ces résultats peuvent s'expliquer, au moins en partie, par la taille des particules d'argiles qui est majoritairement dans la gamme des limons fins pour les chlorites et dans celle de la fraction des argiles (<2 μm) pour les kaolinites et illites/micas (Pernes-Debuyser et al. 2003; van Oort et al. 2020). Ainsi, ces résultats tendent à préciser que les argiles qui s'accumulent dans les microdépressions situées en hauteur avec les grains de quartz sont de la taille des limons fins

ce qui traduirait des transports sur de courtes distances alors que les particules d'argiles qui s'accumulent dans les microdépressions des zones basses sont plus fines. De plus, l'accumulation des particules fines semble favoriser un tri minéralogique exacerbant l'accumulation relative des kaolinites par rapport aux illites/micas au fond de la microdépression basse (Témoin bas carte 1), ce tri tendant à s'atténuer comme dans le cas du quartz lorsque la dépression se remplit (Témoin bas carte 2). De manière plus tenue mais néanmoins notable, la parcelle sous NaNO_3 présente aussi une contribution relative en kaolinite dans la microdépression sensiblement supérieure à celle en zone haute où les illites/micas sont plus représentées pour une proportion de chlorite similaire. La parcelle sous CaCO_3 semble conserver des contributions relatives proches de celles de l'échantillon de prairie avec une légère augmentation de la proportion relative des illites/micas dans la microdépression par rapport à la zone haute. Sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, la proportion relative de kaolinite est semblable à celle sous prairie. Néanmoins la proportion relative de chlorite, même si elle semble plus élevée en profondeur dans la microdépression ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ carte 1), est pour les zones hautes et basses inférieure à ce qui peut être observé pour toutes les autres parcelles au profit de l'illite/mica. Cette tendance est en accord avec les résultats de van Oort et al., (2020) qui ont montré que les conditions très acides sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ conduisent à la dissolution des chlorites. Il ne s'agit donc pas ici d'un effet lié à la mise en place d'une croûte de battance mais à la diminution globale de la proportion relative des chlorites sur l'ensemble de la parcelle.

5.2.2 Distribution spatiale des minéraux et des paramètres associés

Afin d'étudier localement la minéralogie et l'organisation des argiles sur une surface de plus de 15 mm^2 , les résultats obtenus sont présentés par zone d'intérêt de la Figure 5.6 à la Figure 5.16. Ainsi, les distributions spatiales (ou cartes) de l'intensité des argiles (de la bande hk et des plans 00ℓ de la chlorite, de l'illite/mica et de la kaolinite), du quartz et des feldspaths dans les zones d'intérêt sont présentées. Afin d'accompagner la description de ces résultats, l'interprétation de la zone d'intérêt réalisée en microscopie (cliché MEB) est ajoutée avec les dimensions (longueur sur hauteur en mm). La densification des microstructures est interprétée à partir de la spatialisation du facteur de correction de la résine. Enfin, l'organisation des particules de chlorite, d'illite/mica et de kaolinite est présentée à la suite avec la spatialisation du paramètre $\langle P_2 \rangle$ et de Δ , la déviation angulaire.

5.2.2.1 Prairie

La carte du facteur résine de l'échantillon de prairie (Figure 5.6) permet de montrer la proportion conséquente et la dimension millimétrique des macropores présents entre les macro-agrégats (en jaune orangés sur la carte). Les macro-agrégats apparaissent allongés et denses, leur densité interne étant relativement hétérogène avec une variation du facteur résine qui s'étend de 0.35 à 0.70. Le facteur résine est relativement élevé sur les bordures des agrégats. Les intensités du signal du quartz et des feldspaths présentent localement des valeurs élevées indiquant la présence de grains de la taille des sables (Wentworth 1922). Néanmoins, aucune structuration spatiale particulière n'apparaît, les quartz sont ainsi distribués aléatoirement au sein des macro-agrégats. Les intensités des argiles sont elles aussi distribuées aléatoirement. Toutefois, elles peuvent être localement plus élevées, notamment vers la surface à gauche et au centre de la carte. Ces zones sont corrélées avec la distribution spatiale des illites/micas, des kaolinites et des chlorites présentant de faibles intensités distribuées aléatoirement au sein des macro-agrégats. Les cartes des paramètres $\langle P_2 \rangle$ et de Δ pour les différents types de minéraux argileux montrent que la matrice argileuse des macro-agrégats est isotrope.

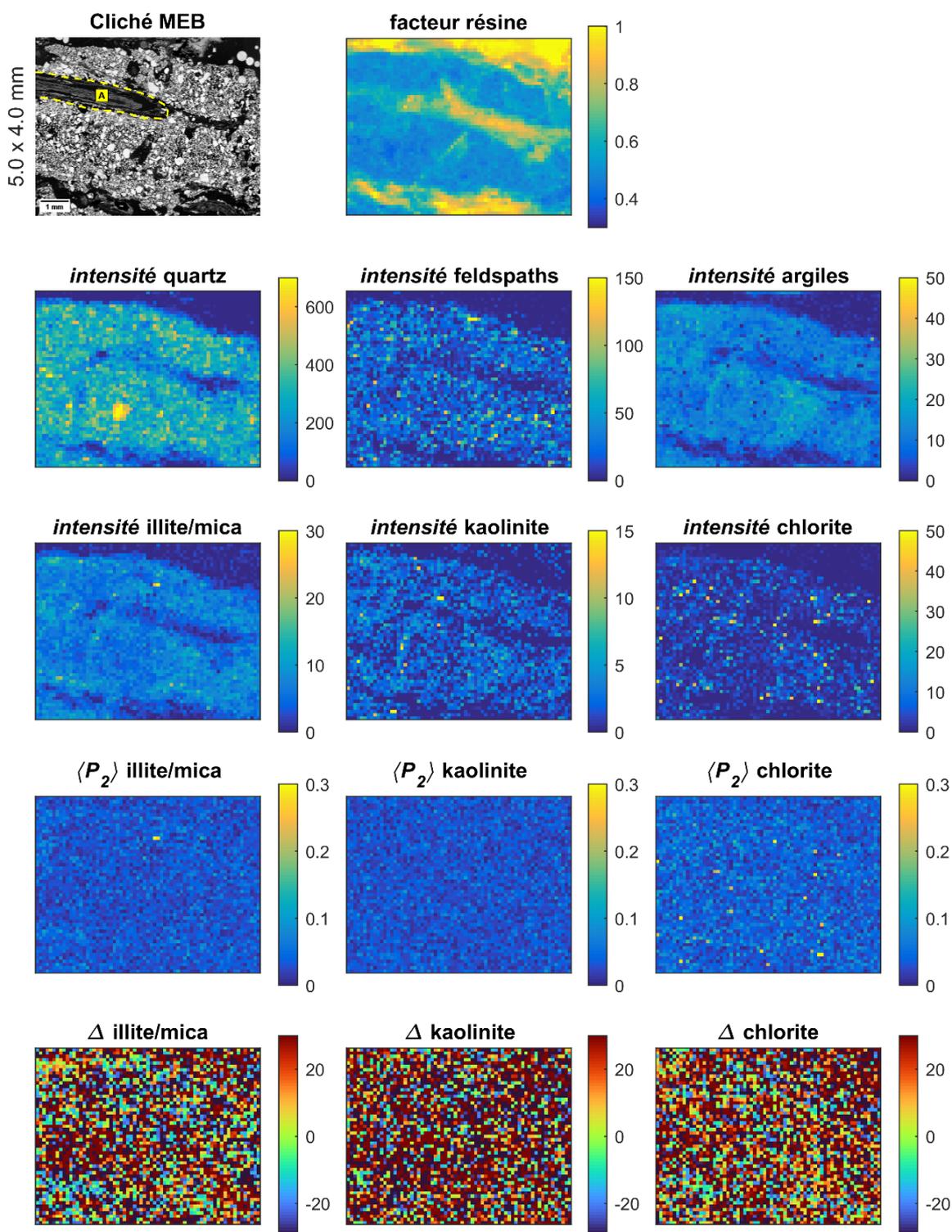


Figure 5.6 Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « Prairie ».

5.2.2.2 Témoin

Les cartes obtenues sur la zone d'intérêt de l'échantillon Témoin prélevé en position haute sont présentées dans la Figure 5.7. La carte du facteur résine montre clairement l'alternance entre les lits peu denses constitués de pores arrondis, souvent connectés, et les lits denses dans lesquels la macroporosité est peu présente. Les distributions spatiales de l'intensité du quartz et des feldspaths restent globalement aléatoires au sein des lits. La différence minéralogique majeure entre les lits plus denses est liée à la contribution relative en argiles. Dans l'angle inférieur gauche de la carte, la zone plus dense et plus riche en argiles correspond à la partie supérieure de la croûte structurale. Au-dessus, au niveau des différentes séquences de dépôt de la croûte sédimentaire, trois lits (d'environ 200 à 300 μm d'épaisseur) denses, continus et relativement enrichis en argiles sont présents, l'un vers le bas de la zone (E sur le cliché MEB), un vers le haut (F sur le cliché MEB) et le dernier à la surface du sol (microhorizon 3). Quatre autres lits d'épaisseur comparable sont aussi localement enrichis en argiles mais cet enrichissement relatif n'apparaît pas continu sur l'ensemble du lit. Les trois types de minéraux argileux (chlorite, illite/mica et kaolinite) sont présents dans tous les lits et leur organisation est isotrope dans l'ensemble de ces derniers.

Deux zones d'intérêt ont été acquises sur l'échantillon prélevé dans la position basse de la parcelle Témoin. Au niveau de la première zone située au fond de la microdépression (Figure 5.8), la carte du facteur résine montre une différenciation nette au niveau des densités de la zone d'intérêt. Il est distingué trois sous-ensembles du bas vers le haut : i) le haut de la croûte structurale qui est relativement dense, ii) l'ensemble des dépôts de particules fines (microhorizon 2) qui sont très denses et iii) le dépôt de reliquats de croûte sédimentaire très denses et d'agrégats moins denses qui sont entourés de macropores (microhorizon 3). Au niveau du haut de la croûte structurale, les distributions spatiales de l'intensité du quartz, des feldspaths et des argiles sont aléatoires, l'ensemble des minéraux argileux sont présents et leur organisation est isotrope. Les dépôts en lits continus de particules fines (microhorizon 2 situé au-dessus) sont relativement très enrichis en argiles avec un appauvrissement relatif de plus en plus marqué en quartz et en feldspaths vers le haut de la séquence, particulièrement pour le dernier lit déposé. La minéralogie des argiles indique que ces dépôts sont composés des trois types de minéraux argileux avec, vers le haut, un enrichissement relatif en chlorite et un autre particulièrement marqué en kaolinite dans le dernier lit déposé. Les valeurs de $\langle P_2 \rangle$ indiquent que ces dépôts argileux présentent une anisotropie élevée pour l'ensemble des minéraux

argileux ($\langle P_2 \rangle$ moyen compris entre 0.20 et 0.31) avec une anisotropie encore plus élevée au niveau du dernier lit déposé avec un $\langle P_2 \rangle$ moyen égal à 0.55, 0.50 et 0.68 pour les chlorites, les illites/micas et les kaolinites, respectivement. Des valeurs localement supérieures à 0.8 pour les kaolinites sont à noter. Le paramètre Δ , qui est en moyenne proche de 0° au centre de la microdépression, oscille entre $+30^\circ$ ou -30° d'un bord à l'autre de la microdépression. Les particules argileuses se sont donc déposées en suivant la forme du fond de la microdépression. Au-dessus, dans le microhorizon 3, les agrégats déposés restent difficiles à discerner, leur composition minéralogique mélange aléatoirement quartz, feldspaths et argiles. La matrice argileuse reflète cette hétérogénéité en affichant une organisation isotrope. En revanche, les reliquats de croûte sédimentaire remobilisés présentent des caractéristiques semblables à celle précédemment décrite (microhorizon 2), à savoir un appauvrissement relatif en quartz et en feldspaths, un enrichissement relatif en argiles et une anisotropie marquée des particules argileuses. Leur déviation angulaire Δ évolue sur une plage de près de 60° , indiquant que les reliquats de croûte sédimentaire ne sont pas déposés dans le plan de sédimentation.

La seconde zone d'intérêt acquise en position basse de la parcelle Témoin est située à la surface de la microdépression. (Figure 5.9). De bas en haut de la zone d'intérêt, les densités des différents dépôts qui se succèdent varient de relativement denses à peu denses et hétérogènes pour les lits granoclassés et les dépôts constitués d'agrégats, respectivement. Cet ensemble est recoupé par des réseaux de macropores planaires. Le litage horizontal est aussi visible au niveau de la minéralogie avec des lits de quelques centaines de microns qui montrent un enrichissement relatif à la fois en quartz, en feldspaths et en argiles. Les argiles se déposent préférentiellement à la surface des lits. Deux lits argileux continus sont particulièrement marqués (G et K sur le cliché MEB) et relativement enrichis par les trois types d'argiles. Un troisième lit argileux continu au centre de la zone d'intérêt, difficilement perceptible sur la carte d'intensité des argiles, est visible au niveau des cartes d'intensité des illites/micas et des kaolinites (J sur le cliché MEB). Ce lit argileux est isotrope là où les deux précédents lits étaient faiblement anisotropes. L'anisotropie de la matrice argileuse est un peu plus marquée pour le lit du bas (G sur le cliché MEB, $\langle P_2 \rangle$ moyen de 0.10 à 0.15 pour les illites/micas et les chlorites, respectivement) avec une tendance perceptible au niveau du paramètre Δ à une orientation préférentielle dans le plan horizontal. Au niveau des dépôts majoritairement constitués d'agrégats, la minéralogie est distribuée aléatoirement et la matrice argileuse est globalement isotrope.

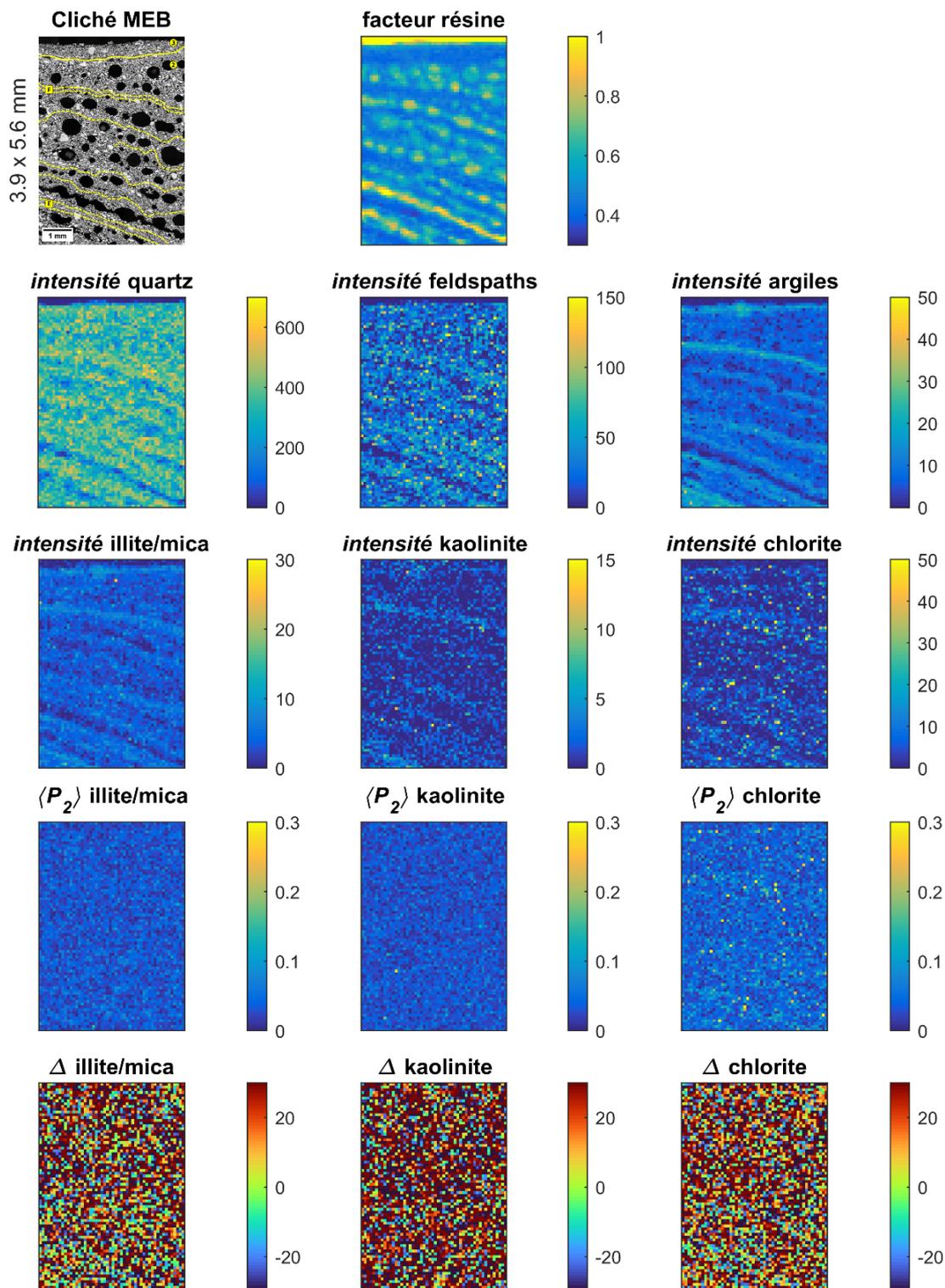


Figure 5.7. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « Témoin haut ».

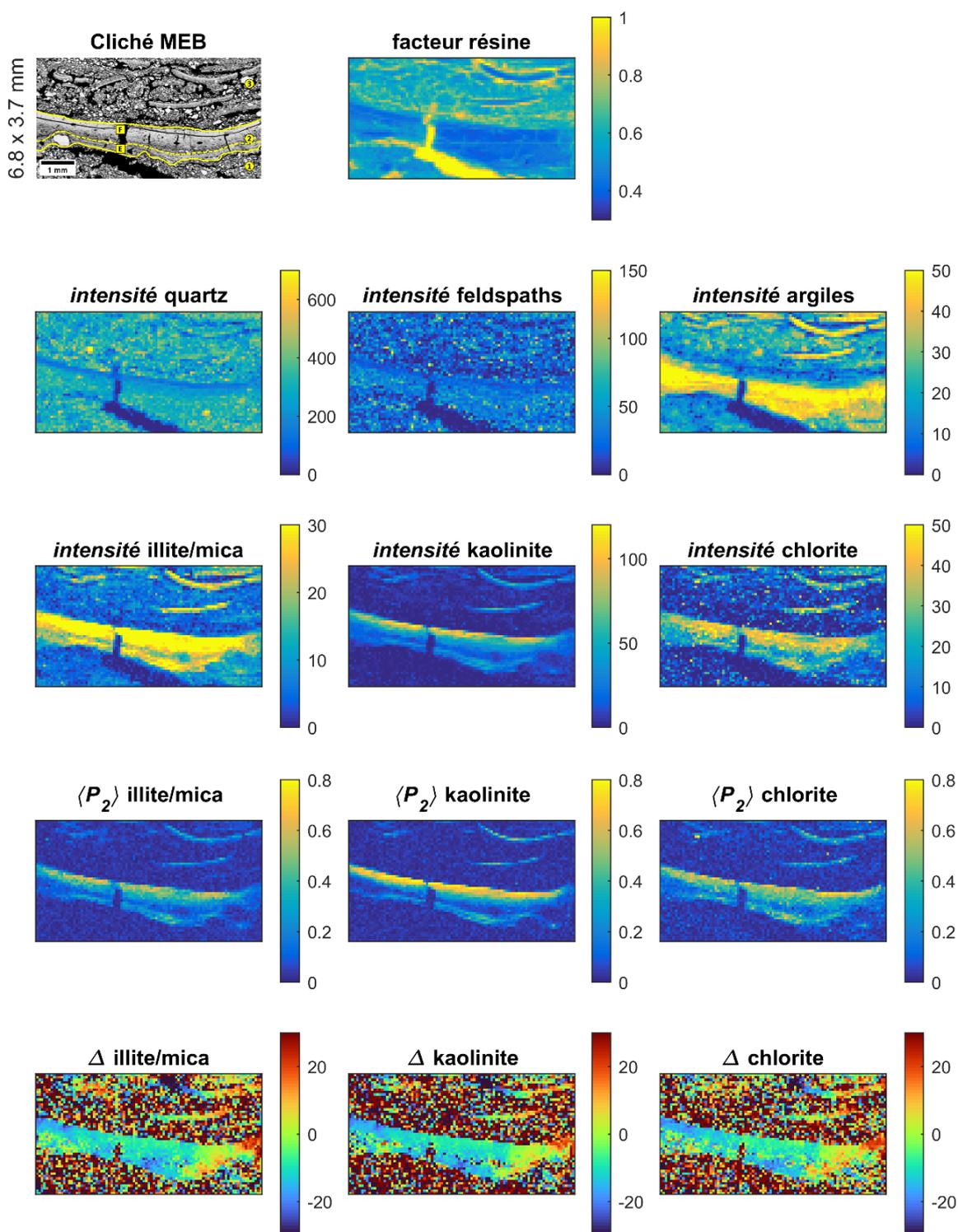


Figure 5.8. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « Témoin bas carte 1 ».

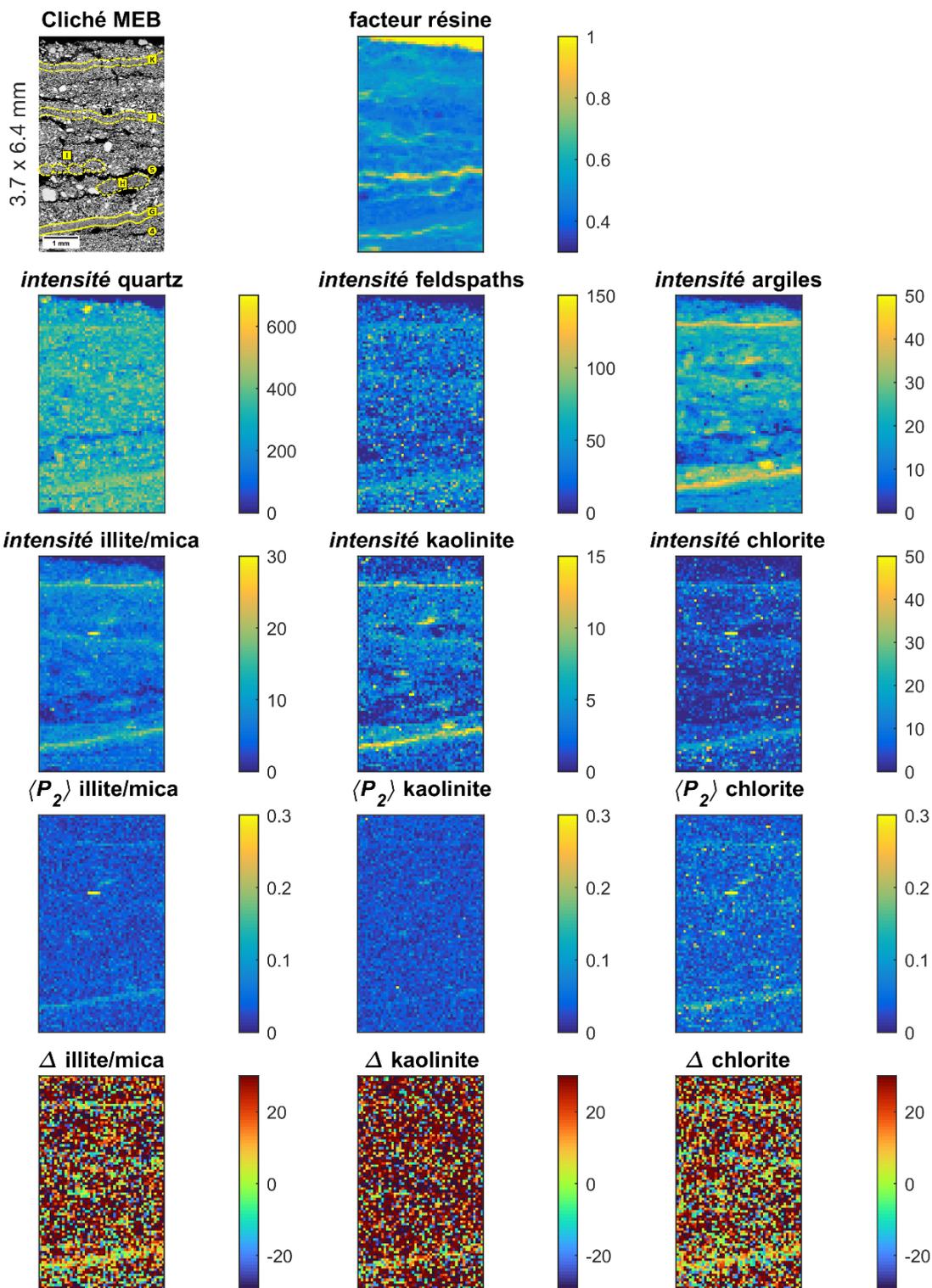


Figure 5.9. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « Témoin bas carte 2 ».

5.2.2.3 CaCO₃

La zone d'intérêt de *CaCO₃ haut* (Figure 5.10) est focalisée sur la croûte structurale (microhorizon 2 et 3) et la zone de remplissage (microhorizon 4) comme présenté dans le cliché MEB. La carte du facteur résine indique que la partie inférieure de la croûte structurale (microhorizon 2) est moins dense et plus macroporeuse que la partie supérieure (microhorizon 3). Les distributions spatiales de l'intensité du quartz et des feldspaths sont globalement aléatoires avec localement des intensités plus importantes pour des grains de la taille des sables grossiers. La calcite est aussi présente sous la forme d'un grain millimétrique situé en bas à droite de la zone d'intérêt. Les argiles se situent au niveau des agrégats de la croûte structurale et leur contribution est plus faible à la surface dans la zone de remplissage. Un dépôt argileux d'environ 200 µm d'épaisseur marque aussi la transition entre la croûte structurale (microhorizon 3) et la zone de remplissage (microhorizon 4). Il se distingue principalement sur la carte d'intensité des illites/micas. La matrice argileuse est isotrope pour l'ensemble des particules argileuses de la zone d'intérêt.

L'ensemble de la zone d'intérêt de l'échantillon *CaCO₃ bas* (Figure 5.11) est relativement dense, à l'exception des réseaux de macropores planaires horizontaux qui apparaissent notamment au niveau de la transition entre la croûte structurale et la croûte sédimentaire située au-dessus. Un enrichissement relatif en quartz et en feldspaths est visible au niveau de la croûte sédimentaire par rapport à la croûte structurale. Toutefois, quartz et feldspaths restent distribués aléatoirement dans l'ensemble de la zone d'intérêt. La distribution spatiale de l'intensité des argiles est marquée au niveau de la croûte sédimentaire par un enrichissement relatif graduel vers la surface. Suivant cet enrichissement, trois séquences de dépôt apparaissent et se terminent toutes trois par la présence d'un lit continu argileux en surface. Le lit argileux de la première séquence située au-dessus de la croûte structurale à l'intensité la plus importante et apparait constitué des trois types d'argiles. Les deux autres lits argileux (seconde séquence de dépôt et à la surface du sol) présentent essentiellement un enrichissement relatif en illite/mica et, dans une moindre mesure, en chlorite. La matrice argileuse est globalement isotrope même au niveau des lits argileux. Seul le lit argileux en haut de la première séquence de dépôt présente une très faible anisotropie des chlorites et des illites/micas. Les particules argileuses sont, dans ce cas, principalement alignées dans le plan horizontal d'après les résultats obtenus sur le paramètre Δ .

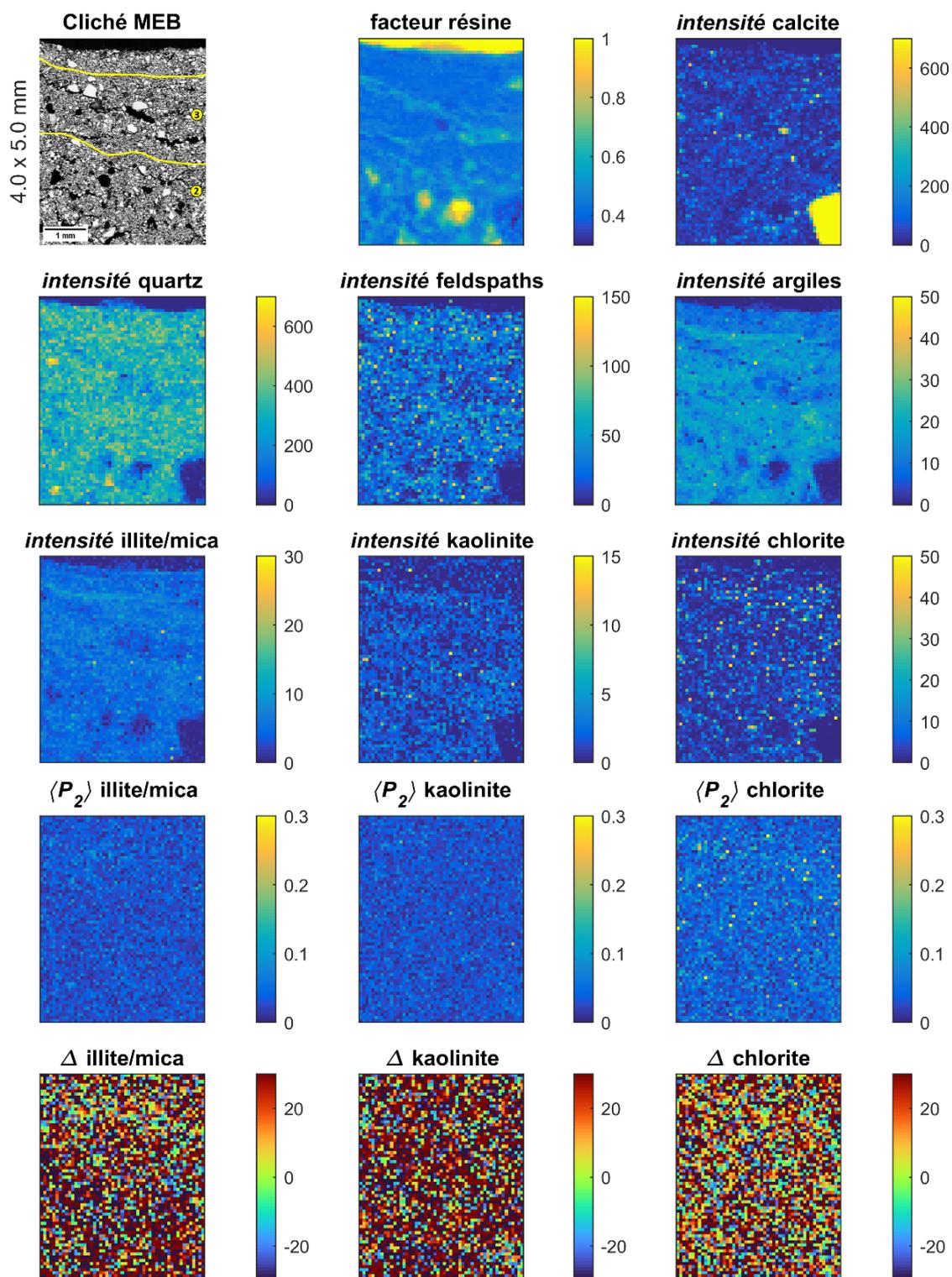


Figure 5.10. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « CaCO₃ haut ».

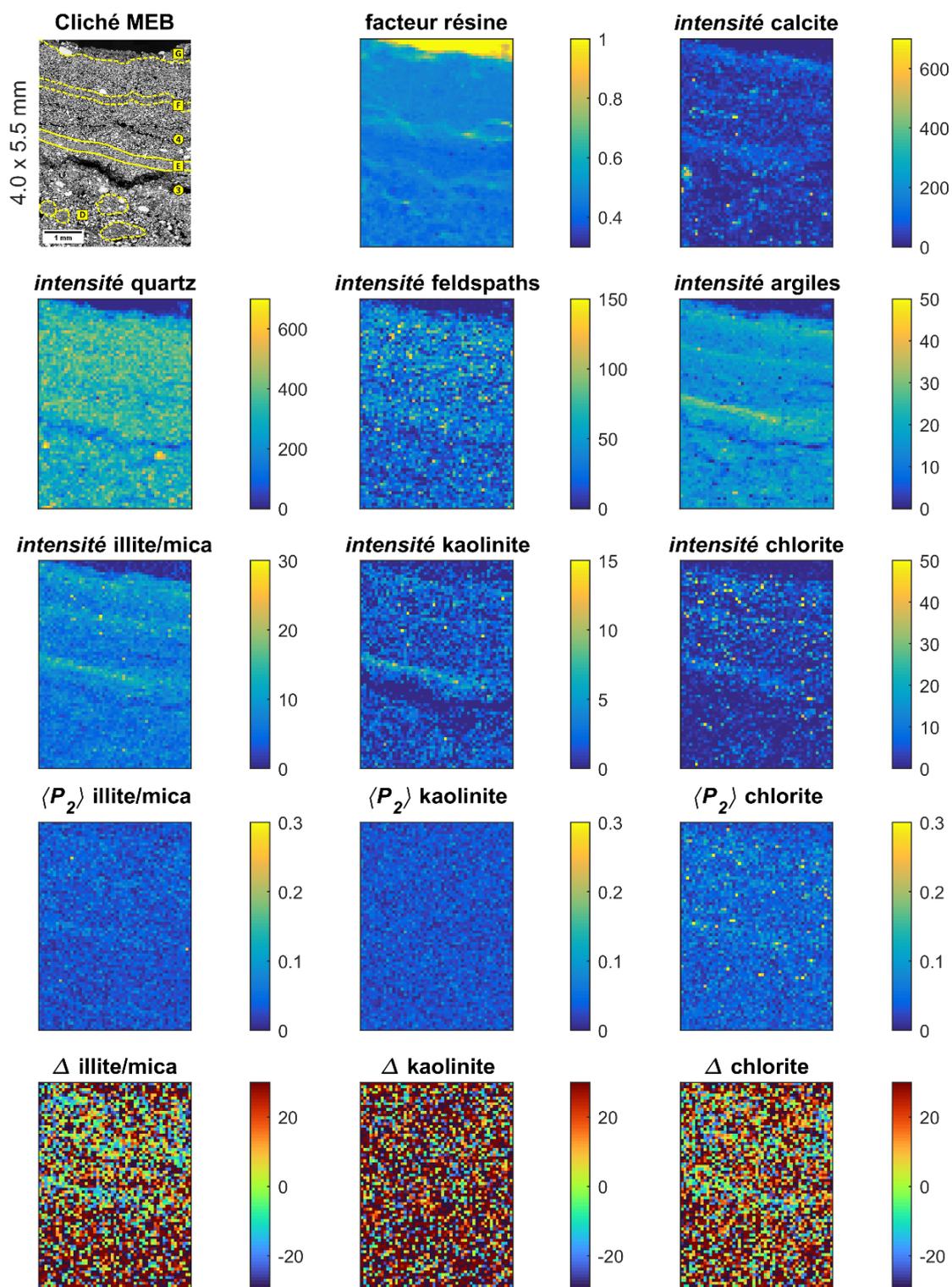


Figure 5.11. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « CaCO₃ bas ».

5.2.2.4 NaNO_3

La carte du facteur résine de l'échantillon de la parcelle sodique en position haute (Figure 5.12) indique que l'ensemble de la zone d'intérêt est relativement dense (valeur moyenne de 0.45) malgré la présence de pores vacuolaires de plusieurs centaines de microns de diamètre qui semblent peu connectés. Les distributions spatiales de l'intensité du quartz, des feldspaths et des argiles sont aléatoires, avec quelques grains sableux de quartz et de feldspaths qui, ponctuellement, présentent des contributions plus marquées. La surface de l'échantillon de sol présente une intensité des argiles plus faible au niveau de la croûte du microhorizon 2. De plus, les reliquats de croûte (E) observés sur le cliché MEB ont une intensité des argiles plus élevée. À l'exception d'un des reliquats de croûte qui présente une anisotropie significative (au centre de la zone d'intérêt, $\langle P_2 \rangle$ proche de 0.3) pour les trois types de minéraux argileux, la matrice argileuse de la zone d'intérêt reste isotrope.

La carte du facteur résine de l'échantillon *NaNO₃ bas* (Figure 5.13) indique que la zone d'intérêt est traversée par trois fissures horizontales continues ayant une ouverture de plusieurs centaines de microns. Ces fissures correspondent aux zones de décollement des dépôts visibles sur la carte acquise au MEB (Figure 4.7a). Les blocs délimités par ces fissures affichent une densité très élevée (facteur résine <0.4 pour les deux blocs inférieurs). La densité la plus élevée apparaît dans le bloc du bas au niveau d'une zone très fine (A sur le cliché MEB, $<200 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Au-dessus, dans le bloc central, la densité plus faible est à mettre en lien avec une fissure en diagonale qui traverse le bloc (visible sur le cliché MEB). Une différence de densité nette est aussi présente, en surface, de part et d'autre de la fissure horizontale. La base de cette fissure présente une densité très élevée (C sur le cliché MEB, facteur résine <0.4). À l'opposé, la densité est beaucoup plus faible au niveau du dernier dépôt situé au-dessus (facteur résine >0.5). Les distributions spatiales de l'intensité du quartz et des feldspaths se corrèlent globalement à la densité avec des intensités élevées dans les deux blocs du bas et plus faible pour le dépôt sommital. Les argiles présentent le même profil avec, localement, la présence de deux lits continus d'intensité plus élevée au niveau du bloc du bas (A) ainsi que sous la fissure horizontale vers la surface (C). Ce dernier est le plus intense. Finalement, bien qu'il ne ressorte pas nettement sur la carte d'intensité des argiles, un troisième lit argileux continu situé au-dessus de la fissure horizontale vers la surface (D sur le cliché MEB) est clairement visible sur les cartes d'intensité des trois minéraux argileux. Dans l'ensemble, les chlorites sont distribués aléatoirement au sein des blocs, seul le lit argileux (C) montre une contribution nettement plus

élevée. Les illites/micas ont une contribution plus élevée au niveau des trois lits argileux par rapport au reste des blocs avec, là encore, des intensités maximales au niveau du lit argileux (C). Les kaolinites sont peut présentent au niveau des blocs, elles sont essentiellement concentrées au niveau des lits argileux (C) et (D). La matrice argileuse est globalement isotrope au niveau des blocs et anisotrope au niveau des trois lits argileux. Le lit argileux (A) présente une anisotropie qui reste relativement faible pour les illites/micas et les chlorites ($\langle P_2 \rangle$ moyen proche de 0.15). Le lit argileux (C) a une anisotropie clairement plus marquée pour l'ensemble des argiles ($0.3 < \langle P_2 \rangle < 0.4$). Enfin, le lit argileux (D) montre l'anisotropie la plus élevée pour les illites/micas et particulièrement pour les kaolinites avec des valeurs locales de $\langle P_2 \rangle$ supérieures à 0.6. Les résultats sur le paramètre Δ indiquent que les particules argileuses des trois lits sont orientées préférentiellement dans le plan horizontal, parallèle à la surface du sol.

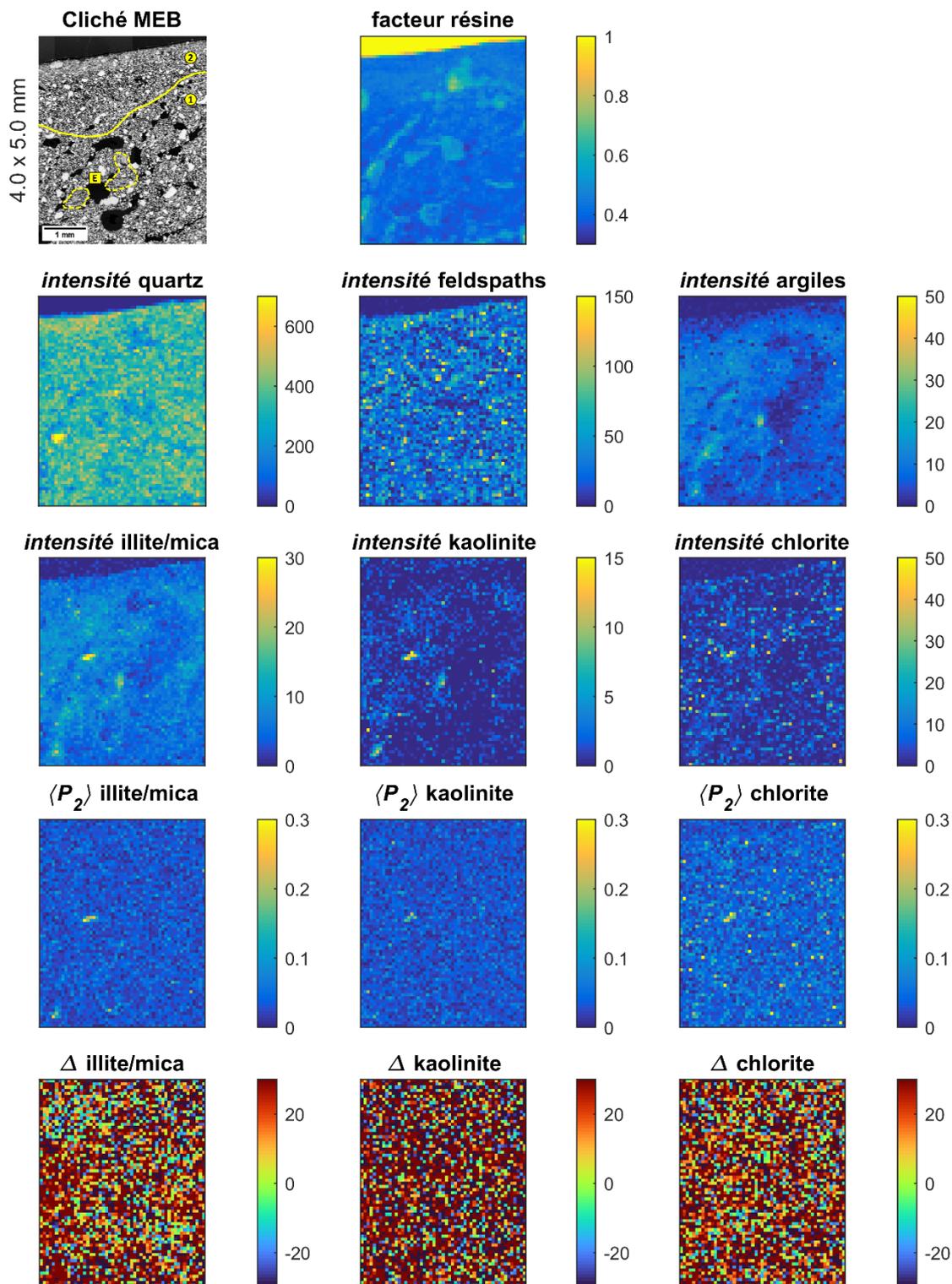


Figure 5.12. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « NaNO_3 haut ».

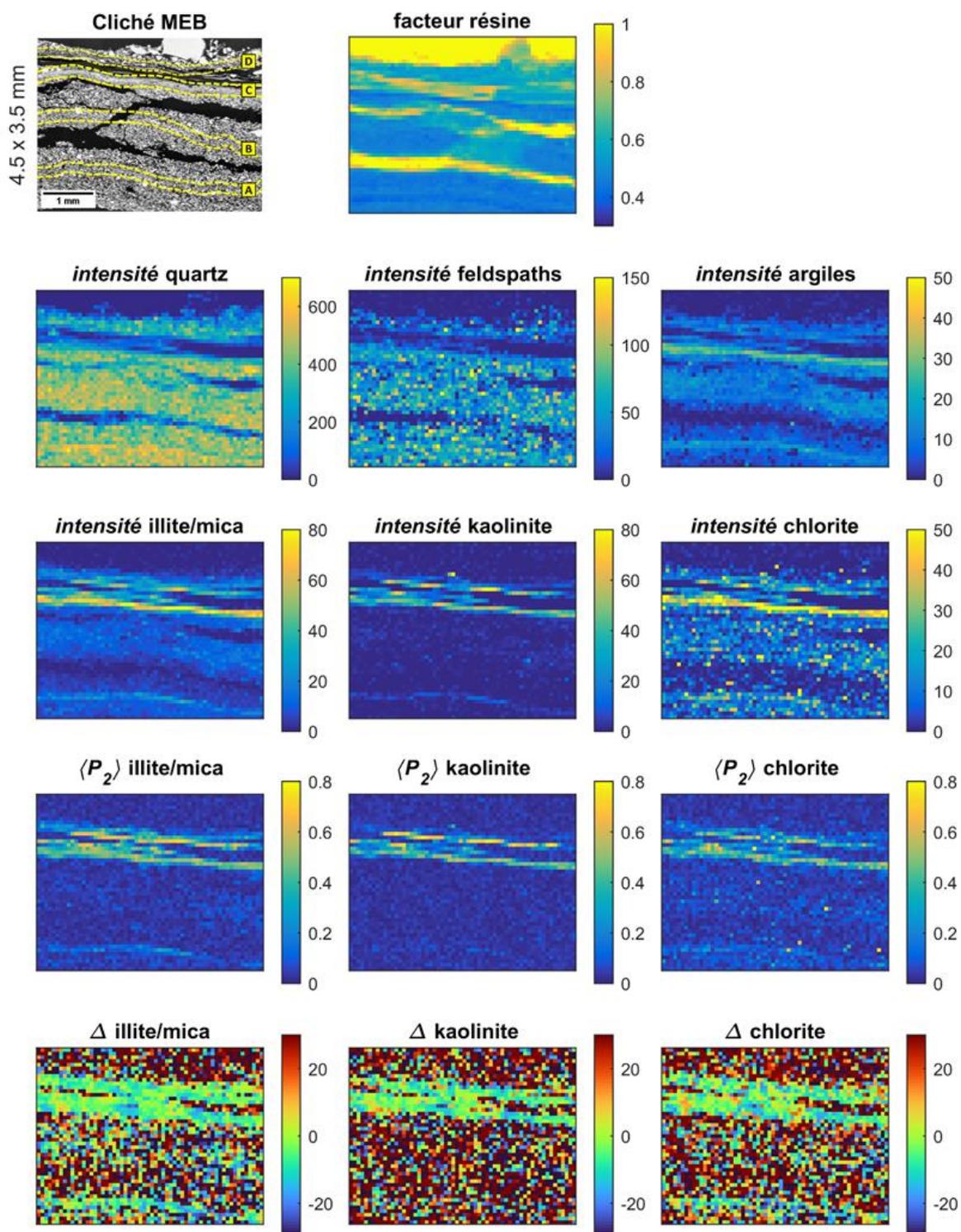


Figure 5.13. Cliché MEB et cartes μ DRX-2D associées pour l'échantillon « NaNO₃ bas ».

5.2.2.5 (NH₄)₂HPO₄

Au niveau de la zone d'intérêt de l'échantillon de sol prélevé en position haute sous (NH₄)₂HPO₄ (Figure 5.14), la carte du facteur résine montre une phase solide relativement dense et continue qui structure un réseau de macropores de quelques centaines de microns de diamètre, de forme arrondie et connectés entre eux par des pores planaires (microhorizon 2 sur le cliché MEB, Figure 4.8a). Vers la surface, les macropores arrondis sont de plus petite taille et ils n'apparaissent, a priori, plus connectés entre eux. À la surface, la densité est plus faible au niveau de la zone de dépôt observée au MEB (microhorizon 3). Au sein de la phase solide, la distribution du quartz et des feldspaths est aléatoire. L'augmentation locale de l'intensité des argiles permet de distinguer les formes arrondies des agrégats dans lesquels elles sont contenues. La contribution relative en argiles est plus faible en surface au niveau de la zone de dépôt (microhorizon 3). Les illites/micas, les kaolinites et les chlorites sont distribuées aléatoirement au sein des agrégats. Dans le cas des chlorites, leur contribution est néanmoins très faible sur l'ensemble de la zone d'intérêt. L'ensemble de la matrice argileuse de la zone d'intérêt est isotrope.

Deux zones d'intérêt ont été cartographiées pour l'échantillon de sol prélevé en position basse de la parcelle sous (NH₄)₂HPO₄. Au niveau de la première zone d'intérêt située vers le fond de la microdépression (Figure 5.15), la carte du facteur résine indique de bas en haut : i) une zone relativement dense surmontée par un lit horizontal et continu moins dense ; ii) au-dessus, une zone peu dense, riche en macropores inter-agrégats (microhorizon 2) ; iii) une zone épaisse plus dense surmontée par un lit fin et continu moins dense (microhorizon 3, G sur le cliché MEB) et iv) formant la base d'un lit qui redevient plus dense. Les distributions spatiales de l'intensité du quartz, des feldspaths et des argiles suivent les séquences de dépôt décelables dans les variations de densité. Au bas de l'échantillon, un lit d'environ 300 à 400 µm d'épaisseur est présent (D sur le cliché MEB). Au-dessus, dans la zone de dépôt d'agrégats, un deuxième lit argileux fin (F sur le cliché MEB) est visible grâce à l'appauvrissement relatif en argiles du dépôt dense suivant. Ce dépôt montre, par ailleurs, un enrichissement relatif en quartz et en feldspaths (microhorizon 3) ainsi qu'une augmentation graduelle de la contribution relative en argiles vers le haut. Il est surmonté par un troisième lit argileux (G) moins dense et appauvri relativement en quartz et en feldspaths. Le haut de la zone d'intérêt, plus dense, retrouve une contribution relative plus importante en quartz et plus faible en argiles. Les lits argileux sont composés des trois types d'argiles malgré une contribution relativement faible en chlorite. Le troisième lit (G) est le plus enrichie en argiles. Bien qu'il présente l'anisotropie de

la matrice argileuse la plus marquée des trois lits, notamment pour les illites/micas, elle reste relativement faible ($\langle P_2 \rangle$ moyen proche de 0.15) avec un paramètre Δ qui varie graduellement de -30° à $+30^\circ$ de gauche à droite, exprimant que les particules argileuses se sont déposées en épousant le dépôt sous-jacent. Les chlorites montrent une très légère anisotropie et les kaolinites restent isotropes. Le premier lit argileux du bas (D) présente une très légère anisotropie pour les illites/micas mais les chlorites et kaolinites sont isotropes. Le lit argileux du milieu (F) ainsi que les dépôts épais hors lits argileux sont quant à eux, isotropes.

La deuxième zone d'intérêt est située au niveau d'une séquence de dépôt d'agrégats à la surface de la microdépression (Figure 5.16). Les agrégats millimétriques et arrondis s'observent grâce à leur densité élevée (facteur résine <0.5) qui contraste avec les macropores inter-agrégats peu denses (facteur résine >0.6). À l'exception de deux grains de quartz de plus de 0.5 mm de diamètre, les distributions spatiales de l'intensité du quartz, des feldspaths et des argiles sont aléatoires avec une contribution relative plus marquée en argiles au niveau des zones denses au sein des agrégats. La matrice argileuse est isotrope dans son ensemble (au sein des agrégats) avec une contribution relative très faible en chlorite.

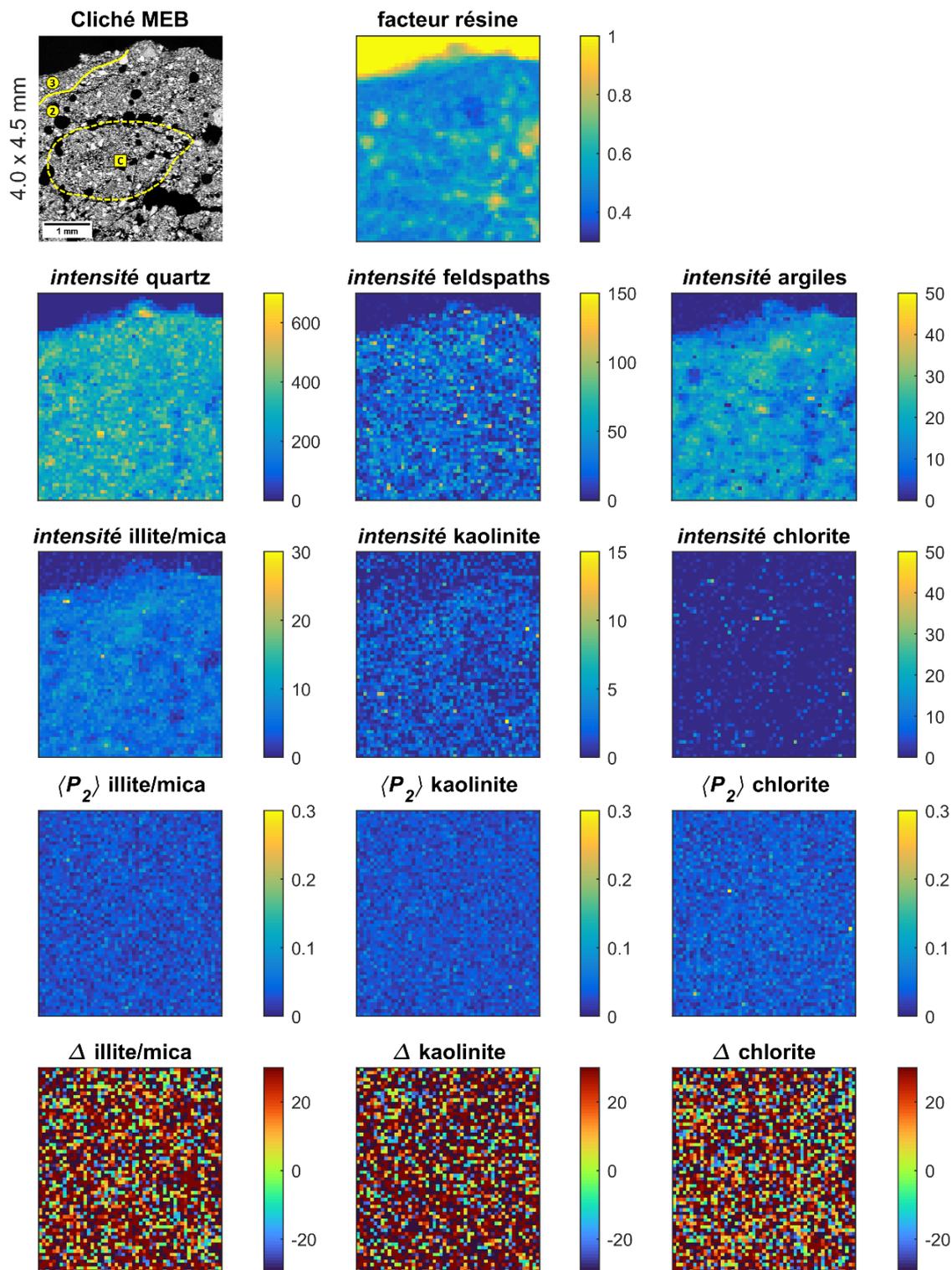


Figure 5.14. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ haut ».

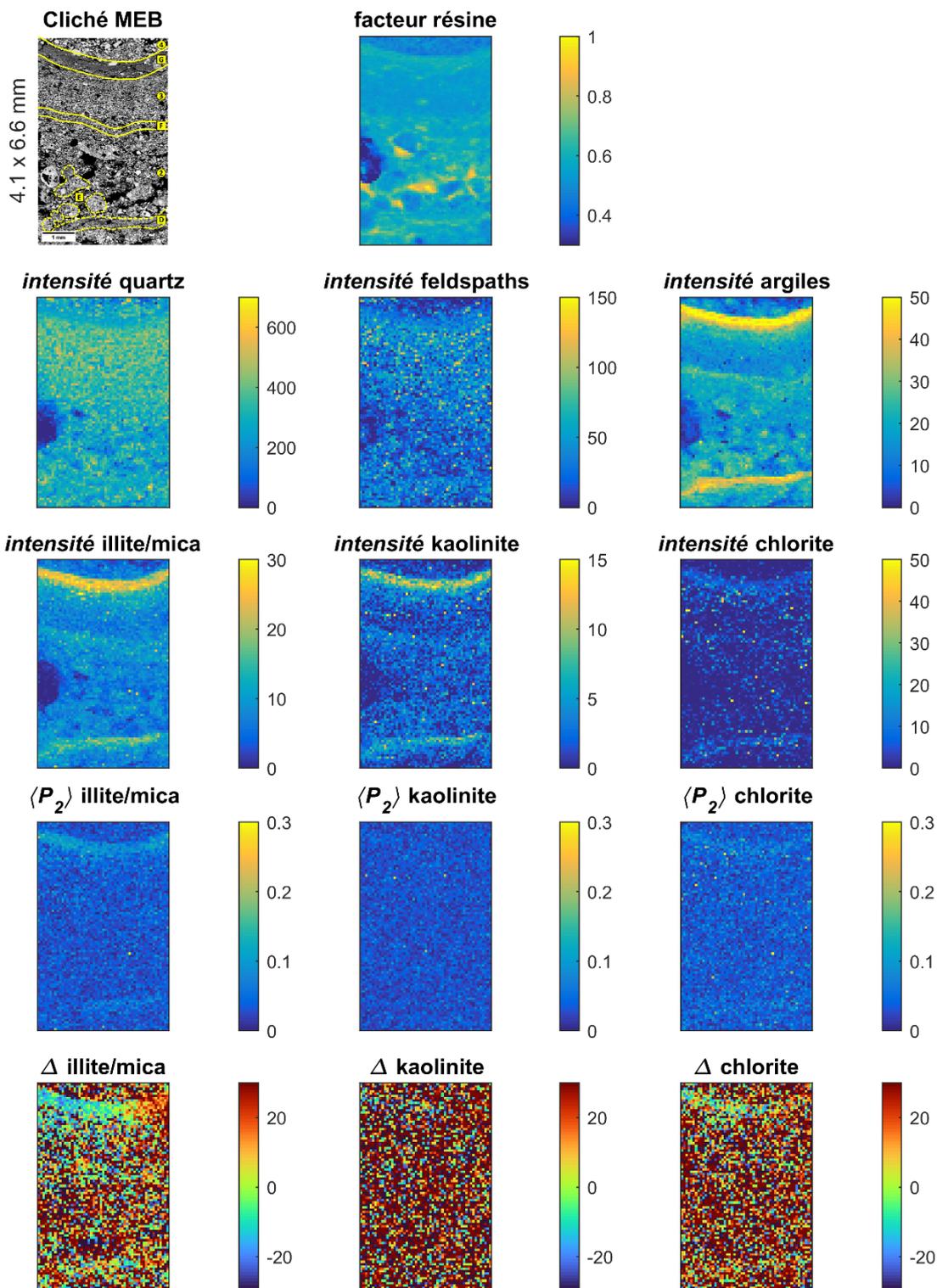


Figure 5.15. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « $(NH_4)_2HPO_4$ bas carte 1 ».

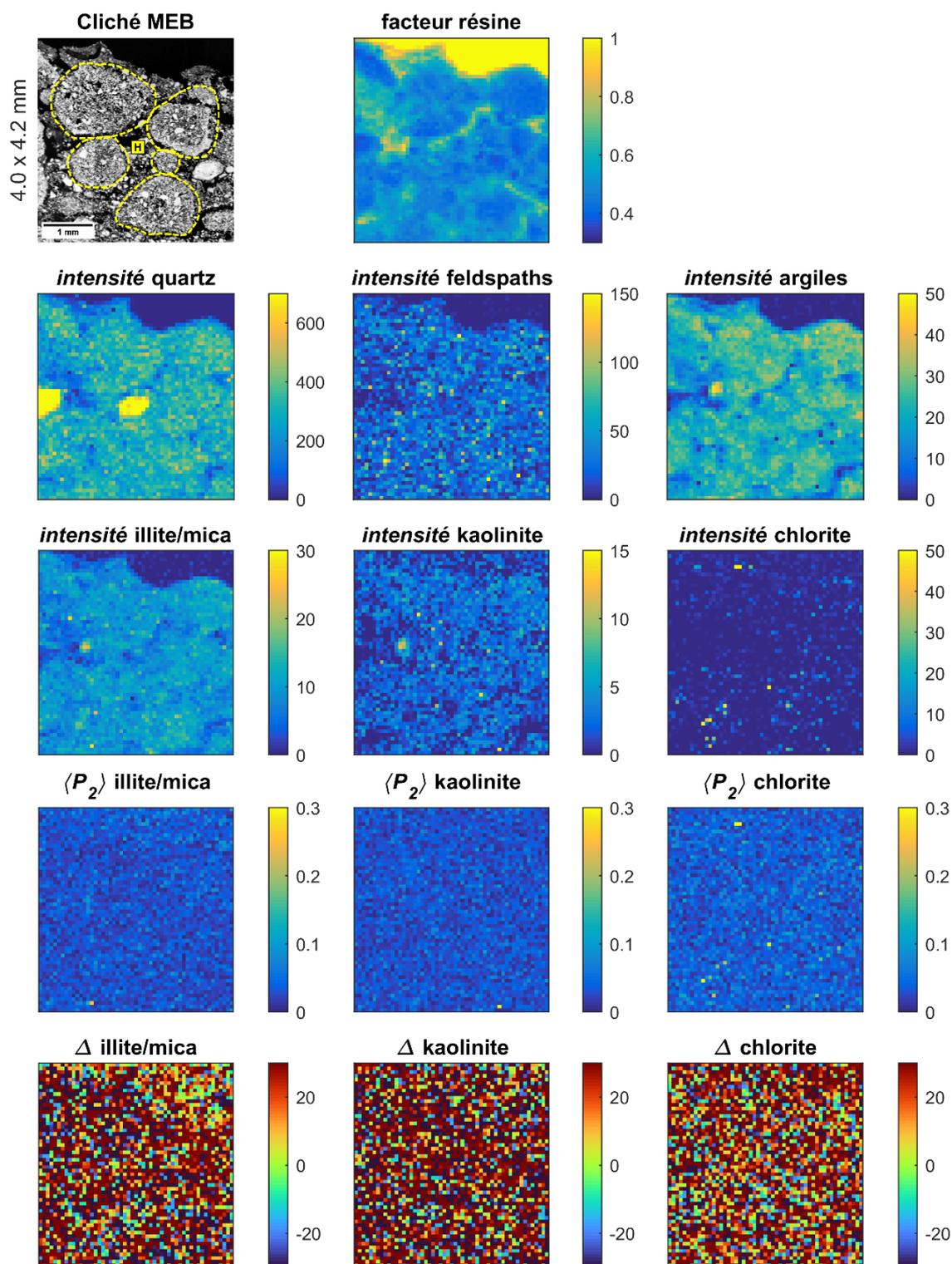


Figure 5.16. Cliché MEB et cartes de μ DRX-2D associées pour l'échantillon « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bas carte 2 ».

5.3 Comportement des minéraux argileux à la surface du sol en fonction des conditions physico-chimiques : implication sur la formation des croûtes de battance

5.3.1 Comparaison entre les tendances sur l'effet du pH, de la CEC et de la nature des cations et les observations sur les croûtes de battance formées

La formation d'une croûte de battance résulte de la réorganisation en surface des particules minérales suite i) à l'impact des gouttes de pluie qui déstructurent les agrégats et ii) au ruissellement qui permet de redistribuer les particules minérales mobilisées. La déstructuration des agrégats fait intervenir différents mécanismes (Le Bissonnais 2016). Cependant, le phénomène reste dépendant de la proportion massique de particules pouvant être extraites et mobilisées. Aussi, le problème revient à déterminer expérimentalement la proportion massique de particules fines qui peuvent être mises en suspension ainsi que les paramètres qui contribuent à modifier leur dispersion. Dans ce contexte, les minéraux argileux jouent un rôle central car ils sont les constituants minéraux majoritaires des fractions granulométriques les plus fines. Il est donc focalisé ici la discussion sur la dispersion des minéraux argileux.

Les tendances générales obtenues sur des minéraux de référence d'illite et de kaolinite saturés par du sodium (Na) et du calcium (Ca) par Chorom et Rengasamy (1995) montrent que i) la dispersion est toujours largement supérieure pour Na par rapport à Ca et ii) la proportion d'illites qui restent en suspension est bien plus importante que pour les kaolinites pour des fractions $<2 \mu\text{m}$. De plus, la proportion de particules restant stables en suspension augmente avec le pH pour Na et dans le cas de Ca, la dispersion augmente avec le pH de 3 à 7, puis diminue de 7 à 9 à cause de la précipitation de carbonate de calcium (CaCO_3) lors de l'expérience.

À partir d'échantillons issus du dispositif des 42 parcelles et sur la base de la fraction massique d'argiles ($<2 \mu\text{m}$) qui restent en suspension après agitation, Paradelo *et al.* (2013) ont montré que les parcelles amendées par un engrais potassique présentaient la fraction massique d'argiles en suspension la plus importante, néanmoins celles sous amendement sodique restaient équivalentes aux autres traitements. En écartant les données des parcelles potassiques (et amendées par de la matière organique), il a été établi une corrélation linéaire montrant que

la quantité d'argiles qui se dispersent tend à augmenter avec la diminution du pH sur une gamme de pH de 8.5 à 3.5.

Toujours sur le dispositif des 42 parcelles, Julien et Tessier (2021) ont montré que la baisse du pH de certaines parcelles est linéairement reliée à une baisse de la CEC du sol. Cette baisse de la CEC est ensuite corrélée linéairement à la baisse de la stabilité structurale des agrégats (Le Bissonnais 2016) qui correspond ici à une augmentation de la proportion massique de la fraction <50 µm après traitement (et à la diminution de la fraction >200 µm).

Les résultats de Paradelo *et al.* (2013) et de Julien et Tessier (2021) sur le site des 42 parcelles contrastent avec ce qui peut être observé pour des argiles de référence dans des cas où la saturation par un cation spécifique est complète (Chorom et Rengasamy 1995). L'opposition apparente peut s'expliquer par des approches qui diffèrent au niveau de l'échantillon à l'origine de la dispersion des particules argileuses. Dans le cas de Chorom et Rengasamy (1995), les argiles sont initialement dispersées et l'augmentation du pH induit une augmentation des charges négatives de surface qui favorise leur maintien en suspension. Dans le cas de Paradelo *et al.* (2013) et de Julien et Tessier (2021), les particules d'argiles sont dans un état naturel agrégé (ou flocculé par opposition à l'état dispersé), les mêmes charges de surface sont donc ici celles qui favorisent l'association entre les particules car elles deviennent potentiellement attractives à courte distance. L'abaissement des charges négatives de surface, caractérisée par une baisse de la CEC, conduit à organiser les particules d'argiles au travers de très faibles interactions de surface facilitant ainsi la dispersion. Leur comportement devient ici comparable à des particules de plus grande dimension (à partir de quelques microns en taille dans ce cas).

Les expériences en laboratoire de Ferry et Olsen (1975) concernent aussi l'impact des conditions physico-chimiques sur le rôle des argiles dans la formation des croûtes de battance mais s'intéressent ici spécifiquement à l'effet de la valence des cations. Pour rappel, il est démontré que i) l'augmentation de la valence des cations favorise l'agrégation des particules selon l'ordre $Al^{3+} \gg Fe^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ = Li^+$, ii) la densité apparente suit un ordre équivalent $Al^{3+} < Fe^{3+} < Ca^{2+} = Mg^{2+} < K^+ < Na^+ < Li^+$. Les résultats de Ferry et Olsen (1975) sont en accord avec ceux de Chorom et Rengasamy (1995) concluant à une dispersion plus marquée des particules argileuses dans le cas des cations monovalents par rapport aux divalents avec une extension aux trivalents. Ils permettent aussi de montrer, sans considération

sur les conditions de pH, que les croûtes de battance formées devraient voir leur densité apparente augmentée à mesure que la valence des cations majeurs baisse.

En considérant indépendamment les deux tendances, la formation des croûtes de battance devrait s'accroître dans le cas du pH dans l'ordre : $\text{CaCO}_3 < \text{NaNO}_3 < \text{Témoin} < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Tableau 2.1), et dans le cas de la valence des cations dominants du complexe d'échange selon : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{Témoin} < \text{CaCO}_3 < \text{NaNO}_3$ (Tableau 2.1, Figure 2.3). Or, le constat au niveau de la dégradation de l'état de surface du sol en fonction des conditions physico-chimiques ne correspond à aucune des tendances et indiquerait plutôt l'ordre suivant : $\text{CaCO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{Témoin} < \text{NaNO}_3$. Il semble ainsi difficile de chercher à prédire la formation des croûtes de battance uniquement à partir de la dispersion des argiles et de la relier à un seul paramètre physico-chimique. Il apparaît nécessaire de reconsidérer les conditions de dispersion des minéraux argileux en prenant en compte les paramètres permettant de rendre compte de leur dispersion. Ces paramètres peuvent potentiellement être observés au niveau des différents stades de formation des croûtes de battance.

5.3.2 Apport de la spatialisation des minéraux argileux sur la compréhension de la formation des croûtes de battance en fonction des conditions physico-chimiques

L'échantillon de prairie permet d'avoir une représentation de la spatialisation des minéraux du sol en l'absence de formation de croûte de battance. La structure agrégée et macroporeuse du sol y est conservée par la présence de plantes qui limitent l'impact direct des gouttes de pluie sur la surface du sol (Materechera, Dexter, et Alston 1992; Angers et Caron 1998). L'apport de matière organique ainsi que l'activité biologique sont quant à eux des facteurs favorisant l'agrégation du sol (Amézketa 1999; Chenu, Le Bissonnais, et Arrouays 2000) Dans ce contexte, le quartz, les feldspaths et les minéraux argileux sont distribués aléatoirement dans les macro-agrégats et la matrice argileuse du sol est isotrope (Figure 5.6). La variation de la densité au sein des macro-agrégats montre néanmoins qu'ils peuvent être localement denses, indiquant une potentielle densification naturelle de la surface lorsqu'elle n'est pas remaniée.

Les cas étudiés sur le dispositif des 42 parcelles présentent un contexte très différent avec une très faible contribution de la matière organique et l'absence de couvert végétal. Soumis

aux mêmes conditions de précipitation, tous les contextes physico-chimiques étudiés conduisent à atteindre le stade le plus avancé de formation de croûte de battance : une croûte sédimentaire déposée au-dessus d'une croûte structurale. Comme l'avaient déjà observé Bresson et Boiffin (1990), l'ensemble des parcelles étudiées ont donc atteint le stade ultime de dégradation indiquant que sans couvert végétal et avec une faible contribution de la matière organique à la surface, une croûte physique se forme obligatoirement quel que soit les conditions physico-chimiques du sol limoneux. Les différences attribuables aux conditions physico-chimiques vont ainsi se manifester principalement sur les variations d'indicateurs spécifiques témoignant de l'étendu de la dégradation de la surface, à savoir : la densification de la surface, l'épaisseur des croûtes physiques, la perte de la microstructure à l'origine agrégée qui tend à la ségrégation des minéraux, ou encore les marqueurs de l'anisotropie de la matrice argileuse du sol. La comparaison de ces indicateurs en fonction des contextes physico-chimiques constitue dans le cas présent la base de l'interprétation des potentiels mécanismes qui sont à l'origine des différents degrés de dégradation de la surface du sol.

5.3.2.1 Zones hautes

Le premier stade de formation d'une croûte physique correspond à la mise en place de la croûte structurale (Valentin et Bresson 1992). Une croûte structurale se forme quel que soit le microrelief local du sol et elle est généralement le stade de formation le plus avancé de la croûte physique au niveau des microreliefs hauts, lorsqu'ils sont préservés. L'analyse de la distribution spatiale des minéraux par l'intensité au sein des croûtes structurales situées au niveau des microreliefs hauts montrent que dans tous les contextes physico-chimiques étudiés, la distribution de l'ensemble des minéraux est aléatoire et la matrice argileuse du sol est isotrope comme dans le cas de l'échantillon de prairie. Ces microstructures se distinguent néanmoins de ce dernier par une augmentation plus marquée de la densité liée à une diminution de la macroporosité à la surface (en comparaison de la macroporosité sous la croûte structurale).

L'indicateur montrant la variation la plus notable liée aux conditions physico-chimiques est l'épaississement de la croûte structurale qui peut être classé dans le cas présent selon l'ordre : $\text{CaCO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{Témoin} < \text{NaNO}_3$. L'importance de l'impact des gouttes de pluie sur la surface du sol et de l'entrée rapide de l'eau au sein des agrégats (à l'origine de leur coalescence dans les croûtes structurales) a été démontré (Bresson et Boiffin 1990; Bresson et Cadot 1992). L'épaississement des croûtes structurales serait, dans ce cas, lié à la stabilité structurale des agrégats ou à la dispersion des argiles. Cependant, les tendances observées ici

au niveau des croûtes structurales et au laboratoire (Paradelo, van Oort, et Chenu 2013; Julien et Tessier 2021) ne semblent pas en accord. Bien que le mécanisme soit connu, l'interprétation de ces variations d'épaisseur en lien avec la stabilité structurale des agrégats reste donc délicate. En effet, les agrégats les moins stables vont avoir tendance à augmenter la contribution de particules minérales entraînées par le ruissellement. De plus, la compaction de ces mêmes agrégats va être favorisée et va limiter dans le temps la perte de particules. L'étude devrait donc être ici basée sur un suivi dynamique de l'évolution de ces croûtes structurales comme dans l'étude de Bresson et Boiffin (1990) car, au stade de formation atteint dans cette étude, la similitude des microstructures et l'organisation isotrope de la matrice argileuse du sol limitent l'interprétation sur le rôle réel des différents mécanismes.

Seules les faibles différences entre les proportions relatives des minéraux argileux (Figure 5.5) semblent indiquer qu'il pourrait y avoir un début de sélection en faveur de l'entraînement des particules d'illite/mica et de kaolinite car la contribution relative en chlorite est légèrement plus élevée par rapport à l'échantillon de prairie dans le cas des parcelles sous CaCO_3 et sous NaNO_3 (l'échantillon Témoin haut et ceux sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ne peuvent être considérés car il s'agit de variations liées à une zone de microdépression et à la dissolution des chlorites, respectivement).

5.3.2.2 Zones basses

Les limitations mentionnées au niveau des zones hautes peuvent être dépassées dans le cas de l'étude des microdépressions. Ces dernières constituent les zones privilégiées pour rendre compte de l'état dans lequel les particules de sol se sont transportées et déposées. Néanmoins, la formation de croûte sédimentaire implique de considérer à la fois, i) l'état de dispersion des particules lors de leur arrivée, ii) leur capacité à flocculer, iii) leur dimensions et iv) l'évolution de la géométrie des microdépressions lors du dépôt (forme et profondeur des microdépressions). Ces facteurs, qui ne peuvent être dissociés, complexifient fortement l'interprétation des mécanismes à l'œuvre. Pourtant, les contrastes notables décrits au niveau des dépôts d'argiles des différents contextes physico-chimiques permettent d'établir le rôle potentiel des mécanismes à l'origine des différents degrés de dégradation de la surface du sol.

À la différence des croûtes structurales situées dans les zones hautes, l'épaisseur du dépôt ne rend pas compte de l'état de dégradation de la surface du sol. En ce sens, les dépôts les moins épais des parcelles sous CaCO_3 et sous NaNO_3 correspondent aux degrés de

dégradation les moins et les plus avancés, respectivement. Dans le cas de la parcelle sous NaNO_3 , l'aplanissement très rapide de la surface du sol ne favorise pas les zones de microdépressions mais des zones de dépôt en bassin comme l'avaient observé Bresson et Boiffin (1990). Sous CaCO_3 , bien qu'une partie des microreliefs hauts soit restée présente jusqu'au moment du prélèvement, l'aplanissement de la surface du sol était déjà très marqué et la zone de prélèvement dans un microrelief bas a donc été choisie au niveau d'une zone en bassin représentative (Figure 2.4g). Dans les cas de la parcelle Témoin et celle sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, les microdépressions de dimensions pluri-centimétriques se caractérisent par des comblements respectivement total et partiel ; le cas du Témoin montrant une inversion à la surface du relief par un apport encore conséquent dans la microdépression (Figure 4.3a). Les dépôts associés au comblement des microdépressions des parcelles acides (Témoin et sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) contrastent avec les zones de dépôt en bassin des parcelles sous CaCO_3 et sous NaNO_3 par la présence de dépôts épais d'agrégats qui représentent la majeure partie du remplissage des microdépressions. Le cas du comblement de la microdépression du Témoin en zone haute diffère de tous les autres avec un comblement complet lié à la succession de dépôts fins constitués de quartz, de feldspaths et d'argiles, sans dépôts d'agrégats.

Malgré ces géométries variées au niveau des zones basses, la dispersion des particules argileuses est opérante dans l'ensemble des contextes physico-chimiques étudiés car ils présentent tous des dépôts de lit argileux. Les différences au niveau de leurs caractéristiques traduisent néanmoins des conditions à la fois de dispersion et de sédimentation des argiles impliquant des mécanismes différents.

Sous CaCO_3 , l'échantillon de sol présente des lits argileux peu épais qui surmontent des dépôts contenant également des argiles, avec un appauvrissement relativement faible en quartz et en feldspaths, et une matrice argileuse quasi-isotrope formée de l'ensemble des types d'argiles étudiés (Figure 5.11). La faible épaisseur des dépôts peut être liée à la fois à la géométrie en bassin de la zone basse et à un apport relativement faible de particules compte tenu de la préservation notable des structures agrégées en zone haute (épaisseur mesurée la plus faible pour une croûte structurale, Tableau 4.1). Dans les dépôts contenant à la fois du quartz, des feldspaths et des argiles, le transport de micro-agrégats reste un mécanisme de mise en place probable. La présence de lits argileux à la surface des séquences de dépôt suggère qu'une partie des minéraux argileux transportés est néanmoins restée en suspension au niveau de la zone de dépôt. L'isotropie des lits argileux indique que cette mise en suspension n'a pas persistée soit

par l'effet combiné d'une infiltration rapide de l'eau et de l'évaporation de la flaque (Bresson et Boiffin 1990), soit par la floculation des particules argileuses entre elles qui accélérerait leur vitesse de sédimentation et limiterait leur texturation/orientation. Bien que la densité de la croûte sédimentaire formée sous CaCO_3 soit relativement élevée, elle reste la moins épaisse, la moins ségréguée au niveau de la minéralogie et la plus isotrope. L'ensemble de ces indicateurs montrent qu'il s'agit de l'état de dégradation de la surface du sol le moins prononcé.

La croûte sédimentaire formée dans la parcelle sous NaNO_3 présente des caractéristiques morphologiques en apparence assez proches de celle formée sous CaCO_3 . Il y est observé la présence de dépôts relativement fins surmontés de lits argileux dans une zone de dépôt en bassin. Bien que ces caractéristiques soient communes, la dégradation extrême de la surface sous NaNO_3 se manifeste par la présence d'une croûte vésiculaire sous-jacente particulièrement bien développée (Figure 4.7a). Ce microhorizon ne peut se former, a posteriori, que par la fermeture quasi-totale de la porosité à la surface du sol. Dans ce contexte, l'échappement des gaz issus du sol conduit à la formation des pores vésiculaires caractéristiques (Williams, Pagliai, et Stoops 2018). La distribution des dépôts contraste nettement avec celle sous CaCO_3 avec une ségrégation très marquée entre des lits de quartz et de feldspaths surmontés par des lits argileux continus et très fins. Ces lits argileux sont quasi-uniquement constitués d'argiles et présentent une anisotropie très élevée de la matrice argileuse, les particules étant alignées dans le plan de sédimentation (Figure 5.13). La ségrégation entre les lits de quartz et de feldspaths et ceux d'argiles montre que la dispersion des particules argileuses a dû être très prononcée. Ainsi, les grains les plus grossiers de quartz et de feldspaths se sont déposés en premier alors que les argiles sont restées probablement plus longtemps en suspension dans l'eau (Figure 5.17a). En ne considérant que la valence des cations dominants le complexe d'échange (Tableau 2.1), la dispersion particulièrement intense ne peut s'expliquer car plus de 80 % de la CEC est occupée par des cations divalents ($\text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$). Aucune spécificité minéralogique ou liée au pH ne permettant d'expliquer cette très forte dispersion des particules argileuses. Il peut être alors considéré qu'une contribution, même minoritaire des cations monovalents (inférieure à 15 % de la CEC avec $\text{Na}^+ \gg \text{K}^+$), est suffisante pour engendrer des conditions aussi dispersives. Cet effet dispersif des cations monovalents même à des proportions relativement faibles du complexe d'échange est largement documenté pour les sols salés (Sposito 2008) et constitue possiblement ici le facteur principal conduisant à la dispersion des particules argileuses. Les dépôts de particules argileuses étant postérieurs et clairement séparés des dépôts de quartz et de feldspaths, les particules argileuses sont très probablement

restées en suspension au niveau d'une flaque après la phase de ruissellement. La matrice argileuse des lits particulièrement anisotrope tend à indiquer que les particules argileuses n'ont pas floculé et se sont déposées dans un état dispersé, et probablement lentement grâce à la très faible infiltration de l'eau (limitée par la croûte structurale épaisse sous-jacente). Leur orientation préférentielle très marquée dans le plan de sédimentation plaide pour un mécanisme de dépôt par évaporation qui accentue l'alignement des particules d'argiles lorsque les forces capillaires deviennent effectives en conditions insaturées en eau (Figure 5.17b). La faible épaisseur des lits argileux semble en contradiction avec le potentiel apport conséquent de particules argileuses lié à la forte dispersion des agrégats. En considérant la géométrie en bassin de la zone de dépôt et la très faible rugosité de surface rapidement atteinte au niveau de la parcelle sous NaNO_3 , la faible épaisseur des lits argileux est plus probablement liée à i) un apport par ruissellement au niveau des zones basses qui s'atténue très rapidement dans le temps avec l'aplanissement de la surface (favorisant en parallèle l'épaississement des croûtes structurales dans les zones hautes) et ii) à la présence de flaques très étendues mais peu profondes (Bresson et Boiffin 1990) répartissant l'apport en particules sur la majeure partie de la surface en accord avec la continuité des lits argileux observée. L'état de dégradation de la surface du sol le plus prononcé (caractérisé ici par la présence d'un microhorizon vésiculaire) apparaît donc lorsque les lits argileux sont à la fois continus et constitués par une matrice argileuse dense et particulièrement anisotrope.

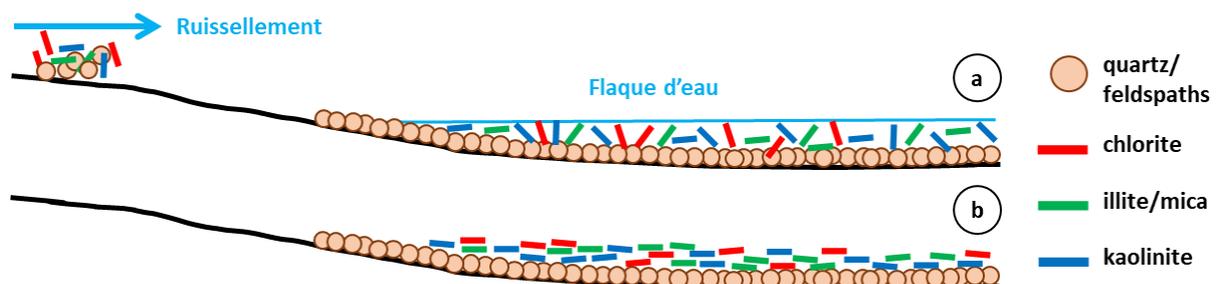


Figure 5.17. Mise en place d'une croûte sédimentaire dans une zone de dépôt en bassin :cas de la parcelle sous NaNO_3 . (a) Ségrégation entre les grains de quartz et de feldspaths et le dépôt d'argiles. Les particules d'argiles dispersées restent plus longtemps en suspension. (b) Anisotropie de la matrice argileuse dans la croûte sédimentaire sans différenciation minéralogique des argiles dans les dépôts.

Le second contexte physico-chimique qui se caractérise par la présence de lits argileux pouvant présenter des microstructures particulièrement anisotropes est celui du Témoin (Figure 5.8). Dans ce cas, le pH est modérément acide, les cations dominants du complexe

d'échange sont principalement di ou trivalents, sans contribution significative de cations monovalents (Tableau 2.1). À la différence de la parcelle sous NaNO_3 les lits argileux anisotropes présents au fond de la microdépression ne reposent pas sur des lits de grains de quartz et de feldspaths mais se sont déposés en premiers dans le fond de la microdépression, à la surface de la croûte structurale antérieurement formée (Figure 4.3a). Le même mécanisme de dispersion des particules d'argiles ne peut donc pas être avancé car les conditions physico-chimiques ne le permettent pas (sans proportion significative de cations monovalents). Une hypothèse possible qui pourrait expliquer la présence de ces dépôts argileux et un tri granulométrique préalable des particules arrivant au niveau de la microdépression. Cette éluviation pourrait être réalisée par combinaison entre la rugosité de surface, encore suffisamment marquée à la surface du sol au moment du dépôt, et l'eau de ruissellement. Dans ce contexte, le ruissellement pourrait déposer les fractions les plus grossières au niveau des microdépressions situées plus en hauteur à l'amont. Ainsi, les argiles restées en suspension viendraient ensuite se déposer au niveau des microdépressions plus basses après un transport sur des distances probablement plus grandes. L'argument qui appuie cette hypothèse est la nature des dépôts observés au niveau de la microdépression située en zone haute (Figure 5.7). Il s'agit de lits relativement fins avec une forte intensité du signal à la fois du quartz, des feldspaths et des chlorites qui constituent les argiles principalement distribuées dans la classe granulométrique des limons (Pernes-Debuysse et al. 2003; van Oort et al. 2020). En associant ces deux contextes de dépôt, la présence de lits d'argiles au fond de la microdépression du Témoin en zone basse ne caractérise pas un environnement dispersif intense mais un mécanisme de tri granulométrique de surface lors du transport des particules des zones hautes vers les zones les plus basses, qui conduit à un tri minéralogique (Figure 5.18a). De plus, ce tri minéralogique se poursuit au sein même de la microdépression lors du dépôt des argiles en suspension. Si la nature fortement anisotrope des lits argileux au fond de la microdépression peut s'expliquer par le même mécanisme d'évaporation d'une flaque d'eau comme dans le cas de la parcelle sous NaNO_3 , la ségrégation minéralogique des kaolinites à la surface du dépôt, légèrement perceptible sous NaNO_3 , est ici mise en évidence (Figure 5.18b et c). Le mécanisme conduisant à cette ségrégation est probablement lié à la sédimentation différentielle des argiles (Sposito 2008) qui peut se développer ici à la faveur d'une microdépression relativement profonde (avec une hauteur de colonne d'eau centimétrique). Bien que ces dépôts de lits argileux anisotropes puissent avoir un impact similaire à ceux observés sous NaNO_3 , ils ne créent pas de microhorizon vésiculaire sous-jacent (Figure 4.3a). La différence principale est probablement

liée à la géométrie de la surface car les lits argileux se développent essentiellement au fond de la microdépression par évaporation ce qui les rend discontinus et conduit probablement à une meilleure perméabilité locale aux gaz sur les parois de la microdépression.

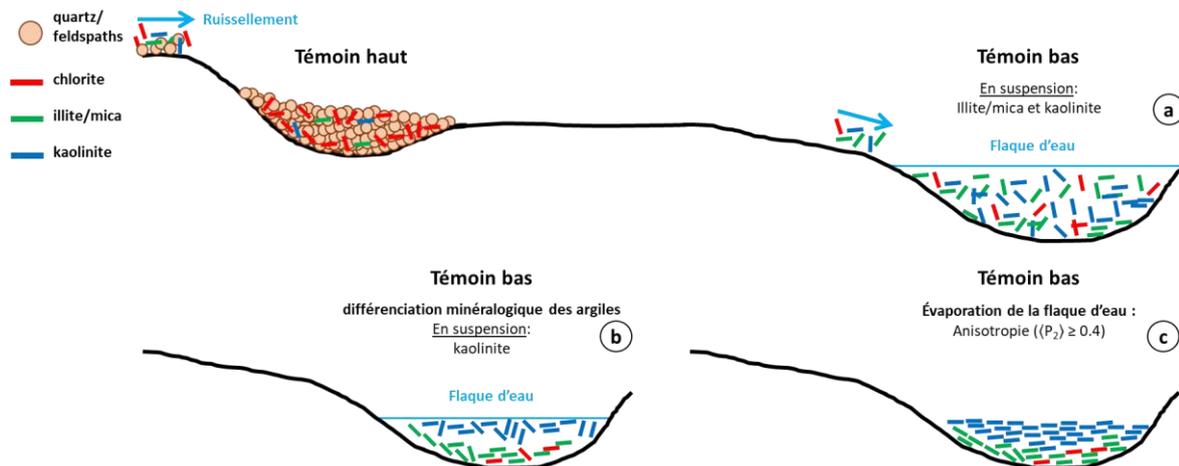


Figure 5.18. Mise en place d'une croûte sédimentaire dans une zone de microdépression : cas de la parcelle Témoin. (a) Tri granulométrique par ruissellement : dépôts de quartz, de feldspaths et de chlorites encouragés par la rugosité de surface en zone haute. Le tri par la taille des grains mène à un tri minéralogique où les illites/micas et les kaolinites sont entraînés en zone basse. (b) Sédimentation différentielle des argiles : les particules d'illite/mica se déposent avant celles de kaolinite qui restent plus longtemps en suspension. (c) Évaporation lente de la flaque d'eau : orientation préférentielle et alignement des particules d'argiles le long de la « cuvette ».

Les séquences de dépôt qui ont succédées à la sédimentation des lits argileux au fond de la microdépression en zone basse de la parcelle Témoin sont majoritairement des dépôts de reliquats de croûte ou d'agrégats (qui témoignent de précipitations intenses) et des dépôts granoclassés vers la surface (Figures 5.8 et 5.9) qui sont surmontés de lits argileux. Ces types de dépôt d'agrégats et granoclassés sont aussi caractéristiques du remplissage de la microdépression de la parcelle sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Figures 5.15 et 5.16). À l'exception du lit argileux le plus épais sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ qui présente un appauvrissement relatif en quartz et en feldspaths, les lits argileux à la surface des dépôts granoclassés des deux parcelles ne montre pas de ségrégation minérale spécifique et la matrice argileuse est faiblement anisotrope pour les illites/micas et les chlorites, voire parfois isotrope pour les kaolinites. Leur contexte de dépôt et leur organisation sont semblables à ceux décrits pour le dépôt granoclassé de la parcelle sous KCl dans la section 3. Le granoclassement normal des dépôts indique classiquement en sédimentologie une baisse de la vitesse du courant qui correspondrait ici à une diminution dans le temps de l'intensité du ruissellement pour un écoulement laminaire. À la fin de l'écoulement,

les particules les plus fines potentiellement restées en suspension s'accumulent préférentiellement à la surface et forment les lits concentrés en argiles. La nature relativement isotrope des dépôts d'argiles indique soit que l'infiltration de l'eau a été rapide, ne permettant pas la sédimentation lente des particules argileuses, soit une proportion de particules dispersées relativement faible et le transport préférentiel de micro-agrégats. Finalement, les particules argileuses en suspension ont également pu flocculer rapidement lors du dépôt. L'hypothèse d'une infiltration rapide semble limitée compte tenu des croûtes structurales formées à l'amont et du remplissage préalable par des lits argileux dans le cas de la parcelle Témoin. Les autres hypothèses restent difficiles à dissocier. Néanmoins, le cas de la parcelle Témoin montre que les séquences de dépôt granoclassées se situent vers la fin du comblement de la microdépression. Dans ce contexte, l'apport en particules argileuses dispersées est limité par le dépôt préalable de particules argileuses et la coalescence des agrégats. De plus, la hauteur de sédimentation devient de plus en plus faible et l'apport de plus en plus laminaire sur une surface aplanie. Ces arguments militent dans ce cas pour un apport privilégié de micro-agrégats riches en argiles qui se concentrent à la surface des séquences granoclassées, limitant ainsi la texturation des lits d'argiles par une sédimentation plus rapide qui peut rester associée à des dépôts de grains fins de quartz et feldspaths. Les lits argileux formés sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sont aussi présents vers des profondeurs plus importantes dans la microdépression. Dans ces conditions, l'hypothèse d'un contexte physico-chimique acide ayant un complexe d'échange dominé par un cation trivalent (Al^{3+}) pourrait permettre d'expliquer ces dépôts. En effet, dans ces conditions les agrégats persistent plus longtemps en surface comme l'atteste la structure encore agrégée en zone haute (Figure 5.14) et l'état de surface de la parcelle lors du prélèvement (Figure 2.4d). Il en résulte une proportion de particules dispersées qui doit ainsi être minimisée dès le stade d'érosion des agrégats. De plus, même lorsque la profondeur de dépôt et la dispersion des particules argileuses permet d'aboutir à un lit argileux relativement appauvri en quartz et en feldspaths et relativement enrichi en argiles à l'issue du granoclassement, la présence majoritaire de cations trivalents limite la densification de ce lit et sa texturation comme l'avaient observé Ferry et Olsen (1975). Ces limitations à la fois de la déstabilisation des agrégats, de l'apport en particules argileuses dispersées et de la texturation des dépôts argileux, sont probablement liées à la présence majoritaire d'un cation trivalent dans des conditions acides ; et conduit à une dégradation de la surface du sol moins accentuée que dans le cas de la parcelle Témoin modérément acide.

6 Conclusions et perspectives

Les travaux de cette thèse se sont portés sur la spatialisation de la minéralogie des argiles pour comprendre leur rôle dans la formation des croûtes de battance en fonction des conditions physico-chimiques du sol. Sur le site expérimental de longue durée des 42 parcelles de l'INRAE de Versailles, des échantillons de surface du sol à structure conservée ont été prélevés au niveau de microreliefs haut et bas. Les parcelles, maintenues sous un sol nu, présentent des contextes physico-chimiques contrastés après plus de 90 ans d'amendements spécifiques (Témoin, CaCO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Les échantillons ont tous été analysés avec la même procédure :

- i)* Une description micromorphologique obtenue à partir d'une mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés réalisées à l'échelle centimétrique au microscope électronique à balayage (MEB).
- ii)* Une à plusieurs zones d'intérêt d'échelle pluri-millimétrique sélectionnées à partir de la mosaïque d'images obtenue au MEB, ont été cartographiées en microdiffraction 2D de rayons X ($\mu\text{DRX-2D}$) au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL.

Une nouvelle approche a été développée sous Matlab[®] pour extraire et spatialiser les descripteurs de l'organisation des différents types de minéraux argileux du site expérimental : i) leurs intensités ; ii) leurs fonctions de distribution d'orientation des particules (FDO) à partir du paramètre d'ordre 2 ($\langle P_2 \rangle$) et iii) la déviation angulaire Δ du maximum de la FDO par rapport à la référence (ici la surface du sol). La spatialisation des descripteurs a été validée sur un échantillon modèle composé d'argiles de référence présentant des orientations préférentielles.

L'analyse spatialisée des zones d'intérêt par $\mu\text{DRX-2D}$ sur les échantillons de surface de sol permet de déterminer les différences minéralogiques et organisationnelles des argiles entre les microreliefs hauts et bas et leurs microhorizons associés. La contribution relative en argiles est relativement plus importante au niveau des croûtes sédimentaires des microreliefs bas par rapport aux croûtes structurales des microreliefs hauts, confirmant les processus de transport et de dépôt des argiles par ruissellement. Bien que la surface analysée soit de quelques dizaines de millimètres carrés, elle est suffisante pour rendre compte de processus pédologiques actifs (indépendants de la formation des croûtes de battance) impactant les argiles en fonction des conditions physico-chimiques du sol. Effectivement, la contribution relativement plus faible en argiles dans la parcelle sous NaNO_3 indique leur lessivage dans ce contexte

particulièrement dispersif (van Oort et al. 2016). La contribution relativement faible en chlorite sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ confirme leur dissolution préférentielle en condition acide (van Oort et al. 2020). Les autres contextes étudiés (sous prairie, carbonaté et modérément acide) ne semblent pas engendrer de modifications notables sur la minéralogie des argiles comme l'avait déjà observé Pernes-Debuyser *et al.* (2003).

Les résultats concernant l'hétérogénéité minéralogique et organisationnelle des microstructures ont permis d'établir de nouvelles hypothèses sur les mécanismes de formation des croûtes de battance en fonction du contexte physico-chimique du sol. Les croûtes structurales, qui se développent en premier, se caractérisent majoritairement par une réorganisation locale des particules argileuses qui conserve leurs orientations aléatoires à l'échelle observée, sans ségrégation minéralogique. Les contextes physico-chimiques du sol vont donc principalement impacter l'épaisseur des croûtes structurales dans les zones d'érosion des microreliefs hauts, l'épaississement augmentant à la faveur de conditions plus dispersives dans l'ordre : $\text{CaCO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{Témoin} < \text{NaNO}_3$. Cet ordre correspond à ce qui est observé en terme de dégradation de la surface du sol au niveau des microreliefs bas, mais il ne peut être expliqué par une tendance suivant un paramètre unique classiquement utilisé en science du sol comme le pH, la CEC, la valence des cations dominants du complexe d'échange, la stabilité structurale des agrégats ou encore la fraction d'argiles qui se dispersent.

En comparaison de l'échantillon de prairie caractérisé par l'absence de croûte de battance, toutes les conditions physico-chimiques du sol (maintenu sans végétation) étudiées conduisent au stade ultime de formation de croûte de battance, à savoir le développement d'une croûte sédimentaire. Bien qu'ayant été formées dans les mêmes conditions de précipitation, elles présentent néanmoins différents mécanismes de transport et de dépôt d'argiles en fonction du contexte physico-chimique du sol dans lequel elles se sont mises en place. L'étude des argiles dans les croûtes sédimentaires au niveau des microreliefs bas permet de faire ressortir trois grandes classes de dépôt contenant des argiles :

- i) *La matrice argileuse des dépôts d'agrégats.* À l'image des agrégats originaux ou des agrégats coalescés des croûtes structurales, la matrice argileuse des dépôts d'agrégats des croûtes sédimentaires est isotrope et ne présente aucune ségrégation argileuse (Témoin, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). L'exception est le dépôt de reliquats de croûte sédimentaire presque exclusivement composée d'argiles qui présentent une anisotropie marquée (Témoin bas carte 1). Dans tous les cas, le mécanisme d'un ruissellement intense est

très probablement le seul à pouvoir expliquer leur transport. De plus, ce transport implique que les agrégats mobilisés soient peu sensibles à la dispersion des particules argileuses.

ii) *Les lits enrichis en argiles de fin de séquence de dépôt granoclassé.* Ces lits argileux vont d'une orientation généralement isotrope à faiblement anisotrope. Ils sont constitués de l'ensemble des minéraux argileux étudiés et peuvent montrer un appauvrissement relatif en quartz et en feldspaths. Le mécanisme de sédimentation (probablement rapide) à l'origine de ces dépôts de fin de séquence est dépendant de i) l'état de dispersion des particules argileuses en suspension qui vont sédimenter et ii) la hauteur de la colonne de sédimentation au niveau de la microdépression. En considérant ces deux facteurs, il est possible d'observer des lits argileux quasi-isotropes appauvris relativement en quartz et en feldspaths (Témoin et sous CaCO_3) ou non (sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ainsi que des lits appauvris et plus anisotropes (sous KCl). Bien que leurs caractéristiques puissent varier, les séquences de dépôt présentant un granoclassement normal semblent relativement communes aux différentes conditions physico-chimiques étudiées, à l'exception de la parcelle sous NaNO_3 .

iii) *Les lits argileux quasi-exclusivement composés d'argiles.* Ils sont décrits dans la littérature sous le terme de « skin seals » et sont observés à la surface de dépôts granoclassés ou de dépôt de grains lavés, les « washed-out layers ». Ils sont aussi visibles à la base des « washed-out layers » et se qualifient alors de « washed-in layers » (Williams, Pagliai, et Stoops 2018). Les mécanismes à l'origine de ces lits argileux restent discutés et les hypothèses sur les mécanismes de leur mise en place avancés dans cette thèse semblent différer de celles actuellement considérées. Compte tenu de l'anisotropie marquée des argiles dans ces lits, ils se forment très probablement lors du développement de flaques d'eau persistantes et plus particulièrement par évaporation de celles-ci. Trois sous-classes de lits argileux ont pu être observés, chacun dérivant de mécanismes pouvant être spécifiques de contextes physico-chimiques :

a) *Les dépôts argileux sur lits de grains lavés.* Il s'agit du cas déjà le plus décrit dans la littérature (Figure 1.3, « skin seal » au-dessus du « washed-out layer »). Il ne se retrouve que dans un contexte où les argiles sont fortement dispersées, ce qui engendre une séparation nette lors du dépôt entre les grains lavés et plus grossiers de quartz et de feldspaths et le dépôt quasi-exclusif d'argiles restées en suspension (Figure 5.17). L'état de dispersion nécessaire aux argiles pour observer ces structures n'est possible que dans un contexte sous influence d'un

cation monovalent (cas de l'échantillon *NaNO₃ bas*). Dans ce contexte, la morphologie de la microdépression semble un facteur secondaire qui pourrait probablement jouer sur l'épaisseur du dépôt, et potentiellement la ségrégation des différents types de minéraux argileux au sein même du dépôt.

- b) *Les dépôts argileux indépendants*. Ces dépôts argileux se font sans lien apparent avec les microhorizons qui l'encadrent, l'exemple ici est celui du dépôt de lits argileux de fond de la microdépression du Témoin (Témoin bas carte 1). Les lits pourraient être apparentés à des « washed-in layers » mais les mécanismes de formation montrent qu'ils dérivent i) d'un tri lors du transport lié à la rugosité de surface de la parcelle qui limite l'apport en grains grossiers, ne laissant probablement arriver que les argiles en suspension dans les microreliefs bas (Figure 5.18a) ; ii) d'une profondeur de la microdépression suffisante pour que la sédimentation différentielle se développe, engendrant une ségrégation au niveau des types d'argiles (Figure 5.18b) et la concentration en surface des minéraux argileux de la fraction la plus fine, les kaolinites dans le cas présent (Figure 5.18c).
- c) *Les dépôts argileux d'érosion/transport*. Ils présentent une anisotropie de la matrice argileuse moins marquée, probablement liée à la rugosité de surface du dépôt sous-jacent constitué de grains grossiers, mais la ségrégation minéralogique des types d'argiles y est significative (cas de l'échantillon de sol sous KCl). Il s'agirait ici de deux mécanismes déjà décrit (Norton 1987) qui se succèdent : i) un ruissellement relativement intense qui érode la surface et ne laisse sur place que les grains grossiers et lavés ; ii) une phase de sédimentation qui ne fait intervenir que le dépôt des particules restées en suspension ce qui conduisant à un enrichissement relatif en illite/mica et en kaolinite. Dans ce cas, l'hypothèse d'un appauvrissement relatif en chlorite lié à un tri préalable lors du transport (comme dans le cas de dépôts argileux indépendants) est aussi possible, il s'agirait alors d'une variante liée à l'érosion de surface entre les deux cas étudiés.

Ces hypothèses sur les mécanismes de dépôt des lits argileux indiquent donc que dans les sols limoneux, la mise en place de microhorizons de type « washed-out layer », « washed-in layer », et « skin seal » lors de la formation d'une croûte structurale est plus probablement liée au développement d'une croûte sédimentaire dont la succession des

mécanismes de dépôt vont potentiellement pouvoir impliquer des mécanismes i) de tri granulométrique et minéralogique lors du transport, ii) de développement d'une flaque d'eau et iii) de sédimentation différentielle lors du dépôt pouvant prendre différentes formes en fonction de la dispersion des argiles et de la profondeur de la microdépression.

À partir de l'analyse des différents types de lits argileux ainsi que des mécanismes associés, ces travaux de thèse permettent de rendre compte des états de dégradation des surfaces du sol au niveau des croûtes sédimentaires. Le développement le plus limité de la croûte sédimentaire est observé sous CaCO_3 avec une épaisseur relativement faible et des dépôts de lits argileux en fin de séquence granoclassés, isotropes et sans ségrégation des argiles. Dans ce contexte, la présence de carbonates limite la dispersion des particules d'argiles en favorisant la stabilisation des agrégats par des conditions de pH basique et la présence majoritaire de cations divalents. L'apport est donc limité et les particules argileuses apportées sont probablement sous forme de micro-agrégats. L'influence de cations à forte valence s'observe aussi dans le cas de la parcelle acide sous $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les dépôts sont plus conséquents que sous CaCO_3 , probablement à la faveur de la géométrie en microdépression de la zone d'étude, mais ils sont essentiellement constitués de dépôts d'agréats. Les lits argileux se déposent en fin séquence granoclassée et sont faiblement anisotropes, avec une ségrégation des argiles par rapport au quartz et aux feldspaths mais contenant l'ensemble des types d'argiles. L'effet dominant du cation trivalent Al^{3+} peut être avancé. Toujours en lien avec la valence du cation mais dans le cas opposé, la parcelle sous NaNO_3 montre les marques de dégradation de la surface du sol les plus avancées. Les lits argileux sont paradoxalement les plus fins qui soient observés. Ces lits sont continus, argileux et déposés sur des lits de grains lavés, avec une anisotropie très élevée. La dispersion particulièrement marquée des argiles dans un contexte sous l'influence d'un cation monovalent (Na^+) est connue mais pour une proportion de sodium échangeable dans le complexe d'échange supérieur à 15 %. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la dégradation de la surface du sol peut se manifester pour une proportion inférieure, comprise entre 10 et 15 %. Le cas de la parcelle Témoin a montré des caractéristiques très particulières de dégradation. En effet, les conditions de pH, les cations dominants le complexe d'échange (Ca^{2+} et Al^{3+}), les valeurs de CEC ou encore la stabilité structurale (ou la fraction massique d'argiles qui se dispersent) ne reflètent pas l'état de dégradation marqué de la surface du sol. Le cas du Témoin est particulièrement important car il représente un sol modèle qui aurait une baisse conséquente de la proportion de matière organique en surface dans un contexte d'acidification naturelle et modérée. L'explication d'une telle dégradation dans ces conditions

reste à définir, néanmoins la considération du phénomène est à noter. Il apparaît néanmoins que dans ces conditions, la dispersion des argiles peut être suffisamment marquée. En couplant la dispersion à l'effet de la rugosité de surface du sol lors du transport et du dépôt, il est alors possible d'obtenir des dépôts argileux indépendants qui caractérisent un état de dégradation relativement élevé.

L'étude est actuellement limitée par la nature des minéraux argileux analysés. En effet, seules les phases discrètes des argiles ont été discriminées et l'identification minéralogique reste qualitative. Il serait pertinent d'effectuer une analyse minéralogique quantitative des argiles par une approche type Rietveld. L'identification des minéraux argileux interstratifiés et la détermination de la quantité de particules argileuses dans les dépôts les plus anisotropes permettraient à terme d'établir une nouvelle variable au processus d'érosion hydrique. Cela éclaircirait davantage le rôle joué par les argiles dans l'évolution de la surface du sol. Concernant les perspectives à cette étude, associer la rugosité 2D des différentes surfaces avec l'organisation de la matrice argileuse soulignerait davantage la dynamique des processus de formation des croûtes de battance. Il serait aussi intéressant d'observer les structures internes via une imagerie 3D à l'aide de la microtomographie à rayons X. Cette technique d'imagerie permettrait de caractériser, sur le set d'échantillons, la connectivité entre les pores en 3D et la rugosité de la surface dans l'espace tels qu'a pu réaliser Hyväluoma *et al.* (2012) et observer le compactage des agrégats du sol par l'impact de gouttes de pluie comme Menon *et al.* (2015). Cela permettrait, à terme, d'estimer la distribution des différentes phases minérales sur l'ensemble de l'échantillon en adaptant la méthodologie utilisée en μ DRX-2D à l'imagerie en 3D. Les interprétations des zones d'intérêt par μ DRX-2D et par imagerie MEB pourraient être couplées à une cartographie chimique. L'emploi d'une sonde EDS (spectromètre de rayons-X par dispersion d'énergie) associée au MEB permet l'analyse spatialisée des éléments constitutifs d'un échantillon observé au MEB. Cela permettrait *in fine* de mettre en évidence la chimie des minéraux argileux présentant une anisotropie marquée. Enfin, les travaux de cette thèse ont porté sur la dynamique de la formation des croûtes de battance mais sans prendre en considération la notion de temps. Une étape supplémentaire de l'étude pourrait porter sur l'analyse de la surface des parcelles au cours des différents stades de développement d'une croûte de battance. Il serait aussi intéressant d'appliquer l'approche développée à des sols ayant une minéralogie des argiles différente ou à d'autres types de croûte de battance, voire à des croûtes biologiques ou encore à l'interaction sol/vivant entre les particules argileuses et les systèmes racinaires. Une étude sur le rôle des racines, des champignons et des bactéries sur

l'organisation des particules d'argiles a déjà été menée (Dorioz, Robert, et Chenu 1993) et a mis en évidence au MEB une orientation préférentielle des particules argileuses autour d'hyphes de champignon ou de poils absorbants.

Références

- Afes. 2009. *Référentiel pédologique 2008*. Versailles: Editions Quae.
- Amézketa, E. 1999. « Soil Aggregate Stability: A Review ». *Journal of Sustainable Agriculture* 14 (2-3): 83-151. https://doi.org/10.1300/J064v14n02_08.
- Anderson, K., S. Wells, et R. Graham. 2002. « Pedogenesis of Vesicular Horizons, Cima Volcanic Field, Mojave Desert, California ». *Soil Science Society of America Journal* 66 (3): 878-87. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.8780>.
- Angers, D. A., et J. Caron. 1998. « Plant-Induced Changes in Soil Structure: Processes and Feedbacks ». In *Plant-Induced Soil Changes: Processes and Feedbacks*, édité par N. Van Breemen, 55-72. Developments in Biogeochemistry. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2691-7_3.
- Antoine, P., J. Catt, J. P. Lautridou, et J. Sommé. 2003. « The Löss and Coversands of Northern France and Southern England ». *Journal of Quaternary Science* 18 (3-4): 309-18. <https://doi.org/10.1002/jqs.750>.
- Balabane, M., et A. F. Plante. 2004. « Aggregation and Carbon Storage in Silty Soil Using Physical Fractionation Techniques ». *European Journal of Soil Science* 55 (2): 415-27. <https://doi.org/10.1111/j.1351-0754.2004.0608.x>.
- Barré, P., T. Eglin, B. T. Christensen, P. Ciais, S. Houot, T. Kätterer, F. van Oort, et al. 2010. « Quantifying and Isolating Stable Soil Organic Carbon Using Long-Term Bare Fallow Experiments ». *Biogeosciences* 7 (11): 3839-50. <https://doi.org/10.5194/bg-7-3839-2010>.
- Boiffin, J. 1984. « La dégradation structurale des couches superficielles du sol sous l'action des pluies ». Paris, France. <https://hal.inrae.fr/tel-02858167>.
- Bradford, J. M., et C. Huang. 1992. « Mechanisms of Crust Formation: Physical Components ». In *Soil Crusting Chemical and Physical Processes*, 55-72. Boca Raton, USA: Lewis Publishers.
- Bradford, J. M., P. A. Remley, J. E. Ferris, et J. B. Santini. 1986. « Effect of Soil Surface Sealing on Splash from a Single Waterdrop ». *Soil Science Society of America Journal* 50 (6): 1547-52. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000060033x>.
- Bresson, L. M., et J. Boiffin. 1990. « Morphological Characterization of Soil Crust Development Stages on an Experimental Field ». *Geoderma* 47 (3): 301-25. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(90\)90035-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(90)90035-8).
- Bresson, L. M., et L. Cadot. 1992. « Illuviation and Structural Crust Formation on Loamy Temperate Soils ». *Soil Science Society of America Journal* 56 (5): 1565-70. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600050038x>.

- Bresson, L. M., et C. Valentin. 1994. « Soil Surface Crust Formation: Contribution of Micromorphology ». In *Developments in Soil Science*, édité par A. J. Ringrose-Voase et G. S. Humphreys, 22:737-62. Soil Micromorphology: Studies in Management and Genesis. Elsevier.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166248108704604>.
- Brewer, R. 1964. *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. Huntington, New York, USA: R. E. Krieger Publishing Compant.
- Bullock, P., éd. 1985. *Handbook for Soil Thin Section Description*. Albrighton, England: Waine Research Publications. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19861904489>.
- Burgevin, H., et S. Henin. 1939. « Dix années d'expériences sur l'action des engrais sur la composition et les propriétés d'un sol de limon ». *Annales Agronomiques* 9 (6).
- Chen, Y., J. Tarchitzky, J. Brouwer, J. Morin, et A. Banin. 1980. « Scanning Electron Microscope Observations on Soil Crusts and Their Formation ». *Soil Science* 130 (1): 49-55. <https://doi.org/10.1097/00010694-198007000-00008>.
- Chenu, C., Y. Le Bissonais, et D. Arrouays. 2000. « Organic Matter Influence on Clay Wettability and Soil Aggregate Stability ». *Soil Science Society of America Journal* 64 (4): 1479-86. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6441479x>.
- Chiang, S. C., L. T. West, et D. E. Radcliffe. 1994. « Morphological Properties of Surface Seals in Georgia Soils ». *Soil Science Society of America Journal* 58 (3): 901-10. <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800030038x>.
- Chorom, M., et P. Rengasamy. 1995. « Dispersion and Zeta Potential of Pure Clays as Related to Net Particle Charge under Varying PH, Electrolyte Concentration and Cation Type ». *European Journal of Soil Science* 46 (4): 657-65. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01362.x>.
- Clegg, Z, P. J Farres, et J. W Poesen. 1999. « Soil Surface Drip Point Features: An Integrated Approach Using Analytical Photogrammetry and Soil Micromorphology ». *CATENA* 35 (2): 303-16. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(98\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(98)00109-X).
- Commissariat général au développement durable. 2018. *Environnement & agriculture. Les chiffres clés - Édition 2018*. Ministère de la transition écologique, Paris. <https://side.developpement-durable.gouv.fr/Default/doc/SYRACUSE/403522/environnement-et-agriculture-les-chiffres-cles-environment-and-agriculture-key-figures>.
- Costanza, R., R. d'Arge, R. de Groot, S. Farber, M. Grasso, B. Hannon, K. Limburg, et al. 1997. « The Value of the World's Ecosystem Services and Natural Capital ». *Nature* 387 (6630): 253-60. <https://doi.org/10.1038/387253a0>.
- Dabat, T., F. Hubert, E. Paineau, P. Launois, C. Laforest, B. Grégoire, B. Dazas, E. Tertre, A. Delville, et E. Ferrage. 2019. « A General Orientation Distribution Function for Clay-Rich Media ». *Nature Communications* 10 (1): 5456. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0>.

- Dabat, T., P. Porion, F. Hubert, E. Paineau, B. Dazas, B. Grégoire, E. Tertre, A. Delville, et E. Ferrage. 2020. « Influence of Preferred Orientation of Clay Particles on the Diffusion of Water in Kaolinite Porous Media at Constant Porosity ». *Applied Clay Science* 184. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105354>.
- Darboux, F., et B. Algayer. 2013. *Croûtes de battance, ruissellement, érosion hydrique*. Editions Quae. <https://hal.inrae.fr/hal-02805627>.
- Dorioz, J.M., M. Robert, et C. Chenu. 1993. « The Role of Roots, Fungi and Bacteria on Clay Particle Organization. An Experimental Approach ». *Geoderma* 56 (1-4): 179-94. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(93\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0016-7061(93)90109-X).
- Evans, D. D., et S. W. Buol. 1968. « Micromorphological Study of Soil Crusts ». *Soil Science Society of America Journal* 32 (1): 19-22. <https://doi.org/10.2136/sssaj1968.03615995003200010005x>.
- FAO. 2015. *Status of the World's Soil Resources: Main Report*. Rome, Italy. <https://www.fao.org/documents/card/fr/c/c6814873-efc3-41db-b7d3-2081a10ede50/>.
- Ferrage, E. 2004. « Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne ». Université de Grenoble. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008341>.
- Ferry, D. M., et R. A. Olsen. 1975. « Orientation of Clay Particles as It Relates to Crusting of Soil ». *Soil Science* 120 (5): 367-75. <https://doi.org/10.1097/00010694-197511000-00008>.
- Gal, M., L. Arcan, I. Shainberg, et R. Keren. 1984. « Effect of Exchangeable Sodium and Phosphogypsum on Crust Structure - Scanning Electron Microscope Observations ». *Soil Science Society of America Journal* 48 (4): 872-78. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800040035x>.
- Girard, M. C., C. Walter, J. C. Rémy, J. Berthelin, et J. L. Morel. 2011. *Sols et environnement*. 2e éd. Sciences sup. Dunod. <https://www.dunod.com/sciences-techniques/sols-et-environnement-cours-exercices-corriges-et-etudes-cas>.
- Gis Sol. 2011. *L'état des sols de France*. <https://www.gissol.fr/publications/rapport-sur-letat-des-sols-de-france-2-849>.
- Hubert, F. 2008. « Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré: Implications minéralogique et pédologique ». Poitiers, France: Université de Poitiers. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00378892>.
- Hubert, F., L. Caner, A. Meunier, et B. Lanson. 2009. « Advances in Characterization of Soil Clay Mineralogy Using X-Ray Diffraction: From Decomposition to Profile Fitting ». *European Journal of Soil Science* 60 (6): 1093-1105. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01194.x>.

- Hyväluoma, J., M. Thapaliya, J. Alaraudanjoki, T. Sirén, K. Mattila, J. Timonen, et E. Turtola. 2012. « Using Microtomography, Image Analysis and Flow Simulations to Characterize Soil Surface Seals ». *Computers & Geosciences* 48: 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2012.05.009>.
- Jamagne, M. 1973. « Contribution à l'étude pédogénétique des formations loessiques du Nord de la France ». Liège, Belgium: Université de Liège. <https://hal.inrae.fr/tel-02859648>.
- Jamagne, M., M. Eimberck, et S. Desbourdes. 2011. *Grands paysages pédologiques de France*. Collection Synthèses. Versailles, France: Éditions Quae.
- Julien, J. L., et D. Tessier. 2021. « Rôles du pH, de la CEC effective et des cations échangeables sur la stabilité structurale et l'affinité pour l'eau du sol ». *Etude et Gestion des Sols* 28 (1): 159-79.
- Kooistra, M. J., et W. Siderius. 1986. *Micromorphological Aspects of Crust Formation in a Savanna Climate under Rainfed Subsistence Agriculture*. Édité par F. Callebaut, D. Gabriels, et M. De Boodt. Assessment of soil surface sealing and Crusting. Flanders Research Center for Soil Erosion and Soil Conservation, Ghent.
- Kwaad, F. J. P. M., et H. J. Mùcher. 1994. « Degradation of Soil Structure by Welding - a Micromorphological Study ». *CATENA* 23 (3): 253-68. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(94\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90071-X).
- Lado, M., et M. Ben-Hur. 2004. « Soil Mineralogy Effects on Seal Formation, Runoff and Soil Loss ». *Applied Clay Science*, Third Mediterranean Clay Meeting, 24 (3): 209-24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.03.002>.
- Le Bissonnais, Y. 2016. « Aggregate Stability and Assessment of Soil Crustability and Erodibility: I. Theory and Methodology ». *European Journal of Soil Science* 67 (1): 11-21. https://doi.org/10.1111/ejss.4_12311.
- Le Bissonnais, Y., H. Benkhadra, E. Gallien, M. Eimberck, D. Fox, P. Martin, C. Douyer, L. Ligneau, et J. F. Ouvry. 1996. « Genèse du ruissellement et de l'érosion diffuse sur sols limoneux : analyse du transfert d'échelle du m² au bassin versant élémentaire agricole ». *Géomorphologie : relief, processus, environnement* 2 (3): 51-64. <https://doi.org/10.3406/morfo.1996.885>.
- Le Bissonnais, Y., et A. Bruand. 1993. « Crust Micromorphology and Runoff Generation on Silty Soil Materials during Different Seasons ». *Catena Supplement*, n° 24: 1-16.
- Le Bourlot, C., P Landois, S. Djaziri, P. O. Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, M. Pinault, et al. 2012. « Synchrotron X-Ray Diffraction Experiments with a Prototype Hybrid Pixel Detector ». *Journal of Applied Crystallography* 45: 38-47. <https://doi.org/10.1107/S0021889811049107>.
- Le Villio, M., D. Arrouays, W. Deslais, J. Daroussin, Y. Le Bissonnais, et D. Clergeot. 2001. « Estimation des quantités de matière organique exogène nécessaires pour restaurer et entretenir les sols limoneux français à un niveau organique donné ». *Etude et Gestion des Sols* 8 (1): 47.

- Leguédou, S. 2003. « Mécanismes de l'érosion diffuse des sols. Modélisation du transfert et de l'évolution granulométrique des fragments de terre érodés ». Université d'Orléans. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00516390>.
- Manté, C., D. Borschneck, C. Mocuta, R. van den Bogaert, D. Montagne, C. Cammas, et S. Cornu. 2020. « Combining Wavelets with Statistical Inference to Map the Mineralogical Composition of Pedological Features from Synchrotron X-Ray Diffraction Data ». *SN Applied Sciences* 2 (1265): 20. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2971-1>.
- Materechera, S. A., A. R. Dexter, et A. M. Alston. 1992. « Formation of Aggregates by Plant Roots in Homogenised Soils ». *Plant and Soil* 142 (1): 69-79. <https://doi.org/10.1007/BF00010176>.
- McIntyre, D. S. 1958a. « Permeability Measurements of Soil Crusts Formed by Raindrop Impact ». *Soil Science* 85 (4): 185-89. <https://doi.org/10.1097/00010694-195804000-00002>.
- McIntyre, D. S. 1958b. « Soil Splash and the Formation of Surface Crusts by Raindrop Impact ». *Soil Science* 85 (5): 261-66.
- Menon, M., X. Jia, G.J. Lair, P.H. Faraj, et A. Blaud. 2015. « Analysing the Impact of Compaction of Soil Aggregates Using X-Ray Microtomography and Water Flow Simulations ». *Soil and Tillage Research* 150: 147-57. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.02.004>.
- Mermut, A. R., S. H. Luk, M. J. M. Römken, et J. W. A. Poesen. 1995. « Micromorphological and Mineralogical Components of Surface Sealing in Loess Soils from Different Geographic Regions ». *Geoderma* 66 (1): 71-84. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00053-D](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00053-D).
- Millennium Ecosystem Assessment, éd. 2005. *Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis*. Washington, DC: Island Press.
- Mocuta, C., M. I. Richard, J. Fouet, S. Stanesco, A. Barbier, C. Guichet, O. Thomas, S. Hustache, A. V. Zozulya, et D. Thiaudière. 2013. « Fast Pole Figure Acquisition Using Area Detectors at the DiffAbs Beamline – Synchrotron SOLEIL ». *Journal of Applied Crystallography* 46 (6): 1842-53. <https://doi.org/10.1107/S0021889813027453>.
- Moni, C. 2008. « Stabilisation physique et physico-chimique de la matière organique dans les horizons profonds du sol ». Paris, France: UMPC. <https://www.theses.fr/2008PA066196>.
- Moore, D. C., et M. J. Singer. 1990. « Crust Formation Effects on Soil Erosion Processes ». *Soil Science Society of America Journal* 54 (4): 1117-23. <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400040033x>.
- Morgan, R. P. C. 2005. *Soil Erosion and Conservation*. Wiley Ed. Malden, MA: Blackwell Pub.
- Mücher, H. J., et J. De Ploey. 1977. « Experimental and Micromorphological Investigation of Erosion and Redeposition of Loess by Water ». *Earth Surface Processes* 2 (2-3): 117-24. <https://doi.org/10.1002/esp.3290020204>.

- Mücher, H. J., J. de Ploey, et J. Savat. 1981. « Response of Loess Materials to Simulated Translocation by Water: Micromorphological Observations ». *Earth Surface Processes and Landforms* 6 (3-4): 331-36. <https://doi.org/10.1002/esp.3290060312>.
- Norton, L. D. 1987. « Micromorphological Study of Surface Seals Developed under Simulated Rainfall ». *Geoderma, Micromorphology and submicroscopical studies of North American soils*, 40 (1): 127-40. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(87\)90018-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(87)90018-8).
- Onofiok, O., et M. J. Singer. 1984. « Scanning Electron Microscope Studies of Surface Crusts Formed by Simulated Rainfall ». *Soil Science Society of America Journal* 48 (5): 1137-43. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800050037x>.
- Pagliai, M. 1993. « Micromorphology and Soils Management ». In *Developments in Soil Science*, édité par A. J. Ringrose-Voase et G. S. Humphreys, 22:623-40. Soil Micromorphology: Studies in Management and Genesis. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166248108704495>.
- Pagliai, M., E. B. A. Bisdom, et S. Ledin. 1983. « Changes in Surface Structure (Crusting) after Application of Sewage Sludge and Pig Slurry to Cultivated Agricultural Soils in Northern Italy ». *Geoderma* 30 (1): 35-53. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(83\)90055-1](https://doi.org/10.1016/0016-7061(83)90055-1).
- Pagliai, M., et G. Stoops. 2010. « Physical and Biological Surface Crusts and Seals ». In *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*, 419-40. Elsevier. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444531568000192>.
- Panagos, P., P. Borrelli, J. Poesen, C. Ballabio, E. Lugato, K. Meusburger, L. Montanarella, et C. Alewell. 2015. « The New Assessment of Soil Loss by Water Erosion in Europe ». *Environmental Science & Policy* 54: 438-47. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2015.08.012>.
- Paradelo, R., F. van Oort, et C. Chenu. 2013. « Water-Dispersible Clay in Bare Fallow Soils after 80 Years of Continuous Fertilizer Addition ». *Geoderma* 200-201: 40-44. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.01.014>.
- Pernes-Debuyser, A., M. Pernes, B. Velde, et D. Tessier. 2003. « Soil Mineralogy Evolution in the INRA 42 Plots Experiment (Versailles, France) ». *Clays and Clay Minerals* 51 (5): 577-84. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510512>.
- Poesen, J., F. Ingelmo-Sanchez, et H. Mucher. 1990. « The Hydrological Response of Soil Surfaces to Rainfall as Affected by Cover and Position of Rock Fragments in the Top Layer ». *Earth Surface Processes and Landforms* 15 (7): 653-71. <https://doi.org/10.1002/esp.3290150707>.
- Robert, M., et P. Stengel. 1999. « Sols et agriculture : ressource en sol, qualité et processus de dégradation. Une prospective mondiale, européenne et française ». *Cahiers Agricultures* 8 (4): 301-8.
- Shainberg, I. 1992. « Chemical and Mineralogical Components of Crusting ». In *Soil Crusting Chemical and Physical Processes*, Taylor&Francis Inc, 33-53. Bosa Roca, United States.

- Slattery, M. C., et R. B. Bryan. 1992. « Laboratory Experiments on Surface Seal Development and Its Effect on Interrill Erosion Processes ». *Journal of Soil Science* 43 (3): 517-29. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00157.x>.
- Southard, R. J., I. Shainberg, et M. J. Singer. 1988. « Influence of Electrolyte Concentration on the Micromorphology of Artificial Depositional Crust ». *Soil Science* 145 (4): 278-88.
- Sposito, G. 2008. *The Chemistry of Soils*. 2nd ed. Oxford ; New York: Oxford University Press.
- Stockmann, Uta, Budiman Minasny, et Alex B. McBratney. 2014. « How Fast Does Soil Grow? » *Geoderma* 216: 48-61. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.007>.
- Stratégie thématique en faveur de la protection des sols*. 2006. 52006DC0231. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A52006DC0231&qid=1415372109081>.
- Valentin, C. 1984. « Effects of Soil Moisture and Kinetic Energy on the Mechanical Resistance of Surface Crusts ». In . Ghent, Belgium. <https://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:15314>.
- Valentin, C., et L. M. Bresson. 1992. « Morphology, Genesis and Classification of Surface Crusts in Loamy and Sandy Soils ». *Geoderma* 55 (3): 225-45. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90085-L](https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90085-L).
- Valentin, C., et J. F. Ruiz Figueroa. 1987. « Effects of Kinetic Energy and Water Application Rate on the Development of Crusts in a Fine Sandy Loam Soil Using Sprinkling Irrigation and Rainfall Simulation ». In , 401-8. <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:24499>.
- van Oort, F, R. Paradelo, F. Monna, C. Chenu, D. Baize, A. Guérin, S. Breuil, et al. 2020. « La collection historique d'échantillons de sols de l'essai patrimonial des "42 parcelles" (INRAE, Versailles) : une machine à remonter le temps... » *Etude et Gestion des Sols* 27 (1): 321.
- van Oort, F, N. Proix, R. Paradelo, G. Delarue, S. Breuil, D. Baize, et A. Richard. 2016. « Dernières nouvelles de 42 vieilles parcelles. Indicateurs d'évolutions pédologiques infra-centenaires en Néoluvisol de lœss nu, sous contrainte d'applications continues ». *Etude et Gestion des Sols* 23 (1): 143-62.
- Veneau, G., M. F. Rousseau-Djabri, et M. Robert. 1996. « Suivi de l'évolution des sols à long terme (1929-1992) : Le dispositif des 42 parcelles de Versailles ». *Inra, Rap. Int., Unité de Science du sol, Versailles*, 112.
- Wakindiki, I. I. C., et M. Ben-Hur. 2002. « Soil Mineralogy and Texture Effects on Crust Micromorphology, Infiltration, and Erosion ». *Soil Science Society of America Journal* 66 (3): 897-905. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.8970>.
- Walter, C., A. Bispo, C. Chenu, A. Langlais, et C. C. Schwartz. 2015. « Les services écosystémiques des sols : du concept à sa valorisation ». In *Cahiers Demeter*, 53-68. <https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-01137484>.

- Watson, R. T., I. R. Noble, B. Bolin, N. H. Ravindranath, D. J. Dokken, et D. J. Verardo. 2000. « IPCC: Land Use, Land-Use Change and Forestry ». Cambridge University Press. <https://www.ipcc.ch/report/land-use-land-use-change-and-forestry/>.
- Wenk, H. R., W. Kanitpanyacharoen, et M. Voltolini. 2010. « Preferred Orientation of Phyllosilicates: Comparison of Fault Gouge, Shale and Schist ». *Journal of Structural Geology* 32 (4): 478-89. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2010.02.003>.
- Wentworth, C. K. 1922. « A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments ». *The Journal of Geology* 30 (5): 377-92. <https://doi.org/10.1086/622910>.
- West, L. T., S. C. Chiang, et L. D. Norton. 1992. « The Morphology of Surface Crusts ». In *Soil Crusting Chemical and Physical Processes*, 73-92. Boca Raton, USA: Lewis Publishers.
- Williams, A. J., M. Pagliai, et G. Stoops. 2018. « Physical and Biological Surface Crusts and Seals ». In *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths (Second Edition)*, édité par G. Stoops, V. Marcelino, et F. Mees, 539-74. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044463522800019X>.