

TH-L21.

UNIVERSITE PARIS VII
U.E.R DES SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE

GFJ

THÈSE

présentée à
L'UNIVERSITÉ PARIS VII

pour l'obtention du
DOCTORAT DE SPÉCIALITÉ EN GÉOLOGIE APPLIQUÉE

par

Ary BRUAND

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION DE MATÉRIAUX GONFLANTS

APPLICATION A UN MATÉRIAU PROVENANT D'UN SOL
ARGILO-LIMONEUX DE L'AUXERROIS

Soutenue le 27 février 1985 devant la Commission d'examen composée de :

MM. G. BOCQUIER

Président

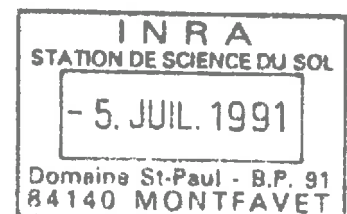
R. PROST

Rapporteur

G. CALAS

M. JAMAGNE

G. MONNIER



AVANT-PROPOS

Je tiens à remercier Messieurs G. BOCQUIER, R. PROST, C. CALAS, M. JAMAGNE et G. MONNIER pour leur parrainage scientifique et l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, D. BAIZE, L.M. BRESSON, Ph. CAMBIER, J. DUCAROIR, Ph. ILDEFONSE et D. TESSIER avec lesquels les fréquentes discussions ont toujours été profitables à la réflexion, Mmes A. LE BARS, A. DESTREHEM et C. NOUGAREDE pour la frappe et la mise en page, enfin tous mes collaborateurs de la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. Versailles pour leur aide quotidienne et leur amitié.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : MATERIEL ET METHODES

DEUXIEME PARTIE : ORGANISATION DU MATERIAU SECHE A L'AIR

TROISIEME PARTIE : ANALYSE MINERALOGIQUE DE LA FRACTION
ARGILE

QUATRIEME PARTIE : DYNAMIQUE DE L'ESPACE PORAL EN FONCTION
DE L'ETAT D'HYDRATATION

CINQUIEME PARTIE : NATURE DES LIAISONS ASSURANT LA COHESION
DU MATERIAU A L'ECHELLE INTERPARTICULAIRE

SIXIEME PARTIE : DISCUSSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Introduction

L'étude des propriétés de transfert, de rétention d'eau, de gonflement et de retrait des matériaux du sol nécessite la connaissance de leur organisation, c'est-à-dire, de l'arrangement des constituants les uns par rapport aux autres et de son corollaire, la géométrie de l'espace poral.

Or, la géométrie de l'espace poral de matériaux gonflant varie en fonction de l'état d'hydratation. Ces variations sont dues à des modifications intervenant dans l'arrangement des différents constituants et dépendent de la nature et de l'état de ceux-ci, ainsi que des types d'assemblage et de liaison existant entre eux.

Par ailleurs, la description de l'organisation ne peut généralement être faite que pour le matériau déshydraté. La démarche la plus fréquemment utilisée consiste à amener un échantillon dans un état d'hydratation donné et à le déshydrater ensuite. A cet effet, les méthodes mises au point visent à déshydrater les échantillons sans en modifier l'organisation. Les travaux menés pour discuter la validité de telles méthodes indiquent que les résultats obtenus sont très variables suivant la nature et l'état d'hydratation des échantillons.

Plutôt que de chercher à améliorer l'une ou l'autre de ces méthodes de déshydratation, nous allons au contraire en

utiliser une qui a pour effet de modifier l'organisation des échantillons. Ce qui importe, en fait, c'est que le "chemin" qui permet de passer de l'échantillon dans un état d'hydratation donné à celui déshydraté puisse être décrit avec précision.

Ainsi, c'est en soumettant les échantillons à des contraintes hydriques croissantes qu'ils seront progressivement déshydratés. Pour cela, nous utiliserons les données expérimentales du comportement hydrique qui permettent de déterminer le volume apparent et la teneur en eau d'un échantillon pour une contrainte hydrique donnée. De la sorte nous pourrons décrire le "chemin" qui permet de passer de l'état hydraté à l'état déshydraté. Dans ce dernier état, la description de l'arrangement des constituants et celle de l'espace poral seront effectués.

En procédant de cette façon, nous allons donc chercher à établir des relations entre l'organisation du matériau déshydraté et celle du matériau dans un état d'hydratation donné. L'objectif n'est pas seulement d'aboutir à une description de la dynamique de l'organisation pour le matériau de sol étudié en fonction de l'état d'hydratation mais aussi de voir, d'une part, comment cette dynamique de l'organisation peut être liée à la nature et aux modes d'assemblage des différents constituants et, d'autre part, comment elle peut rendre compte du cas général des matériaux gonflants.

Ainsi, après avoir précisé l'origine du matériau étudié ainsi que les méthodes employées, nous aborderons successivement :

- la caractérisation de l'organisation du matériau séché à l'air qui permettra de déterminer les principaux niveaux d'organisation et par conséquent la taille des échantillons à étudier ;

- l'analyse minéralogique de la fraction argile au cours

de laquelle seront déterminés la nature, l'état et les proportions de chacun des constituants ;

- la dynamique de la géométrie de l'espace au cours de cycles déshydratation-réhydratation et pour des activités de l'eau comprises entre 0 et 1 ;

- enfin, la nature des constituants assurant la cohésion du matériau à l'échelle interparticulaire en faisant varier leur état.

Ces différents chapîtres seront en grande partie abordés indépendamment les uns des autres. La discussion générale qui suivra et permettra, dans un premier temps, d'aboutir à une description de la dynamique de l'organisation du matériau lorsque l'état d'hydratation varie puis, à partir de cet exemple précis, de proposer une démarche pour l'étude de l'organisation des matériaux de sol.

Première partie

Matériel et méthodes

I - INTRODUCTION

Il s'agit de préciser l'origine du matériau, les principaux caractères de l'horizon dont il est issu et les modalités de l'échantillonnage. Quant aux méthodes, nous indiquerons pour chacune d'entre elles l'objectif visé et les conditions d'utilisation.

II - MATERIEL

Le matériau étudié appartient à l'horizon B d'un profil de sol de "terres d'Aubues". Ce profil de sol est situé sur les plateaux de Bourgogne, à une trentaine de kilomètres au sud-est d'Auxerre, dans les bois communaux du village de Lichères (situation détaillée en annexe I).

Les "terres d'Aubues" ont déjà fait l'objet d'une thèse de 3ème cycle et d'une étude dans le cadre de la cartographie au 1/100 000ème de la région de Tonnerre (BAIZE 1971, 1972 a et b, 1976). Ces sols semblent résulter de l'érosion d'une couverture pédologique des plateaux calcaires où prédominaient des sols de type lessivé acide. Ceux-ci se seraient différenciés à partir d'un matériau argileux et rubéfié d'origine pédologique. Les horizons B argileux et rougeâtres seraient les témoins de cette ancienne formation pédologique.

A. PRINCIPAUX CARACTERES MORPHOLOGIQUES ET ANALYTIQUES DE L'HORIZON DONT EST ISSU LE MATERIAU ETUDIE (cf. annexe I)

L'horizon dont est issu le matériau est de couleur brun rougeâtre (5 YR 4/4 à 4/8 humide) et possède une structure polyédrique nette (3 à 5 mm). Les revêtements argileux rougeâtres sont très nombreux. La fraction inférieure à 2 microns représente entre 50 et 60 % de la terre fine. Le rapport de la quantité de fer extrait par la méthode DEB (1950) sur la quantité de fer total est supérieur à 0,5. Les valeurs obtenues pour le pH eau sont voisines de 5,5. La valeur de la capacité d'échange, exprimée en meq par 100 g de la fraction argile, est d'environ 35 meq. Le complexe absorbant est essentiellement saturé par le calcium.

Si l'on utilise les données concernant des horizons B de "terres d'Aubues" proche de celui-ci, la fraction argile serait constituée de kaolinite, de minéraux argileux 2/1 et d'oxyhydroxydes de fer (BAIZE, 1971 et 1976).

B. ECHANTILLONNAGE

Afin d'obtenir des échantillons représentatifs et de ne pas trop perturber les organisations naturelles par fragmentation, ce sont des volumes de plus d'un dm³ qui ont été

prélevés entre 80 et 110 cm de profondeur.

De la sorte, on ne prélève ni la partie supérieure de l'horizon B nettement dégradée, ni la partie inférieure très influencée par la proximité du calcaire.

Les résultats des analyses granulométrique et chimique obtenus pour le matériau ainsi prélevé sont présentés dans le tableau 1. Ils sont cohérents avec les données concernant l'horizon dont est issu le matériau.

III- METHODES

A. DESHYDRATATION DES ECHANTILLONS

Certaines techniques telles que la confection de lames minces ou l'injection de mercure dans la porosité nécessitent que l'échantillon soit déshydraté.

Trois chemins peuvent être suivis pour déshydrater les échantillons (fig. 1) :

- le premier consiste à amener l'échantillon à l'équilibre avec une humidité relative proche de 50 %. Cette valeur est celle qui est généralement atteinte lors d'un séchage à l'air libre dans le laboratoire, c'est pourquoi on désigne ici cette technique de déshydratation par "séchage à l'air" ;

- le second débute par une congélation rapide de l'eau contenue dans l'échantillon et la glace ainsi formée est ensuite sublimée. Cette technique est la "congélation-lyophilisation" ;

- enfin, le troisième nécessite que l'eau contenue dans l'échantillon soit tout d'abord remplacée par un liquide miscible

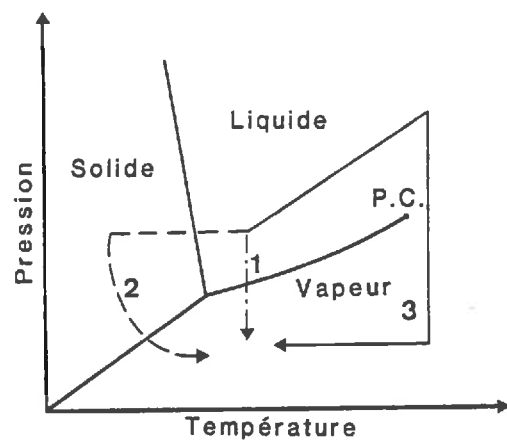


Figure 1 : Diagramme de phases où sont indiqués les différents chemins suivis pour déshydrater les échantillons (1 : séchage à l'air ; 2 : congélation-lyophilisation et 3 : point-critique).

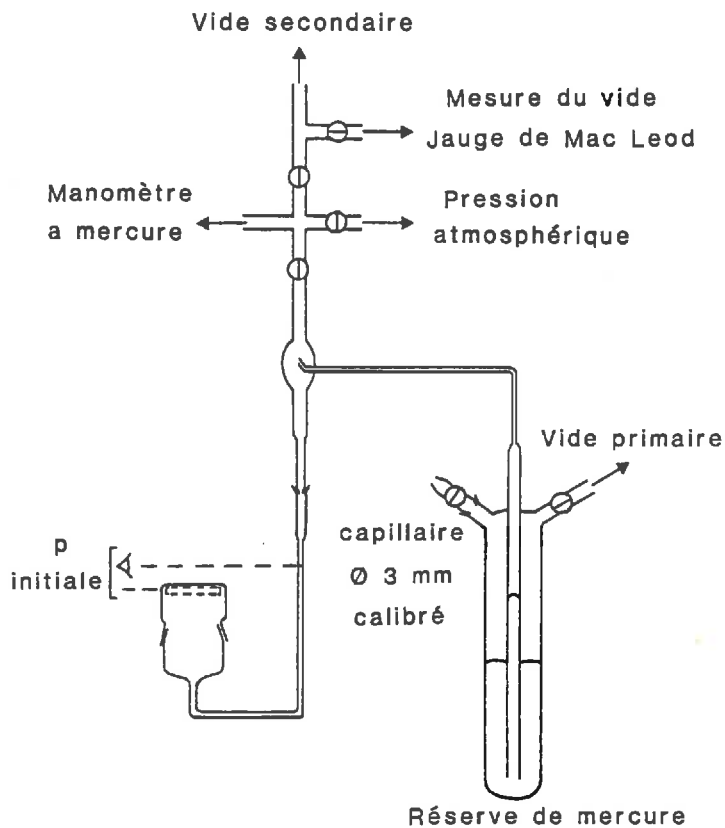


Figure 2 : Schéma du dispositif utilisé en porométrie au mercure pour le remplissage des cellules et la détermination des grands pores (d'après CAMBIER et PROST, 1981).

avec l'eau et le gaz carbonique liquide. Puis, lorsque la porosité est saturée de CO_2 liquide, l'échantillon est porté dans un domaine de température et de pression tel que le point critique du CO_2 soit dépassé. Il s'agit de la technique du "point-critique".

1. La technique du "séchage à l'air" (S.A.)

Les échantillons sont successivement mis en équilibre avec des humidités relatives de 95 % ($pF = 4,84$), 81 % ($pF = 5,42$) et 47 % ($pF = 6,03$) à l'aide de solutions salines saturées (tab 2)

2. La technique de "congélation-lyophilisation" (C.L.)

Le but de l'opération est, en figeant le système, de déshydrater le matériau sans en modifier la structure.

Des échantillons de 20 à 40 mm³ de volume (pour les échantillons de taille millimétrique) ou de 2 à 3 mm d'épaisseur sur 1 à 2 cm de diamètre (pour les échantillons de taille centimétrique) sont rapidement congelés par immersion dans du fréon 22 ($T_e = -40,8^\circ\text{C}$, $T_c = -145^\circ\text{C}$) refroidi par de l'azote liquide. Cette congélation entraîne une migration de l'eau interfoliaire des smectites vers la microporosité, donc une diminution de d_{001} apparent (AHLRICHS et WHITE, 1962 ; ANDERSON et HOESKSTRA, 1965).

La lyophilisation est réalisée à -40°C , la pression est de 10^{-1} mbar. La température du condenseur est de -45°C . Cette opération demande 48 à 72 h. Il se produit au cours du processus de sublimation, dans ces conditions, un transfert d'eau au sein de l'échantillon, des cristaux de glace ayant les rayons de courbure les plus petits vers les cristaux de glace plus gros. En effet, la pression de vapeur saturante est plus élevée à la surface d'un cristal à petit rayon de courbure qu'à la surface d'un autre à rayon de courbure plus grand (HOMSHAW, 1979 et 1980).

Activité de l'eau (a_w)	Humidité relative (Hr) % à 20°C	Pression (p) bar	pF	Méthode utilisée pour fixer l'activité de l'eau (a_w)
1	100	0		eau libre
0,999993 0,999927 0,999275	99,9993 99,9927 99,9275	0,01 0,1 1	1 2 3	pression pneumatique
0,99275 0,9819	99,275 98,19	10 25	4 4,38	
0,98 0,95 0,90 0,81 0,795 0,66 0,47	98 95 90 81 79,5 66 47	28 69 151 263 331 562 1072	4,45 4,84 5,18 5,42 5,52 5,75 6,03	Cu SO ₄ , 5 H ₂ O Na ₂ SO ₃ , 7 H ₂ O Zn SO ₄ , 7 H ₂ O (NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ Cl NaNO ₂ K SCN Solutions salines saturées

Tableau 2 : correspondance entre l'activité de l'eau (a_w), l'humidité relative (Hr), la pression pneumatique (p) et le pF. (le volume molaire partiel de l'eau a été pris égal à une constante pour établir ce tableau) (d'après TESSIER, 1975, et PROST et al., 1983).

3. La technique du "point critique" (P.C.)

C'est en supprimant les forces capillaires que cette technique doit permettre de déshydrater le matériau sans en modifier la structure.

Deux cas sont à considérer :

- d'une part, lorsque l'échantillon est désaturé, l'échange de l'eau résiduelle par l'acétone se fait en phase vapeur (BOURLET et FIES, 1981) ;

- d'autre part, lorsque l'échantillon est saturé d'eau, l'échange de l'eau par l'acétone se fait en phase liquide avec des solutions de concentration croissante (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 98 et 100 % d'acétone) (TESSIER et BERRIER, 1979).

De la sorte, la tension superficielle passe de 75 dyne/cm pour de l'eau à 55,5 dyne/cm par un mélange à 5 % d'acétone et à 26,6 dyne/cm pour de l'acétone. A cela s'ajoutent des relations solide-liquide différentes de celles que l'on peut observer avec l'eau. En effet, au cours de l'échange eau-acétone, le complexe argile-eau est remplacé par un complexe argile-acétone. Le gonflement interlamellaire est modifié dans le cas de la montmorillonite comme l'a montré GLAESER (1948 et 1954).

De plus, si l'on se rapporte aux données fournies par HALA et al. (1968), on note que le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau sur la pression de vapeur d'eau saturante passe à 25°C de 1, pour de l'eau libre, à 0,9889 ($p_F = 4,18$), pour un mélange à 5 % d'acétone, et à 0,93 ($p_F = 5$) pour un mélange à 30 % d'acétone (tab. 3). Cette évolution du rapport de la pression partielle de vapeur d'eau sur la pression de vapeur d'eau saturante intervient lors de l'échange de l'eau par de l'acétone en phase vapeur.

Les échantillons, une fois saturés par l'acétone sont placés dans la cellule d'un appareil à point critique BALZERS UNION FL 9496. A une température voisine de 10°C et une pression de 60 atm., l'acétone est échangé par du CO₂ liquide. Puis, quand on porte la température de la cellule à 35°C, la pression atteint

% volumique d'acétone	P_{H_2O}/P_{H_2O} saturante à 25°C	pF
1	0,997805	3,48
2	0,995598	3,78
3	0,993379	3,95
4	9,991149	4,08
5	0,988907	4,18
10	0,977539	4,48
20	0,954100	4,84
30	0,930800	5,0
50	0,888022	5,2

Tableau 3 : correspondance entre le % volumique d'acétone dans un mélange eau-acétone à 25°C, le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau sur la pression de vapeur d'eau saturante à 25°C et le pF (d'après HALA et al., 1968).

110 atmosphères et le point critique du CO_2 est dépassé. De la sorte, tout en maintenant la température supérieure à $31,1^\circ\text{C}$, on peut éliminer le CO_2 sans créer de ménisque entre les phases gazeuse et liquide.

B. METHODES DE DISPERSION

Les opérations de dispersion ont été menées en faisant varier l'état des constituants, dans un premier temps pour recueillir la fraction argile du matériau, dans un second pour étudier la nature des forces assurant la cohésion du matériau à l'échelle interparticulaire.

C'est pourquoi, les méthodes utilisées agissent de façon spécifique sur l'état des constituants. Ainsi, le matériau est dispersé :

- à l'aide d'une agitation mécanique sans autre traitement préalable ;

- en modifiant la charge des constituants par ajout d'une molécule à fort pouvoir dispersant (hexamétaphosphate) ;

- en saturant la capacité d'échange par un cation monovalent sans avoir d'excès de sel. Ce cation conduit à un bon développement de la couche diffuse, donc à une cohésion plus faible que dans le cas d'un cation bivalent ;

- en détruisant d'éventuels ciments comme la matière organique ou des oxyhydroxydes de fer.

1. Obtention de la fraction argile

Trois méthodes de dispersion sont utilisées :

- La première n'utilise qu'une très faible agitation mécanique dans l'eau à partir du matériau conservé humide et forcé à travers un tamis de $50\ \mu\text{m}$. Cette première opération permet de

séparer la fraction sable du reste du matériau. La fraction argile est prélevée sur la suspension ainsi obtenue après sédimentation. L'opération est renouvelée pour recueillir la fraction argile présente dans la suspension. Les fractions limon fin et limon grossier sont obtenues successivement de la même façon. Il s'agit donc d'extractions par épuisement ;

- La seconde, met en oeuvre un protocole où, après destruction de la matière organique, le complexe d'échange est saturé par des ions sodium. La dispersion du matériau est poursuivie par agitation mécanique jusqu'à ce que la totalité de l'argile soit dispersée. Ce type de dispersion est réalisé au Laboratoire d'analyse des sols d'Arras à partir du matériau séché à l'air et tamisé à 2 mm. Les techniques de dispersion utilisées ici n'ont pas d'action spécifique sur d'éventuels ciments tels que des oxyhydroxydes de fer. Cette méthode doit permettre d'obtenir la quasi-totalité de l'argile sans que les constituants minéraux ne soient modifiés.

- Enfin, la troisième utilise une molécule à fort pouvoir dispersant (hexamétaphosphate de sodium), la matière organique ayant été préalablement détruite. Ce type de dispersion est réalisé au Laboratoire d'analyse des sols d'Arras à partir du matériau séché à l'air et tamisé à 2 mm. Cette méthode permet de séparer les particules élémentaires constituant le matériau.

2. Dispersion du matériau en fonction de l'état des constituants

La cohésion du matériau humide et celle du matériau séché à l'air sont différentes, elles seront, pour cette raison, toutes les deux étudiées. On utilise pour cela des agrégats humides (25 % de teneur en eau) et des agrégats séchés à l'air, tous deux forcés à travers un tamis de 1 mm. Dans le premier cas, on obtient une pâte et dans le second, une terre tamisée à 1 mm.

Afin de permettre les comparaisons entre les résultats obtenus à la suite des différents prétraitements, ceux-ci ne diffèrent que par un seul paramètre. Ils sont présentés dans le tableau 4.

Sur les suspensions obtenues, les proportions en fractions < 0,5, 0,5-2, 2-5, 5-20, 20-50, 50-200 et 200-1000 microns sont déterminées. Les deux fractions les plus grossières sont séparées par tamisage alors que les autres sont déterminées par la méthode de la pipette de Robinson (DEMOLON, 1960).

C. ETUDE DE L'ORGANISATION DU MATERIAU

Cette étude implique que soient décrits l'arrangement des constituants ainsi que l'espace poral qui en résulte.

1. Arrangement des constituants

On utilise ici les données fournies par l'observation de lames minces en microscopie optique et d'échantillons massifs en microscopie électronique à balayage.

a) Microscopie optique

Des lames minces sont confectionnées à partir d'échantillons de taille décimétrique orientés et séchés à l'air (Résine Raigipol EM 10). Des grandes lames sont utilisées en microscopie optique (50 x 100 mm) et des lames plus petites (30 x 45 mm) le sont pour les microanalyses à la microsonde. Les estimations de surface pour chacune des phases identifiées sont réalisées à l'aide d'un compteur de point semi-automatique adapté sur la platine du microscope optique. Seuls les "objets" pour lesquels la dimension la plus petite est supérieure à 20 microns sont comptabilisés. Cette technique permet aussi de préciser la géométrie de l'espace poral.

b) Microscopie électronique à balayage

Des échantillons de taille millimétrique et deshydratés selon les méthodes décrites précédemment sont

Echantillon	Agitation par retournement pendant 2 h à 20°C avec 200 ml de :	Saturation avec NH_4^+ (dialyse)	Transfert en allonge Ajustement du pH à 9,0 avec NH_4OH	Agitation par retournement pendant 1/2 h.
équivalent de 10 g de matériau séché à 105°C	H_2O		XXX	XXX
	Solution de $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ N/10	XXX	XXX	XXX
	Solution d'hexamétaphosphate de sodium à 15 g/l		XXX	XXX
	Réactif de Tamm (pH = 3,0) à l'obscurité	XXX	XXX	XXX

Tableau 4 : présentation des différents prétraitements utilisés pour l'étude de la nature des liaisons assurant la cohésion du matériau.

observés. Un premier ensemble d'observations est réalisé, sur des échantillons séchés à l'air (S.A.) ou déshydratés par la méthode du point critique (P.C.), pour une part à l'aide d'un microscope JEOL JSM 35 et pour une autre part à l'aide d'un microscope JEOL T 20. Un second ensemble d'observations est réalisé sur des échantillons préalablement déshydratés à l'aide du dispositif "cryoscan" (TESSIER et BERRIER, 1979 ; TESSIER et QUIRK, 1979 ; TESSIER, 1984). Ce dispositif permet de déshydrater l'échantillon par congélation-lyophilisation (C.L.) et d'observer une surface obtenue par fracture de l'échantillon alors qu'il est congelé. On cherche ainsi à obtenir un plan de fracture indépendant des éventuelles discontinuités de l'échantillon. Le dispositif "cryoscan" est adapté sur un microscope JEOL JSM 35.

2. Description de la géométrie de l'espace poral

La géométrie de l'espace poral est décrite d'une part, à partir de la courbe d'injection de mercure pour les pores accessibles par des rayons de constriction de 570 μm à 3,7 nm et d'autre part, à partir de l'isotherme de désorption d'azote pour les pores accessibles par des rayons de constriction de 16 à 2 nm.

a) Porométrie à partir de la courbe d'injection de mercure

Selon le formalisme repris par VACHIER et al. (1974) et pour des pores cylindriques, on peut relier le rayon de constriction r_c à p la pression nécessaire pour que le mercure entre dans le pore par la relation :

$$r_c = \frac{2 \gamma \cos \phi}{p}$$

avec :

γ = tension superficielle du mercure

ϕ = angle de raccordement du ménisque à l'interface mercure solide

La valeur adoptée pour l'angle Φ est de 150° (CAMBIER et PROST, 1981) et celle adoptée pour la tension superficielle γ est de $0,48 \text{ Nm}^{-1}$ (LAWRENCE, 1978).

La mesure de la taille des pores accessibles à des rayons de constriction compris entre 570 et $7,5 \mu\text{m}$ est réalisée à l'aide d'un dispositif décrit par CAMBIER et PROST (1981) (fig. 2).

Pour les pores accessibles à des rayons de constriction comprises entre $7,5 \mu\text{m}$ et $3,7 \text{ nm}$, nous avons utilisé un porosimètre CARLO ERBA. Il permet d'appliquer des pressions comprises entre 1 et 2 000 bars. La montée en pression est temporisée pour éliminer les erreurs dues à la cinétique de pénétration du mercure.

b) Porométrie à partir de l'isotherme de désorption d'azote

Les échantillons (300 à 400 mg) sont chauffés à 453 K pendant 24 h. Le vide atteint est de 10^{-5} Torr . L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est faite à 77 K .

Le formalisme utilisé pour calculer le spectre de porosité à partir de l'isotherme est celui proposé par PIERCE (1953) qui s'appuie sur l'équation de KELVIN.

D. IDENTIFICATION DES ESPECES MINERALOGIQUES

Les phases cristallisées sont d'abord identifiées par diffraction des rayons X. On utilisera ensuite les spectrométries pour caractériser les phases microcristallisées ou amorphes et préciser les données obtenues en diffraction des rayons X.

1. Diffraction X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la

structure cristalline du feuillet élémentaire et de préciser le mode d'empilement des feuillets. (BRINDLEY et BROWN, 1980 ; CAILLERE et al., 1982).

Les échantillons sont étudiés sous forme de poudre finement broyée ou de dépôt orienté sur des lames de verre. La raie K_{α} du cobalt ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$) ou celle du cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) sont utilisées.

La distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

où θ est l'angle d'incidence ;

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

L'utilisation d'une cellule (fig. 3) permet soit de contrôler l'humidité relative avec laquelle l'échantillon est en équilibre, soit de soumettre l'échantillon au vide d'une pompe à palette et de le chauffer.

Si on contrôle la nature des cations échangeables et celle du solvant, le gonflement interfoliaire varie suivant la nature des minéraux argileux (BRINDLEY et BROWN, 1980). On emploie le test préconisé par ROBERT et TESSIER (1974) qui utilise l'éthylène-glycol après que l'échantillon ait été saturé par le potassium.

2. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une spectrométrie d'absorption de rayonnements gamma par le noyau de l'isotope ^{57}Fe présent à 2 %. Cette spectrométrie donne des indications sur l'environnement immédiat des atomes de fer dans le réseau cristallin (JANOT, 1972 ; GIBB, 1976).

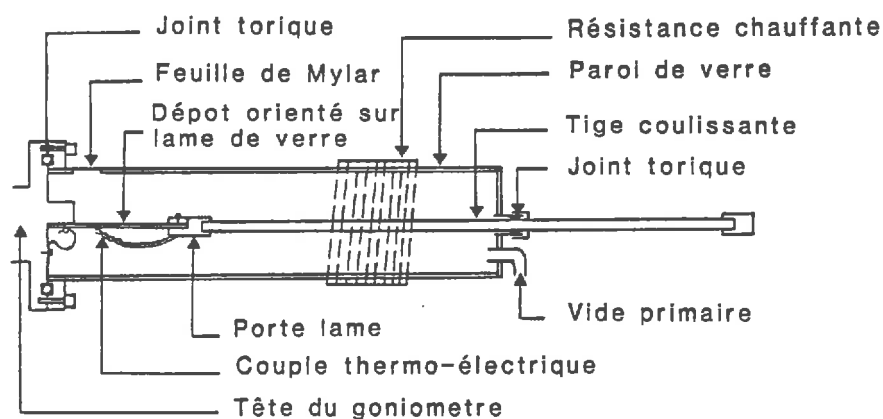


Figure 3 : Schéma de la cellule utilisée en diffraction RX pour les dépôts orientés. Pour être chauffé, l'échantillon est placé au niveau de la résistance chauffante en faisant coulisser la tige.

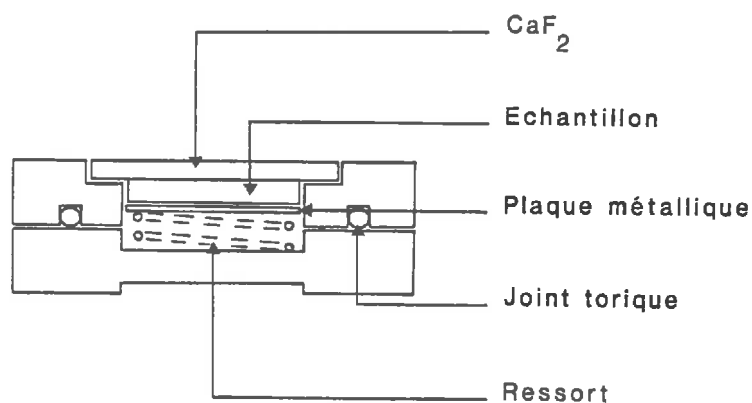


Figure 4 : Schéma de la cellule utilisée en spectrométrie de réflexion diffuse (d'après PROST et al, 1983).

Les spectres sont effectués à 298 K et 80 K au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (E.N.S.C.P.) par Mme TRONC.

3. Spectrométrie de réflexion diffuse dans l'U.V., le visible et le proche infrarouge

La spectrométrie de réflexion diffuse est l'étude de la composition spectrale d'une radiation réfléchie sur une "surface mate" en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente (KORTUM, 1969).

Suivant la longueur d'onde de la radiation incidente, les phénomènes d'absorption sont dus à des transitions électroniques, dans l'U.V. et le visible, et à des vibrations harmoniques et de combinaisons de vibrations de valence et de déformation de groupements d'atomes ainsi qu'à des transitions électroniques dans le proche infrarouge.

Le spectromètre utilisé est un Beckman 5270 équipé de sa sphère d'intégration U.V., visible et proche infrarouge. Les échantillons sont placés dans une cellule étanche (fig. 4). L'épaisseur de l'échantillon est dans tous les cas supérieure à 2 nm. Ainsi, du point de vue de la réflexion diffuse, le milieu peut être considéré comme semi-infini.

Les spectres représentent le logarithme décimal de l'inverse de la réflectance : $\log (R_0/R)$, en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm.

4. Spectrométrie infrarouge

Les phénomènes d'absorptions sont dus à des vibrations de valence ou de déformation de groupements d'atomes. Lorsque la fréquence d'un des mouvements de vibration d'un groupement d'atomes au sein d'une molécule est égale à la fréquence de la radiation incidente, il y a résonnance et donc absorption d'énergie par la molécule (FARMER, 1974).

L'échantillon est étudié inclus dans une pastille de bromure de potassium : (KBr + 2 p. 1000 de l'échantillon finement broyés et intimement mélangés). Le spectromètre utilisé est un Perkin Elmer 580 équipé d'un dispositif permettant l'élimination de l'eau et du gaz carbonique de l'air. Les spectres sont présentés en absorption.

E. MORPHOLOGIE ET DIMENSION DES CONSTITUANTS

La morphologie des constituants est décrite à partir de dépôts sur grille observés en microscopie électronique à transmission. Cette technique ainsi que la mesure de la surface externe permettent d'évaluer les dimensions des particules élémentaires.

1. Microscopie électronique à transmission à partir de dépôts sur grille

Le microscope utilisé est un Philips EM 300 (80 kv). Pour déterminer l'épaisseur des particules, des billes de latex calibrées (0,1 μm de diamètre) sont incluses dans l'échantillon et la technique de l'ombrage est utilisée. On a pris soin de réaliser le dépôt avec un échantillon représentatif de la fraction argile.

2. Détermination de la surface externe

La surface externe est déterminée en appliquant à l'isotherme d'adsorption d'azote le formalisme de BRUNAUER, EMMET et TELLER rapporté dans l'ouvrage de FRIPIAT et al. (1971). Les échantillons sont préalablement dégazés par chauffage à 180°C pendant 24 h. sous un vide de 10^{-5} Torr.

F. CARACTERISATION CRISTALLOCHIMIQUE DES CONSTITUANTS

La constitution chimique des constituants est déterminée à l'aide :

- de microanalyses élémentaires et ponctuelles sur des lames minces à partir d'échantillons aussi peu perturbés que possible ;

- d'analyses chimiques et d'analyses thermopondérales pour des fractions granulométriques.

1. Microanalyses chimiques

Les microanalyses chimiques sont effectuées à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing équipée d'un détecteur EDS (ORTEC) au Laboratoire de Pédologie de l'Université de Paris VII. Les volumes analysés sont parfaitement repérés sur des lames minces et peuvent être estimés à quelques μm^3 .

2. Analyses chimiques

Les analyses chimiques des différentes fractions granulométriques ont été effectuées au Laboratoire d'analyse des sols d'Arras.

3. Analyse thermopondérale

Les analyses thermopondérales sont réalisées à l'aide d'une thermobalance ADAMEL. La vitesse de chauffage est de $150^\circ\text{C}/\text{heure}$ et les échantillons sont de 500 mg.

G. DISSOLUTIONS CHIMIQUES SELECTIVES

Pour mieux caractériser les constituants, des dissolutions chimiques sélectives sont réalisées pour dissoudre certains composés en évitant que d'autres ne soient modifiés. On peut alors caractériser le résidu solide, les éléments présents en solution ainsi que la cinétique de la dissolution.

1. Concentration relative des oxydes et hydroxydes de fer

Il s'agit d'un traitement par ébullition avec NaOH 5M pendant 1h (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982). Celui-ci vise à concentrer les composés du fer, sans les modifier, par dissolution de la kaolinite et, à un degré moindre, des minéraux argileux de type 2/1. On peut néanmoins s'interroger sur l'effet d'un tel traitement pour les composés du fer de faible cristallinité et de faible taille.

2. Dissolution des oxydes et hydroxydes de fer

Un mélange d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium tamponné à pH 3,0 est utilisé (TAMN, 1922 ; SCHWERTMANN, 1964).

a) Dissolution des composés amorphes

Si l'agitation s'effectue à l'obscurité pendant 2h, seuls les composés du fer amorphes doivent être mis en solution (SCHWERTMANN, 1964 ; JEANROY, 1983).

b) Dissolution de l'ensemble des oxydes et hydroxydes de fer "libres"

Si l'agitation s'effectue en présence d'un rayonnement ultraviolet, tous les oxydes et hydroxydes de fer "libres" sont dissouts (DE ENDREDY, 1963 ; SEGALIN, 1970). Ainsi, seul le fer appartenant aux feuillets des minéraux argileux n'est pas mis en solution. Le fer ainsi extrait est à rapprocher de celui extrait par la méthode DEB (1950).

H. COMPORTEMENT HYDRIQUE

Il s'agit de l'évolution simultanée du contenu en eau et du volume apparent d'un échantillon en fonction de l'activité de l'eau. Il est donc nécessaire que l'on puisse fixer l'état de

l'eau dans un échantillon et déterminer ensuite son volume apparent et sa teneur en eau. Il est alors possible d'établir les courbes teneur en eau-activité de l'eau (pF) et volume apparent-teneur en eau.

Le nombre de répétitions, pour une activité de l'eau et un type d'échantillon donnés, varie généralement entre 10 et 15.

1. Mise à l'équilibre avec une activité de l'eau donnée

Pour les activités de l'eau supérieures à 0,98 ($pF < 4,4$), les échantillons sont soumis à une pression pneumatique (RICHARDS, 1941). Le dispositif proposé par TESSIER et BERRIER (1979) est utilisé jusqu'à 1 bar ($pF = 3,0$) alors que des presses à membrane le sont entre 1 et 25 bars ($3,0 < pF < 4,38$).

Pour les activités de l'eau inférieures à 0,98 ($pF > 4,4$), les échantillons sont mis à l'équilibre avec des humidités relatives déterminées (tab. 2). Notons que dans notre cas la concentration saline de la solution interstitielle est telle que le potentiel osmotique peut être négligé.

2. Mesure du volume apparent et de la teneur en eau pondérale

Le volume apparent des échantillons est déterminé selon la "méthode au pétrole" (MONNIER et al., 1973). La présence de pores de grande dimension, essentiellement des fissures sur les échantillons de dimension décimétrique séchés à l'air et à 105°C, a nécessité un enrobage préalable par du vernis.

La teneur en eau est calculée par rapport au poids de l'échantillon séché à 105°C pendant une nuit tout en sachant que l'eau d'hydratation des cations n'est pas éliminée à cette température (température d'élimination de l'eau de solvatation du Ca : 140°C).

IV - CONCLUSION

L'objet de cette première partie était de présenter le matériau choisi et les méthodes utilisées par la suite.

L'étude de l'organisation d'un matériau de sol, telle que nous nous proposons de la réaliser, sera appliquée à ce matériau qui doit être considéré plus comme un exemple d'application que comme étant représentatif de tel ou tel horizon de sol.

Quant aux méthodes, que ce soit pour la description de l'arrangement des constituants ou celle de l'espace poral, une grande importance est attachée à l'état du matériau pour lequel se font les déterminations. Par ailleurs, la caractérisation des constituants est effectuée de façon complémentaire sur des échantillons aussi peu perturbés que possible et sur la fraction argile. En effet, dans le premier cas, on peut décrire la distribution dans le matériau de constituants dont la caractérisation n'est que partielle alors que dans le second, la caractérisation est beaucoup plus précise mais sans relation avec l'organisation.

Deuxième partie

Organisation du matériau séché à l'air

I - INTRODUCTION

Dans une étude précédente CAMBIER et PROST (1981) ont montré l'intérêt, pour connaître la structure d'un matériau, d'aborder simultanément l'étude de l'arrangement des particules qui le constituent et celle de la géométrie de l'espace poral qui en résulte.

On étudie ici plus particulièrement l'arrangement des particules par la reconnaissance de phases naturelles et structurales en microscopie et la caractérisation géochimique de celles-ci. On utilisera pour cela des échantillons séchés à l'air (S.A.) tout en sachant que l'organisation du matériau correspond à un état d'hydratation en équilibre avec une humidité relative proche de 50 %.

De la sorte, on espère mettre en évidence les principaux niveaux d'organisation et connaître pour chacun d'eux les modes d'assemblage des différents constituants.

II - RECONNAISSANCE DE PHASES NATURELLES ET STRUCTURALES PAR L'ANALYSE MICROSCOPIQUE DES RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS CONSTITUANTS

Cette analyse est menée à partir des données fournies par la microscopie optique sur des lames minces (BREWER, 1964) et la microscopie électronique à balayage sur des échantillons massifs (BOHOR et HUGUES, 1971 ; BOCQUIER et NALOVIC, 1972).

L'observation de lames minces de grande dimension (50 x 100 mm) et orientées montre la présence d'un réseau de pores fissuraux (section à bords parallèles) qui est hiérarchisé (photo. 1, pl. I). Ces pores représentent 8 à 9 % de la surface de la lame et leur largeur varie entre 70 et 1500 μm .

Des pores tubulaires (section subcirculaire) sont aussi mis en évidence (photo. 1 ; pl. I). Ces pores ont entre 100 et 1200 μm de diamètre et représentent 4 à 5 % de la surface de la lame.

Ces deux types d'espace poral coexistent et apparaissent distribués indépendamment l'un de l'autre dans le matériau.

On distingue alors des plasmas argileux qui sont en relation avec les fissures et les pores tubulaires et des plasmas argileux qui ne le sont pas. Les premiers sont orientés et différenciés en bordure d'un fond matriciel, il s'agit de plasmas cutaniques, les seconds sont en majeure partie non

PLANCHE I

Fissures et pores tubulaires

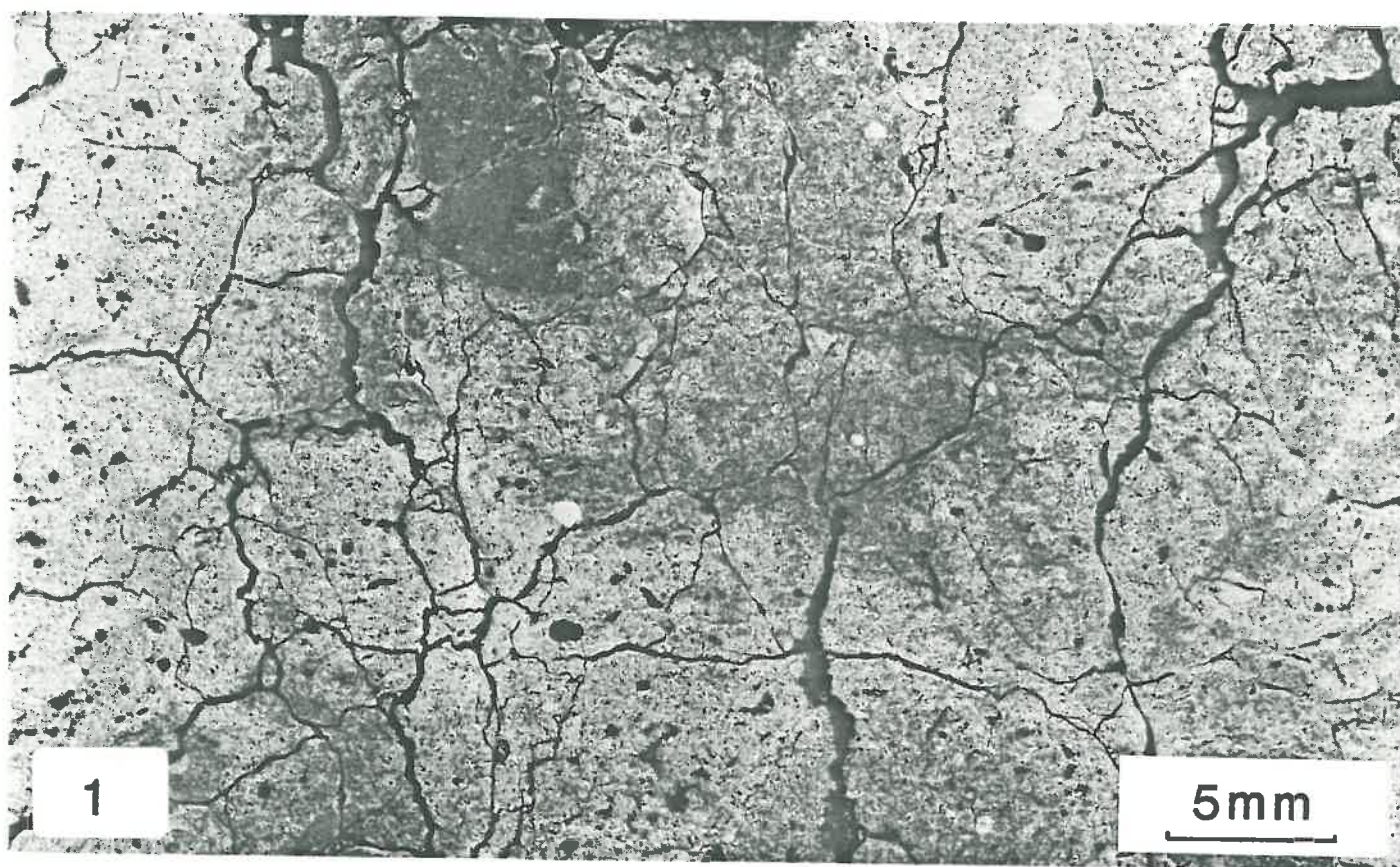


Photo 1 : Observation sur lame mince à faible grossissement (x 5).
Distribution des fissures et des pores tubulaires.

orientés, et lorsqu'ils le sont, c'est indépendamment de ces deux types de pore, il s'agit de plasmas intramatriciels.

A. LES PLASMAS ARGILEUX INTRAMATRICIELS

Les plasmas argileux intramatriciels présentent en lumière analysée des extinctions tachetée ou striée. Ce caractère indique que les premiers ne sont pas orientés alors que les seconds le sont.

1. Le plasma argileux intramatriciel non orienté

Ce type de plasma est le plus représenté, l'extinction tachetée correspond à la présence de domaines anisotropes, de forme allongée, d'une dizaine de microns de long et sans orientation préférentielle entre eux.

L'espace poral qui résulte de cet assemblage est de dimension micrométrique. Par ailleurs, des microfissures de 0,5 à 1 μm de large sont présentes, elles ne semblent pas correspondre à un niveau d'organisation distinct et se développent au sein du plasma argileux.

Le squelette qui est en grande partie constitué de grains de quartz de la taille des limons, mais aussi d'orthoclases, est noyé dans ce plasma. L'assemblage est donc de type porphyrosquelique (BREWER, 1964).

2. Le plasma argileux intramatriciel orienté

Le plasma argileux est orienté autour des grains du squelette de 50 à 200 μm de diamètre ou au sein du fond matriciel sans relation avec le squelette (photo. 2 et 3 ; pl. II).

Dans ce dernier cas, seuls des grains du squelette de 30 à 100 μm de diamètre, c'est-à-dire les plus gros, sont

associés à ce plasma orienté. Celui-ci n'est pas distribué au hasard dans le fond matriciel mais limite fréquemment des plages de plasma non orienté de forme sub-arrondie et de quelques centaines de microns de diamètre. Par ailleurs, il est d'autant plus présent que l'on est à proximité de fissures de grande dimension.

B. LES PLASMAS ARGILEUX CUTANIQUES

Les plasmas cutaniques sont présents dans toutes les fissures et seulement dans un nombre limité de pores tubulaires.

1. Les cutanes associés aux fissures

Ces cutanes ne possèdent pas de polarité et incluent fréquemment des grains de quartz. La discontinuité structurale avec le fond matriciel est variable, certains cutanes montrent une discontinuité nette, alors que pour d'autres, elle est très peu marquée (photo. 4 pl. III). En fait, dans le premier cas, il s'agit très souvent de la présence d'un pore tubulaire recoupé par une fissure.

En microscopie électronique à balayage, ces cutanes apparaissent constitués de particules d'argile orientées parallèlement à la limite de la fissure et le passage avec le fond matriciel se fait sans discontinuité structurale nette (photo. 5 et 6 pl. III).

2. Les cutanes associés aux pores tubulaires

A la différence des précédents, ces cutanes présentent une polarité nette (ils sont plus épais vers le bas), ils sont dépourvus de grains du squelette et apparaissent en discontinuité structurale avec le fond matriciel (photo. 7, pl. IV). Cette discontinuité apparaît nettement en microscopie électronique à balayage (photo. 8 et 9 pl. IV).

PLANCHE II

PLASMA ARGILEUX INTRAMATRICIEL NON ORIENTE ET ORIENTE

Photo 2 : Observation au M.E.B. (x 500). Orientation du plasma argileux intramatriciel autour des grains de squelette.

Photo 3 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 250). Orientation du plasma argileux intramatriciel sans relation ni avec le squelette, ni avec les fissures et les pores tubulaires.

PLANCHE II

Plasma argileux intramatriciels non orienté et orienté

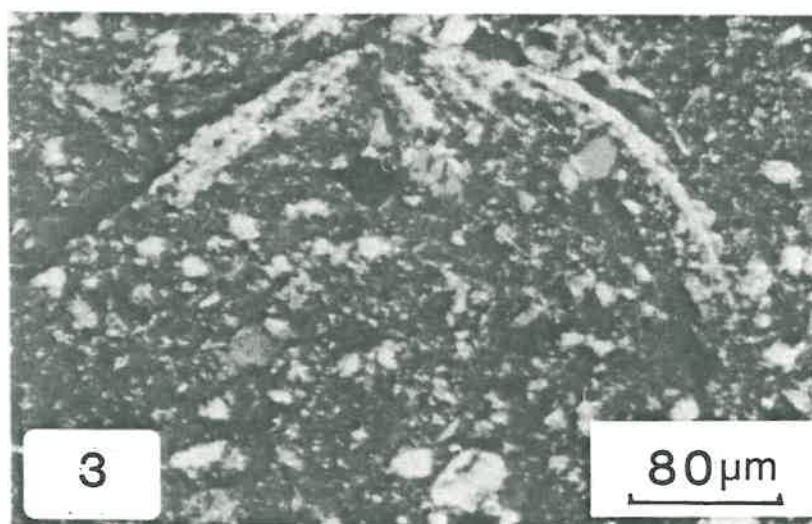
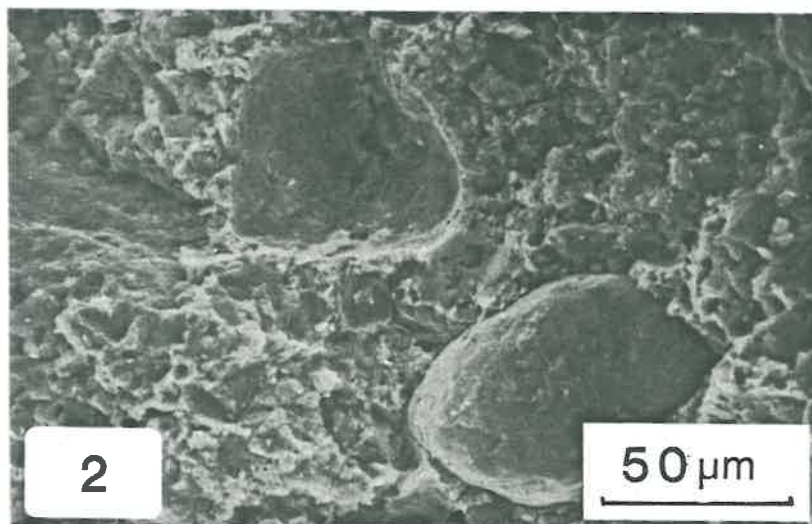


PLANCHE III

CUTANES ASSOCIES AUX FISSURES

Photo 4 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 250).
Cutanes en bordure d'une fissure.

Photo 5 : Observation au MEB (x 1000). Fissure bordée de cutanes.

Photo 6 : Observation au MEB (x 3500). Absence de discontinuité
structurale nette entre le cutane et le plasma argi-
leux intramatriciel non orienté.

PLANCHE III

Cutanes associés aux fissures

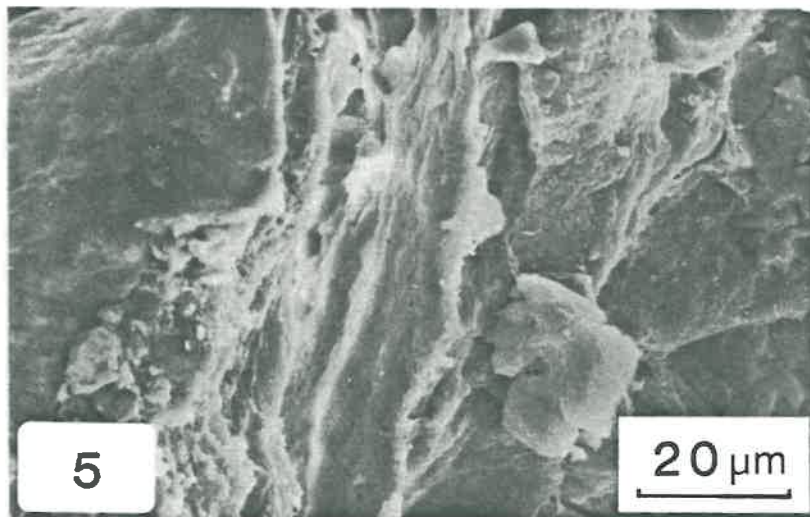
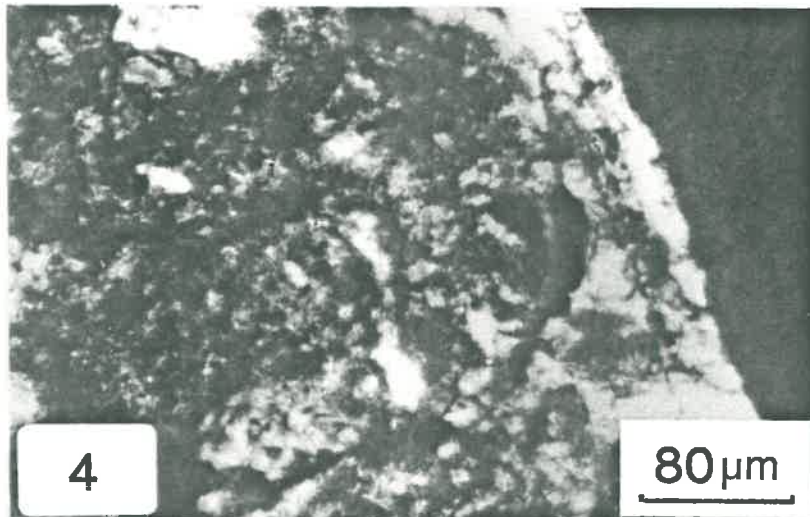


PLANCHE IV

CUTANES ASSOCIES AUX PORES TUBULAIRES

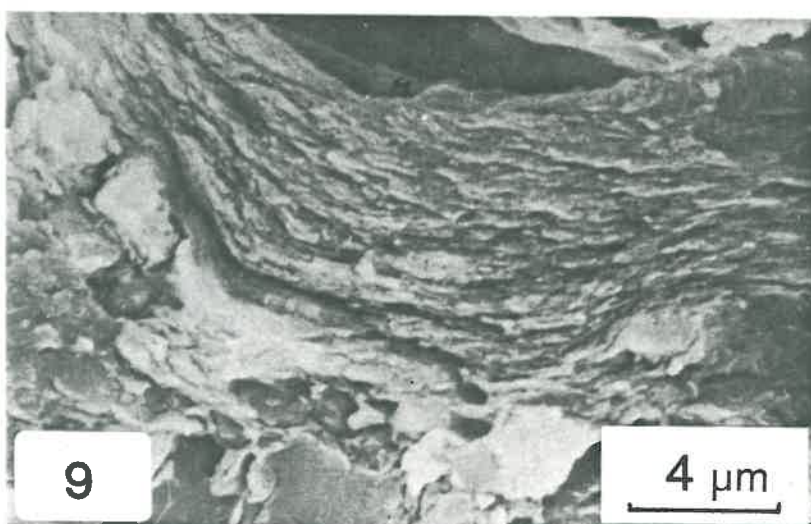
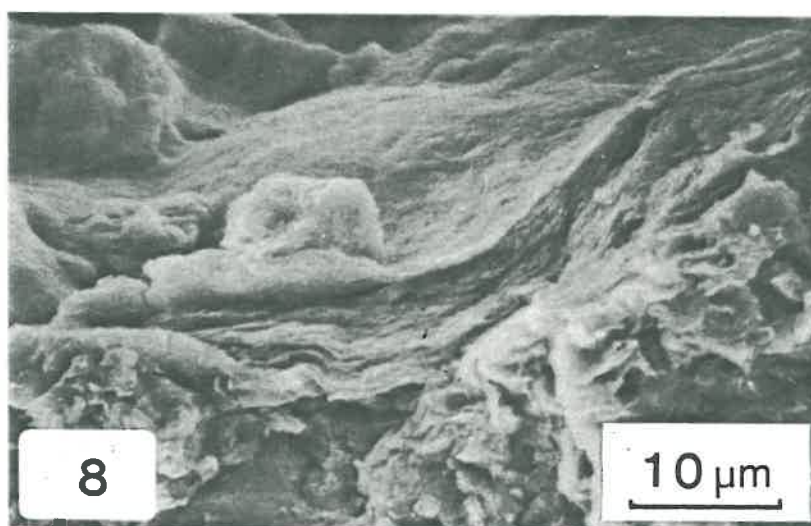
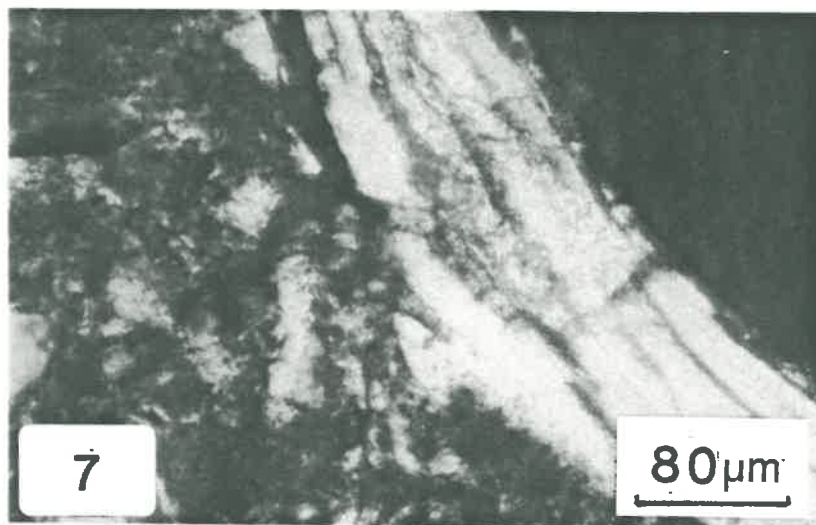
Photo 7 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 250).
Cutane en bordure d'un pore tubulaire.

Photo 8 : Observation au MEB (x 1500). Pore tubulaire bordé
d'un cutane.

Photo 9 : Observation au MEB (x 5000). Discontinuité structurale nette entre le cutane et le plasma argileux intramatriciel non orienté.

PLANCHE IV

Cutanes associés aux pores tubulaires



C. DIFFERENCIATION AU SEIN DU FOND MATRICIEL

Des concrétions brun rouges et des nodules brun noirs, pour la plupart en discontinuité structurale avec le fond matriciel, sont nombreux. Ils présentent parfois des plages éclaircies et des limites diffuses. Il est alors fréquent de rencontrer, associés à ceux-ci, des taches brun noirs dans le fond matriciel ou de fins liserets noirâtres dans les cutanes en bordure de la porosité.

D. CONCLUSION

Sans qu'il puisse être fait la distinction entre les minéraux argileux et les composés du fer, cette première analyse montre que le plasma argileux se différencie dans le matériau et que les différenciations sont localisées.

Excepté le plasma orienté autour des grains du squelette les plus gros, les différenciations sont en relation avec la porosité. On constate que l'orientation des particules argileuses et la discontinuité structurale avec le plasma intramatriciel non orienté sont d'autant plus nettes que l'on passe du plasma intramatriciel orienté, aux cutanes des fissures et enfin aux cutanes des vides tubulaires. Ces caractères structuraux sont rassemblés dans le tableau 5.

Cette différenciation structurale s'accompagne d'une séparation granulométrique puisque la taille des grains du squelette associé à ces plasmas argileux augmente et leur nombre diminue jusqu'à devenir nul quand on passe du plasma intramatriciel non orienté, à ce même plasma orienté, puis aux cutanes des fissures et enfin aux cutanes des pores tubulaires.

	Orientation	Relation avec la porosité	Relation avec le squelette	Discontinuité structurale
Plasmas intramatriciels	non orienté	absence	distribution de type porphyro-squelique	-
	orienté	plus fréquent à proximité des fissures	seuls les grains les plus gros sont présents	passage très progressif
Plasmas cutaniques	orienté	associé à toutes les fissures	grains les plus gros et peu nombreux	passage progressif
		associé à une partie des pores tubulaires	absence de squelette	discontinuité nette

Tableau 5 : présentation des caractères structuraux des différents types de plasma argileux.

III - CARACTERISATION GEOCHIMIQUE

A. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DU SQUELETTE ET DES DIFFERENTS PLASMAS ARGILEUX

De nombreuses analyses ont été réalisées sur le squelette, le plasma intramatriciel non orienté et celui orienté ainsi que sur les cutanes associés aux pores tubulaires.

1. Les grains du squelette

Outre des grains de quartz, l'analyse de grains du squelette de 10 à 50 μm de diamètre montre la présence de grains d'orthoclases (tab. 6).

2. Les différents plasmas argileux

Au total, 81 analyses sont effectuées. Elles se répartissent ainsi, 38 pour le plasma intramatriciel non orienté, 19 pour le plasma intramatriciel orienté et 24 pour les cutanes associés aux pores tubulaires (fig. 5 et 6).

La figure 5 présente les compositions en Si, Al et Fe obtenues pour chacune des situations analysées. Les proportions en chacun de ces éléments sont calculées à partir des résultats exprimés en atome, après avoir déterminé une formule minéralogique sur la base de 11 oxygènes par maille. On note que la double dispersion vers les poles Si et Fe, qui existe pour le plasma intramatriciel non orienté, décroît quand on passe au plasma intramatriciel orienté puis au plasma cutanique.

Si l'on compare la figure 5 à la figure 7 où sont représentés de la même façon cinq minéraux argileux de référence, on remarque que, pour le plasma intramatriciel non orienté, six points analysés ont des teneurs en Si plus élevées que celles de minéraux argileux 2/1 tels qu'une montmorillonite.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Orthose	64,75	18,35	0	0	0	0	0	0	16,90
Grains	63,76	19,11	0,65	0,18	0,05	0	0,15	0,74	15,36
l'ortho- clase	63,95	19,27	0,31	0,47	0	0	0,11	0,77	15,07

Tableau 6 : comparaison de la composition chimique de l'orthose K_2O Al_2O_3 $(SiO_2)_6$ à celle de grains d'orthoclase.

Or, compte tenu de la petite taille des constituants argileux et des dimensions du volume analysé, les résultats correspondent plus à des fonds matriciels qu'à des plasmas argileux. Par ailleurs, on sait que le squelette est essentiellement quartzeux, il est alors raisonnable d'admettre qu'une partie des analyses puissent intégrer de la silice provenant du squelette.

D'autre part, des nodules et concrétions, vraisemblablement riches en fer, sont aussi présents. Ceux-ci peuvent être suffisamment de petite taille (de l'ordre de 20 à 50 μm de diamètre) pour ne pas être identifiés lors de l'analyse à la microsonde. Ainsi, comme pour la dispersion vers le pôle Si, il est tout aussi raisonnable d'expliquer les points plus riches en fer par la prise en compte partielle dans l'analyse de ces nodules et concrétions.

La double dispersion enregistrée pour le plasma intramatriciel non orienté se réduit à une simple dispersion vers le pôle Si lorsqu'il est orienté. Si l'on s'en tient au raisonnement mené précédemment, seul des grains de quartz sont associés à ce type de plasma.

Enfin, les résultats obtenus pour le plasma cutanique associé aux pores tubulaires sont groupés. Aucun grain de quartz, ni nodule ou concrétion, ne serait alors associé à ce plasma.

La figure 6 présente les compositions en Na + Ca + K, Mg et Al de la même façon que pour la figure 5. Ce mode de représentation permet de supprimer une éventuelle hétérogénéité due à la prise en compte de grains du squelette ou de nodules et concrétions. On note alors que les points sont groupés et que le nuage de points occupe la même position dans chacun des cas.

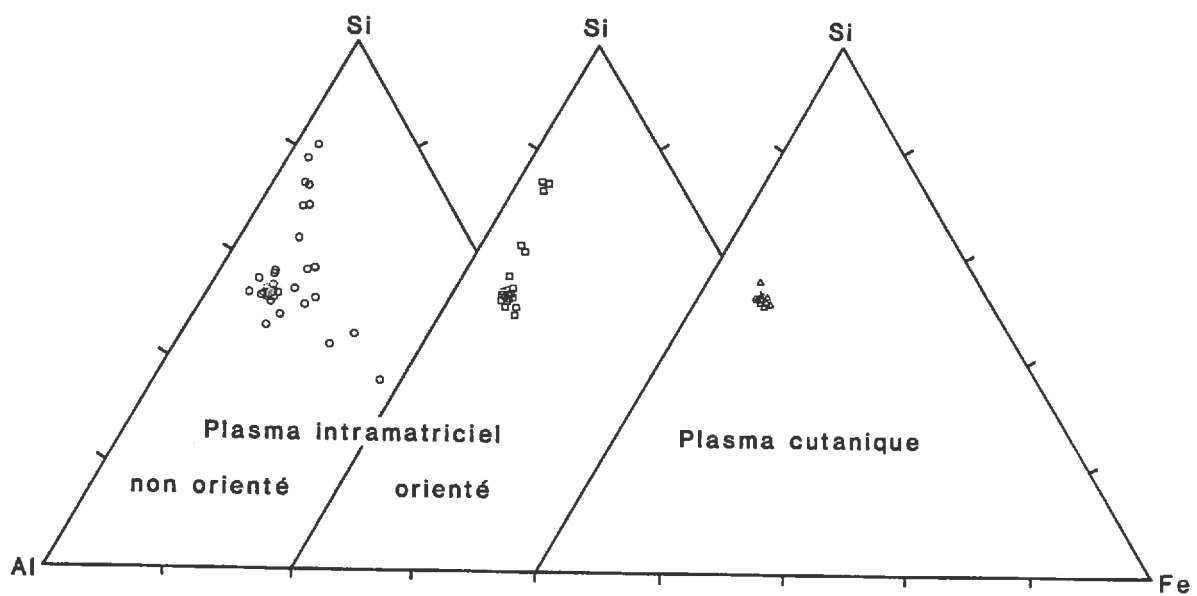


Figure 5 : Composition chimique en Al, Si et Fe des plasmas intramatrixiel et cutanique (composition exprimée en atome).

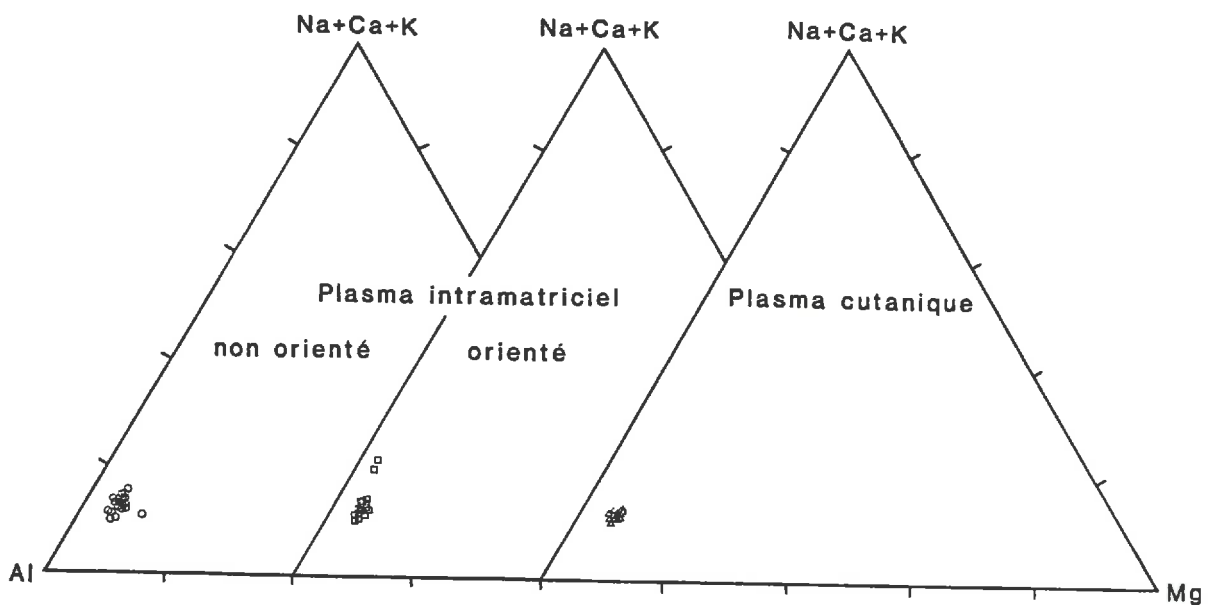


Figure 6 : Composition chimique en Al, Na + Ca + K et Mg des plasmas intramatrixiel et cutanique (composition exprimée en atome).

B. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DE PLASMA ARGILEUX NON ORIENTES ET DES PLASMAS ARGILEUX ORIENTES AUXQUELS ILS SONT ASSOCIES

Il s'agit de rechercher d'éventuelles différenciations géochimiques qui pourraient être reliées aux différenciations structurales mises en évidence.

1. Plasma intramatriciel orienté en relation avec le squelette

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7. Excepté pour le grain de squelette qui est composé à 100 % de silice, des différences significatives existent entre les différents points analysés. Le calcul des quantités en Si, Fe, Mg, K et Mn, exprimées en atomes et rapportées à Al, montre que ces différences sont dues à des teneurs différentes en Si. En effet, seul le rapport Si/Al est variable.

2. Plasma intramatriciel orienté et sans relation ni avec le squelette, ni avec les pores tubulaires et les fissures

Les résultats obtenus (photo. 10) sont présentés dans le tableau 8. Comme précédemment, les différences enregistrées sont essentiellement dues à des variations de teneur en Si.

3. Plasma cutanique associé aux fissures

Les résultats obtenus (photo. 11) sont présentés dans le tableau 9. On ne note pas de différence significative entre les différents points analysés.

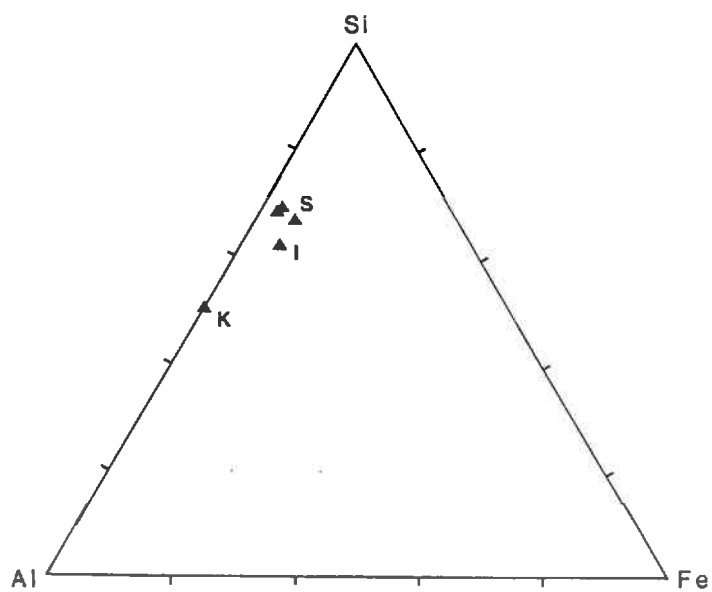


Figure 7 : Composition en Si, Al et Fe, de la kaolinite (K), le l'illite du Puy (I) et de trois smectites (S).

	Analyse N°	Teneurs en oxydes %									Rapports de nombre d'atomes				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al	Fe/Al	Mg/Al	K/Al	Mn/Al
Plasma intra- matriciel non orienté	1	50,27	30,17	0,71	12,66	0,04	1,63	0,24	0,26	4,05	1,41	0,27	0,07	0,15	<0,01
	2	58,04	26,34	0,45	10,09	0,01	1,30	0,33	0,29	3,49	1,89	0,25	0,06	0,14	<0,01
	3	51,13	33,13	0,69	7,12	0,14	1,28	0,33	0,52	5,68	1,31	0,14	1,05	0,18	<0,01
Plasma intra- matriciel orienté	4	52,71	26,29	0,77	11,71	0,14	1,47	0,32	0,37	3,23	1,53	0,26	0,07	0,12	<0,01
	5	50,67	28,86	1,27	13,53	0,08	1,33	0,32	0,34	3,63	1,49	0,30	0,06	0,14	<0,01
	6	52,60	27,31	0,96	13,71	0,16	1,34	0,37	0,30	3,26	1,63	0,32	0,06	0,13	<0,01
	7	55,85	25,87	0,69	10,99	0,24	1,91	0,33	0,41	3,71	1,84	0,27	0,10	0,15	0,01
Squelette	8	100	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-

Tableau 7 : Composition chimique de plasmas intramatriciels non orienté et orienté : orientation en relation avec le squelette.

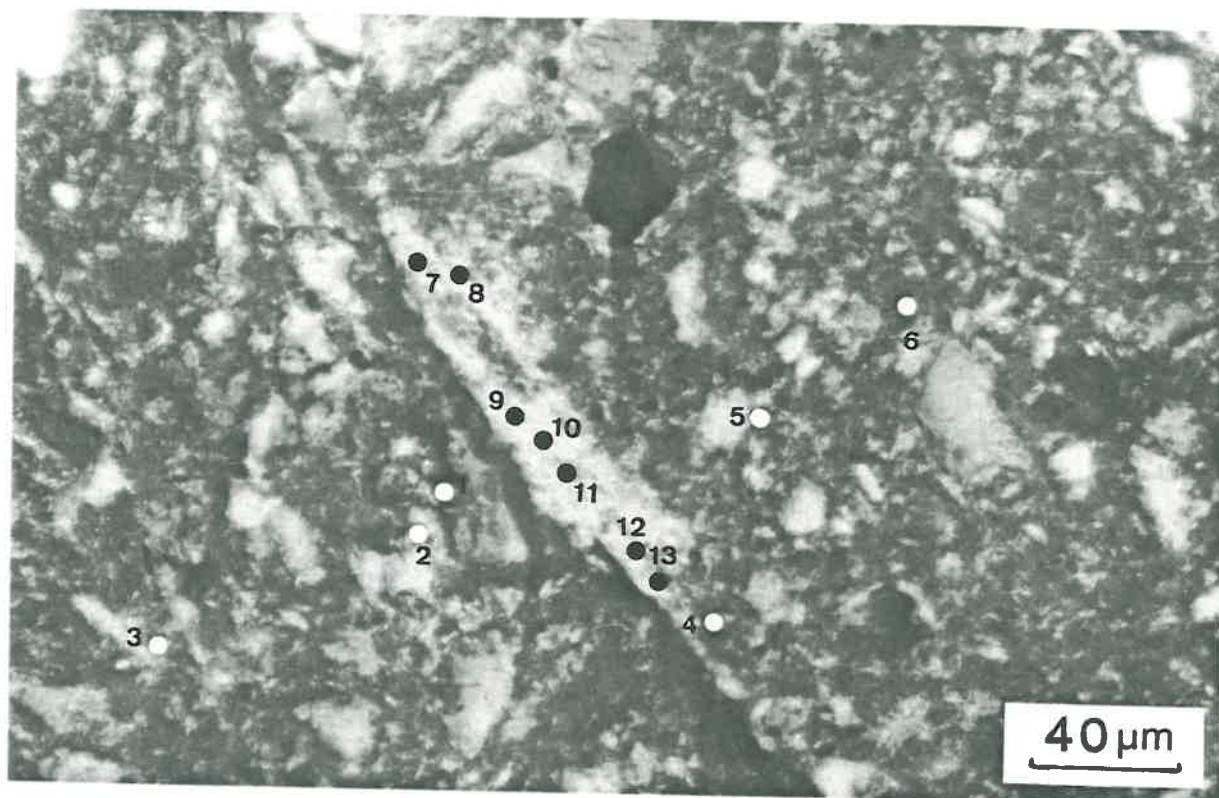


Photo 10 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 250)
Orientation du plasma argileux sans relation ni avec le squelette, ni avec les pores tubulaires et les fissures. Localisation des analyses présentées dans le tableau 8.

	Analyse N°	Teneurs en oxydes %										Rapports de nombre d'atomes				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O		Si/Al	Fe/Al	Mg/Al	K/Al	Mn/Al
Plasma intra- matriciel non orienté	1	48,26	30,73	1,34	13,98	0,25	1,54	0,32	0,36	3,21		1,33	0,29	0,07	0,11	0,01
	2	54,27	29,03	0,67	11,20	0,11	1,30	0,35	0,46	2,63		1,59	0,25	0,06	0,10	<0,01
	3	52,47	28,17	2,66	10,07	0,07	1,41	0,41	0,44	4,00		1,58	0,23	0,06	0,15	<0,01
	4	51,12	31,52	0,89	11,34	0,01	1,43	0,34	0,36	3,11		1,38	0,23	0,06	0,11	<0,01
	5	50,71	29,67	1,94	12,20	0,01	1,65	0,29	0,32	3,28		1,45	0,26	0,07	0,12	<0,01
	6	50,18	30,52	1,50	12,18	0,01	1,42	0,47	0,22	3,51		1,39	0,25	0,06	0,12	<0,01
Plasma intra- matriciel orienté	7	50,78	31,48	0,69	10,11	0,01	1,63	0,29	0,30	4,71		1,37	0,21	0,06	0,16	<0,01
	8	49,44	32,31	0,76	11,71	0,13	1,47	0,27	0,35	3,58		1,37	0,24	0,06	0,16	<0,01
	9	48,99	30,05	2,26	12,66	0,17	1,44	0,45	0,25	3,70		1,38	0,27	0,06	0,13	<0,01
	10	52,88	29,11	1,04	10,40	0,09	0,89	0,23	3,26	2,85		1,54	0,21	0,04	0,11	<0,01
	11	69,43	18,84	0,21	6,27	0,02	0,71	0,26	0,24	4,03		3,13	0,21	0,05	0,23	<0,01
	12	72,34	18,35	0,68	5,47	0,01	0,92	0,10	0,29	1,84		3,35	0,19	0,06	0,11	<0,01
	13	49,83	31,01	1,83	11,70	0,02	1,42	0,53	0,41	3,26		1,36	0,24	0,06	0,11	<0,01

Tableau 8 : Composition chimique de plasmas intramatriciels orienté et non orienté : orientation sans relation ni avec le squelette, ni avec les pores tubulaires et les fissures.

4. Plasma cutanique associé aux pores tubulaires

Les résultats obtenus (photo. 12, tab. 10) montrent que la composition chimique du plasma cutanique est beaucoup plus homogène que celle du plasma intramatriciel non orienté avec lequel il est en relation.

5. Liserets noirâtres dans les plasmas cutaniques et nodules diffus dans le fond matriciel

Le site analysé (photo. 13) montre la présence d'un nodule diffus et de pores tubulaires revêtus de cutanes dont certains présentent un liseret noirâtre en bordure du vide. Ce type de situation est peu fréquent puisque les nodules et les concrétions sont dans leur majorité en discontinuité structurale avec le fond matriciel. Or les liserets noirâtres des cutanes n'existent qu'à proximité d'un nodule ou d'une concrétion à limites diffuses.

Les résultats (tab. 11) montre que le nodule et les liserets noirâtres correspondent à des zones plus riches en Mn et, à un degré moindre, en Fe par rapport aux teneurs enregistrées pour le plasma intramatriciel non orienté et le plasma cutanique.

C. CONCLUSION

Rappelons que compte tenu des moyens analytiques mis en oeuvre, la caractérisation géochimique a été plus celle de fonds matriciels que de plasma argileux. Par ailleurs, même pour les plasmas cutaniques associés aux pores tubulaires, il n'a pas été possible de faire la distinction entre les minéraux argileux et les composés du fer.

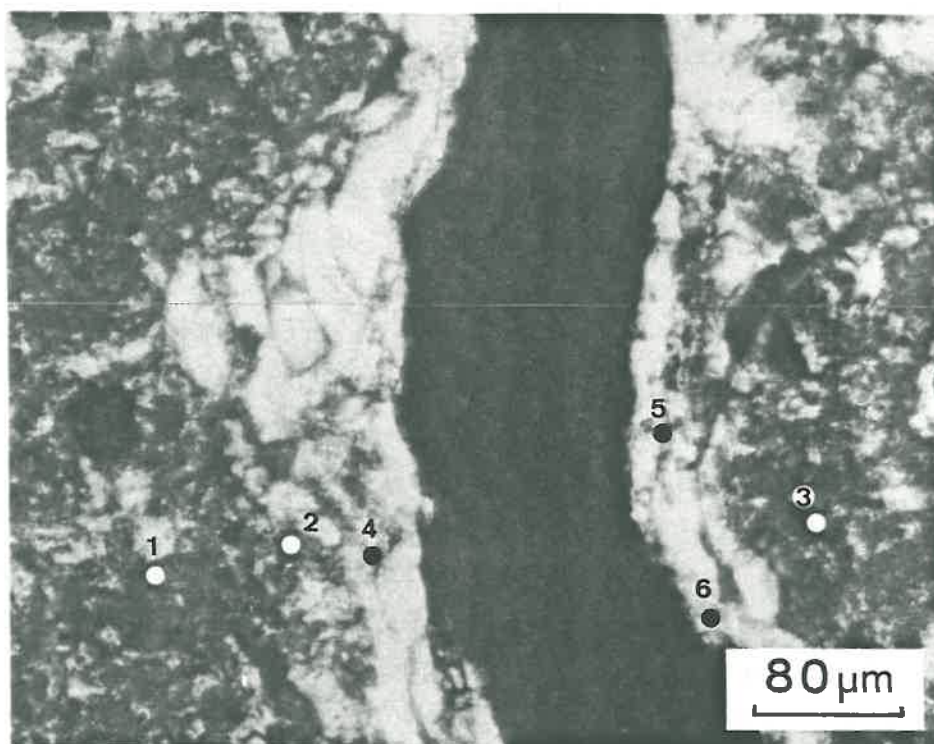


Photo 11 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 250) - cutane en bordure d'une fissure. Localisation des analyses présentées dans le tableau 9.

	Analyse N°	Teneurs en oxydes %									Rapports de nombre d'atomes				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al	Fe/Al	Mg/Al	K/Al	Mn/Al
Plasma intra- matriciel non orienté	1	49,28	29,95	1,04	13,66	0,11	1,49	0,66	0,29	3,50	1,40	0,29	0,06	0,13	<0,01
	2	51,68	27,97	0,66	13,68	0,09	1,67	0,34	0,26	3,65	1,56	0,31	0,08	0,14	<0,01
	3	51,88	28,66	0,85	11,48	0,10	1,26	0,58	0,44	4,76	1,54	0,25	0,06	0,18	<0,01
Plasma cutanique	4	50,95	29,34	0,77	13,11	0,19	1,65	1,02	0,26	2,72	1,47	0,29	0,07	0,10	<0,01
	5	52,17	29,29	0,55	12,25	0,22	1,54	1,13	0,16	2,61	1,50	0,26	0,06	0,10	0,01
	6	52,09	29,62	0,52	11,86	0,06	1,74	0,89	0,28	2,94	1,49	0,26	0,06	0,11	<0,01

Tableau 9 : Composition chimique d'un plasma intramatriciel non orienté et d'un plasma cutanique associé à une fissure.

Malgré cela, nous pouvons faire trois types de conclusion. La première concerne la "séparation chimique" qui accompagne la différenciation structurale et qui se caractérise par un appauvrissement en Si et Fe du fond matriciel. Cette "séparation chimique" est à relier à la séparation granulométrique déjà mise en évidence, les nodules et concrétions n'ayant essentiellement qu'un rôle de squelette.

La seconde concerne la tentative que l'on peut faire pour apprécier la composition chimique des phases argileuses dans les différents plasmas. Si on écarte les points d'analyses ayant pris en compte des grains de quartz, on note que pour la majeure partie des points le rapport Si/Al est compris entre 1,4 et 1,5. Cette valeur est intermédiaire entre celle obtenue pour la kaolinite (Si/Al = 1) et celle obtenue pour un minéral argileux 2/1 tel que la montmorillonite (Si/Al proche de 2,4). Le plasma argileux serait alors constitué en partie d'un mélange de kaolinite et de minéraux argileux 2/1. Les valeurs déterminées pour le rapport Si/Al ne sont pas significativement différentes entre les différents types de plasma. Aucune séparation entre les phases argileuses n'a donc pu être mise en évidence, la différenciation structurale interviendrait alors sans qu'il y ait séparation de phases argileuses.

Enfin, la troisième a trait aux éventuelles différenciations concernant le fer. Les teneurs obtenues pour Fe_2O_3 varient le plus souvent entre 12 et 13 % et il est vraisemblable qu'une partie de ce fer soit interne au réseau des minéraux argileux. Bien qu'aucune différence significative n'ait été mise en évidence entre les plasmas argileux, on ne peut conclure. En effet, des différences très faibles (de l'ordre de quelques dixièmes de %) sont suffisantes pour modifier radicalement le comportement d'un plasma argileux (CHAUVEL et al., 1976 ; CHAUVEL, 1977 ; CHAUVEL et al., 1978). De la sorte, il est possible que la différenciation structurale soit à relier à une modification intervenant pour les composés du fer et que celle-ci n'ait pas été identifiée compte tenu des moyens analytiques mis en oeuvre.

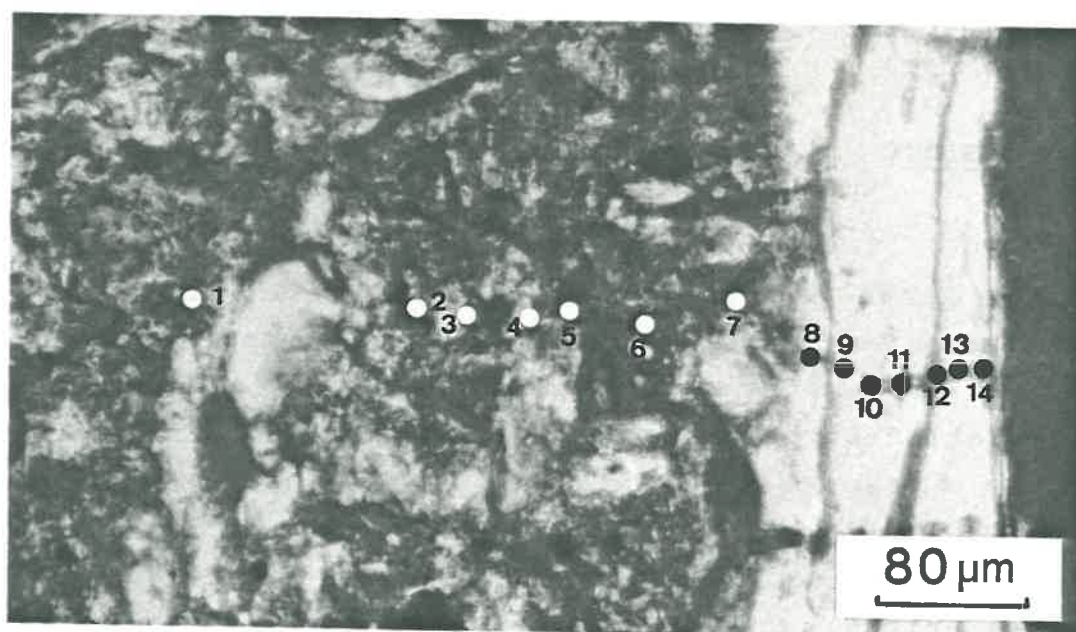


Photo 12 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 250).
Cutane en bordure d'un pore tubulaire. Localisation
des analyses présentées dans le tableau 10.

	Analyse N°	Teneurs en oxydes %									Rapports de nombre d'atomes				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al	Fe/Al	Mg/Al	K/Al	Mn/Al
Plasma intra- matriciel non orienté	1	49,98	30,52	0,76	13,23	0,30	1,38	0,30	0,32	3,21	1,39	0,28	0,06	0,12	0,01
	2	49,70	29,01	0,78	13,89	0,06	2,74	0,54	0,37	2,96	1,45	0,31	0,12	0,11	<0,01
	3	50,29	30,84	0,98	12,56	0,06	1,50	0,53	0,26	2,97	1,38	0,26	0,06	0,10	<0,01
	4	51,13	27,99	3,49	12,75	0,06	1,22	0,45	0,21	2,72	1,55	0,29	0,06	0,11	<0,01
	5	54,14	26,43	0,55	13,55	0,23	1,27	0,27	0,22	3,35	1,74	0,33	0,06	0,14	0,01
	6	57,58	23,19	0,55	16,64	0,09	0,67	0,25	0,43	10,66	2,11	0,18	0,04	0,50	<0,01
	7	66,71	19,55	0,66	9,06	0,11	0,89	0,35	0,15	2,54	2,90	0,30	0,06	0,14	<0,01
Plasma cutanique	8	55,69	27,18	0,36	10,82	0,12	1,80	0,43	0,20	3,40	1,74	0,25	0,09	0,14	<0,01
	9	49,15	29,25	1,70	13,55	0,24	1,66	0,81	0,23	3,40	1,43	0,30	0,07	0,13	0,01
	10	52,33	28,55	0,94	12,11	0,12	1,68	0,70	0,26	3,29	1,56	0,27	0,08	0,13	<0,01
	11	50,36	29,65	0,72	13,29	0,09	1,52	0,86	0,15	3,38	1,44	0,29	0,06	0,12	<0,01
	12	50,44	29,48	0,76	13,08	0,20	1,66	0,92	0,20	3,26	1,45	0,28	0,07	0,12	<0,01
	13	49,76	29,58	0,75	13,92	0,08	1,54	0,85	0,09	3,43	1,43	0,30	0,07	0,13	<0,01
	14	52,82	28,50	0,63	12,24	0,11	1,48	0,80	0,80	3,32	1,58	0,28	0,07	0,13	<0,01

Tableau 10 : Composition chimique d'un plasma intramatriciel non orienté et d'un plasma cutanique associé à un pore tubulaire.

IV - CONCLUSION

Cette analyse de l'arrangement des constituants dans le matériau séché à l'air montre l'importance de la relation qui existe entre la macroporosité et la différenciation structurale des plasmas argileux. En effet, le réseau de fissures délimite des unités naturelles pour lesquelles le mode d'assemblage des constituants est étroitement liée aux fissures et aux pores tubulaires. Par la suite, ces unités naturelles, de quelques millimètres à une dizaine de millimètres de diamètre, seront dénommés agrégats millimétriques.

Ces agrégats sont en grande partie composés d'un fond matriciel dont le plasma argileux est non orienté. La différenciation structurale affecte le fond matriciel en orientant le plasma argileux sans qu'il y ait apparemment de séparation de phases argileuses. Cette différenciation s'accompagne néanmoins d'une séparation granulométrique qui se traduit lors de la caractérisation géochimique des fonds matriciels par un appauvrissement en Si et Fe et une composition chimique plus homogène.

Enfin, le caractère progressif de la différenciation structurale, de la séparation granulométrique et de l'évolution de composition chimique sont autant de caractères en faveur de la filiation entre les différents fonds matriciels.

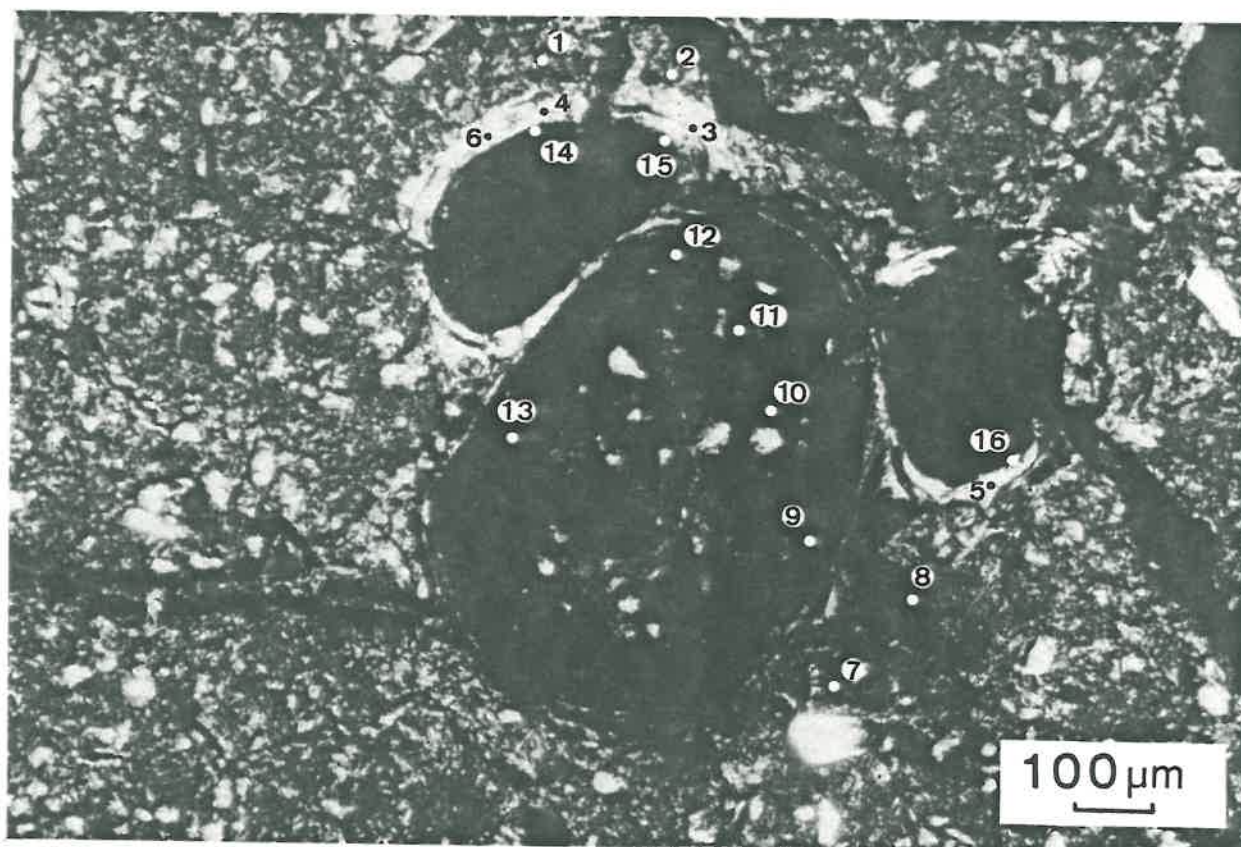


Photo 13 : Observation sur lame mince, lumière analysée (x 60) - Plasmas intramatriciel non orienté et cutanique à proximité d'un nodule diffus. Localisation des analyses présentées dans le tableau 11.

	Analyse N°	Teneurs en oxydes %									Rapports de nombre d'atomes				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si/Al	Fe/Al	Mg/Al	K/Al	Mn/Al
Plasma intra- matriciel non orienté	1	57,90	32,15	1,34	0,10	0,16	1,65	0,38	0,23	4,62	1,53	<0,01	0,07	0,16	0,04
	2	49,56	28,60	1,32	14,41	0,18	1,47	0,59	0,45	3,39	1,47	0,32	0,07	0,13	<0,01
Plasma cutanique	3	52,06	29,51	0,53	11,94	0,16	1,69	0,77	0,10	3,25	1,50	0,26	0,07	0,12	<0,01
	4	50,23	28,38	1,90	12,83	0,56	1,69	0,71	0,23	3,46	1,50	0,29	0,08	0,13	0,01
	5	49,64	29,27	0,83	14,54	0,02	1,79	1,01	0,31	2,63	1,44	0,32	0,08	0,10	<0,01
	6	50,78	29,07	0,60	13,64	0,29	1,63	1,12	0,22	2,65	0,48	0,30	0,07	0,10	0,01
Nodule diffus	7	44,73	24,78	0,75	16,40	8,46	1,26	0,70	0,25	2,68	1,53	0,53	0,06	0,12	0,25
	8	41,83	25,50	0,61	16,44	11,01	1,29	0,72	0,25	2,34	1,39	0,41	0,06	0,10	0,31
	9	41,14	28,80	0,54	14,50	10,74	1,28	0,46	0,29	2,24	1,22	0,39	0,07	0,10	0,33
	10	53,83	24,95	0,68	10,73	6,92	1,08	0,42	0,17	2,00	1,81	0,28	0,05	0,09	0,20
	11	15,63	16,83	19,55	21,67	24,42	0,48	0,30	0,05	1,10	0,79	0,82	1,04	0,07	1,04
	12	42,83	31,40	1,31	13,00	7,67	1,17	0,37	0,19	2,07	1,16	0,26	0,05	0,07	0,18
	13	45,03	29,53	0,72	13,13	7,50	1,14	0,33	0,25	2,35	1,30	0,29	0,05	0,09	0,19
Liseret noir dans les cutanes	14	44,55	26,58	0,53	14,30	7,46	1,43	0,63	0,20	2,33	1,49	0,35	0,07	0,09	0,20
	15	45,52	25,47	0,78	15,38	8,86	1,27	0,67	0,13	1,93	1,52	0,39	0,07	0,08	0,25
	16	43,87	25,86	0,48	14,92	10,06	1,48	0,54	0,16	2,64	1,44	0,37	0,07	0,11	0,28

Tableau 11 : composition chimique de plasmas intramatriciel non orienté et cutanique à proximité d'un nodule diffus.

Troisième partie

Analyse minéralogique de la fraction argile

I - INTRODUCTION

Nous avons montré que les différenciations sont essentiellement structurales au sein des agrégats millimétriques et que les différents plasmas argileux apparaissent constitués d'un mélange de kaolinite, de minéraux argileux 2/1 et de composés du fer qui n'ont pas été identifiés.

L'analyse minéralogique de la fraction argile (fraction granulométrique inférieure à 2 μm) permettra de caractériser ces constituants dont les proportions ne semblent pas varier entre les différents plasmas, tout au moins à l'échelle du volume analysé à la microsonde électronique. Ceux-ci seront tout d'abord identifiés, leur morphologie, leur taille et leur cristallinité seront ensuite précisées. Enfin,

les proportions et, si possible, la constitution chimique seront ensuite déterminées.

Or, parmi les composés du fer pouvant avoir un rôle de "liant" dans l'édifice, des oxyhydroxydes de fer amorphes peuvent être présents dans le matériau humide. On peut alors craindre qu'ils soient irréversiblement modifiés par un simple séchage à l'air (TORRENT et al., 1982). C'est pourquoi, avant tout autre opération, on a tenté de les identifier dans le matériau humide.

Par ailleurs, on ne peut affirmer que les différentes opérations, intervenant lors des séparations granulométriques (addition d'agents dispersants), ne modifient pas l'état de certains constituants et plus particulièrement ceux assurant la cohésion des assemblages. Pour cette raison, le matériau est dispersé par une simple agitation dans l'eau d'agrégats humides. Il est alors vraisemblable qu'une partie seulement de la fraction argile soit ainsi extraite. La représentativité de cette fraction doit alors être étudiée.

II - CARACTERISATION DES OXYDES ET HYDROXYDES DE FER DANS LE MATERIAU HUMIDE

L'analyse minéralogique de la fraction argile, telle qu'elle est pratiquée habituellement, nécessite que les échantillons soient déshydratés. Or, une partie des composés du fer peut se trouver sous forme de produits amorphes fortement hydratés dans le matériau humide. Si l'on retient cette hypothèse, on peut craindre qu'une déshydratation ne les modifie irréversiblement.

Il est donc nécessaire de chercher tout d'abord à caractériser l'état du fer dans le matériau humide et de suivre cet état lors de la déshydratation. La spectrométrie de

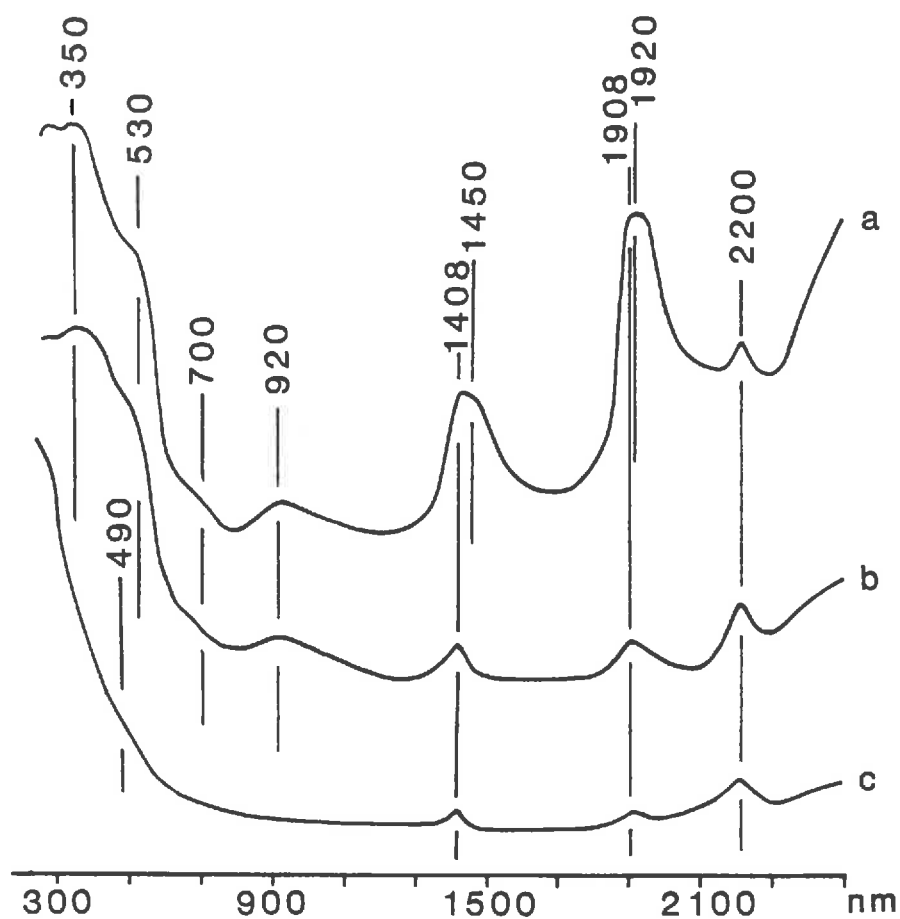


Figure 8 : Spectres de réflexion diffuse dans l'U.V., le visible et le proche infrarouge pour le matériau :

- a - à 25 % de teneur en eau
- b - séché à l'air (environ 4 % de teneur en eau)
- c - défériorifié par la méthode de DE ENDREDY (1963) et séché à l'air.

réflexion diffuse permet, à partir de tels échantillons, l'obtention d'un spectre d'absorption caractéristique des composés du fer (HUNT et al, 1971 ; STRENS et WOOD, 1979 ; BONNIN et CALAS, 1978 ; SHERMAN et al, 1982).

A. RESULTATS

Le spectre de réflexion diffuse obtenu dans l'U.V., le visible et le proche infra-rouge présente (fig. 8) :

- des bandes qui ont leur maximum d'absorption à 1920 et 1450 nm pour le matériau contenant 25 % d'eau (matériau conservé humide à une température voisine de 5°C). L'intensité de ces bandes diminue et leur maximum d'absorption se déplace vers 1908 et 1408 nm pour le matériau séché à l'air. Elles sont attribuées à des modes de combinaison et des harmoniques de vibration de valence et de déformation angulaire de l'eau présente dans l'échantillon (BUIJS et CHOPPIN, 1963 ; HUNT, 1977 ; PROST et al., 1983) ;

- des bandes qui ont leur maximum d'absorption à 1408 et 2200 nm. On observe ces bandes avec le matériau contenant 25 % d'eau et avec le matériau séché à l'air. Elles sont attribuées à des harmoniques et des modes de combinaison de vibrations fondamentales des groupements OH des minéraux argileux (HUNT et al., 1973 ; PROST et al., 1983). La petite bande à 1908 nm correspond à l'eau résiduelle retenue par l'échantillon séché à l'air.

- une bande dont le maximum d'absorption est situé à 920 nm et d'autres mal résolues pour lesquelles les maxima d'absorption apparents se situent approximativement à 700, 530 et 350 nm. Ces bandes d'absorption sont présentes pour le matériau contenant 25 % d'eau et celui séché à l'air. Exceptée une bande d'absorption de faible intensité réduite à un seul épaulement à 490 nm, elles sont absentes dans le cas du matériau déferrié par la méthode de DE ENDREDY (1963). On attribue ces bandes d'absorption à des transitions

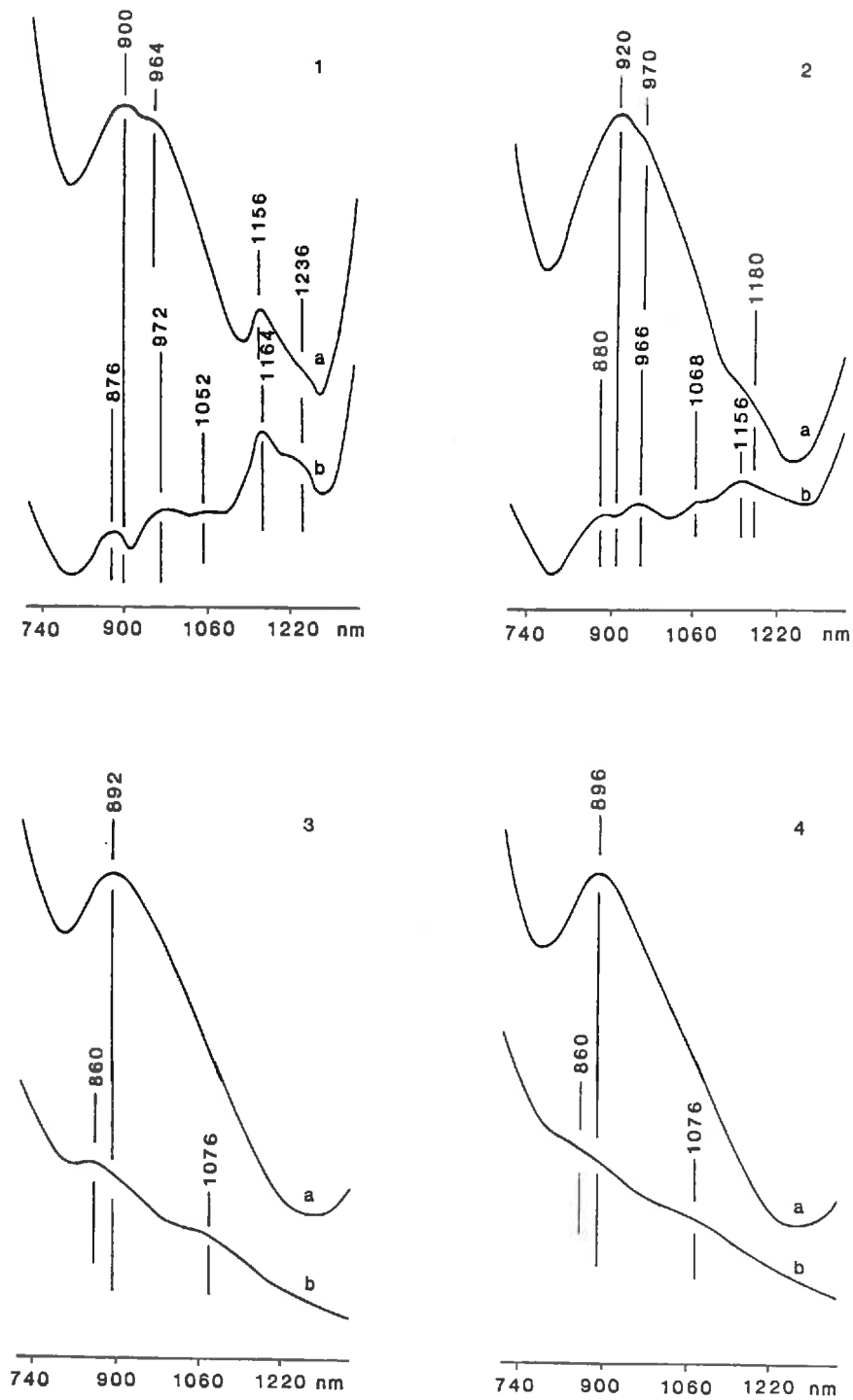


Figure 9 : Spectres de réflexion diffuse entre 700 et 1300 nm pour le matériau dans son état initial (a) et le matériau défériorisé par la méthode de DE ENDREDY (1963) (b) à :

- 1 - 50 % de teneur en eau
- 2 - 25 % de teneur en eau
- 3 - 4 % de teneur en eau (séché à l'air)
- 4 - 0 % de teneur en eau (séché à 105°C) .

électroniques d'éléments pour lesquels les orbitales 3d sont incomplètes (MAO et BELL, 1975 ; ADAMS, 1975 ; BELL et al., 1975 ; STRENS et WOOD, 1979 ; HUNT et ASHLEY, 1979 ; MAQUET, 1981 ; MORRIS et NEEVY, 1981 et BOTHOREL, 1983). La bande d'absorption dont le maximum est à 920 nm est attribuée à l'élément Fe^{III} (HUNT, 1977 ; HUNT et ASHLEY, 1979 et BOTHOREL, 1983).

Or l'examen détaillé du spectre de réflexion diffuse (fig. 9-1 et 9-2) entre 700 et 1300 nm montre que, dans le cas du matériau contenant 50 ou 25 % d'eau, outre la bande d'absorption dont le maximum apparent est à 920 nm (fig. 9-2), d'autres bandes d'absorption sont présentes. Celles-ci n'ont pas été identifiées dans le cas du matériau à 4 et 0 % d'eau. Pour chaque teneur en eau, le spectre est comparé à celui obtenu avec le matériau déferrifié selon la méthode de DE ENDREDY (1963) (fig. 9). Les résultats sont regroupés dans le tableau 12.

Dans la mesure où la bande à 920 nm est sur le flanc d'un massif d'absorption très intense (bandes à 700, 530, et 350 nm), il faut en tenir compte pour la détermination du maximum d'absorption. On a, dans une première approximation, tracé une droite tangente aux deux minima et recalculé la position du maximum d'absorption par rapport à cette nouvelle ligne de base. Cette façon de procéder a été utilisée par PROST et al. (1983) sur des pâtes de kaolinite pour effectuer des calculs d'aire de surface de bande d'absorption. Nous pouvons aussi, pour mieux tenir compte de la courbure de la ligne de base qui résulte de la présence de bandes d'absorption et des pertes d'énergie liées au phénomène de diffusion RAYLEIGH, extrapoler la courbe comme c'est indiqué sur la figure 10 et réaliser le même calcul. Les valeurs obtenues à l'issue de ces deux types de calculs sont portées dans le tableau 13.

Teneur en eau	Maximum apparent des bandes d'absorption (nm)									
	matériau à différentes teneur en eau					matériau déferrifié à diffé- rentes teneurs en eau				
50 %	900	964	1156	1236		876	972	1052	1164	1236
25 %	920	970	1180			880	966	1068	1156	
4 %	892					860		1076		
0 %	896					860		1076		

Tableau 12 : position des maxima apparents des bandes d'absorption entre 700 et 1300 nm, pour le matériau non déferrifié et déferrifié, à différentes teneurs en eau.

B. DISCUSSION

L'analyse de l'ensemble du spectre de réflexion diffuse dans l'U.V., le visible et le proche infrarouge permet d'identifier un premier ensemble de bandes d'absorption correspondant aux vibrations harmoniques et de combinaisons des vibrations de valence et de déformation des groupements OH de l'eau et de ceux de minéraux argileux. Un deuxième ensemble de bandes d'absorption qui correspondent à des transitions électroniques du fer est aussi mis en évidence (tab. 14).

L'examen détaillé du spectre de réflexion diffuse dans le domaine de la bande d'absorption attribuée au Fe^{III} (proche de 920 nm) montre que, pour le matériau contenant 50 % d'eau, d'autres bandes d'absorption sont présentes à 964 et 1156 nm (fig. 9 à, tab. 12). L'intensité et la position du maximum apparent de ces deux bandes d'absorption dépend de la quantité d'eau présente dans l'échantillon (fig. 9-1 et 9-2). De plus, on note l'existence d'une bande d'absorption supplémentaire à 1236 nm pour l'échantillon contenant 50 % d'eau. Celle-ci est trop peu intense pour être détectée avec l'échantillon contenant 25 % d'eau.

Par contre, lorsque l'échantillon est séché à l'air ou à 105°C, seule la bande d'absorption dont le maximum apparent est voisin de 900 nm est encore présente (fig. 9-3 et 9-4, tab. 12). Cette bande est attribuée au Fe^{III} .

Les spectres de réflexion diffuse obtenus à partir du matériau déferrifié montrent la disparition de la bande d'absorption la plus intense, c'est-à-dire celle voisine de 900 nm et attribuée au Fe^{III} , et l'existence de bandes d'absorption de faible intensité proches de 980, 1160 et 1200 nm. Leur intensité est nulle pour les échantillons séchés à l'air et à 105°C (fig. 9). On en déduit que ces bandes d'absorption mises en évidence avec les échantillons contenant 50 et 25 % d'eau sont dues à l'eau présente dans le matériau. Cette analyse est confortée par les travaux de BUIJS et CHOPPIN (1963) qui montrent que l'eau liquide possède dans le domaine 700 - 1300 nm une bande d'absorption à 980 nm et deux autres, mal résolues, à 1160 et 1200 nm.

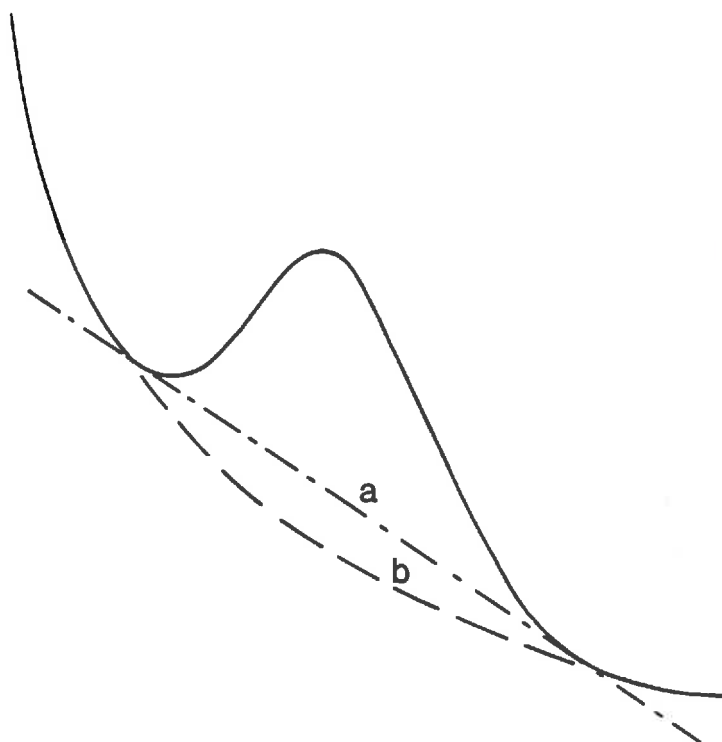


Figure 10 : Schéma présentant les deux types de tracé employés pour déterminer graphiquement la position du maximum d'absorption :

- a - droite tangente
- b - extrapolation de la ligne de base.

Par ailleurs, si la position du maximum apparent de la bande due au Fe^{III} et proche de 920 nm varie avec la teneur en eau de l'échantillon, on trouve que ce n'est plus le cas lorsqu'on tient compte de la ligne de base (tab. 13). Si l'on se réfère aux travaux effectués par HUNT (1977), BONNIN et CALAS (1978), HUNT et ASHLEY (1979), SHERMAN et al. (1982) et BOTHOREL (1983), cette bande d'absorption située à 920 nm est à attribuer à de la goethite. En effet, lorsque le fer est celui d'une goethite, la position de la bande d'absorption est entre 920 et 965 nm suivant les auteurs, lorsqu'il s'agit de celui d'une hématite, cette position est entre 850 et 870 nm et lorsqu'il s'agit de celui d'une lépidocrocite, elle est proche de 1 000 nm. De plus, ainsi que le montre le spectre obtenu avec le matériau déferrifié à 25 % d'humidité pondérale (fig. 9-2), la bande d'absorption à 968 nm est de très faible intensité pour une telle humidité. La contribution de cette bande d'absorption attribuée à l'eau liquide n'affecte donc que très peu la position du maximum d'absorption apparent de la bande du fer à 920 nm.

C. CONCLUSION

L'identification des composés du fer par spectrométrie de réflexion diffuse a été effectuée d'une part sur le matériau humide (25 % de teneur en eau) et d'autre part sur le matériau déshydraté par séchage à l'air ou en le chauffant à 105° C. Ce suivi de l'état du fer lors de la déshydratation du matériau a été réalisé par spectrométrie de réflexion diffuse.

Le spectre de réflexion diffuse obtenu avec le matériau humide laisse à penser que les composés du fer sont sous forme de goethite. Toutefois, les difficultés rencontrées au cours de l'analyse spectrométrique, ne nous autorisent pas à exclure l'existence dans le matériau d'autres composés du fer présents dans de faibles proportions.

Teneur en eau	Position du maximum (nm)		
	apparent	calculé	
		par rapport à une droite tangente	par rapport à une courbe extrapolée
25 %	920	932	928
4 %	892	924	932
0 %	896	924	932

Tableau 13 : position des maxima apparents et calculés pour la bande d'absorption attribuée au fer III dans le proche infrarouge (matériau humide : 25 % d'humidité pondérale, matériau séché à l'air : 4 % d'humidité pondérale et matériau séché à 105°C).

Pour le matériau séché à l'air, le spectre de réflexion diffuse est sensiblement différent de celui obtenu avec le matériau humide. Cette différence est à attribuer à la seule modification de la ligne de base liée au départ de l'eau. Il ne semble donc pas y avoir de modification des composés du fer au cours de la déshydratation même si le matériau est porté à une température de 105°C.

III - REPRESENTATIVITE DE LA FRACTION ARGILE OBTENUE APRES DISPERSION DANS L'EAU PAR RAPPORT A LA TOTALITE DE LA FRACTION ARGILE

Dans ce qui suit, le terme argile sera employé pour désigner la fraction inférieure à 2 μm obtenue lors d'un type d'analyse granulométrique déterminé.

En réalisant la dispersion d'un matériau par agitation ménagée dans l'eau, l'objectif recherché est de modifier le moins possible d'éventuels "ciments" assurant la cohésion des particules élémentaires. Il s'agit ici d'éviter avant tout qu'une partie des composés du fer ne soient modifiés lors de prétraitements intervenant pour l'analyse granulométrique. On cherche ainsi à briser en partie les liaisons sans modifier la nature des "ciments" pour pouvoir ensuite les caractériser.

Or, une telle méthode de dispersion ne permet de recueillir généralement qu'une partie de l'argile obtenue lors de l'utilisation d'un dispersant chimique. Le reste demeure alors dans les fractions plus grossières. Ces dernières sont donc des édifices constitués en partie par de l'argile.

Si l'on se propose d'utiliser l'argile obtenue par agitation dans l'eau pour caractériser la totalité de l'argile,

	Longueur d'onde déterminée à partir du spectre nm	Vibrations fondamentales		Vibrations harmoniques				
		Vibration de déformation angulaire δ cm ⁻¹ nm	Vibration de valence γ cm ⁻¹ nm	$\delta + \gamma$ cm ⁻¹ nm	2γ cm ⁻¹ nm			
H ₂ O libre OH de structure : minéral dioctaédrique minéral trioctaédrique	1920	1650	6060	3450	2900	5100	6900	1450
	2200	930	10753	3620	2762	4550	7240	1380
		650		3680		4330	7360	1360
		Transitions électroniques (nm)						
Fer d'une goethite	920, 700, 530, 350	920 à 965, 650 à 700						
		850 à 870, 500 à 650						
Fer d'une hématite		et d'autres bandes d'absorption pour des longueurs d'onde plus faibles.						

Tableau 14 : attribution des bandes d'absorption présentes sur le spectre de réflexion diffuse dans l'U.V., le visible et le proche infrarouge (le calcul de la position des vibrations harmoniques s'effectue avec les valeurs des vibrations fondamentales exprimées en cm⁻¹).

il est nécessaire de connaître la représentativité de la première par rapport à la seconde. C'est pour discuter cette question de la représentativité que d'autres méthodes de dispersion sont employées.

A. RESULTATS

Les différentes fractions granulométriques obtenues à la suite d'une simple agitation dans l'eau sont chacune l'objet d'analyses chimique et granulométrique, mais cette fois, en présence d'hexamétaphosphate et après avoir été séchée à l'air. Les résultats sont présentés dans le tableau 15.

Le protocole décrit par ROBERT et TESSIER (1974) permet une bonne dispersion du matériau séché à l'air et tamisé à 2 mm. Selon ce protocole, la matière organique ayant été détruite, l'échantillon est mis sous forme sodique et l'agitation mécanique est poursuivie jusqu'à ce que l'argile soit séparée des limons et des sables. Ce traitement n'a donc pas d'action spécifique sur les oxyhydroxydes de fer. Les fractions ainsi obtenues sont, elles aussi, chacune l'objet d'analyses chimiques et d'une analyse granulométrique en présence d'hexamétaphosphate. Les résultats sont présentés dans le tableau 16.

B. DISCUSSION

On note, comme on pouvait s'y attendre, que les fractions limons obtenues par simple agitation dans l'eau sont en partie constituées de particules plus fines (tab. 15). Par contre, les fractions obtenues en saturant le complexe par du sodium sont constituées de particules élémentaires (tab. 16). Dans ce dernier cas, l'argile obtenue représente la totalité de l'argile présente dans le matériau.

	Granulométrie %					M O %	Complexe Absorbant meq/100 g								
	A <2µm	LF 2-20 µm	LG 20-50 µm	SF 50- 500	SG 500- 2000		T (C.E.C)	Ca	Mg	K	Na	S somme cations	S/T	Al	S+Al T
0-2 µm	100	0	0	0	0	1,0	34,0 34	30,1 30,1	1,7	0,9	0,4	33,1	0,97	1,1	~ 1
2-20µm	55,3	42,9	1,7	0,1	0	0,7	20,6 37	17,6 32,0	1,0	0,5	0,1	19,2	0,93	0,7	0,97
20-50µm	29,2	21,4	47,7	1,6	0,1	0,4	12,4 43,0	9,5 32%	0,5	0,3	0,1	10,4	0,84	0,5	0,88
50-500µm	0	0	0	100	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500- 2000 µm	0	0	0	0	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Fe total HF %	Fe Deb %	Fe Deb Fe HF	Al total HF %	Al Tamm %	Eléments totaux (HF)							
						Ca %	Mg %	K %	Na %	Si %	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
0-2 µ	7,72	5,27 5,2	0,68	13,56	0,91 0,9	0,63	0,76	1,81	0,06	21,9	57	600	214
2-20 µ	4,85	3,32 6,00	0,68	8,52	0,56 1,0	0,44	0,49	1,54	0,24	29,9	35	585	127
20-50 µ	2,85	1,96 6,7	0,69	5,27	0,32 1,1	0,30	0,28	1,26	0,28	36,2	21	521	74
50-500 µ	5,56	5,48	0,98	2,59	0,39	0,09	0,10	0,87	0,13	37,9	26	4950	66
500- 2000 µ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 15 : résultats des analyses granulométrique et chimique pour les différentes fractions obtenues après une simple dispersion dans l'eau à partir du matériau humide.

Si l'on compare la composition chimique de l'argile obtenue après agitation du matériau dans l'eau à celle obtenue après avoir saturé le complexe d'échange par du sodium, les résultats montrent qu'il n'y a pas de différence significative, excepté pour les teneurs en calcium et magnésium total. Celles-ci s'expliquent aisément. En effet, l'argile obtenue à la suite d'une simple agitation dans l'eau demeure essentiellement saturée par le calcium alors que celle obtenue avec le protocole proposé par ROBERT et TESSIER (1974) a été saturée par le magnésium après avoir été extraite sous forme sodique.

Par ailleurs, les valeurs obtenues pour la capacité d'échange sont très proches dans l'un et l'autre cas.

C. CONCLUSION

Ainsi, l'argile obtenue après une simple agitation du matériau conservé humide dans l'eau ne représente qu'une partie de la totalité de l'argile. La saturation du complexe d'échange par le sodium conduit à une dispersion totale de la phase argileuse. Il n'apparaît pas de différence dans la composition chimique de l'une ou l'autre des fraction argileuses.

Il semble donc raisonnable de l'utiliser pour caractériser la totalité de l'argile du matériau de sol étudié. De plus, le matériau n'ayant subi aucun traitement chimique, on peut penser que les éventuels "ciments" assurant la cohésion des particules élémentaires n'ont pas été modifiés.

	Granulométrie					Complexe absorbant meq/100 g T
	A < 2µm	LF 2-20µm	LG 20-50	SF 50-500	SG 500- 1000	
0-2 µm	100	0	0	0	0	35,3
2-20 µm	1,5	98,5	0	0	0	-
20-50 µm	0,4	1,6	98,0	0	0	-
50-500 µm	0	0	0	100	0	-
500 - 2000 µm	0	0	0	0	100	-

	Fe total HF %	Fe Deb %	Fe Deb Fe HF	Al total HF %	Eléments totaux (HF)							
					Ca %	Mg %	K %	Na %	Si %	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
0 - 2 µm	7,65	5,00	0,65	13,41	0,05	1,26	1,72	0,10	21,12	27	367	214
2 - 20 µm	1,55	1,00	0,65	4,45	0,15	0,25	1,53	0,47	37,2	13	294	57
20-50 µm	0,66	0,35	0,53	1,89	0,16	0,07	1,03	0,37	42,9	7	156	21
50-500 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500- 2000 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 16 : résultats des analyses granulométrique et chimique pour les différentes fractions obtenues lors de l'analyse granulométrique selon le protocole décrit par ROBERT et TESSIER (1974).

IV - IDENTIFICATION DES DIFFERENTES ESPECES MINERALOGIQUES

L'identification par des méthodes d'analyse physique des différentes espèces minéralogiques présentes dans un échantillon de sol nécessite la mise en oeuvre de plusieurs techniques. Elles peuvent être regroupées en trois ensembles :

- la diffractométrie des rayons X à partir d'échantillons sous forme de poudre ou de dépôt orienté ;
- les spectrométries de réflexion diffuse, d'absorption et Mössbauer ;
- les analyses thermiques.

Ces méthodes d'analyse physique sont employées associées ou non à des méthodes chimiques sous la forme de dissolutions sélectives.

A. RESULTATS

Cette identification est faite sur la fraction argile extraite par agitation dans l'eau à partir d'agrégats conservés humides et forcés à travers un tamis de 50 μm .

1. Diffractométrie des rayons X

Le diagramme de poudre obtenu à partir de l'échantillon sous sa forme initiale (essentiellement saturé par des cations Ca^{++}) est présenté figure 11. Les raies à 4,26 ; 3,34 et 2,46 Å indiquent la présence de quartz, celles à 7,19 ; 3,57 et 2,34 Å indiquent la présence de kaolinite, enfin, la raie large dont le maximum apparent est à 13,9 Å, celle pour laquelle il est à 4,96 Å ainsi que les raies à 4,49 et 2,56 Å indiquent la présence de minéraux argileux 2/1 (BRINDLEY et BROWN, 1980).

L'utilisation du cation Mg^{++} permet d'abord de distinguer les minéraux argileux à espace interfoliaire gonflant de ceux qui ne le sont pas. En effet, en présence de ce cation, il se forme un complexe à deux couches d'eau (d_{001} voisin de 15 Å) dans un domaine d'humidité relative très

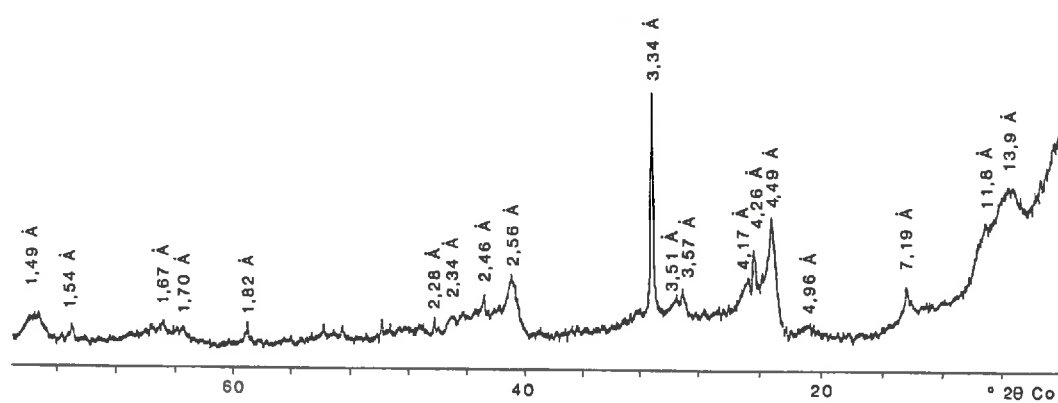


Figure 11 : Diffractogramme RX obtenu avec la fraction argile sous forme de poudre non orientée entre 4 et $76^\circ 2\theta$ ($K\alpha$ Co ; $Hr \approx 50\%$).

étendu (depuis environ 40 % et jusqu'à 90 % d'humidité relative) (ROBERT, 1975).

Ensuite, le remplacement de l'eau par de l'éthylène glycol permet, l'échantillon étant sous forme potassique, de former des complexes caractéristiques des différents minéraux argileux gonflants.

a) Echantillon saturé par des cations Mg^{++}

Lorsque l'échantillon est magnésien, on note que outre la raie à 7,19 Å (fig. 12-1) :

. à une humidité relative de 55 %, une raie est présente à 10,10 Å et une autre à 14,50 Å ;

. à une température de 105°C sous vide, la seule modification enregistrée concerne la raie à 14,50 Å dont le maximum est maintenant à 14,00 Å et le profil dissymétrique ;

. à une température de 220°C sous vide, une seule raie est présente et son maximum est 10,50 Å. Le profil est légèrement dissymétrique ;

. après chauffage à 400°C au four, une seule raie est présente à 10,10 Å.

b) Echantillon saturé par des cations K^{+}

Lorsque l'échantillon est potassique, outre la raie à 7,19 Å, on note que (fig. 12-2) :

. à une humidité relative de 50 %, une raie est présente à 10,10 Å ;

. si l'échantillon est mis en équilibre avec une pression de vapeur saturante en éthylène glycol après avoir été porté à 105°C, on n'observe pas de raie nette autre que celle située à 10,10 Å. Néanmoins, si l'on compare le diffractogramme obtenu

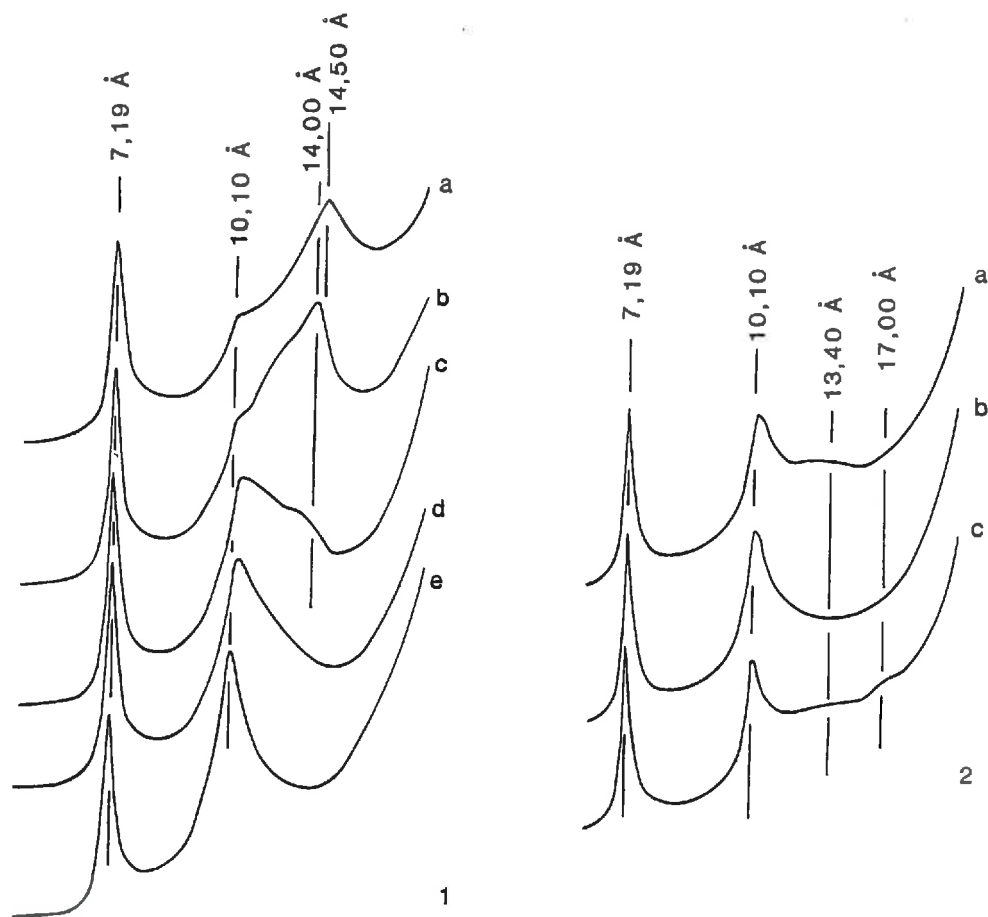


Figure 12 : Diffractogrammes RX obtenus avec la fraction argile sous forme de dépôt orienté entre 3 et $13^\circ 2\theta$ ($K\alpha$ Cu) :

1 : Echantillon Mg^{++}

2 : Echantillon K^+

a - Hr ≈ 55 %

a - Hr ≈ 50 %

b - sous vide pompe à palette

b - sous vide pompe à palette

c - $105^\circ C$ sous vide

c - chauffé à $105^\circ C$ puis saturé avec de l'éthylène glycol.

d - $220^\circ C$ sous vide

e - $400^\circ C$ dans un four.

sous vide et celui avec l'éthylène glycol, on note la présence d'une raie de très faible intensité à 17 Å et d'une autre, très large, vers 14 Å.

2. Spectrométrie de réflexion diffuse dans le proche infrarouge

Le spectre de réflexion diffuse (fig. 13-a) obtenu avec la fraction argile sous sa forme initiale (essentiellement saturée par des cations Ca^{++}) et celui obtenu avec cette même fraction traitée avec NaOH 5M de façon à concentrer les composés du fer en éliminant en partie les minéraux argileux (fig. 13-b), présentent des bandes qui ont leur maximum d'absorption à 2200, 1908 et 1408 nm et une bande très large dont le maximum d'absorption est proche de 900 nm (fig. 14).

L'examen détaillé du spectre de réflexion diffuse entre 700 et 1300 nm (fig. 14) montre que, si l'on tient compte de la ligne de base, la position du maximum d'absorption est à 924 nm dans chacun des cas et quel que soit le tracé utilisé pour extrapoler la ligne de base (fig. 10). On note aussi que la surface de la bande d'absorption est supérieure, après traitement avec NaOH 5M, à ce qu'elle est avec la fraction argile non traitée (fig. 13 et 14).

La bande d'absorption proche de 900 nm est attribuée aux composés du fer (BOTHOREL, 1983), ce résultat confirme que le traitement avec NaOH a effectivement pour conséquence de concentrer les composés du fer.

3. Spectrométrie infrarouge

Le spectre d'absorption obtenu présente dans le domaine $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ des bandes d'absorption correspondant à des vibrations de valence de groupes OH. Par contre, dans le domaine $1300\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, il s'agit de bandes d'absorption dues à des vibrations de déformation angulaire de groupes OH et de valence pour des groupes tels que Si-O et Al-O par exemple.

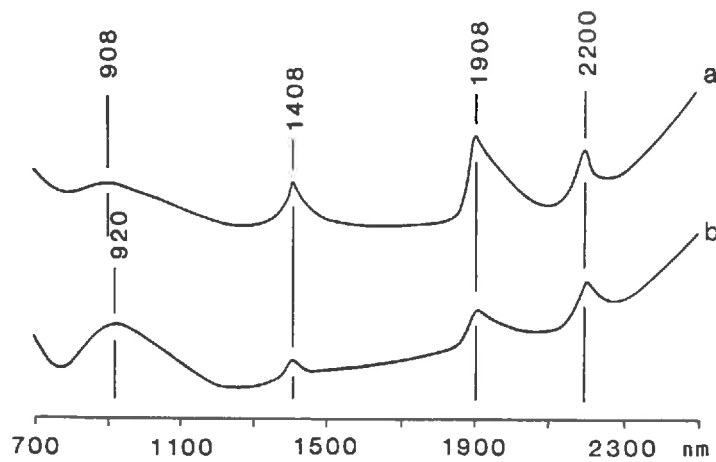


Figure 13 : Spectres de réflexion diffuse dans le proche infra-rouge de la fraction argile non traitée (a) et traitée avec NaOH 5M (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982).

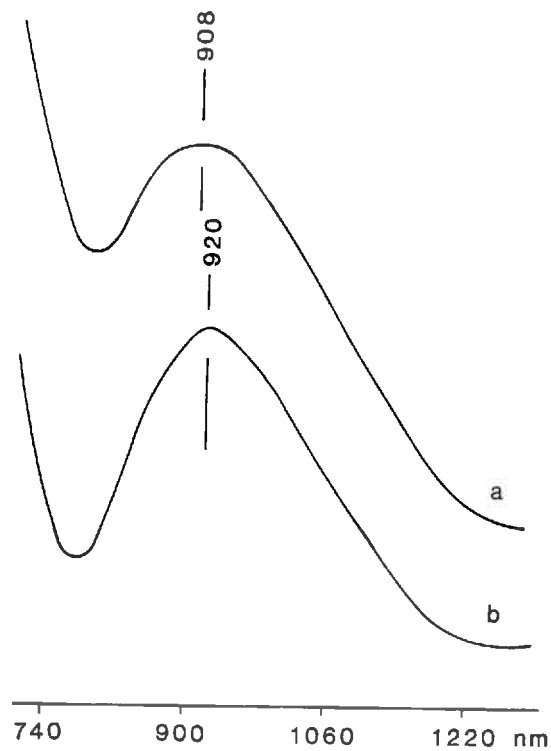


Figure 14 : Spectres de réflexion diffuse (domaine 700 - 1300 nm) de la fraction argile non traitée (a) et traitée avec NaOH 5M (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982).

a) Le domaine 3800-3000 cm⁻¹

On note la présence (fig. 15) :

- de deux bandes d'absorption à 3698 et 3622 cm⁻¹ et d'une autre mal résolue à 3650 cm⁻¹ ;

- d'une bande d'absorption très large et centrée sur 3425 cm⁻¹ lorsque l'échantillon est chauffé à 105°C. Lorsque celui-ci l'est à 150°C, elle disparaît presque totalement ;

- enfin, d'une bande d'absorption très large et centrée à 3160 cm⁻¹ qui apparaît nettement avec l'échantillon chauffé à 150°C.

Le traitement avec NaOH 5M permet de dissoudre préférentiellement la kaolinite sans modifier les oxyhydroxydes de fer (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982). Le spectre se compose alors (fig. 16) :

- d'une bande d'absorption à 3624 cm⁻¹ ;

- d'une bande d'absorption très large centrée sur 3425 cm⁻¹ qui disparaît presque totalement dès que l'échantillon est chauffé à 150°C ;

- enfin, d'une autre bande d'absorption très large centrée sur 3160 cm⁻¹. Peu nette lorsque l'échantillon est chauffé à 105°C, elle l'est beaucoup plus si il l'est à 150°C. Par contre, si l'échantillon est chauffé à 300°C pendant une nuit, elle disparaît.

b) Le domaine 1300-300 cm⁻¹

Les spectres obtenus avant et après que l'échantillon ait été traité avec NaOH 5M sont présentés figure 17. On note la présence d'une bande d'absorption de faible intensité à 918 cm⁻¹ après le traitement avec NaOH 5M (fig. 17 b). On peut aussi souligner la présence de quartz par

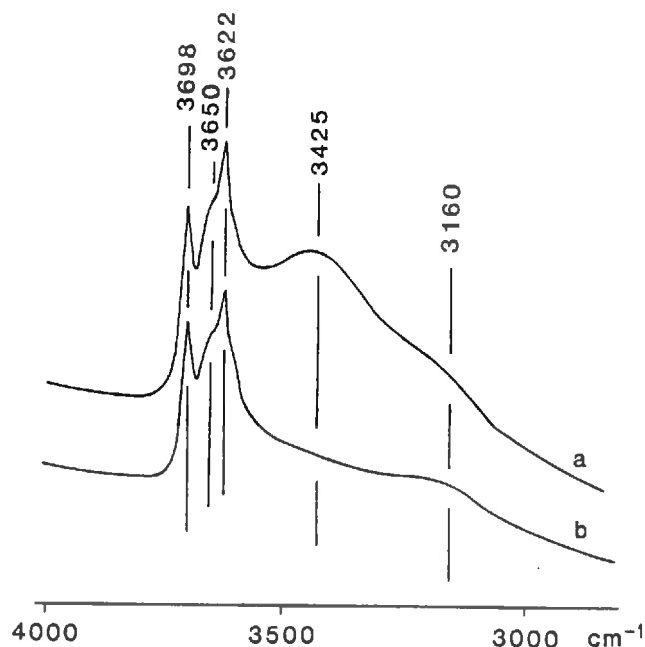


Figure 15 : Spectres infrarouge de la fraction argile Ca^{++} (domaine $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$). Echantillon inclus dans une pastille KBr chauffée à 105°C (a) et à 150°C (b).

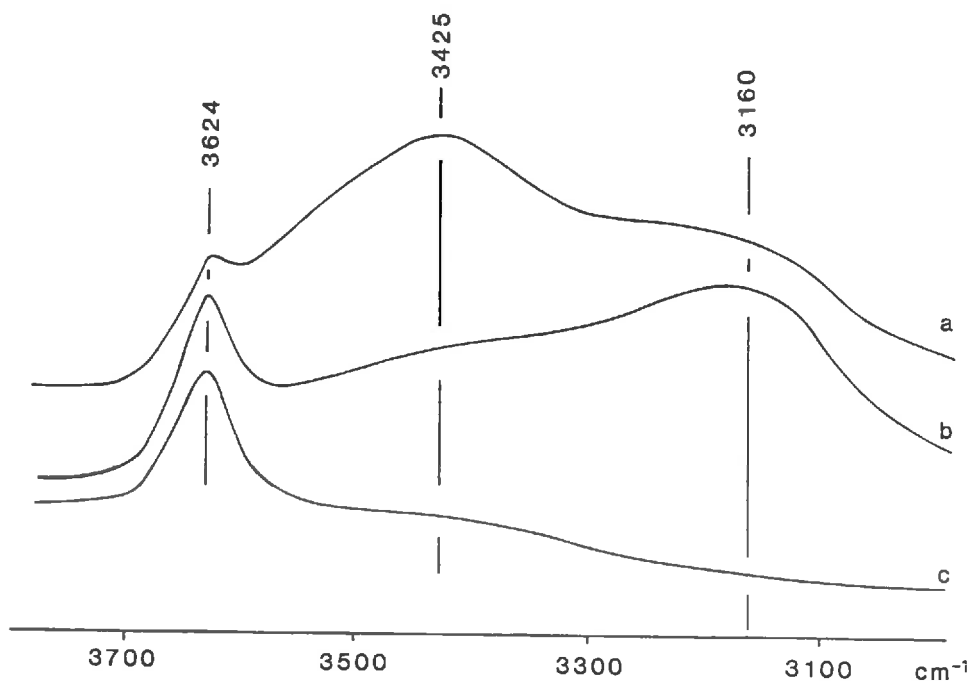


Figure 16 : Spectres infrarouge de la fraction argile traitée avec NaOH 5M (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982). (domaine $3800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$). Echantillon inclus dans une pastille KBr chauffée à 105°C (a), 150°C (b) et 300°C (c).

l'existence du doublet caractéristique $780-798 \text{ cm}^{-1}$.

4. Spectrométrie Mössbauer

Le spectre obtenu à 298 K (fig. 18) est constitué d'un doublet dont les paramètres sont présentés dans le tableau 17. Ce qui n'appartient pas au doublet central est de trop faible intensité pour être ajusté de façon significative.

A la température de l'azote liquide (80 K), le spectre se compose d'un doublet et d'un sextuplet (fig. 18). Les paramètres de l'un et l'autre sont présentés dans le tableau 17. L'ajustement d'un deuxième sextuplet n'apparaît pas significatif.

5. Analyse thermopondérale

La courbe de perte de poids en fonction de la température se décompose en trois domaines distincts dont les limites correspondent aux points d'inflexion subhorizontaux (fig. 19). La courbe a été obtenue après destruction de la matière organique avec H_2O_2 .

La première perte de poids, de la température ambiante à 220°C , est due au départ de l'eau de solvatation des cations Ca^{++} . La seconde, de 220°C à 350°C , est due à la déshydroxylation des hydroxydes métalliques. Enfin, la troisième, de 350°C à 1000°C , correspond à la déshydroxylation des minéraux argileux. Dans ce dernier cas, la majeure partie de la perte de poids s'effectue entre 350 et 550°C avec un maximum proche de 450°C (tab. 18).

B. DISCUSSION

Le diffractogramme obtenu à partir de l'échantillon sous forme de poudre non orientée (fig. 11) montre la présence

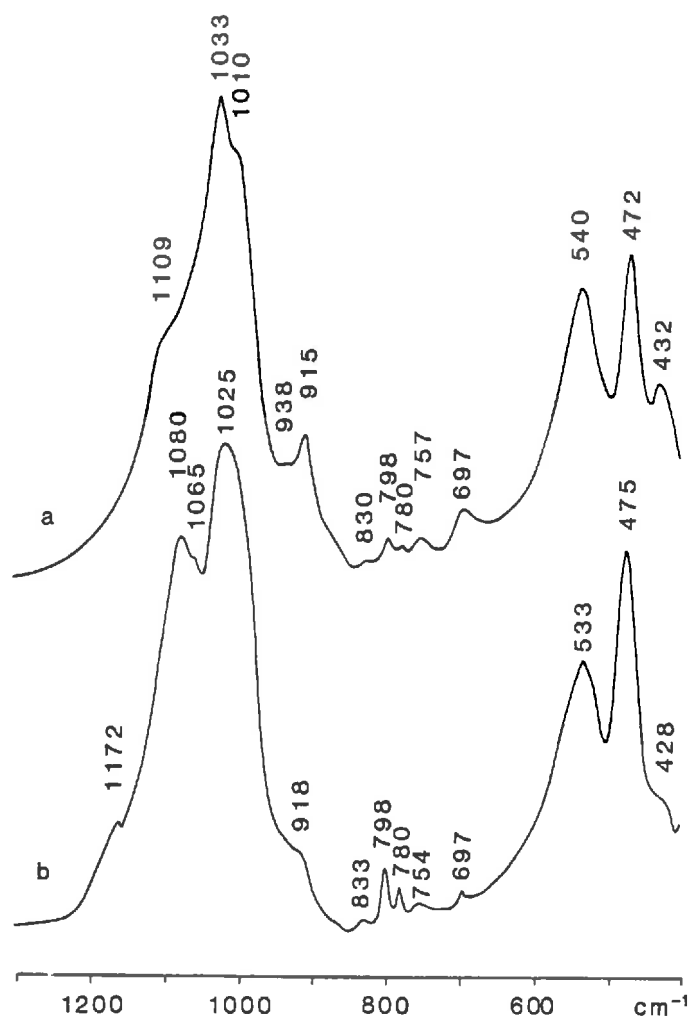


Figure 17 : Spectres infrarouge (domaine 1300 - 300 cm^{-1}) de la fraction argile non traitée (a) et traitée avec NaOH 5M (b) (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982).

des raies caractéristiques du quartz, de la kaolinite et de minéraux argileux 2/1 (BRINDLEY et BROWN, 1980).

La kaolinite est aussi bien identifiée en spectrométrie infrarouge par les deux bandes d'absorption caractéristiques à 3698 et 3622 cm^{-1} (FARMER, 1974 ; ROUXHET et al., 1977). Les cristallites de kaolinite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires suivant différents modes (éventuellement des translations de $\vec{n}\vec{b}/3$) (BRINDLEY et BROWN, 1980). Le mode d'empilement se traduit, sur le diagramme de poudre, par des triplets de raies caractéristiques (BRINDLEY et ROBINSON, 1947 ; MURRAY, 1954). L'indice de HINCKLEY (1963) permet de préciser la cristallinité de la kaolinite en utilisant un de ces triplets de raies (raies 020 (4,46 Å), 110 (4,36 Å) et 111 (4,18 Å)). Or la présence de quartz (raie 100 à 4,26 Å) et de minéraux argileux de type 2/1 (raie 020 à 4,49 Å) dans l'échantillon (fig. 11) empêche qu'il soit déterminé. Néanmoins, pour les dépôts orientés (fig. 12), la position de la raie 001 à 7,19 Å ainsi que sa légère disymétrie, indiquent que la kaolinite est en grande partie mal cristallisée (ROBERT, 1975).

Quant aux minéraux argileux 2/1, leur caractérisation implique que soient déterminées, comme l'a précisé PEDRO (1967), la valeur de la charge ainsi que sa localisation et le caractère di ou trioctaédrique. L'étude de leur aptitude au gonflement interfoliaire constitue une première approche de leur caractérisation.

L'étude du comportement de l'espacement apparent d_{001} à partir de dépôt orientés montre que les minéraux argileux de type 2/1 sont constitués d'empilements de feuillets différents par leur gonflement interfoliaire. En effet, vis-à-vis de l'eau, l'échantillon étant magnésien et à 55 % d'humidité relative (fig. 12-a), certains espaces interfoliaires demeurent fermés (d_{001} à 10,10 Å) alors que d'autres gonflent ($d_{001} > 10,10$ Å). Ce type de comportement permet de séparer un premier ensemble de feuillets à espaces interfoliaires anhydres quelle que soit l'humidité relative,

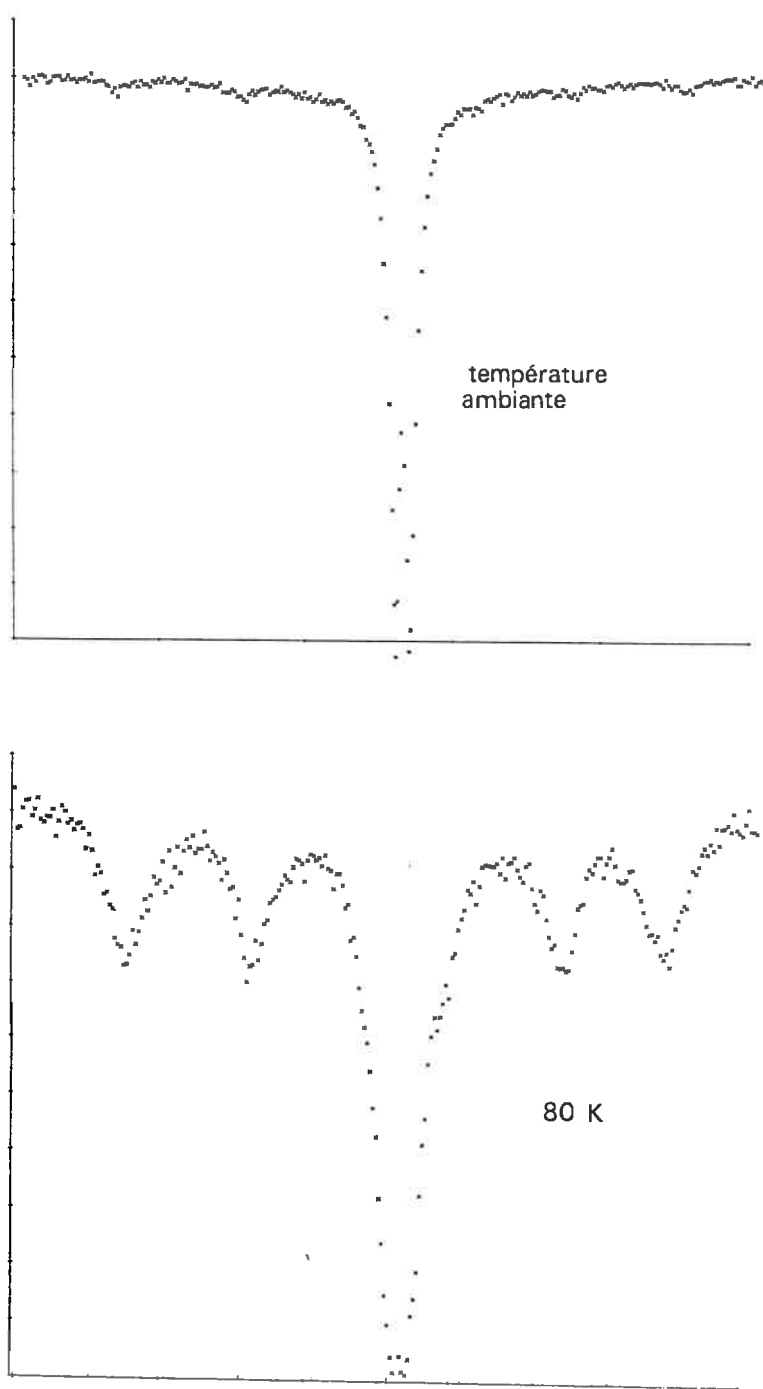


Figure 18 : Spectres Mössbauer de la fraction argile à la température ambiante et à 80 K.

ils sont vraisemblablement saturés par le potassium (ROBERT, 1975). Les autres feuillets ont leur espace interfoliaire saturé par des cations Mg^{++} à la suite de l'échange. L'allure de la raie correspondant à d_{001} dont le maximum apparent est à 14,50 Å (Hr = 55 %) ainsi que les modifications intervenant lors du chauffage (fermeture progressive et non homogène des différents espaces interfoliaires) tendent à montrer qu'il ne s'agit pas d'un type bien déterminé de feuillet.

L'utilisation de l'éthylène glycol à la place de l'eau, lorsque l'échantillon est saturé par des ions K^+ , permet de préciser la nature des feuillets à espace interfoliaire gonflant (ROBERT, 1975 ; BRINDLEY et BROWN, 1980). Le diffractogramme obtenu montre que (fig. 12-3), excepté un très petit nombre de feuillets (raies à 17 et 14 Å), ces feuillets ne peuvent gonfler avec l'éthylène glycol après avoir été chauffés à 105°C.

Pour les minéraux argileux 2/1, le gonflement interfoliaire est fonction du cation, du solvant et de la charge du feuillet. Lorsque le cation compensateur est le K^+ et que l'échantillon ne gonfle pas avec l'éthylène glycol, la charge du feuillet est estimée supérieure à 0,6 par maille. Néanmoins on ne peut conclure, dans l'un et l'autre cas, pour la localisation de la charge en couche tétraédrique ou octaédrique.

En spectrométrie infrarouge, la position et le caractère dichroïque des bandes de vibration de valence et la position des bandes de déformation des groupes OH de structure renseignent sur le caractère di ou trioctaédrique des minéraux. En effet, si le minéral est dioctaédrique la bande de déformation angulaire est à 930 cm^{-1} et la bande de vibration de valence à 3630 cm^{-1} . Ces deux bandes ne sont pas dichroïques. Par contre, si le minéral est trioctaédrique la bande de déformation angulaire est à 650 cm^{-1} et la bande de vibration de valence est à 3680 cm^{-1} . Dans ce cas, la bande de déformation angulaire n'est pas dichroïque alors que la bande vibration de valence l'est. Or, le spectre obtenu ne

	Doublet			Sextuplet			
	δ mm/s	2ϵ mm/s	L 1/2 mm/s	δ mm/s	2ϵ mm/s	L 1/2 mm/s	Hi
298 K	0,26	0,59	0,46	-	-	-	-
80 K	0,24	0,29	0,86	0,25	- 0,14	1,29	47

Tableau 17: paramètres des spectres Mössbauer obtenus à 298 K et 80 K (δ : déplacement isomérique par rapport à la source ^{57}Co , 2ϵ : écart quadrupolaire, L 1/2 : largeur à demi-hauteur et Hi : champ hyperfin).

possède pas de bande d'absorption décelable à 650 cm^{-1} mais par contre une de faible intensité, à 938 cm^{-1} (fig. 17-a). Pour pouvoir conclure, on élimine la kaolinite avec le traitement avec NaOH 5M (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982). Le spectre obtenu, à la suite de ce traitement, ne présente plus de bandes d'absorption attribuables à la kaolinite (fig. 16 et 17-b), mais seulement celles du quartz et de minéraux argileux 2/1. L'absence de bande d'absorption décelable à 650 cm^{-1} et la présence d'une autre à 918 cm^{-1} (fig. 17-b) permet alors d'affirmer que les minéraux argileux 2/1 sont dioctaédriques.

Ceci est confirmé sur le spectre de réflexion diffuse qui présente, dans le domaine 2100-2500 nm, une seule bande d'absorption à 2200 nm (fig. 13). Celle-ci est due à la combinaison des vibrations de déformation angulaire (930 cm^{-1}) et de valence (3620 cm^{-1}) des groupements OH des minéraux argileux (HUNT et al., 1983). Par ailleurs, un minéral trioctaédrique donnerait des bandes à 2310 et 1360 nm qu'on ne détecte pas (fig. 13, tab. 14).

Indépendamment de ces données spectrométriques, la diffractométrie des rayons X confirme, elle aussi, le caractère dioctaédrique des minéraux argileux 2/1. En effet, le caractère di ou trioctaédrique peut être déterminé à l'aide de la position de la raie 060 située entre 1,49 et 1,50 Å dans le premier cas et entre 1,52 et 1,54 Å dans le second (ROBERT, 1975 ; BRINDLEY et BROWN, 1980). Or, le diffractogramme obtenu à partir de l'échantillon sous forme de poudre non orientée (fig. 11) présente une raie à 1,54 Å et une autre, beaucoup plus large qui est centrée sur 1,49 Å. Par ailleurs on sait que la raie 211 du quartz est à 1,54 Å et les raies 060, 331, 311 de la kaolinite sont à l'origine d'une raie à 1,49 Å (BRINDLEY et BROWN, 1980). On ne peut donc conclure de façon indiscutable mais si la raie présente à 1,54 Å est due uniquement à la présence de quartz dans l'échantillon, ce qui est sans doute le cas compte tenu de son allure et de son intensité, les minéraux argileux 2/1 sont alors dioctaédriques.

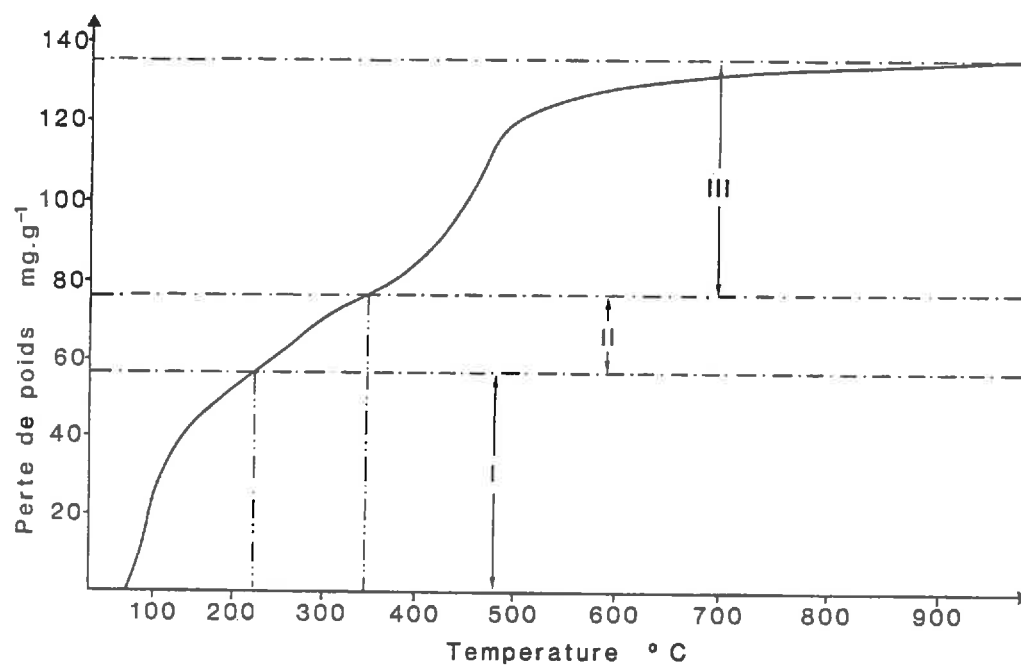


Figure 19 : Perte de poids en fonction de la température pour la fraction argile Ca^{++} .

Un dernier argument en faveur du caractère dioctaédrique des minéraux argileux 2/1 est fourni par l'analyse thermopondérale. A la température de 550°C, les minéraux argileux sont quasiment transformés en oxydes. Lorsqu'ils sont trioctaédriques, une température de 700 à 900°C est généralement nécessaire pour que ce soit le cas (CAILLERE et al., 1982).

La comparaison du spectre infrarouge de la fraction argile débarrassée de la kaolinite (fig. 16 et 17-b) et de celui de l'illite du Puy (fig. 20-a), montrent qu'ils sont proches hormis les bandes dues à la présence de quartz dans la fraction argile. Or, le quartz est absent de la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ (fig. 20-b). En effet, le doublet $780-798 \text{ cm}^{-1}$ qui est caractéristique du quartz n'existe plus. Cette fraction est successivement traitée avec NaOH 5M (KAMPF et SCHWERTMANN, 1982) pour éliminer la kaolinite (fig. 20-c) puis avec le traitement de DE ENDREDY (1963) pour éliminer les oxyhydroxydes de fer (fig. 20-d). Le spectre infrarouge présenté figure 20-d est celui des minéraux argileux 2/1. On note la grande ressemblance entre ce spectre et celui de l'illite du Puy (fig. 20-a).

La valeur de l'écart quadrupolaire 2ϵ du doublet du spectre Mössbauer à la température ambiante indiquent que la quasi totalité du fer présent dans l'échantillon est à l'état Fe^{III} (fig. 18-a, tab. 17). En effet, pour Fe^{III} , 2ϵ et δ sont respectivement proches de 0,50 et 0,25 mm/s alors que pour Fe^{II} , ces deux valeurs sont proches ou supérieures à 1 mm/s (JANOT, 1972 ; JANOT et al., JEANROY, 1983). Par ailleurs, un tel comportement superparamagnétique à 298 K indique que si de l'hématite ou de la goethite sont présentes dans l'échantillon, elles sont respectivement de taille inférieure à 80 \AA et 150 \AA (JANOT et al., 1973).

A 80 K, l'existence d'un sextuplet est due à la présence d'oxyhydroxydes de fer (fig. 18). La valeur du champ hyper fin indique qu'il s'agit de goethite, elle serait alors de taille comprise entre 150 et 80 \AA (JANOT et al., 1973). On

	Domaines de température			Perte totale de poids
	I jusqu'à 220°C	II 220°C-350°C	III supérieure à 350°C	
Perte de poids rapportée au poids de l'échantillon séché à l'air en %	5,59	2,02	5,92	13,53
Perte de poids rapportée au poids de l'échantillon déshydraté à 220°C en %	5,92	2,13	6,32	14,37

Tableau 18: pertes de poids pour la fraction argile en fonction de la température.

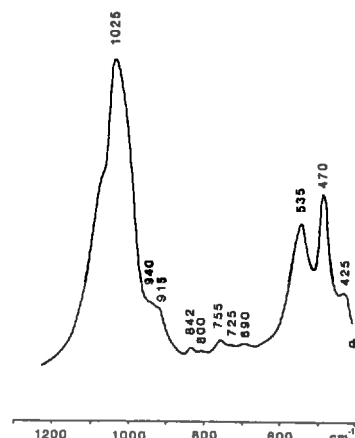
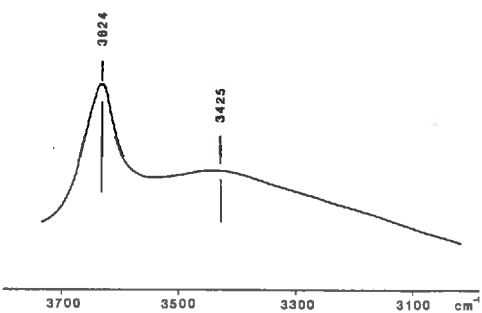
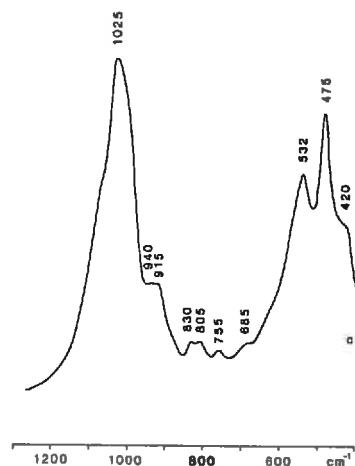
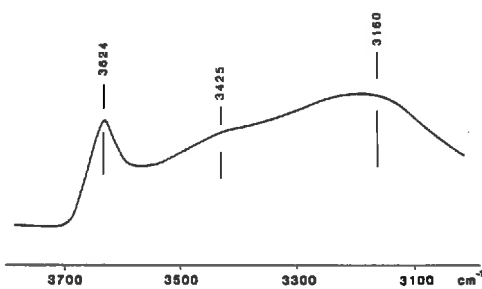
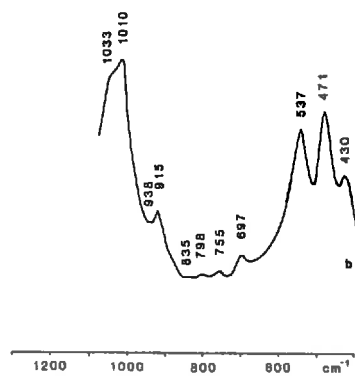
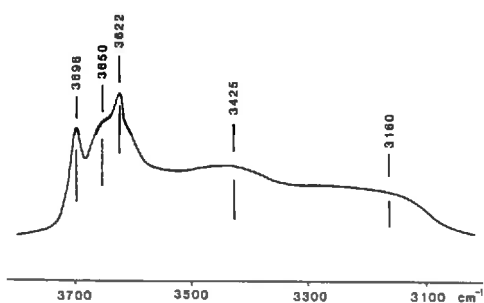
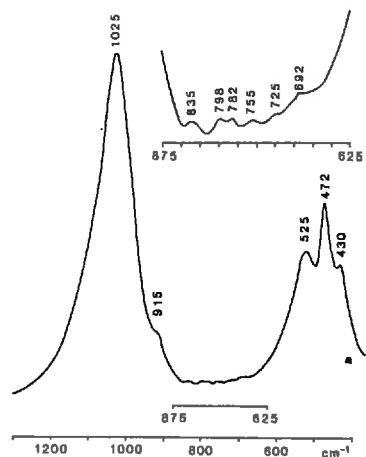
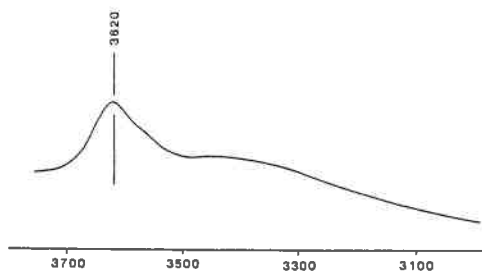
Figure 20 : Spectres infrarouge (domaines $3800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$
et $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

a : illite du Puy (fraction $< 2\mu\text{m}$) ;

b : fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ (saturée NH_4^+ et chauffée à 105°C) ;

c : fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ traitée avec NaOH 5M (KAMPF et
SCHWERTMANN, 1982) et chauffée à 105°C ;

d : fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ traitée avec NaOH 5M (KAMPF et
SCHWERTMANN, 1982) puis avec le traitement DE
ENDREDY (1963) (saturée NH_4^+ et chauffée à 105°C).



peut estimer qu'elle représente environ 40 % du fer total.

Quant au doublet, représentant les 60 % restants, il peut s'agir d'hématite ($d < 30 \text{ \AA}$) de goethite ($d < 80 \text{ \AA}$), de fer en position octaédrique dans les minéraux argileux ou encore de fer appartenant à d'autres composés non identifiables dans de telles conditions expérimentales.

La bande à 924 nm du spectre de réflexion diffuse (fig. 13 et 14) indique la présence de goethite (HUNT, 1977 ; HUNT et ASHLEY, 1979 et BOTHOREL, 1983). En spectrométrie infrarouge, la bande d'absorption très large centrée sur 3425 cm^{-1} (fig. 15 et 16) est due à l'eau d'hydratation des cations interfoliaires (CHAUSSIDON et PROST, 1968 ; SPOSITO et PROST, 1982) et celle centrée sur 3160 cm^{-1} , due à la goethite (SCHWARZMANN et SPARR, 1969 ; VERDONCK et al., 1982), en confirme la présence.

C. CONCLUSION

Les différentes espèces minéralogiques présentes dans la fraction argile sont :

- du quartz ;
- de la kaolinite mal cristallisée ;
- des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques constitués de feuillets de charge supérieure à 0,6, les uns à espace interfoliaire anhydre et vraisemblablement potassique, les autres à espace interfoliaire gonflant. De plus, il est important de noter que le spectre infrarouge est comparable à celui de l'illite du Puy ;
- des oxyhydroxydes de fer dont une partie au moins est sous forme de goethite de taille comprise entre 150 et 80 \AA . Celle-ci représente 40 % du fer total. Le reste du fer peut

être interne au réseau des minéraux argileux, sous forme de goethite ou d'hématite de taille respectivement inférieure à 80 Å et 30 Å, ou sous forme d'autres composés.

V - TAILLE ET MORPHOLOGIE DES CONSTITUANTS

La détermination de la taille des particules élémentaires est abordé à partir des observations faites en microscopie électronique à transmission pour des dépôts sur grille mais aussi à partir de la détermination de l'aire de la surface externe. La morphologie des particules est étudiée à partir des observations faites en microscopie.

Par ailleurs, des précisions viennent d'être apportées par la spectrométrie Mössbauer pour la taille des composés du fer.

A. RESULTATS

Les particules observées sont de tailles très différentes. Nous nous sommes intéressés aux particules qui pouvaient être considérées comme étant des particules élémentaires.

On distingue alors essentiellement des particules en forme de plaquette (photo. 14 à 18, pl. V et VI). Un certain nombre d'entre elles sont pseudo-hexagonales à hexagonales (photo. 14 et 15, pl. V) alors que d'autres, les plus nombreuses, ne présentent pas de morphologie particulière.

La technique de l'ombrage permet d'en déterminer l'épaisseur. Les premières ont un diamètre moyen de l'ordre de 0,1 à 0,5 µm sur 10 à 15 nm d'épaisseur (photo. 14 et 17, pl. V et VI). Les secondes sont apparemment en partie de

PLANCHE V

MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PARTICULES ELEMENTAIRES DE LA FRACTION ARGILE

Photo 14 : Observation en microscopie électronique à transmission (x 16000) - Particules en forme de plaquette pseudohexagonale ou sans morphologie particulière. Utilisation de la technique de l'ombrage en présence de billes calibrées ($\phi = 0,1 \mu\text{m}$).

Photo 15 : Observation en microscopie électronique à transmission (x 16000) - Cristallite de forme hexagonale.

Photo 16 : Observation en microscopie électronique à transmission (x 16000) - Plaquettes dont la taille est d'environ $0,1 \mu\text{m}$. Utilisation de la technique de l'ombrage en présence de billes calibrées ($\phi = 0,1 \mu\text{m}$).

PLANCHE V

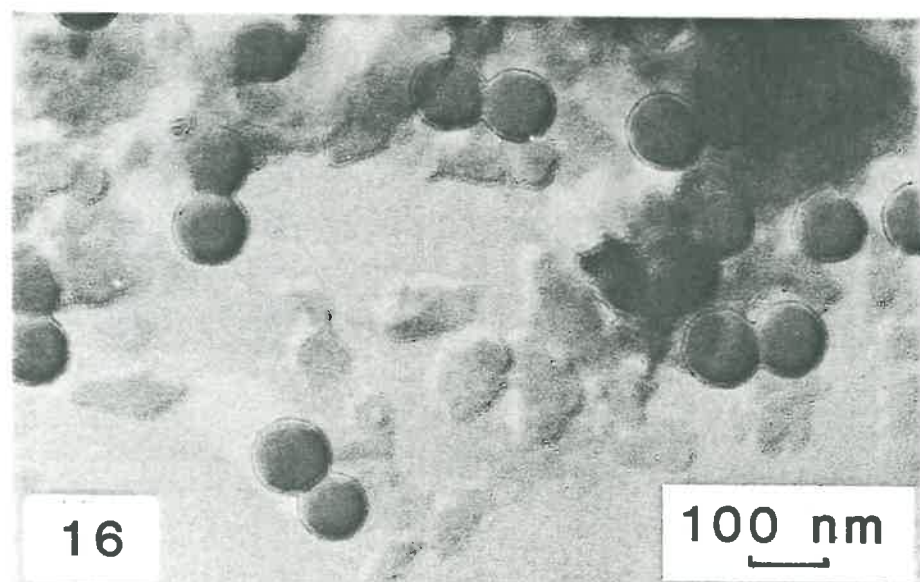
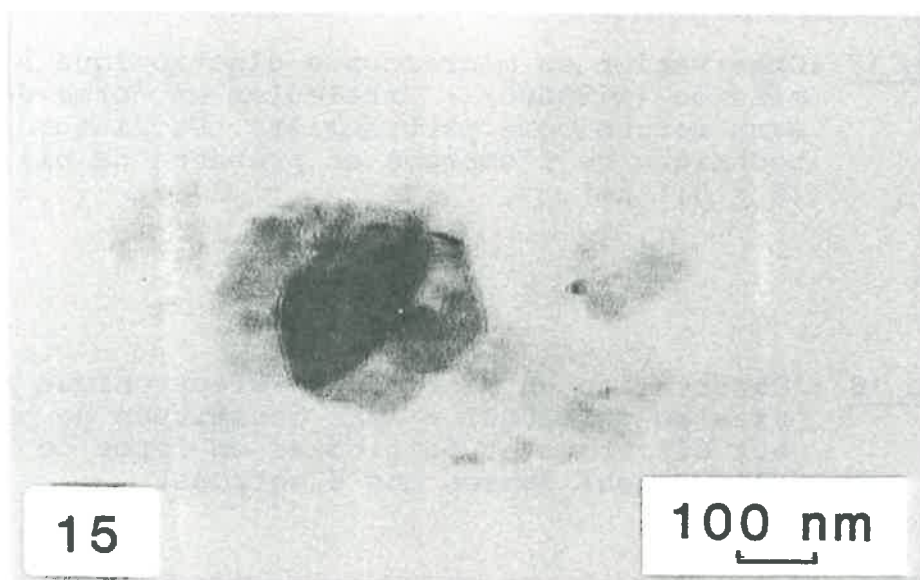
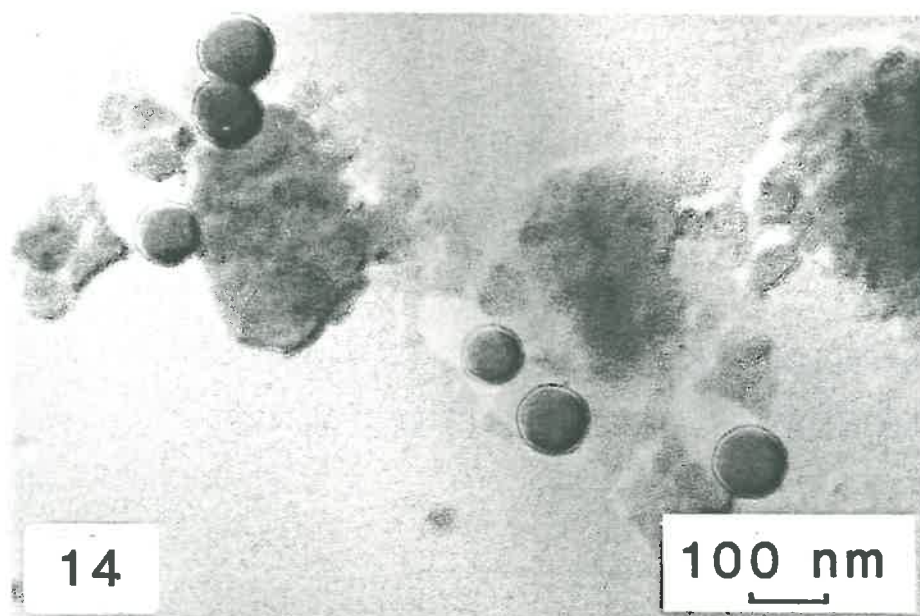


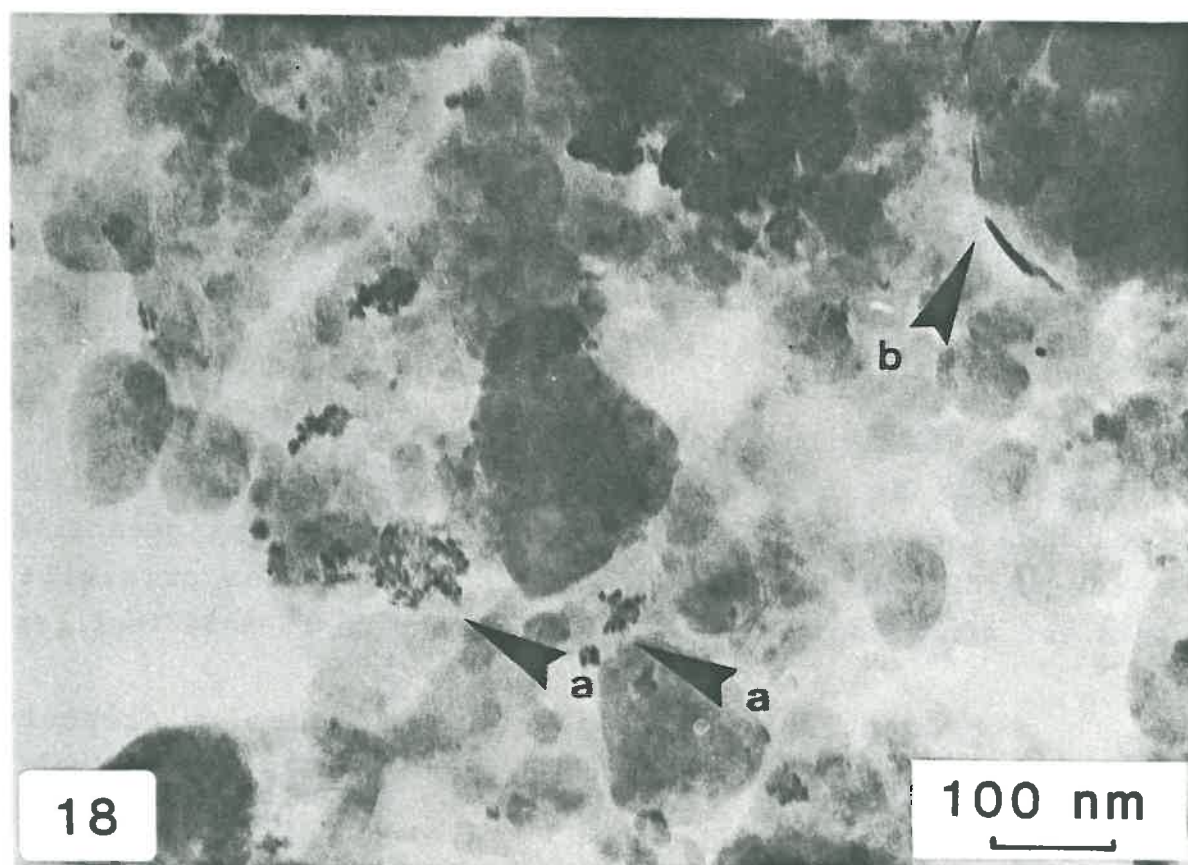
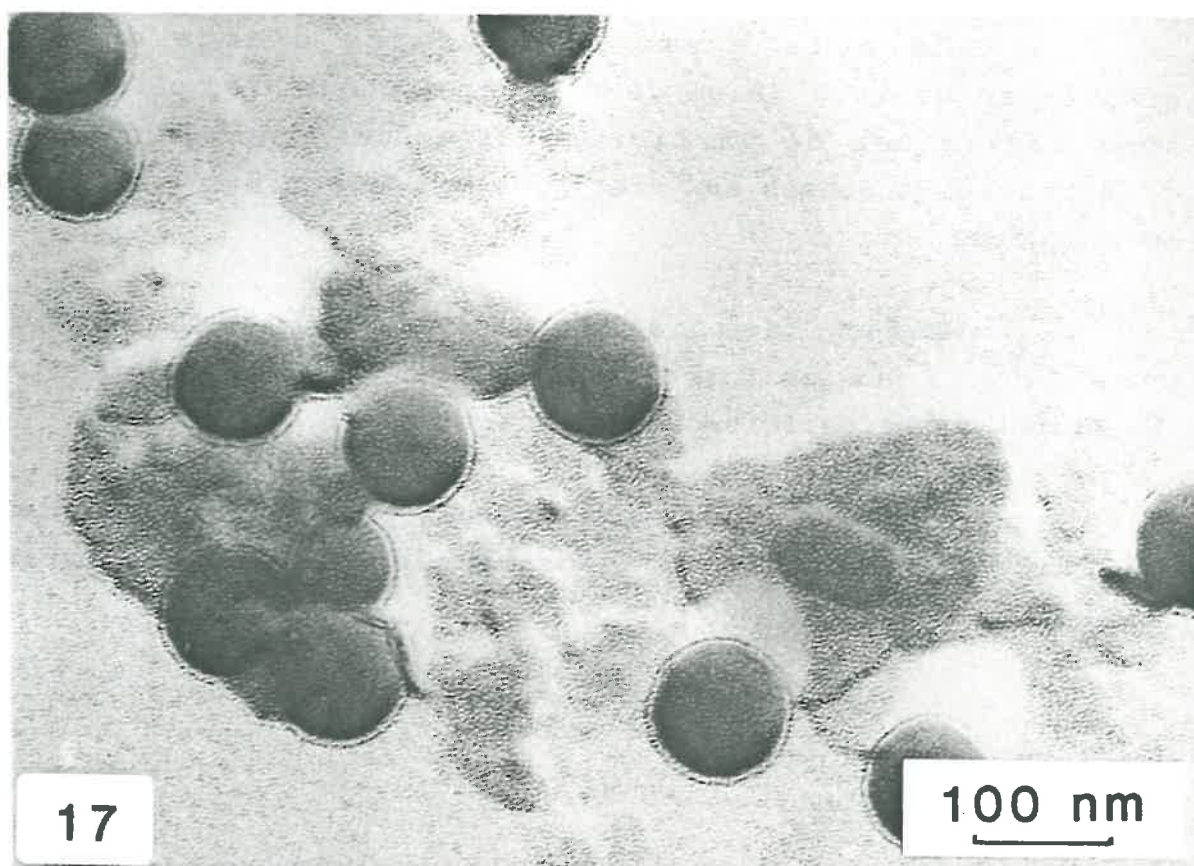
PLANCHE VI

MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PARTICULES ELEMENTAIRES DE LA FRACTION ARGILE

Photo 17 : Observation en microscopie électronique à transmission (x 33000) - Particules en forme de plaquette sans morphologie particulière. Utilisation de la technique de l'ombrage en présence de billes calibrées ($\phi = 0,1 \mu\text{m}$).

Photo 18 : Observation en microscopie électronique à transmission (x 33000) - Amas constitués de grains denses aux électrons et particules en forme de baguette, elles aussi denses aux électrons.

PLANCHE VI



dimension inférieure, de 0,05 à 0,5 μm sur 10 à 20 nm d'épaisseur (photo. 16, pl. V).

On note aussi la présence d'amas d'aspect granulaire de 10 à 50 nm de diamètre (photo. 18, pl. VI). Ils sont constitués de particules arrondies d'environ 5 nm de diamètre, plus denses aux électrons que les particules en forme de plaquette.

Enfin, des particules en forme de baguette d'environ 6 nm de large sur 60 nm de long, denses aux électrons, sont parfois présentes (photo. 18, pl. VI).

Quant aux valeurs obtenues pour la surface externe à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, elles varient entre 105 et 115 m^2/g .

B. DISCUSSION

Des particules en forme de plaquette de 0,1 à 0,5 μm pour leur plus grande dimension et de 10 nm d'épaisseur possède une surface d'environ 100 m^2/g (HENIN et al., 1969). Les valeurs de surface externe déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote (105 à 115 m^2/g) sont compatibles avec les dimensions déterminées pour les particules élémentaires mesurées à partir des données de la microscopie électronique à transmission. Les cristallites élémentaires sont donc de très petite taille.

Les plaquettes de forme pseudo-hexagonale à hexagonale sont vraisemblablement des cristallites de kaolinite. En effet, la kaolinite présente très généralement cette morphologie (CAILLERE et al., 1982). Les cristallites seraient alors constitués de l'empilement de 15 à 30 feuillets.

Quant aux autres plaquettes, elles ne présentent pas de morphologie particulière. On peut penser qu'il s'agit en

grande partie de minéraux argileux 2/1. On note que ces particules sont fréquemment de taille inférieure à $0,2 \mu\text{m}$. Elles seraient alors constituées de 10 à 20 feuilletts.

Des amas d'aspect granulaire ont déjà été observés par BRESSON (1974) qui les attribue à des composés du fer amorphes. Des hydroxydes de fer amorphes préparés par FISCHER et SCHWERTMANN (1975) à partir d'une solution de Fe NO_3 présentent des morphologies d'amas constitués de granules d'environ 10 nm de diamètre. Les amas granulaires observés seraient alors des composés du fer amorphe.

Les particules en forme de baguettes telles que celles qui sont observées peuvent être de la goethite. En effet, de telles morphologies de goethites ont été fréquemment décrites (BEUTELSPACHER et VAN DER MAREL, 1968 ; GARD, 1971 et BRESSON, 1974 ; FAYOLLE, 1979).

Seules ces dernières particules seraient de la goethite. Or, celles-ci sont indiscutablement trop peu nombreuses pour représenter à elles seules les 40 % du fer total présent sous forme de goethite et il s'agit là d'une valeur déterminée par défaut. On doit alors admettre qu'au moins une partie des particules constituant les amas granulaires sont de la goethite.

C. CONCLUSION

Les mesures de surface externe et les observations effectuées en microscopie électronique à transmission montrent que la fraction argile est essentiellement constituée de particules élémentaires de très petite taille.

Outre le quartz qui appartient sans doute à la fraction la plus grossière, quatre ensembles de particules élémentaires ont été identifiés : des cristallites de kaolinite, ceux de minéraux argileux 2/1, probablement des

aiguilles de goethite et des amas granulaires qui seraient au moins en partie de la goethite.

VI - DETERMINATION DES PROPORTIONS POUR CHAQUE ESPECE MINERALE

On se propose, pour déterminer les proportions de chaque espèce minérale, de poser d'abord le problème en termes généraux puis de l'appliquer au cas de la fraction argile extraite par agitation dans l'eau. Quatre espèces minérales ont été identifiées. Il s'agit du quartz, de la kaolinite, de minéraux argileux 2/1 dioctaédriques et de goethite.

Seules ces quatre espèces minérales sont prises en compte dans ce qui suit.

A. ETABLISSEMENT ET RESOLUTION DES EQUATIONS

Le système se compose de quatre inconnues. Il est donc nécessaire d'établir quatre équations indépendantes entre les variables X, Y, Z et T qui sont respectivement les fractions pondérales de kaolinite, de minéraux argileux 2/1, de quartz et de composés du fer.

1. Etablissement des équations

Deux équations indépendantes reliant X à Y sont établies en utilisant les données de l'analyse thermopondérale et celles des analyses chimiques pour Al_2O_3 . On peut alors écrire :

$$aX + bY = x \quad (1)$$

$$cX + dY = y \quad (2)$$

où a et b représentent la teneur en H_2O de constitution exprimée en % pour, respectivement, la kaolinite et les minéraux argileux 2/1 ; x représente la perte de poids, exprimée en %, due à la déshydroxylation des minéraux argileux de la fraction argile ; c et d représentent la teneur en Al_2O_3 exprimée en % pour, respectivement, la kaolinite et les minéraux argileux 2/1 ; y représente la teneur en Al_2O_3 attribuable aux feuillets de l'ensemble des minéraux argileux de la fraction argile.

Une troisième équation est établie entre X, Y et Z en utilisant les données de l'analyse chimique pour SiO_2 . Celle-ci s'écrit :

$$eX + fY + 100 Z = z \quad (3)$$

où e et f représentent la teneur en SiO_2 exprimée en % pour, respectivement, la kaolinite et les minéraux argileux 2/1 ; z représente la teneur en SiO_2 de la fraction argile.

Enfin, une quatrième l'est avec T en posant comme hypothèse que tous les composés du fer sont sous forme de goethite. Ainsi, si g est la teneur en Fe de la goethite et t la teneur de l'échantillon en Fe n'appartenant pas au réseau des minéraux argileux, on peut écrire :

$$gT = t \quad (4)$$

2. Résolution des équations

Le système d'équations est donc le suivant :

$$aX + bY = x \quad (1)$$

$$cX + dY = y \quad (2)$$

$$eX + fY + 100 Z = z \quad (3)$$

$$gT = t \quad (4)$$

La solution s'écrit :

$$X = \frac{dx - by}{ad - bc}$$

$$Y = \frac{ay - cx}{ad - bc}$$

$$Z = \frac{\frac{x(de - cf) + y(af - be)}{ad - bc}}{100}$$

$$T = \frac{t}{g}$$

B. APPLICATION NUMERIQUE

Il s'agit de fixer la valeur des paramètres a, b, c, d, e, f et g qui sont liés à la nature des minéraux de référence choisis, puis celle des paramètres x, y, z et t qui dépendent eux de la nature de la fraction argile étudiée.

1. Valeur des paramètres liés à la nature des minéraux de référence

Les constitutions chimiques de plusieurs kaolinites sont présentées dans le tableau 19. Celle proposée pour la kaolinite de S^t Austell (K.5) est la plus proche de celle de la kaolinite théorique (K.1). C'est elle qui sera utilisée dans les différents calculs.

On prendra donc a (% H₂O) égal à 13,93, c (% Al₂O₃) égal à 38,88 et e (% SiO₂) égal à 46,44.

Quant aux minéraux argileux 2/1, leur étude a montré qu'ils sont dioctaédriques et qu'ils regroupent des

	Pourcentages pondéraux										
	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe O	Ca O	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	Ti O ₂	Mn O	H ₂ O
Kaolinite	(K 1)	46,50	39,50	-	-	-	-	-	-	-	14,00
	(K 2)	46,60	38,22	0,77	-	0,60	Tr	-	-	-	13,81
	(K 3)	45,61	39,72	0,10	-	Tr	Tr	0,16	0,36	0,42	13,64
	(K 4)	46,99	37,45	-	-	-	-	-	2,51	-	13,05
	(K 5)	46,44	38,88	0,53	-	-	0,22	-	-	Tr	13,93
Illite	(I 1)	55,41	33,64	-	-	-	-	6,20	-	-	4,75
	(I 2)	51,87	22,17	6,38	0,54	0,97	4,67	0,23	8,31	0,39	4,47
	(I 3)	52,54	21,43	7,49	0,36	0,14	4,76	0,47	7,85	0,41	4,55
	(I 4)	53,04	25,42	4,25	2,18	0,99	2,22	0,55	6,18	0,61	4,55
	(I 5)	51,74	27,58	6,12	1,47	0,29	1,33	0,63	5,64	0,61	4,59
Quartz	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Goethite	-	-	89,89	-	-	-	-	-	-	-	10,11

Tableau 19 : composition chimique exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes rapportés au minéral déshydraté (absence d'eau d'hydratation).

- (K 1) kaolinite théorique : $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$;
- (K 2) kaolinite de la Chartreuse (KONINK in CAILLERE et al, 1982) ;
- (K 3) kaolinite, Lewistone, Martana (CAILLERE et al., 1982) ;
- (K 4) kaolinite de Limoges (BERTHIER in CAILLERE et al, 1982) ;
- (K 5) kaolinite de St Austell (CAMBIER, 1976)
 $\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{Al}_{1,97}\text{Fe}^{3+}_{0,017}\text{Mg}_{0,014}\text{Ti}_{0,002}) (\text{OH})_4\text{Na}_{0,003}$
- (I 1) Illite théorique, charge de 1 pour la maille
 $(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}) \text{O}_{10} (\text{Al}_2) (\text{OH})_2 (\text{K})_{0,5}$
- (I 2) Illite du Puy inférieure à 2 μm (ROBERT et BARSHAD, 1972)
 $(\text{Si}_{3,48}\text{Al}_{0,52}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1,23}\text{Fe}^{3+}_{0,32}\text{Fe}^{2+}_{0,03}\text{Ti}_{0,02}\text{Mg}_{0,38}) (\text{OH})_2 (\text{K}_{0,71}\text{Ca}_{0,07}\text{Na}_{0,03})$
- (I 3) Illite du Puy inférieure à 2 μm (ARVIEU et CHAUSSIDON, 1964)
 $(\text{Si}_{3,46}\text{Al}_{0,54}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1,12}\text{Fe}^{3+}_{0,37}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Ti}_{0,02}\text{Mg}_{0,47}) (\text{OH})_2 (\text{K}_{0,66}\text{H}_{0,32} \text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,01})$
- (I 4) Illite Fithiam (0,3-0,5 μm) (ROBERT et BARSHAD, 1972)
 $(\text{Si}_{3,50}\text{Al}_{0,50}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1,47}\text{Fe}^{3+}_{0,21}\text{Fe}^{2+}_{0,12}\text{Ti}_{0,03}\text{Mg}_{0,22}) (\text{OH})_2 (\text{K}_{0,52}\text{Ca}_{0,02}\text{Na}_{0,07})$
- (I 5) Illite Grundite (0,3-0,5 μm) (ROBERT et BARSHAD, 1972)
 $(\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{0,62}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1,50}\text{Fe}^{3+}_{0,30}\text{Fe}^{2+}_{0,08}\text{Ti}_{0,03}\text{Mg}_{0,13}) (\text{OH})_2 (\text{K}_{0,47}\text{Ca}_{0,02}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{0,07})$

feuillets à espace interfoliaire non gonflant, vraisemblablement potassiques, et des feuillets à espace interfoliaire gonflant. Leur caractérisation en spectrométrie infrarouge indique qu'ils sont à rapprocher d'une illite, nous utiliserons donc celle-ci comme minéral de référence.

La composition chimique d'illites est variable (tab. 19). Les pourcentages pondéraux de SiO_2 varient de 55,41 (I.1) à 51,74 (I.5), ceux de Al_2O_3 , de 33,64 (I.1) à 21,43 (I.3) et ceux de H_2O , de 4,75 (I.1) à 4,47 (I.2). Par rapport à ces valeurs, des valeurs moyennes sont utilisées, b (% H_2O) est égal à 4,6, d (% Al_2O_3) à 26 et f (% SiO_2) à 52.

Enfin, la valeur employée pour g (% Fe_2O_3), est celle obtenue pour une goethite théorique, c'est-à-dire g = 89,89 (tab. 19).

2. Valeur des paramètres liés à la nature de la fraction argile étudiée

La courbe de perte de poids en fonction de la température (fig. 19) est obtenue à partir d'un échantillon séché à l'air pour lequel la matière organique a été détruite avec H_2O_2 . Cette courbe se compose de trois domaines limités chacun par deux points d'inflexion subhorizontaux à horizontaux (tab. 18). Rappelons que le premier domaine (I) est essentiellement dû à la perte de l'eau d'hydratation des cations échangeables, le second (II) est dû à la déshydroxylation des hydroxydes métalliques et pour le troisième (III), il s'agit de la déshydroxylation des minéraux argileux.

Si la perte de poids correspondant au domaine III est rapportée au poids de l'échantillon à la limite des domaines I et II (perte de l'eau d'hydratation des cations), on obtient la valeur du paramètre x qui peut être estimée à 6,32 (tab. 18).

L'aluminium total peut provenir des feuillets et des espaces interfoliaires des minéraux argileux, des oxy-

	total (HF) (a)	Tamm U.V. (b)	échangeable (c)	(a - b)	(a - c)
% Al par rapport à l'échantillon déshydraté à 105°C	13,56	0,91	0,01	12,65	13,55
% Al ₂ O ₃ par rapport à l'échantillon déshydraté à 105°C	25,61	1,72	0,02	23,89	25,59
% Al ₂ O ₃ par rapport à l'échantillon déshydraté à 220°C	26,65	1,79	0,02	24,86	26,63

Tableau 20 : différentes formes de l'aluminium présent dans la fraction argile.

	% pondéraux		
	Eléments totaux /105°C	Oxydes /105°C	Oxydes /220°C
Si	21,90	46,93	48,83
Al	13,56	25,61	26,65
Fe	7,72	11,03	11,48
K	1,81	2,18	2,27
Mg	0,76	1,27	1,32
Ca	0,63	0,88	0,92
Na	0,06	0,08	0,08
Sommes oxydes/éch. 105° =		87,98	/éch.220°C = 91,55
Eau de structure		H ₂ O/éch. 220°C = 8,45	

Tableau 21: calcul de la composition chimique de la fraction argile exprimée en oxyde et rapportée au poids de l'échantillon déshydraté (absence de l'eau d'hydratation des cations).

hydroxydes métalliques et des complexes organo-métalliques. Si l'on retranche de l'aluminium total, l'aluminium extractible avec le réactif de Tamm en présence d'U.V., la valeur obtenue peut-être considérée comme étant celle de l'aluminium des feuillets des minéraux argileux. Le paramètre y est alors égal à 24,86 (tab. 20).

Quant au paramètre z (teneur en SiO_2), il est égal à 48,83 (tab. 21). Enfin, la valeur du paramètre t (teneur en Fe_2O_3) est déterminée à partir de la valeur du Fe Deb (tab. 22), t est alors égal à 7,84.

3. Calcul des différentes proportions

Avec de telles valeurs pour les différents paramètres, les valeurs numériques sont :

$$\begin{array}{ll} X = 0,2725 & Z = 0,0765 \\ Y = 0,5486 & T = 0,0872 \end{array}$$

La somme $X + Y + Z + T$ est égale à 0,9848. Ainsi, la somme des fractions pondérales de kaolinite, de minéraux argileux 2/1, de quartz et de composés du fer est très proche de 1.

C. DISCUSSION

Le calcul qui vient d'être effectué a nécessité un certain nombre d'hypothèses et d'approximations. Il convient maintenant d'en discuter.

Si toute la capacité d'échange est attribuée aux seuls minéraux argileux 2/1, leur capacité d'échange est de 62 meq/100g. La capacité d'échange de l'illite est comprise entre 20 et 30 meq/100 g (GRIMM, 1968 ; CAILLERE et al., 1982) mais dans ce cas, les espaces interfoliaires sont saturés par des cations K^+ non échangeables.

Or, les minéraux argileux 2/1 de la fraction argile étudiée possèdent des feuillets à espace interfoliaire gonflant qui sont saturés de cations Ca^{++} . Il est donc tout à fait logique que ceux-ci soient échangeables et que la capacité d'échange soit supérieure à celle d'une illite où les espaces interfoliaires sont saturés par du potassium.

Par ailleurs, nous avons attribué une capacité d'échange nulle à la kaolinite puisque nous avons employé pour l'application numérique la composition chimique de la kaolinite de Saint-Austell qui a une capacité d'échange d'environ 1 meq/100g et une surface spécifique de $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (TERCE, 1983).

Or, la kaolinite mise en évidence est en partie mal cristallisée et sous forme de particules de $0,1$ à $0,5 \mu\text{m}$ pour leur plus grande dimension. La valeur de la surface spécifique peut alors être estimée à $20-30 \text{ m}^2/\text{g}$ (HENIN et al., 1969). Il est alors raisonnable de penser que cette kaolinite contribue de façon non négligeable à la capacité d'échange de la fraction argile.

Pour ces différentes raisons, la validité des valeurs déterminées pour X, Y, Z et T peut difficilement être discutée compte tenu de la méconnaissance des capacités d'échange réelles des minéraux de référence. Nous pouvons seulement noter que ces valeurs ne sont pas incompatibles avec celle de la capacité d'échange de la fraction argile.

2. Importance des valeurs attribuées aux différents paramètres et précision du calcul

On peut faire varier les valeurs de a, b, c et d en fonction des variations de composition chimique des minéraux de référence et cela, de telle façon qu'il y ait au moins un excès de SiO_2 (présence de quartz). Les valeurs des couples (X ; Y) sont présentées dans les tableaux 23 et 24. On constate que les variations de a et c, avec b et d constants, sont telles que

	total (α)	Deb (β)	($\alpha - \beta$)
% Fe par rapport à l'échantillon déshydraté à 105°C	7,72	5,27	2,45
% Fe ₂ O ₃ par rapport à l'échantillon déshydraté à 105°C	11,03	7,53	3,50
% Fe ₂ O ₃ par rapport à l'échantillon déshydraté à 220°C	11,48	7,84	3,64

Tableau 22 : différentes formes du fer présent dans la
fonction argile.

les valeurs de X et Y varient peu (tab. 23). Ce n'est pas le cas avec les paramètres b et d (tab. 24) puisque, d'une part, pour $b = 4,75$ et $d = 23$, X et Y sont respectivement égaux à 0,2010 et 0,7411 et, d'autre part, pour $b = 4,50$ et $d = 30$, X et Y sont alors respectivement égaux à 0,3200 et 0,4140.

Si on calcule Z et $[100 - (X + Y + Z)]$ pour les différentes valeurs de b et d possibles (tab. 25), on note que :

- pour d égal à 23 et 24, $[100 - (X + Y + Z)]$ prend des valeurs qui sont inférieures à t (tab. 22). Cela signifie, que par le calcul, on obtient moins de Fe_2O_3 qu'il n'y en a dans l'échantillon (Fer extractible par la méthode Deb). De telles valeurs de d ne peuvent donc être employées ;

- pour d égal à 28, 29 et 30, $[100 - (X + Y + Z)]$ prend des valeurs supérieures à 12. De la sorte, avec $t = 7,84$, les composés du fer contiendraient plus de 35 % d'eau, ce qui n'est pas envisageable compte tenu des données obtenues avec la spectrométrie Mössbauer lors de l'identification des différentes espèces minéralogiques.

Il est donc raisonnable d'admettre que b puisse varier entre 4,5 et 4,75 et d, entre 25 et 27. Ainsi, (X ; Y ; Z) varie entre (0,2440 ; 0,6149 ; 0,0552) et (0,2922 ; 0,5000 ; 0,0926).

Les valeurs obtenues à l'issue de l'application numérique sont donc des valeurs moyennes qui peuvent varier pour :

- la kaolinite, entre 24 et 29 % ;
- les minéraux argileux 2/1, entre 62 et 50 % ;
- le quartz, entre 6 et 9 %.

	Paramètre c				
	38,00	38,80	38,88	39,00	39,50
Paramètre a	13,70 (0,2822 ; 0,5422)	(0,2888 ; 0,5251)	(0,2894 ; 0,5234)	(0,2903 ; 0,5208)	(0,2939 ; 0,5096)
	13,80 (0,2793 ; 0,5480)	(0,2847 ; 0,5312)	(0,2853 ; 0,5295)	(0,2861 ; 0,5269)	(0,2897 ; 0,5160)
	13,93 (0,2743 ; 0,5552)	(0,2796 ; 0,5389)	(0,2802 ; 0,5372)	(0,2801 ; 0,5347)	(0,2844 ; 0,5241)
	14,00 (0,2718 ; 0,5590)	(0,2769 ; 0,5429)	(0,2775 ; 0,5413)	(0,2782 ; 0,5388)	(0,2816 ; 0,5283)

Tableau 23: variations du couple (x ; y) en fonction des valeurs de a et c
avec b = 4,5 et d = 26.

	paramètre d		
	23	24	25
paramètre b	4,50	(0,2303 ; 0,6976)	(0,2498 ; 0,6311)
	4,60	(0,2190 ; 0,7106)	(0,2401 ; 0,6469)
	4,75	(0,2010 ; 0,7411)	(0,2245 ; 0,6721)
			26
			(0,2802 ; 0,5372)
			(0,2725 ; 0,5486)
			(0,2605 ; 0,5666)

	paramètre d		
	27	28	29
paramètre b	4,50	(0,2922 ; 0,5000)	(0,3026 ; 0,4676)
	4,60	(0,2853 ; 0,5099)	(0,2964 ; 0,4762)
	4,75	(0,2745 ; 0,5254)	(0,2867 ; 0,4898)
			30
			(0,3200 ; 0,4140)
			(0,3148 ; 0,4207)
			(0,3066 ; 0,4313)

Tableau 24 : Variations du couple (X ; Y) en fonction des valeurs de b et d
avec a = 13,93 et c = 38,88.

	paramètre d			
	23	24	25	26
paramètre b	4,5 (0,0186 ; 0,0535)	(0,0412 ; 0,0779)	(0,0629 ; 0,0905)	(0,0788 ; 0,1038)
	4,6 (0,0171 ; 0,0533)	(0,0404 ; 0,0726)	(0,0599 ; 0,0888)	(0,0765 ; 0,1024)
	4,75 (0,0096 ; 0,0483)	(0,0346 ; 0,0688)	(0,0552 ; 0,0859)	(0,0727 ; 0,1002)

	paramètre d		
	27	28	29
paramètre b	4,5 (0,0926 ; 0,1152)	(0,1046 ; 0,1252)	(0,1151 ; 0,1339)
	4,6 (0,0907 ; 0,1141)	(0,1030 ; 0,1244)	(0,1141 ; 0,1329)
	4,75 (0,0876 ; 0,1125)	(0,1005 ; 0,1230)	(0,1117 ; 0,1323)

Tableau 25 : variations du couple $(z ; 100 - |x + y + z|)$ en fonction des valeurs de b et d avec $a = 13,93$ et $c = 38,88$.

La somme de ces trois constituants varie entre 92 et 88 %. Or, la quantité de goethite déterminée indépendamment est de l'ordre de 9 %.

La somme devant être égale à 100, cette dernière valeur est compatible avec celles que peuvent prendre les proportions de kaolinite, de minéraux argileux 2/1 et de quartz.

D. CONCLUSION

Il a donc été possible, après avoir identifié les différentes espèces minéralogiques présentes et moyennant certaines hypothèses, de déterminer des proportions moyennes pour ces différents constituants.

A l'issue de la discussion, on note, d'une part, que les proportions déterminées ne peuvent varier que dans un domaine de valeur assez limité et, d'autre part, la cohérence des résultats.

VII - CONSTITUTION DES MINÉRAUX ARGILEUX 2/1 DIOCTAEDRIQUES

En utilisant les valeurs déterminées précédemment pour les proportions de chaque espèce minérale présente, on peut faire la part de ce qui revient dans l'analyse chimique totale aux seuls minéraux argileux 2/1 dioctaédriques.

Il est ensuite possible de déterminer la formule structurale de ces minéraux en raisonnant sur la base de 12 atomes d'oxygène par maille (CAILLERE et al., 1982).

	(1) Eléments totaux de la fraction argile	(2) Quartz	(3) Kaolinite	(4) oxy-hydroxydes métalliques	(5) = (1) - (2+3+4) Eléments totaux	(6) Eléments interfoliaires	(7) = (5) - (6) Eléments provenant des feuillets
SiO ₂	48,83	7,65	12,67	0	28,51	0	28,51
Al ₂ O ₃	26,65	0	10,76	1,79	14,10	0,02	14,08
Fe ₂ O ₃	11,48	0	0	7,84	3,64	0	3,64
K ₂ O	2,27	0	0	0	2,27	2,27	0
MgO	1,32	0	0	0	1,32	0,04	1,28
CaO	0,92	0	0	0	0,92	0,88	0,04
Na ₂ O	0,08	0	0	0	0,08	0,02	0,06
H ₂ O	8,45	0	3,82	2,13	2,50	0	2,50

Tableau 26 : calcul de la composition chimique des feuillets des minéraux argileux 2/1 et de leurs espaces interfoliaires.

A. RESULTATS

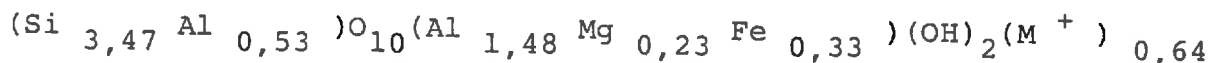
1. Composition chimique des minéraux argileux

Le calcul consiste à retrancher de la composition chimique totale ce qui provient du quartz, de la kaolinite et des oxyhydroxydes métalliques.

Les étapes du calcul ainsi que les résultats sont présentés dans le tableau 26 (avec $a = 13,93$, $b = 4,6$, $c = 38,88$, $d = 26$, $e = 46,44$, $f = 52$, $x = 6,32$, $y = 24,86$ et $z = 48,83$).

2. Formule structurale

Les calculs sont présentés dans le tableau 27. La formule structurale du feuillet est la suivante :



Ainsi, selon cette formule, 2,04 cavités octaédriques sur trois sont occupées. La charge du feuillet est de - 0,64 avec - 0,53 en couche tétraédrique et - 0,11 en couche octaédrique.

L'espace interfoliaire correspondant à ce feuillet est alors : $(\text{K}_{0,35} \text{Ca}_{0,12} \text{Na}_{0,01})$. Ces cations représentent une charge totale de + 0,60.

B. DISCUSSION

Le calcul de la formule structurale, tel qu'il vient d'être effectué, nécessite que soit utilisées les valeurs de X (fraction pondérale de kaolinite) et Z (fraction pondérale de quartz). Ces dernières n'ont été déterminées qu'approximativement, il en est donc de même pour la formule structurale proposée.

		% pondéraux	Nombre de molécules	Nbre d'atomes d'oxygène	Nbre de cations par maille de 12 atomes d'oxygène
Eléments appartenant aux feuilletés	SiO ₂	28,51	$\frac{28,51}{60} = 0,4752$	0,9504	Si 3,4669
	Al ₂ O ₃	14,08	$\frac{14,08}{102} = 0,1380$	0,4140	Al 2,0136
	MgO	1,28	$\frac{1,28}{40} = 0,0320$	0,0320	Mg 0,2335
	Fe ₂ O ₃	3,64	$\frac{3,64}{160} = 0,0228$	0,0684	Fe 0,3327
	H ₂ O	2,50	$\frac{2,50}{18} = 0,1389$	0,1389	-
Eléments en position inter- foliaire	CaO	0,88	$\frac{0,88}{56} = 0,0157$	0,0157	Ca 0,1145
	K ₂ O	2,27	$\frac{2,27}{94} = 0,0241$	0,0241	K 0,3517
	MgO	0,04	$\frac{0,04}{40} = 0,0010$	0,0010	Mg 0,0073
	Na ₂ O	0,02	$\frac{0,02}{62} = 0,0003$	0,0003	Na 0,0044
Somme = 1,6448					

Tableau 27 : calcul de la formule structurale sur la base
de 12 atomes d'oxygène.

Néanmoins, il faut souligner que :

- 2,04 cavités octaédriques sur trois sont occupées. Cela est en accord avec le caractère dioctaédrique des minéraux argileux 2/1 ;

- la charge du feuillet ainsi que sa répartition dans les couches tétraédrique et octaédrique sont compatibles avec les comportements enregistrés pour le gonflement interfoliaire en diffractométrie X ;

- la valeur obtenue pour la charge du feuillet (- 0,64) est en accord avec celle obtenue pour la somme des cations interfoliaires (+0,60) ;

- les cations de l'espace interfoliaire sont compatibles avec les types d'espaces interfoliaires mis en évidence précédemment.

La formule structurale est à rapprocher de celles d'illites (tab. 19). Elle en diffère par une charge inférieure du feuillet (de 0,2 à 0,4 suivant les cas) due uniquement à la nature du remplissage des cavités octaédriques et par un taux de potassium plus faible.

C. CONCLUSION

Ainsi, malgré le caractère quelque peu approximatif de la méthode, la formule structurale proposée est cohérente avec les données précédemment acquises pour les minéraux argileux 2/1 dioctaédriques de la famille de l'illite.

VIII - CONCLUSION

La fraction argile extraite à l'eau apparaît représentative de la totalité de la fraction argile. Elle est composée de quartz (entre 6 et 9 %), de kaolinite, de minéraux argileux 2/1 et d'oxyhydroxydes de fer. Ces minéraux sont en grande partie de très petite taille ($<0,2$ micron).

La kaolinite semble mal cristallisée et se présente sous forme de cristallites hexagonaux de $0,1$ à $0,5$ μm constitués de 15 à 30 feuillets. Elle représente 24 à 29 % de la fraction argile.

Les minéraux argileux 2/1 sont dioctaédriques et regroupent deux ensembles de feuillets, les uns à espace interfoliaire non gonflant, les seconds, à espace interfoliaire gonflant. Leur formule structurale moyenne indique que la charge du feuillet est de $-0,64$. Elle est compensée pour un peu plus des $2/3$ par du potassium. Le spectre infrarouge obtenu est très proche de celui de l'illite du Puy.

Ces minéraux se présentent sous la forme de plaquettes de $0,05$ à $0,5$ μm constituées de 10 à 30 feuillets et représentent 50 à 62 % de la fraction argile.

De tels caractères sont ceux d'une illite. Ce terme a été proposé par GRIM, BRAY et BADLEY (1937) pour des minéraux micacés de la taille des argiles provenant des sédiments argileux. Il s'agit d'un minéral dioctaédrique différent d'une muscovite idéale par un taux de substitution plus faible en couche tétraédrique et plus élevé en couche octaédrique ainsi qu'une teneur en K_2O plus faible (HOWER et MOWATT, 1966). La charge du feuillet est d'environ $-0,75$ par demi-maille, elle est essentiellement compensée par des cations potassium en position interfoliaire. Néanmoins, de nombreuses illites possèdent des feuillets expansibles (BAILEY in BRINDLEY et BROWN, 1980).

Même si ces minéraux argileux 2/1 dioctaédriques diffèrent d'une illite de référence pour une charge du feuillet et une teneur en K_2O plus faibles, la signature spectrale, la morphologie des particules élémentaires et la formule minéralogique indiquent qu'ils doivent être considérés comme une illite.

Quant aux oxyhydroxydes de fer, ils représentent environ 9 % de la fraction argile. Ils sont composés au moins en partie de goethite (environ 60% du fer n'appartenant pas aux minéraux argileux) dont la taille est comprise entre 150 et 80 Å. Le reste du fer peut être présent sous forme de goethite ($d < 80$ Å), d'hématite ($d < 30$ Å) ou encore d'autres composés du fer.

Ces oxyhydroxydes de fer semblent essentiellement représentés par des granules d'environ 5 nm de diamètre, fréquemment regroupés en amas de 20 à 70 nm de diamètre.

Quatrième partie

Dynamique de l'espace poral en fonction de l'état d'hydratation

I - INTRODUCTION

L'étude de l'organisation a été menée pour l'échantillon séché à l'air, elle a plus particulièrement porté sur la description de l'arrangement des constituants et la caractérisation de ces derniers. Elle a permis de mettre en évidence les principaux niveaux d'organisation et les types d'espace poral qui leur étaient associés. Elle a aussi permis de préciser la distribution des différents constituants par rapport aux niveaux d'organisations.

La caractérisation des constituants a ensuite été effectuée à partir de la fraction argile. Les minéraux argileux ont non seulement été identifiés avec précision mais leur morphologie, leur taille, leur proportion dans la fraction argile et la constitution chimique des minéraux argileux 2/1 ont aussi été déterminées.

Ces données concernant l'organisation du matériau séché à l'air et la nature des différents constituants seront nécessaires pour discuter la dynamique de l'organisation et plus particulièrement celle de l'espace poral qui est l'objet de cette quatrième partie.

Les techniques qui permettent habituellement d'étudier l'espace poral nécessitent toutes que l'échantillon soit préalablement déshydraté. Cette déshydratation, lorsqu'elle est effectuée lors d'un simple séchage à l'air, entraîne pour les matériaux gonflants des modifications de la géométrie de l'espace poral (HAINES, 1923 ; CRONEY et COLEMAN, 1954 ; TESSIER, 1984).

Différentes approches ont été suivies pour ne pas modifier l'organisation du matériau au cours de la déshydratation (LAWRENCE, 1977). Des méthodes de déshydratation ont été mises au point. Elles peuvent être regroupées en deux ensembles (TESSIER et BERRIER, 1979 ; TESSIER et QUIRK, 1979 ; MURRAY et QUIRK, 1980 a et b ; DELAGE et PELLERIN, 1984) :

- dans le premier, l'eau est tout d'abord rapidement transformée en glace puis celle-ci est sublimée à basse température (C.L.)

- dans le second, elle est remplacée par un liquide pour lequel les valeurs de pression et de température correspondant au point critique sont facilement accessibles (P.C.).

On a aussi cherché à comparer les données obtenues après que l'échantillon ait été déshydraté (C.L. ou P.C.) à celles du comportement hydrique (LAWRENCE et al. 1979 ; MURRAY et QUIRK, 1980 a et b ; TESSIER, 1984) ou à celles de la diffraction des rayons X aux petits angles (TESSIER, 1984).

Plutôt que de chercher à déshydrater l'échantillon sans le modifier, nous proposons, tout en le soumettant à des contraintes hydriques croissantes, de suivre l'évolution des organisations lors de la déshydratation à l'aide des données du comportement hydrique. Il s'agit de décrire le chemin qui permet

de suivre l'organisation de l'échantillon au cours de la déshydratation. On espère ainsi pouvoir établir des relations entre la structure du matériau à l'état sec et celle du matériau dans un certain état d'hydratation.

II - RESULTATS

L'étude des organisations à partir du matériau séché à l'air a montré l'existence d'agrégats millimétriques. Ils possèdent des pores tubulaires et sont limités par des fissures qui forment un réseau (fig. 21).

Plusieurs types d'échantillon sont alors employés :

- des échantillons décimétriques ($25 \text{ à } 35 \text{ cm}^3$) qui doivent permettre d'étudier la quasi totalité de l'espace poral ;

- des échantillons centimétriques ($3 \text{ à } 6 \text{ cm}^3$), de taille très inférieure à celle des précédents, ils sont d'une utilisation plus aisée. On espère pouvoir étudier, si ce n'est la totalité de l'espace poral, tout au moins une fraction des différentes classes de pore ;

- des échantillons millimétriques ($0,05 \text{ à } 0,10 \text{ cm}^3$), pour lesquels la géométrie de l'espace poral est probablement proche de celle des agrégats millimétriques.

- enfin, des échantillons micrométriques obtenus par agitation dans l'eau d'échantillons millimétriques (pâtes remaniées). On pense alors ne conserver de l'espace poral que celui correspondant à l'arrangement des particules élémentaires.

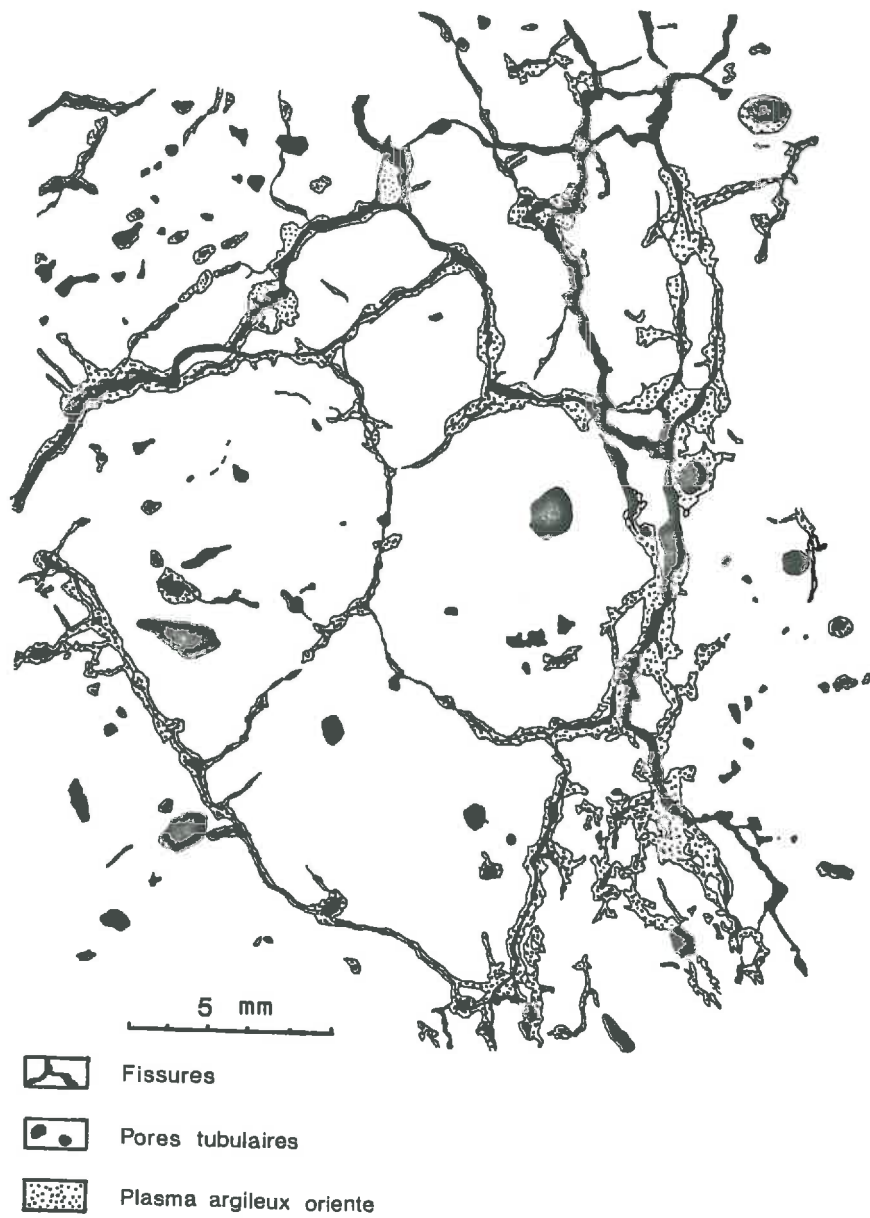
A. LES DONNEES DU COMPORTEMENT HYDRIQUE

Les résultats sont présentés sous la forme de courbes de rétention d'eau et de courbes de retrait (résultats expérimentaux détaillés en annexe II).

1. Les courbes de rétention en eau

Les figures 22-a, 22-b et 22-c donnent les courbes de rétention d'eau obtenues avec les échantillons micrométriques, millimétriques et centimétriques. Pour les échantillons millimétriques et centimétriques la teneur en eau de départ correspond à la teneur en eau du matériau au moment du prélèvement. Elle est de 25,5 % et correspond à $pF = 1,75$. De ce fait, les points obtenus pour des pF inférieurs correspondent à une hydratation du matériau. Pour les échantillons micrométriques tous les points sont obtenus en déshydratant une pâte contenant 76 % d'eau.

Des courbes en réhumectation sont aussi tracées dans le cas des échantillons micrométriques et centimétriques (fig. 22-a et 22-c). On note que les échantillons micrométriques retiennent beaucoup moins d'eau au cours du processus de réhumectation du matériau qu'au cours de la déshydratation. Ce n'est pas toujours le cas pour les échantillons centimétriques pour lesquels on note des teneurs en eau à $pF = 1$ en réhumectation qui sont supérieures à la courbe de déshydratation si la déshydratation est allée au delà d'une valeur de pF qui peut être estimée égale à 4,0. Les teneurs en eau retenues sont alors d'autant plus grandes que le matériau est soumis à une contrainte forte. Les résultats obtenus ne permettent pas de dire si les courbes en réhumectation ont la forme d'un S. On note cependant que les courbes de réhumectation des échantillons centimétriques et micrométriques préalablement déshydratés à $pF = 6$ se coupent et que ce sont les échantillons micrométriques qui retiennent le moins d'eau. Les teneurs en eau obtenues en hydratation à partir de $pF = 1,75$ avec les échantillons millimétriques sont nettement supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions avec les échantillons centimétriques (fig. 22-b et 22-c).



*Figure 21 : Schéma de l'organisation d'échantillons
décimétriques (S.A.) à partir de lames
minces.*

2. Les courbes de retrait

La courbe de retrait ou représentation de HAINES (1923) consiste à porter le volume apparent des échantillons déterminé par la méthode au pétrole et exprimé en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ en fonction du volume d'eau contenu dans l'échantillon exprimé en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Précisons que les échelles sur chacun des axes de coordonnées doivent être identiques. La figure 23 rassemble les courbes obtenues dans cette représentation pour les échantillons micrométriques, millimétriques, centimétriques et décimétriques.

Pour l'échantillon micrométrique (fig. 23-a) la courbe se confond avec la droite de saturation tant que la teneur en eau est supérieure à 18 % ($pF < 5$). Ceci indique que l'on a une diminution du volume apparent de l'échantillon qui est égale au volume d'eau évacué. L'extrapolation de la droite de saturation, qui a une pente égale à 1, avec l'axe où sont portés les volumes apparents donne le volume massique du matériau ($V_m = 0,378 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Le point à partir duquel la courbe s'éloigne de la droite de saturation est appelé point d'entrée d'air. Le plateau observé pour les contraintes les plus fortes correspond à la limite de retrait du matériau.

Il apparaît une différence très nette entre les échantillons micrométriques d'une part et les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques d'autre part. Ces derniers donnent des courbes qui s'écartent radicalement de la droite de saturation pour des valeurs du pF proche de 1. Dans ce cas il y a perte d'eau sans que cela entraîne une variation du volume apparent du matériau. A partir d'une valeur de pF comprise entre 2 et 3 on observe une diminution du volume apparent des échantillons concomitante au départ d'eau. Cette diminution est d'autant plus faible que l'on va des échantillons millimétriques vers les échantillons décimétriques. Enfin le volume apparent correspondant à la limite de retrait du matériau est d'autant plus important que l'échantillon est de grande dimension.

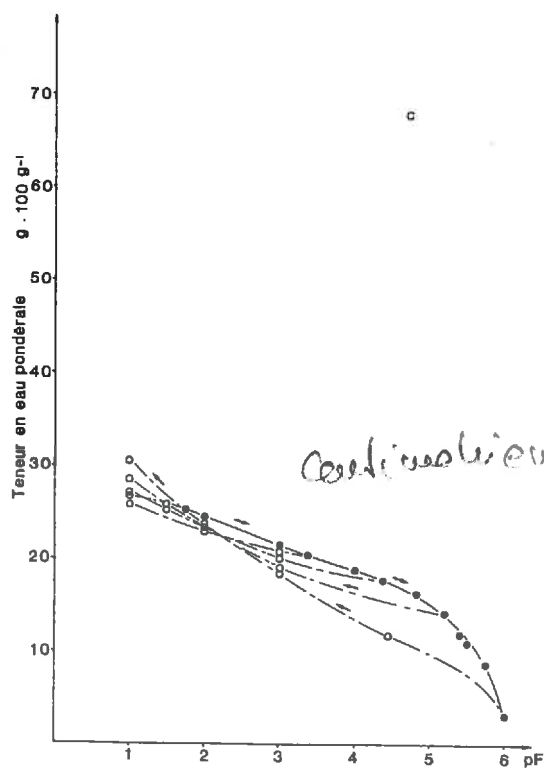
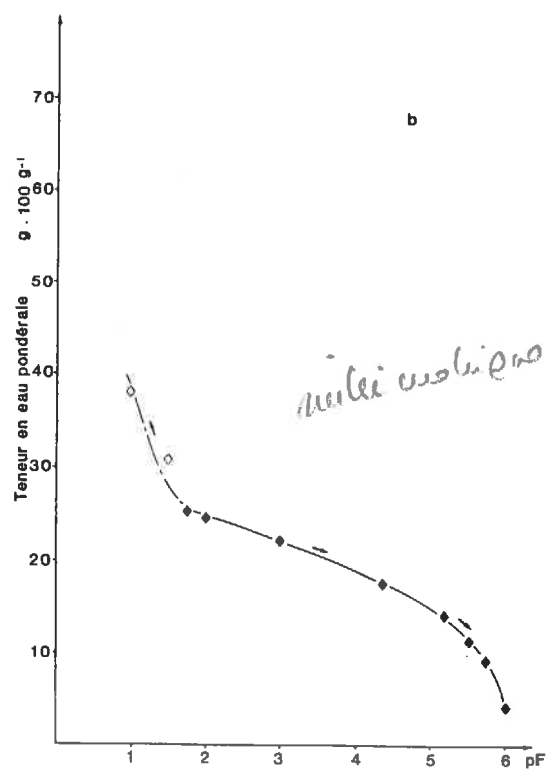
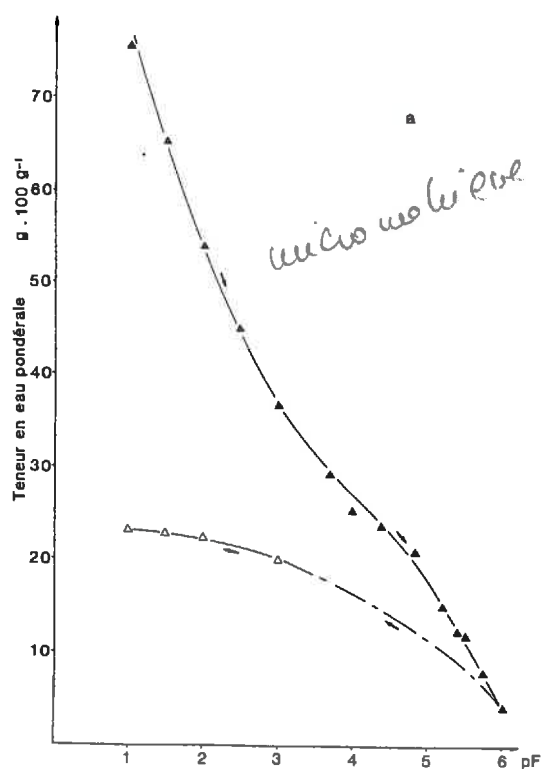


Figure 22 : Courbes de rétention en eau (déshydratation: \blacktriangle \blacklozenge \bullet , réhydratation: \triangle \lozenge \circ) en fonction de la contrainte hydrique (pF) pour les échantillons micrométriques (a), millimétriques (b) et centimétriques (c).

Les courbes de HAINES de la figure 23 obtenues avec les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques révèlent 3 phases différentes alors que celle obtenue avec les échantillons micrométriques n'en présente que 2. La phase I forme un plateau qui coïncide avec la limite de retrait du matériau. Pour l'ensemble des courbes, la limite se situe vers 11 % d'eau, c'est-à-dire vers une valeur du pF voisine de 5,5. Les limites de la phase II sont comprises entre 11 et 23 % d'eau environ. Enfin, la phase III qu'on observe seulement avec les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques forme un second plateau dont les limites sont comprises entre 23 % d'eau et la droite saturation.

B. LES DONNEES DE LA POROMETRIE

La jonction des courbes obtenues par injection de Hg et par désorption d' N_2 est réalisée en faisant glisser la courbe obtenue par désorption d' N_2 le long de l'axe des ordonnées jusqu'à ce que les parties communes aux deux courbes se superposent parfaitement. On obtient ainsi la courbe du volume poral cumulé et la courbe dérivée qui est le spectre de porosité.

Les figures 24-a, 24-b et 24-c représentent respectivement la courbe de volume poral cumulé et le spectre de porosité des échantillons micrométriques, millimétriques et centimétriques séchés à l'air (S.A.). Les figures 26-a, 26-b et 26-c représentent quant à elles la courbe de volume poral cumulé et le spectre de porosité des échantillons centimétriques déshydratés par séchage à l'air (S.A.), par congélation - lyophilisation (C.L.) et par la méthode du point critique (P.C.).

Le tableau 28 donne la variation du volume apparent des échantillons centimétriques avant et après déshydratation en fonction de la méthode utilisée pour les déshydrater. On note que l'échantillon déshydraté par congélation - lyophilisation ne

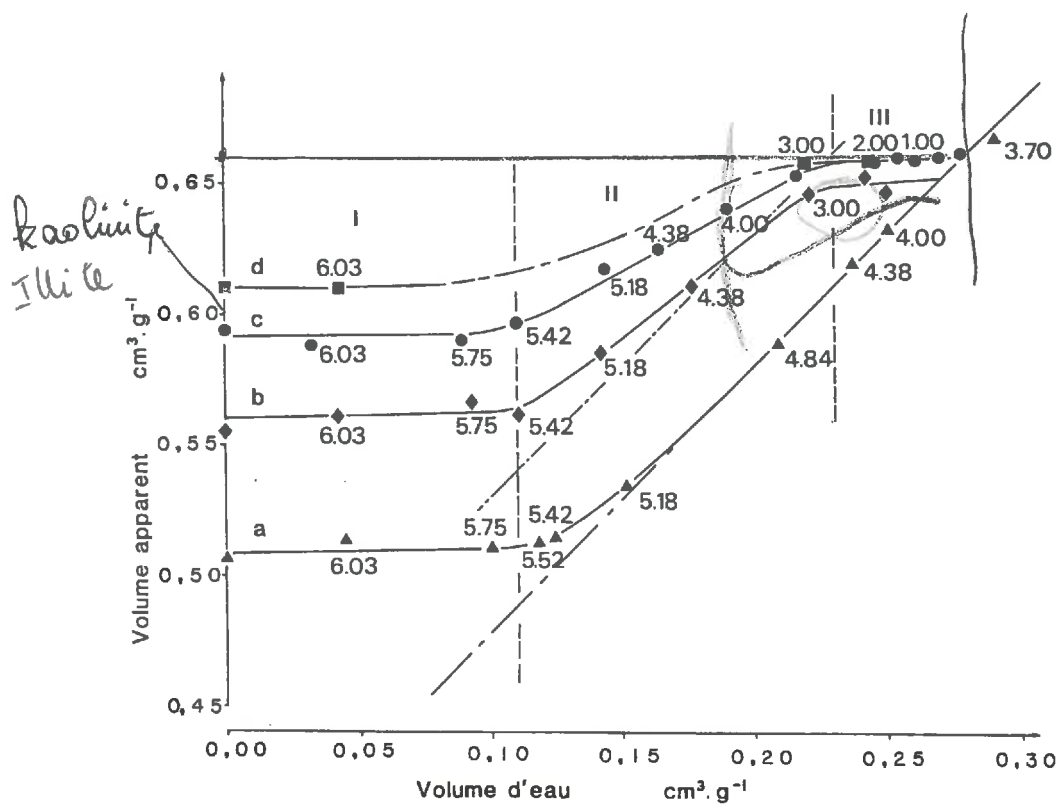


Figure 23 : Volume apparent en fonction de la teneur en eau (courbe de HAINES) pour les échantillons micro-métriques (a), millimétriques (b), centimétriques (c) et décimétriques (d).

change pas le volume alors que les autres échantillons présentent des variations de volume significatives.

Les courbes obtenues (fig. 24) montrent la présence de plusieurs classes de pores, chacune d'entre elles étant définie par un rayon de constriction moyen (point d'inflexion subvertical) et un volume poral correspondant (compris entre deux points d'inflexion subhorizontaux) (tableau 29, fig. 25). A chacune de ces classes correspond un pic sur le spectre de porosité.

Pour les échantillons séchés à l'air (S.A) on note :

- une diminution du volume poral correspondant aux pores les plus larges (pic C) quand on passe des échantillons centimétriques aux échantillons millimétriques ;

- l'absence des pics B et C pour les échantillons micrométriques.

Les courbes obtenues pour les échantillons centimétriques S.A., C.L. et P.C. sont constituées chacune de trois classes de pores mais sont différentes par la position du pic B et C ainsi que la valeur des volumes poraux A et B (fig. 26, tab. 29).

C. LES DONNEES DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Des échantillons millimétriques S.A., P.C. et C.L. (dispositif cryoscan) sont observés.

Outre les observations déjà réalisées lors de l'étude de la structure du matériau séché à l'air (cf. Deuxième Partie), on note la présence de micro-fissures de 0,5 à 1 μm de large dont le nombre décroît lorsqu'on passe des échantillons C.L., aux échantillons S.A., puis P.C. (planche VII).

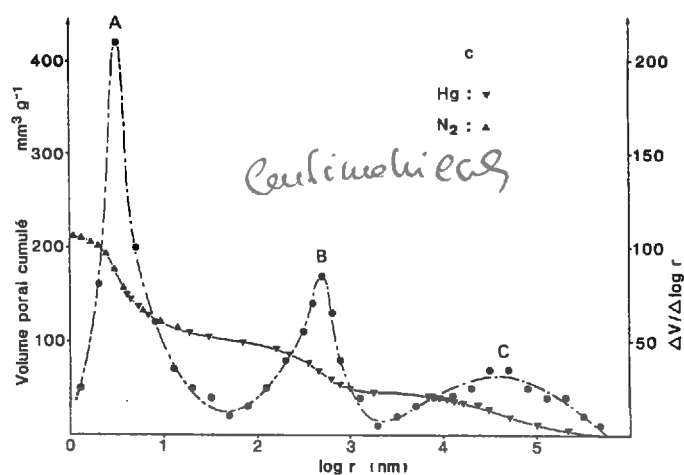
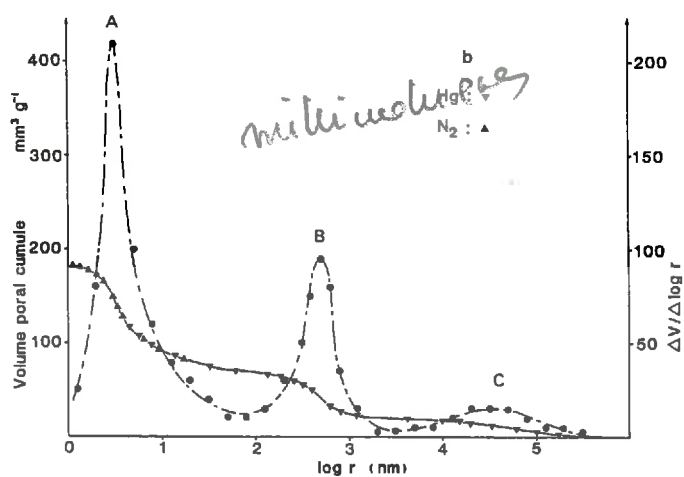
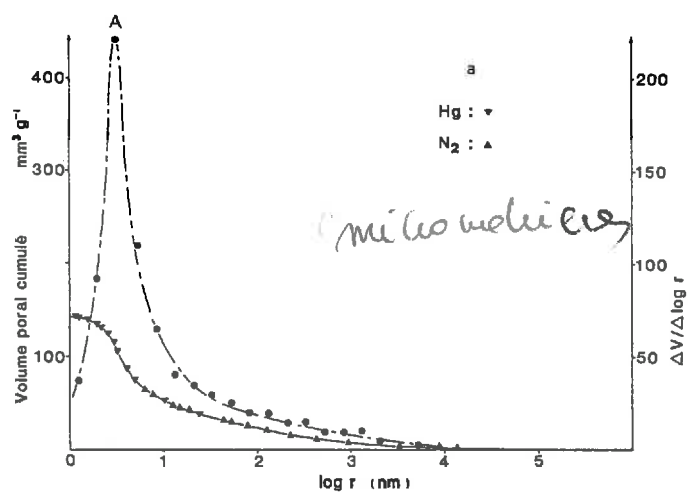


Figure 24 : Volume poral cumulé ($\text{Hg} : \nabla$, $\text{N}_2 : \blacktriangle$) et spectre de porosité (\bullet) en fonction du rayon de constriction des pores pour les échantillons micrométriques S.A. (a), millimétriques S.A. (b) et centimétriques S.A. (c).

III - DISCUSSION

L'objectif étant la connaissance de la géométrie de l'espace poral pour des activités de l'eau comprises entre 0 et 1, nous allons chercher à établir des relations entre l'espace poral du matériau séché à l'air et celui du matériau dans un certain état hydrique.

On espère ainsi, dans une première étape, pouvoir décrire l'évolution de la géométrie de l'espace poral lors des processus de déshydratation-hydratation.

Puis, dans une seconde étape, nous verrons comment les modifications intervenant lors du processus de déshydratation rendent compte des différences observées sur les spectres de porosité selon la méthode utilisée pour déshydrater l'échantillon.

A. EVOLUTION DE LA GEOMETRIE DE L'ESPACE PORAL AU COURS DE LA DESHYDRATATION

Pour comparer les résultats obtenus en porométrie avec ceux obtenus lors de l'étude expérimentale du comportement hydrique, nous avons, comme LAWRENCE et al. (1979) et MURRAY et QUIRK (1980 a et b), déterminé le rayon de pore équivalent donné par la relation (loi de JURIN) :

$$r = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho g h}$$

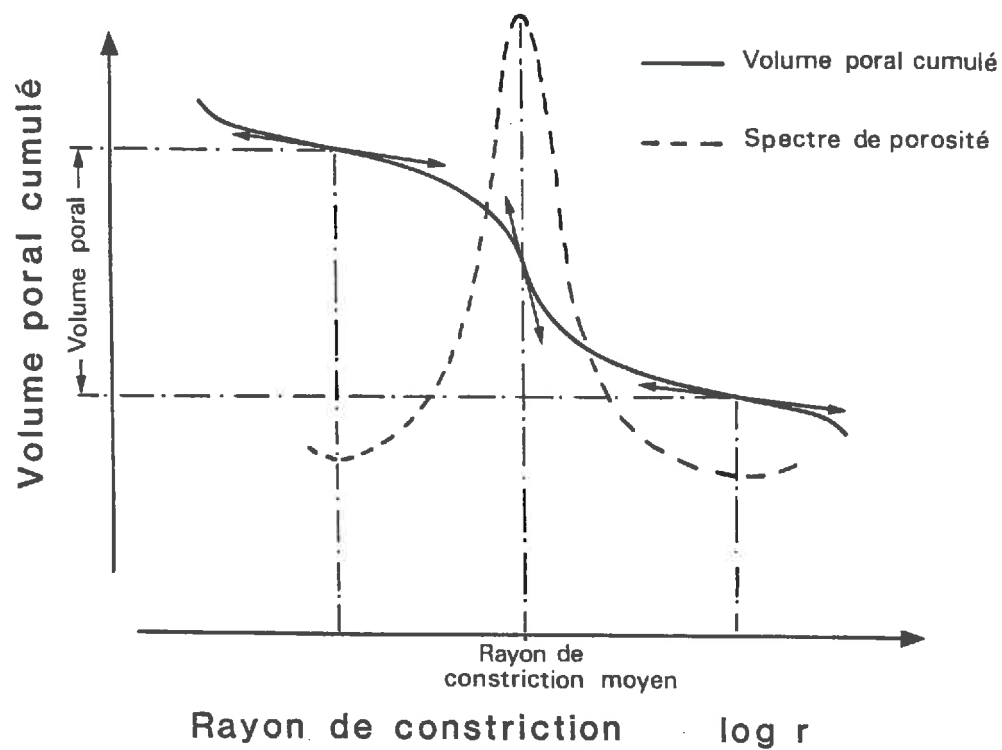


Figure 25 : Schéma présentant la façon dont est définie un volume poral et le rayon de constriction moyen pour lequel il est accessible.

où r est le rayon de pore équivalent d'un capillaire cylindrique
 γ est la tension superficielle,
 ρ est la densité du liquide,
 θ est l'angle de contact entre le solide et la phase liquide,
 h est la hauteur d'eau équivalente dans un capillaire de rayon r .

Cette relation donne pour les échantillons micrométriques à 11 % de teneur en eau ($pF = 5,56$, début du plateau correspondant à la limite de retrait) une valeur de $r=4$ nm. On note que cette valeur est proche de celle du rayon de constriction (pic A) déterminée avec la courbe du volume poral cumulé (tableau 29).

La courbe de retrait (fig. 23-a) montre qu'au point d'entrée d'air ($pF = 5$; $r = 15$ nm), les échantillons ne contiennent pas de pores dont les rayons de constriction sont supérieurs à 15 nm. Or, la courbe du volume poral cumulé pour les échantillons micrométriques (fig. 24-a) montre qu'il existe des pores à rayons de constriction supérieurs à 15 nm et dont le volume est égal à $45 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ (fig. 27). Ces pores sont créés durant le processus de déshydratation pour des contraintes hydriques supérieures à $pF = 5$. Ils sont à rapprocher des "vides lacunaires" décrits par FIES (1978, 1984).

La courbe de retrait ne possède que deux phases pour les échantillons micrométriques mais trois pour les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques (fig. 23-b, 23-c et 23-d). Pour les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques, l'eau est extraite au début du processus de déshydratation sans changement du volume apparent. Cela signifie que l'eau est extraite de pores dont la géométrie est fixe.

L'observation de lames minces (fig. 21) montre la présence de pores tubulaires dont les dimensions sont compatibles avec celles des pores vidangés lors de la phase III

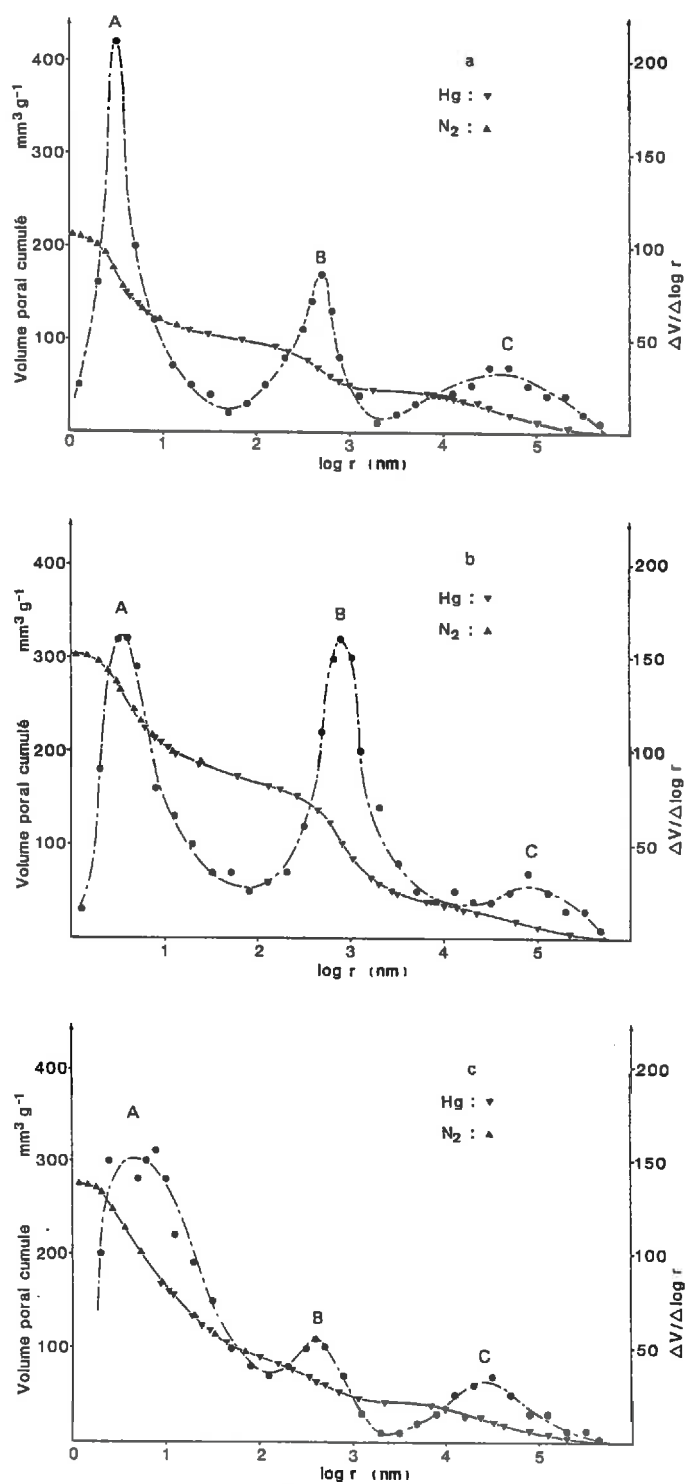


Figure 26 : Volume poral cumulé (Hg : ▼ , N₂ : ▲) et spectre de porosité (●) en fonction du rayon de constriction des pores pour les échantillons centimétriques S.A. (a), C.L. (b) et P.C. (c).

du processus de déshydratation.

Le volume poral correspondant à ces pores est estimé à $53 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ à partir des courbes de retrait. La fraction de la porosité occupée par cette classe de pore est aussi estimée à partir des lames minces mais seuls les pores dont le rayon est supérieur à $10 \text{ }\mu\text{m}$ sont pris en compte. On trouve alors $30 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$. Cette valeur, si on tient compte du fait que tous les pores tubulaires n'ont pu être comptabilisés, est en accord avec celle obtenue à partir des courbes de retrait.

Durant la phase II du processus de déshydratation des échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques, il y a une diminution du volume apparent qui est inférieure au volume d'eau extrait. Il s'agit donc d'une augmentation de la fraction de la porosité occupée par l'air. Pour une teneur en eau donnée, cette fraction de la porosité occupée par l'air augmente lorsqu'on passe des échantillons millimétriques, aux échantillons centimétriques, puis décimétriques.

Les lames minces (fig. 21) montrent la présence de fissures qui limitent des agrégats de dimension millimétrique. Il est raisonnable d'attribuer l'augmentation de la fraction de la porosité occupée par l'air à l'ouverture de ces fissures. L'augmentation du nombre et de la taille des fissures quand on va des échantillons millimétriques aux échantillons décimétriques explique l'augmentation de la fraction de porosité occupée par l'air.

Or, lors de la phase III, les échantillons centimétriques et décimétriques ont des volumes apparents identiques (fig. 23). L'augmentation du nombre de fissures prises en compte n'entraîne donc aucune modification du volume apparent au cours de la phase III et indique que la maille du réseau de fissures est à une échelle inférieure à celle des échantillons centimétriques. Cela est confirmé par le décalage qui existe, lors de cette phase, entre les échantillons millimétriques et centimétriques ($0,005$ à $0,010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). En

Méthode utilisée pour déshydrater l'échantillon	Volume apparent de l'échantillon humide $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Volume apparent de l'échantillon déshydraté $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Variation du volume apparent
S.A.	0,661	0,594	0,067
C.L.	0,661	0,659	0,002
P.C.	0,661	0,635	0,026

Tableau 28 : variation du volume apparent d'échantillons centimétriques en fonction de la méthode utilisée pour enlever l'eau.

effet, les échantillons millimétriques qui sont à rapprocher des agrégats millimétriques sont délimités par le réseau de fissures. Le volume poral correspondant aux fissures peut donc être considéré comme négligeable dans les échantillons millimétriques pendant la phase III. En outre, ce volume poral est pris en compte dans les échantillons centimétriques et décimétriques mais ne représente que $0,005$ à $0,010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

La phase I correspond à la limite de retrait des échantillons. Le volume poral correspondant à cette limite de retrait inclut le volume des pores tubulaires, des fissures et de celui résultant de l'arrangement compact des particules élémentaires.

Les pores tubulaires et les fissures dont les rayons de constriction sont supérieurs à $2 \mu\text{m}$ correspondent au pic C du spectre de porosité (fig. 24-b et 24-c).

Comme l'arrangement compact des particules élémentaires engendre des pores de rayon de constriction inférieur à 4 nm (loi de JURIN), ces pores correspondent au pic A des spectres de porosité ($r = 3,2$; fig. 24-b et 24-c).

Le pic B correspond à des pores dont les rayons de constriction sont compris entre 80 nm et $3,5 \mu\text{m}$ pour les échantillons millimétriques et représentent un volume de $80 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ (tableau 29). Les pF nécessaires (loi de JURIN) pour extraire l'eau des pores de rayon de constriction de $3,5 \mu\text{m}$ et 80 nm sont respectivement égaux à $2,8$ et $4,3$. La courbe de rétention d'eau des échantillons millimétriques (fig. 22 b) montre que $4,9 \%$ d'eau sont extraits entre $pF = 2,8$ et $pF = 4,3$. Ceci correspond à $49 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$. L'augmentation du volume occupé par l'air entre ces deux limites est donc $49 - 38 = 11 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$. Entre $pF = 4,3$ et $pF = 2,8$, tous les pores dont les rayons de constriction sont plus grands que 80 nm et plus petits que $3,5 \mu\text{m}$ sont vidés de leur eau. Un volume poral de $11 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ s'est formé et il est occupé par de l'air. Cette valeur est à comparer avec les $50 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ qui correspondent, sur la courbe du volume poral cumulé, au volume de cette

Taille de l'échantillon	Méthode utilisée pour déshydrater l'échantillon	Volume poral ($N_2 + Hg$) ($mm^3 \cdot g^{-1}$)	Rayons de constriction moyen de chacune des classes de pores (nm)			Volume poral correspondant à chacune des classes de pores ($mm^3 \cdot g^{-1}$)		
			A	B	C	A	B	C
micro-métrique	S.A.	132	3,2	-	-	132	-	-
milli-métrique	S.A.	172	3,2	500	38 000	102	50	20
centi-métrique	S.A.	202	3,2	560	40 000	100	56	46
centi-métrique	C.L.	292	3,5	800	8 000	124	136	32
centi-métrique	P.C.	262	5	400	17 000	177	42	43

Tableau 29: Valeur des rayons de constriction moyens et du volume poral correspondant à chacune des classes de pores A, B et C des spectres de porosité des échantillons étudiés.

PLANCHE VII

MICROFISSURATION EN FONCTION DU MODE DE DESHYDRATATION

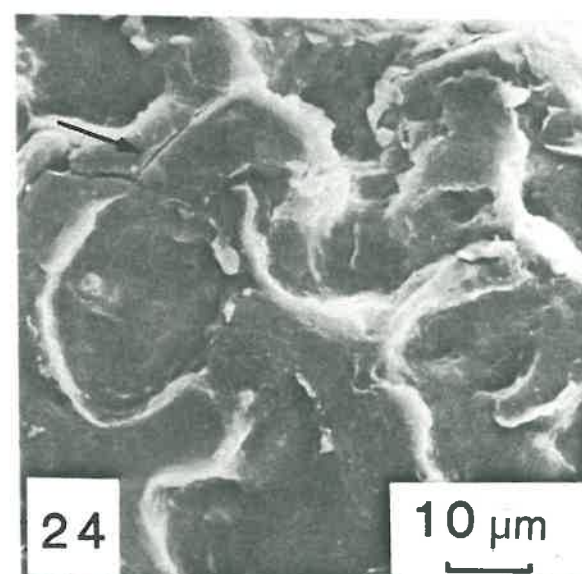
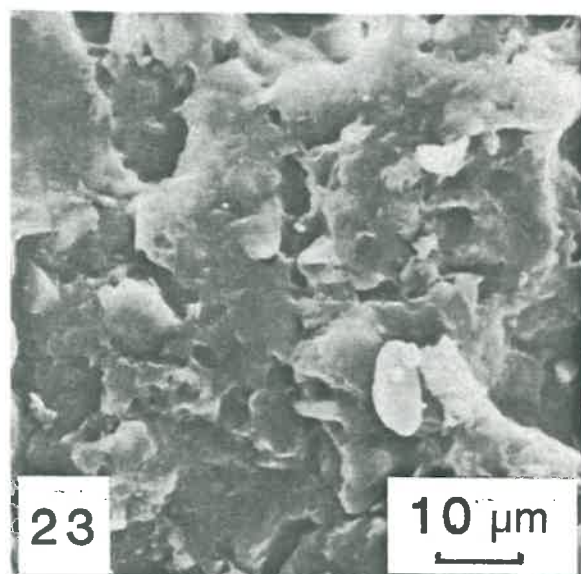
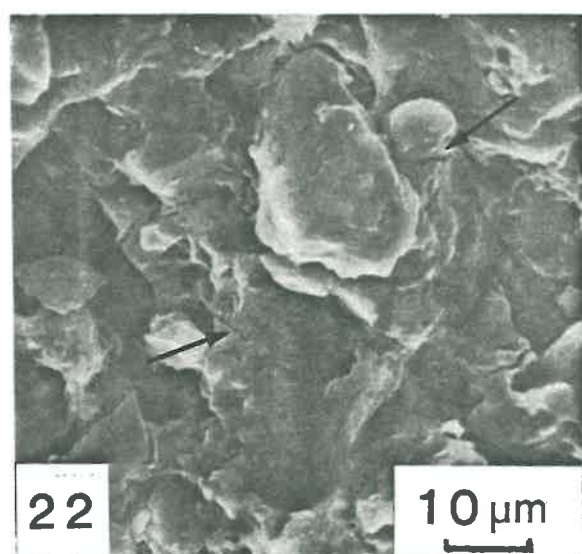
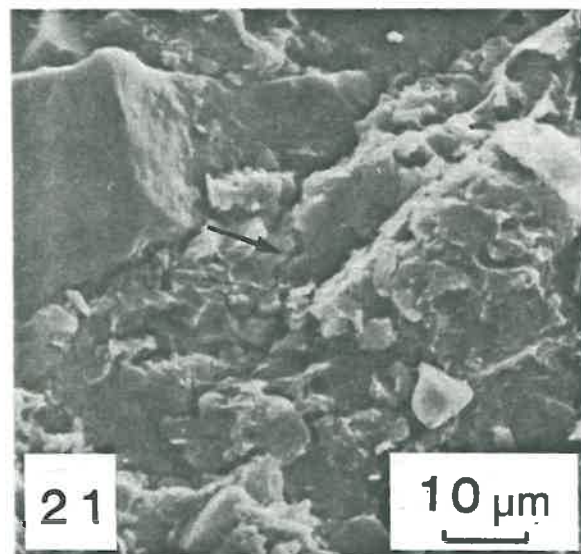
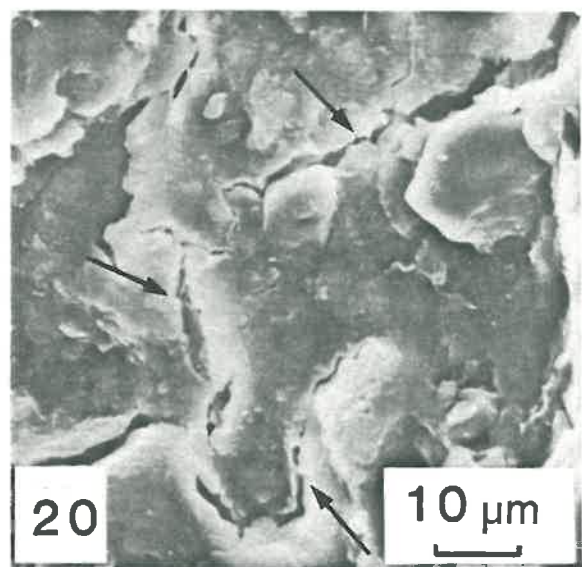
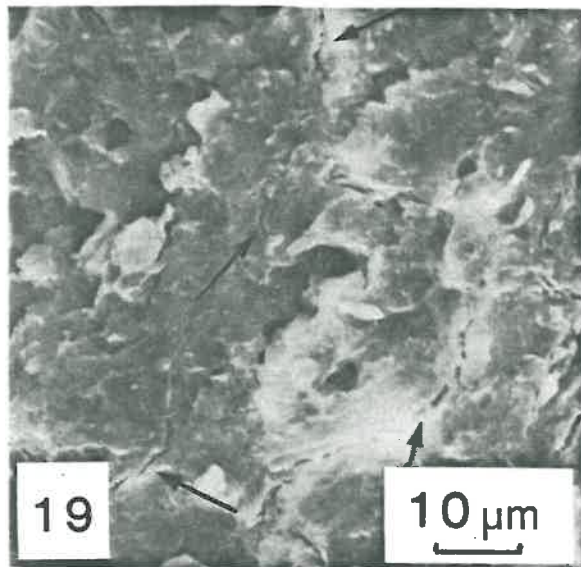
Observation en microscopie électronique à balayage (x 1000).

Photo 19 et 20 : Echantillons millimétriques déshydratés
par la méthode de "congélation-lyophilisation".

Photo 21 et 22 : Echantillons millimétriques déshydratés par
la méthode du "séchage à l'air".

Photo 23 et 24 : Echantillons millimétriques déshydratés par
la méthode du "point critique".

PLANCHE VII



catégorie de pores (fig. 28). Un volume poral ne contenant pas d'eau est donc apparu pour des pF supérieurs à 4,3 et peut être évalué à $50 - 11 = 39 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cela avait été suggéré par LAWRENCE et al. (1979) et par MURRAY et QUIRK (1980 a et b).

L'observation de ces échantillons (S.A.) en microscopie électronique à balayage montre (photo 21 et 22, pl. VII). La présence de microfissures de 0,5 à 1 μm de large. De telles valeurs sont à rapprocher du rayon de constriction moyen des pores égal à 0,5 μm donné par la courbe de distribution de pores (fig. 24 b).

Ainsi, durant la phase II, les agrégats millimétriques diminuent de volume et les fissures qui les délimitent s'ouvrent plus qu'elles ne l'étaient durant la phase III. Leur largeur augmente quand le contenu en eau diminue. Ceci explique que la diminution de volume apparent des échantillons est inférieure au volume de l'eau extraite.

Les courbes de distribution de pores et les observations en microscopie électronique à balayage montrent que les microfissures se développent à l'intérieur des agrégats millimétriques essentiellement au sein du plasma argileux (photo 21 et 22, pl. VII. Des microfissures ont aussi été observées à la limite du plasma argileux et des grains du squelette mais elles semblent peu nombreuses. Ces microfissures apparaissent probablement pour des valeurs de pF plus élevées que celles atteintes au champ. Il s'agirait de nouvelles fissures créées au cours de la première déshydratation. Le pic B est donc à attribuer à des microfissures qui n'existeraient pas pour des valeurs de pF faibles.

B. EVOLUTION DE LA GEOMETRIE DE L'ESPACE PORAL AU COURS DE L'HYDRATATION

Les courbes d'hydratation montrent que la quantité d'eau réabsorbée par les échantillons centimétriques est

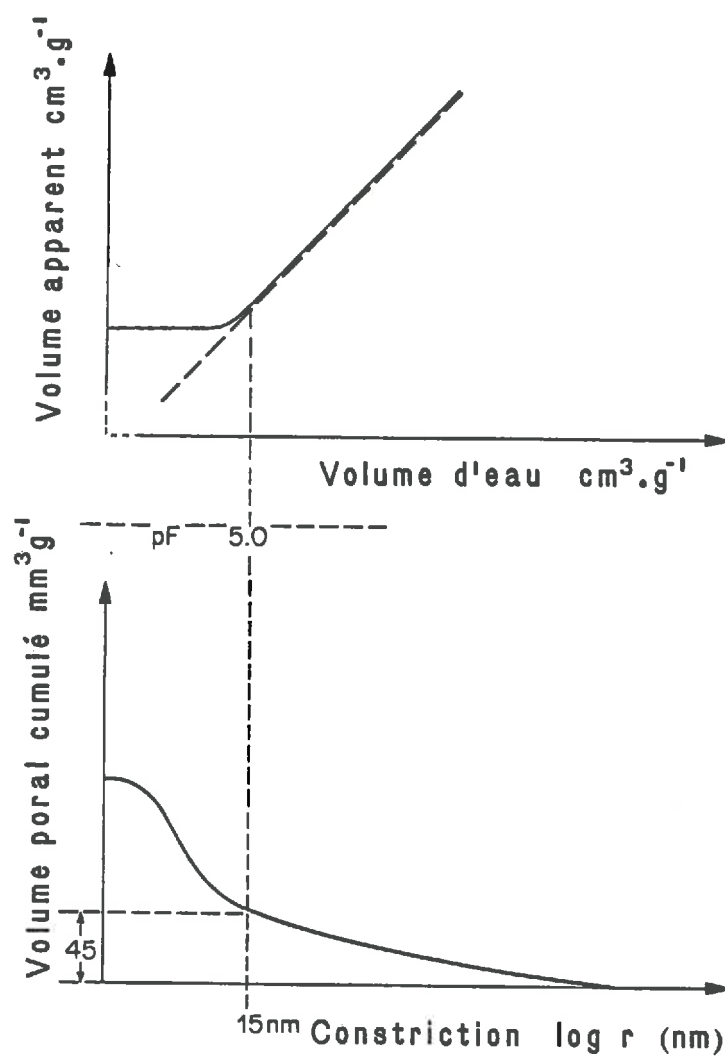


Figure 27 : Représentations schématiques de la courbe de retrait et de la courbe du volume poral cumulé montrant la création de nouveaux pores durant le processus de déshydratation pour les échantillons micrométriques.

fonction de la valeur du pF atteinte lors de la phase de déshydratation (fig. 22-c).

Cela est peut-être à relier à la formation de micro fissures, dont le nombre et la largeur augmentent vraisemblablement plus la déshydratation est poussée. Cela est également à relier au fait que les fissures limitant les agrégats millimétriques s'ouvrent plus qu'elles ne l'ont jamais été dans le milieu naturel. Ceci indiquerait que la contrainte maximale à laquelle le matériau a été soumis soit proche de $pF = 4,0$. Cette valeur est très différente de celle obtenue en utilisant la notion de "contrainte équivalente" développée par de CRECY et al., (1979) et CLAIR et al. (1980) qui indique que la contrainte maximale serait proche de $pF = 5,2$ (fig. 29).

La valeur de la "contrainte équivalente" est déterminée à partir des courbes de rétention en eau. Elle correspond au point d'intersection de la courbe obtenue avec les "échantillons remaniés" pour lesquels l'organisation a été détruite (échantillons micrométriques) avec celle obtenue avec des "agrégats" (échantillons centimétriques par exemple) (fig. 29). A partir de la valeur du pF correspondant à ce point d'intersection, les quantités d'eau extraites en fonction de la valeur de la contrainte sont les mêmes pour les deux types d'échantillons. La géométrie de l'espace poral d'où est extraite l'eau est donc la même dans les deux cas.

Or, la valeur du rayon de pore équivalent correspondant à $pF = 5,2$ est d'environ 10 nm. Par ailleurs il est vraisemblable que le protocole permettant d'obtenir les échantillons micrométriques n'ait permis de détruire que partiellement l'organisation du matériau. De la sorte, les échantillons micrométriques seraient constitués de particules ayant en partie conservé leur organisation interne et donc leur espace poral correspondant. Ainsi, pour des valeurs de pF supérieures à celle correspondant au début de la vidange de cet espace poral, les échantillons micrométriques et centimétriques perdront alors la même quantité d'eau en fonction de la contrainte.

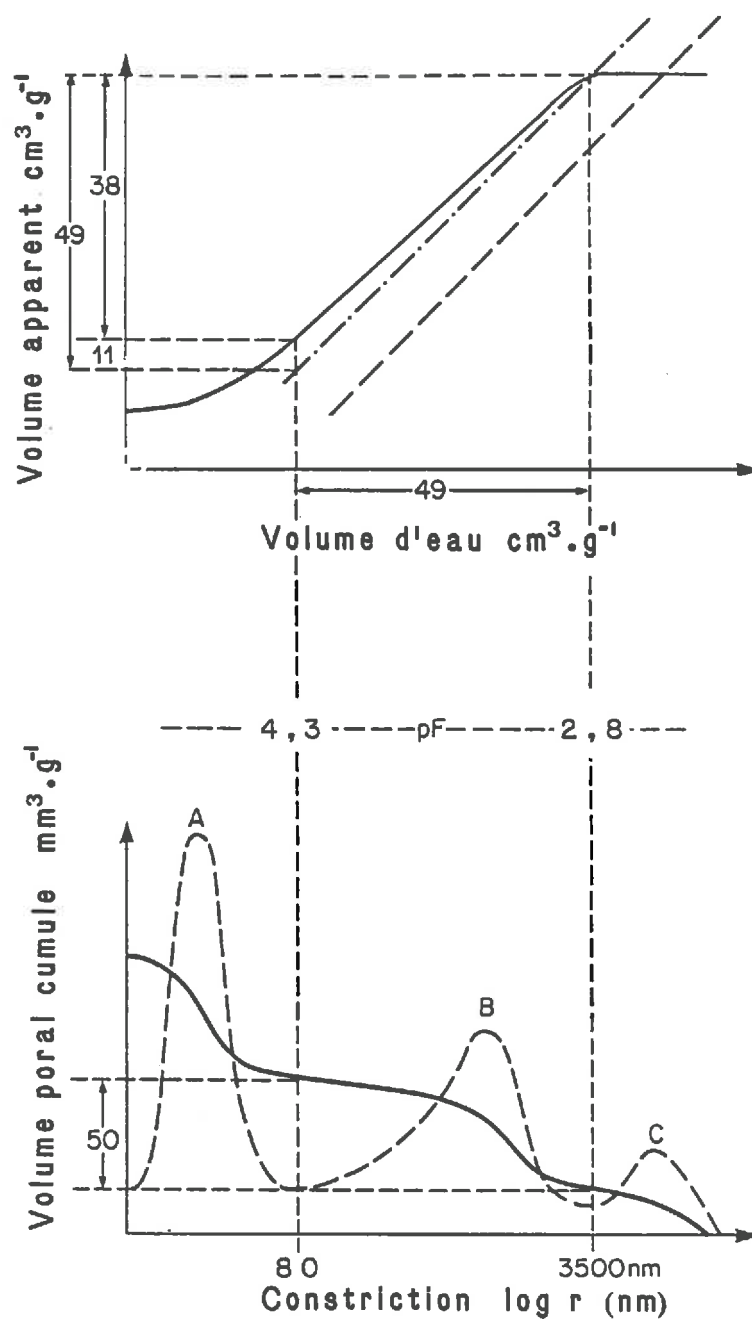


Figure 28 : Représentations schématiques de la courbe de retrait et de la courbe du volume poral cumulé montrant la création de nouveaux pores durant le processus de déshydratation pour les échantillons millimétriques.

L'état de dispersion du matériau dans les échantillons micrométriques apparaît donc déterminant pour la valeur de pF correspondant au point d'intersection entre la courbe obtenue pour les échantillons micrométriques et celle obtenue pour les échantillons centimétriques.

Dans ce cas, cette valeur de pF ne peut être rapprochée de celle correspondant à la contrainte maximale subie par le matériau mais plutôt de l'état de dispersion du matériau.

Les échantillons millimétriques, lorsqu'ils sont réhydratés depuis $pF = 1,75$ (état d'hydratation lors du prélèvement), possèdent des teneurs en eau à $pF = 1$ très supérieures à celles des échantillons centimétriques dans les mêmes conditions (fig. 22 b et 22 c). De tels résultats ont déjà été mentionnés par de CRECY et al. (1979). Le gonflement potentiel serait alors limité pour les échantillons centimétriques par rapport à ce qu'il est pour les échantillons millimétriques. Cette contrainte qui existe, au sein des échantillons centimétriques, pour les échantillons millimétriques est à rapprocher de la "pression potentielle d'enveloppe" évoquée par TESSIER (1984). L'assemblage des agrégats millimétriques au sein du matériau limite alors leur gonflement et la réabsorption d'eau aux faibles contraintes.

C. CONSEQUENCES DE LA METHODE UTILISEE POUR DESHYDRATER LES ECHANTILLONS

Lorsque l'on compare les courbes de volume poral cumulé et les spectres de porosité obtenus pour des échantillons centimétriques P.C., C.L. et S.A. (fig. 26), on note que c'est le pic B qui est le plus affecté par la méthode de déshydratation (tab. 29). La valeur du rayon de constriction moyen décroît dans le sens C.L., S.A. et P.C.

Pour les échantillons C.L. on note surtout une forte

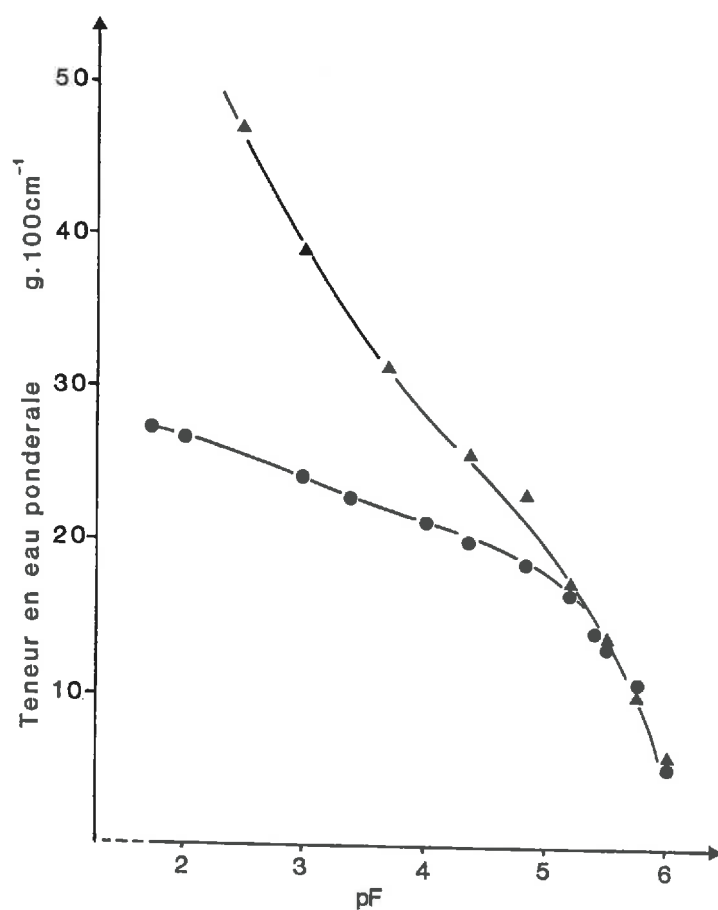


Figure 29 : Courbes de rétention en eau pour les échantillons micrométriques (▲) et centimétriques (●). Détermination de la valeur du pF correspondant au point d'intersection.

augmentation du volume poral du pic B mais des valeurs voisines pour les volumes poraux des pics A et C (tab. 29) alors que le volume apparent du matériau ne change pas au cours de la déshydratation (tab. 28). Cette remarque accrédite l'idée d'un plus grand nombre de microfissures dans l'échantillon C.L. que dans l'échantillon S.A. ou P.C. Ceci est vérifié par les examens en microscopie électronique à balayage (photo. 19 et 20, pl. VII). Ainsi la méthode de congélation-lyophilisation utilisée, qui comprend dans sa phase initiale un refroidissement brutal du matériau dans du fréon 22 lui-même plongé dans de l'azote liquide, limite les transferts d'eau au sein du matériau et empêche l'ouverture normale des fissures. Ceci aurait pour effet de multiplier les microfissures à l'intérieur des agrégats millimétriques. Cette hypothèse se trouve confortée par le fait que l'on observe le plus petit volume poral correspondant au pic C pour les échantillons C.L.

Pour les échantillons séchés par la méthode du point critique le pic B est déplacé vers les rayons de constriction plus petits. Le volume poral correspondant au pic B serait du même ordre de grandeur que celui obtenu avec les échantillons S.A. On note par contre une forte augmentation du volume poral du pic A et un déplacement du rayon moyen des constriction vers des valeurs plus grandes (tab. 29). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la méthode du point critique, en substituant l'eau par de l'acétone puis par du CO_2 , conduit à intégrer un liquide dont la tension superficielle est nulle dans les conditions physico-chimiques choisies. Ce qui expliquerait l'arrangement beaucoup plus lâche des particules et le très petit nombre de microfissures comme on peut l'observer en microscopie électronique à balayage (photo 23 et 24, pl. VII).

IV - CONCLUSION

Les résultats présentés ici se rapportent au cas d'un matériau de sol gonflant. Ils nous ont permis de montrer comment l'existence et le développement de fissures au cours du processus de déshydratation entraîne une variation du volume apparent du matériau qui est inférieure au volume d'eau extrait.

Chacune des classes de pores ainsi individualisées contribue de manière différente au comportement du matériau. En effet, on observe dès les valeurs de pF faibles la vidange des pores tubulaires alors que les fissures sont fermées ou peuvent être considérées comme telles. A partir d'une valeur du pF proche de 2,8 (limite entre les phases III et II), elles s'ouvrent et s'élargissent au fur et à mesure que la teneur en eau diminue prenant ainsi en compte le retrait des agrégats millimétriques lorsque le pF augmente.

La formation, aux pF élevés, de microfissures dont le rayon de constriction moyen est de l'ordre de $1\ \mu m$ est à l'origine de l'apparition d'un volume poral nouveau qui n'existe pas dans le domaine de teneurs en eau correspondant au fonctionnement du matériau in situ.

Par ailleurs, lorsque la valeur de pF atteinte au cours du processus de déshydratation est supérieure à une valeur que l'on peut supposer être une valeur approchée de la valeur maximale atteinte in situ, l'évolution de l'espace poral n'est pas réversible.

Enfin, les agrégats millimétriques réabsorbent moins d'eau aux faibles pF lorsqu'ils sont au sein d'échantillons centimétriques que lorsqu'ils sont pris isolément. Le niveau d'organisation correspondant à leur arrangement au sein du matériau limite leur gonflement.

Il est donc par conséquent bien difficile d'établir une relation directe entre les données de la porométrie et le

comportement hydrique d'un matériau gonflant sans tenir compte des données du comportement hydrique expérimental (courbe de rétention d'eau, courbes de HAINES). Ces difficultés ne sont pas résolues en employant des méthodes de déshydratation différentes dont l'ambition vise à conserver la structure du matériau humide. Certes les résultats obtenus avec des échantillons séchés à l'air et déshydratés par congélation-lyophilisation ou par la méthode du point critique sont différents mais ne constituent en aucun cas une amélioration par rapport à l'objectif fixé.

Ces résultats nous font plutôt envisager l'abandon, au moins pour ce type de matériau, de toute démarche visant à développer des méthodes de déshydratation susceptibles de conserver la structure du matériau humide. Il semble plus réaliste de chercher à mieux utiliser les courbes de rétention d'eau et les courbes de retrait (courbes de HAINES, en étudiant différents types d'échantillons choisis en relation avec l'organisation du matériau, et cela sur une gamme de teneurs en eau la plus large possible en faisant des cycles déshydratation-hydratation.

Cinquième partie

Nature des liaisons assurant la cohésion du matériau à l'échelle interparticulaire

I- INTRODUCTION

Nous avons montré que le matériau conservé humide ($pF = 1,75$), lorsqu'il est réhydraté jusqu'à $pF = 1,0$, pouvait se comporter de façons très différentes selon les dimensions des échantillons. En effet les quantités d'eau fixée par les échantillons centimétriques sont inférieures à celles retenues par les échantillons millimétriques. Avec ces derniers, les teneurs en eau atteignent 38 % comme valeur moyenne et dépassent même 50 % pour certains échantillons. Or, pour les échantillons centimétriques placés dans les mêmes conditions les teneurs en eau n'atteignent que 28 % à $pF = 1$. Le niveau d'organisation correspondant à l'arrangement des agrégats millimétriques limiterait donc le gonflement du matériau.

Par ailleurs, les échantillons micrométriques, réhydratés depuis $pF = 6$, contiennent à $pF = 1$ une quantité d'eau très inférieure (23 % de teneur en eau) à celle obtenue

pour cette même valeur du pF lors de la première déshydratation (76 % de teneur en eau). Néanmoins, cette quantité d'eau réabsorbée pour $pF = 1,0$ ($230 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$) est supérieure au volume des pores présents dans les échantillons micrométriques pour $pF = 6,0$ ($132 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$). Ces échantillons ont donc gonflé, mais le gonflement demeure beaucoup plus faible que lors de la première déshydratation. Il semble donc que l'édifice ait acquis, à la suite de la déshydratation, une cohésion plus grande qui limite le gonflement.

Les opérations de dispersion menées pour recueillir la fraction argile ont montré que lors d'une simple dispersion dans l'eau du matériau conservé humide on ne recueillait qu'une partie de la fraction argile obtenue lors de l'utilisation de dispersants. Par ailleurs, la séparation granulométrique à partir du matériau séché à l'air, après avoir détruit la matière organique et rendu sodique l'échantillon, permet de recueillir la totalité de la fraction argile contenue dans le matériau si l'agitation est suffisante.

L'étude menée sur un matériau ferrallitique provenant d'un sol de Casamance et possédant une organisation micronodulaire a montré que l'extraction par le réactif de TAMM (1923) d'une très petite quantité de fer permet de disperser l'argile en grande partie "masquée" dans l'échantillon naturel (CHAUVEL et al., 1976 ; CHAUVEL, 1977 ; CHAUVEL et PEDRO, 1978). Ce fer, qui ne représente qu'une très faible proportion du fer présent dans le matériau, apparaît alors comme étant le seul responsable de la cohésion de l'édifice.

A la différence du matériau étudié par CHAUVEL (1977) qui était constitué de kaolinite, de quartz et d'hématite, le matériau dont il est question ici, outre les particules de la taille des limons qui sont essentiellement du quartz, est constitué de kaolinite, d'illite et de composés du fer en majeure partie sous forme de goethite. De plus, ce matériau est beaucoup plus facilement dispersable, surtout si l'on prend la précaution de le conserver humide. C'est pourquoi, afin de déterminer la nature des liaisons assurant la

cohésion du matériau à l'échelle interparticulaire, nous proposons d'étudier sa dispersion après avoir modifié de façon spécifique l'état des constituants (PEDRO et al., 1976 ; CHAUVEL, 1977). Pour cela il est nécessaire :

- de contrôler l'énergie mécanique afin que ce paramètre soit constant pour les différents prétraitements ;

- d'utiliser des coupures granulométriques qui tiennent compte de la petite taille des particules élémentaires . De cette façon, nous pouvons plus facilement discuter l'action dispersante de chacun des prétraitements ;

- de comparer la dispersion du matériau humide à celle du matériau séché à l'air. Il s'agit de rechercher quelle peut être l'origine de l'augmentation de la cohésion à l'issue de la déshydratation.

II - RESULTATS

Quatre types de prétraitement sont employés pour :

- modifier le moins possible les constituants par simple agitation dans l'eau, et déterminer ainsi un état de référence pour les autres prétraitements ;

- détruire d'éventuels ciments tels que des oxyhydroxydes de fer à l'aide du traitement TAMM ;

- saturer l'échantillon avec le cation NH_4^+ pour que la seule différence avec le traitement TAMM soit l'extraction d'une partie du fer libre ;

- enfin, seulement augmenter la charge des constituants à l'aide d'une molécule à forte charge ;

Le protocole expérimental est décrit dans le tableau 4 mais rappelons que l'agitation mécanique est la même dans chacun des prétraitements et que les sédimentations sont effectuées dans des conditions de pH identiques. Les résultats de ces différentes opérations, menées avec le matériau conservé humide et séché à l'air, sont présentés dans le tableau 30. Par ailleurs, les quantités de Fe, Al, Mg et Mn extraites lors de chaque prétraitement sont présentées dans le tableau 31.

En ce qui concerne le matériau conservé humide, les résultats obtenus ne montrent pas de différence significative entre, d'une part le traitement " H_2O " et le traitement "saturation NH_4^+ " et, d'autre part, le traitement "hexamétophosphate" et le traitement "Tamm" (tab. 30). Dans le premier cas, environ 20 % de fraction $< 0,5 \mu m$ sont obtenus, ceci confirme la facilité avec laquelle le matériau conservé humide peut être dispersé.

Seules de très faibles quantités de Fe et Al sont extraites au cours des prétraitements " H_2O " et "saturation par NH_4^+ " (tab. 31). Par contre, les prétraitements "hexamétophosphate" et "Tamm" extraient des quantités de Fe et Al qui représentent respectivement environ 4 % du fer libre (tab. 22) et 2 % de l'aluminium total (tab. 20.).

Pour le matériau séché à l'air, les dispersions obtenues à l'issue des prétraitements "hexamétophosphate" et "Tamm" sont sensiblement les mêmes que pour le matériau humide. Par contre, les dispersions obtenues pour le matériau humide et le matériau séché à l'air sont très différentes après le prétraitement " H_2O ". On obtient 32,3 % de fraction inférieure à $2 \mu m$ avec le matériau humide et 8,2 % avec le matériau séché à l'air. Par ailleurs, le prétraitement "saturation NH_4^+ " conduit à augmenter la dispersion du matériau séché à l'air (tab. 30).

Les quantités de Fe, Al, Mg et Mn extraites avec le matériau séché à l'air sont comparables pour chacun des prétraitements à celles extraites avec le matériau humide (tab. 31).

	Prétraitement	% pondéraux						
		< 0,5 µm	0,5 à 2 µm	2 à 5 µm	5 à 20 µm	20 à 50 µm	50 à 200 µm	200 à 1000 µm
Echantillon sous forme de pâte	H ₂ O	20,5	11,8	9,4	25,9	14,8	11,1	6,5
	Saturation NH ₄ ⁺	20,1	12,2	10,3	26,5	16,0	9,1	5,8
	Hexaméta- phosphate	48,1	6,3	5,2	20,1	17,7	1,9	0,6
	Tamm	48,5	6,7	10,3	21,3	11,3	1,6	0,3
Echantillon sous forme de terre séchée à l'air	H ₂ O	5,5	2,7	13,4	22,7	14,9	26,2	14,6
	Solution NH ₄ ⁺	13,0	12,4	20,1	17,9	24,2	10,1	2,3
	Hexaméta- phosphate	47,4	6,1	7,5	20,6	16,1	1,6	0,7
	Tamm	49,6	7,4	9,1	20,9	10,9	1,5	0,6

Tableau 30 : résultats de l'analyse granulométrique à la suite des différents prétraitements.

III - DISCUSSION

Lorsque le matériau est conservé humide, qu'il soit dans son état naturel, c'est-à-dire saturé par Ca^{++} , ou saturé par NH_4^{++} , sa dispersion n'est pas modifiée. La diminution de cohésion que prévoit la théorie de la double couche par suite du remplacement d'un ion bivalent (Ca^{++}) par un ion monovalent (NH_4^{+}) n'est pas vérifiée dans la mesure où l'on n'observe pas une augmentation de la dispersion du matériau.

Si le matériau est séché à l'air, sa cohésion est plus élevée puisque seulement 8,2 % de fraction $< 2 \mu\text{m}$ sont obtenus avec le prétraitement " H_2O ", le reste demeurant dans les fractions plus grossières telles que la fraction 50 - 1000 μm qui est égale à 40,8 %. Cette cohésion supplémentaire due au séchage disparaît en partie si l'échantillon est par la suite saturé par NH_4^{+} . Les fractions $< 2 \mu\text{m}$ et 50 - 1000 μm sont respectivement égales à 25,4 et 12,4 %. Ces résultats sont à rapprocher des 32,3 % et 14,9 % obtenus avec le matériau humide dans les mêmes conditions pour ces mêmes fractions.

Ainsi, si le matériau séché à l'air est saturé par NH_4^{+} lors du prétraitement, les résultats obtenus sont à rapprocher de ceux obtenus avec le matériau humide. Les forces à l'origine de l'augmentation de la cohésion lors du séchage seraient donc annulées à la suite du remplacement de Ca^{++} par NH_4^{+} . Le meilleur développement de la couche diffuse qui conduit à des forces de répulsion plus fortes pourrait être une explication à cette dispersion plus élevée. Or, le fait qu'aucune différence n'ait été obtenue dans le cas du matériau humide entre le matériau dans son état naturel et le matériau

	Prétraitement	% pondéral extrait			
		Fe	Al	Mg	Mn
Echantillon sous forme de pâte	H ₂ O	0,03	0,05	< 0,01	< 0,01
	Saturation par NH ₄ ⁺	0,02	0,05	< 0,01	< 0,01
	Hexaméta- phosphate	0,25	0,38	0,05	< 0,01
	Tamm	0,18	0,16	0,02	0,04
Echantillon sous forme de terre séchée à l'air	H ₂ O	0,02	0,05	< 0,01	< 0,01
	Saturation par NH ₄ ⁺	0,02	0,04	< 0,01	< 0,01
	Hexaméta- phosphate	0,28	0,37	0,04	< 0,01
	Tamm	0,25	0,17	0,01	0,05

Tableau 31 : dosage des quantités de Fe, Al, Mg et Mn extraites lors de chaque prétraitement. Résultats exprimés en % pondéral rapportés au poids de l'échantillon séché à 105°C.

saturé par NH_4^+ indique que cette hypothèse n'est gère acceptable. En effet, la dispersion aurait dû être supérieure dans le cas du matériau saturé par NH_4^+ .

Une autre explication peut être recherchée au niveau des relations eau-cation-feuillet de l'argile. En effet, avec des feuillets d'argile pour lesquels l'essentiel des substitutions isomorphiques est en position tétraédrique et en présence de cations compensateurs Ca^{++} , il se forme dans l'espace interfoliaire un complexe avec six molécules d'eau qui établissent des liaisons hydrogène avec les feuillets situés de part et d'autre (FARMER et RUSSEL, 1967; PROST, 1975). Or c'est le cas des feuillets de l'illite qui représente 50 à 60 % de la fraction argile.

De la sorte, au cours du séchage les particules d'argile se rapprochent et le nombre de zones de contact augmente, l'édifice acquiert alors une cohésion plus grande. Ce n'est qu'en remplaçant le cation Ca^{++} par le cation NH_4^+ , qui lui forme avec l'eau un complexe à 3 molécules d'eau qui n'est capable d'établir des liaisons hydrogène qu'avec un seul feuillet à la fois, que la cohésion acquise au cours du séchage serait affectée. Le fait que la phase argileuse soit finement divisée est un facteur qui accroît le nombre de situations favorables à la formation de "zone de contact" lors de la déshydratation.

Le prétraitement "Tamm" ne diffère du prétraitement "saturation NH_4^+ " que par l'extraction de Fe et Al à l'aide d'une solution d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium. Or, les résultats obtenus montrent que la dispersion peut être considérée comme totale. En effet, la fraction argile est essentiellement constituée de particules plus petites que $0,5 \mu\text{m}$. Le fer ou l'aluminium, ou les deux à la fois, interviendraient donc au niveau de liaison entre les particules élémentaires.

L'utilisation de l'hexamétaphosphate devait se limiter à la seule augmentation de la charge des particules. Or

il s'avère que du fer et de l'aluminium sont extraits et en quantités plus importantes qu'à l'issue du prétraitement "Tamm". En fait, le rôle de l'hexamétaphosphate est mal connu puisque le métaphosphate (NaPO_3) qui est employé pour préparer la solution, se polymérise pour former des molécules fortement chargées (Van OLPHEN, 1977). Ce sont ces molécules qui s'adsorbent à la surface des particules argileuses et en augmentent ainsi la charge. Il n'est donc pas possible de déterminer si le rôle dispersant de l'hexamétaphosphate est dû à l'extraction de fer et d'aluminium, à l'augmentation de charge qui provoquerait une affinité accrue du matériau pour l'eau et par conséquent un gonflement plus important favorable à la dispersion ou à une répulsion électrostatique des particules. C'est probablement l'action conjuguée de ces trois paramètres qui confère à l'hexamétaphosphate son fort pouvoir dispersant.

On remarque qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la charge des particules pour disperser le matériau puisque la seule extraction d'environ 0,2 % de fer et 0,3 % d'aluminium suffit pour le disperser totalement.

IV - CONCLUSION

Les résultats obtenus à l'issue de ces différentes opérations de dispersion ont permis de discuter quelle pouvait être la nature des liaisons assurant la cohésion du matériau à l'échelle interparticulaire.

On note que la cohésion du matériau conservé humide est faible et que son augmentation à la suite du séchage à l'air serait liée aux relations eau-cation-feuillet de l'argile qui conduirait à la formation de liaisons plus fortes entre les particules.

Comme pour le matériau étudié par CHAUVEL (1977), l'extraction d'une très faible quantité de fer, mais aussi d'aluminium, suffit pour disperser totalement le matériau. Il semble donc que l'un de ces deux éléments ou les deux à la fois aient un rôle spécifique au niveau de la cohésion inter-particulaire. C'est donc à l'échelle de l'assemblage des particules élémentaires que l'action du fer comme "liant" doit être recherchée.

Il est d'ailleurs probable que le fer extrait par l'hexamétaphosphate soit le même fer que celui extrait par le réactif de Tamm. Dans ce cas, le rôle dispersant de l'héxaméta-phosphate pourrait être dû à cette extraction plus qu'à l'augmentation de la charge des particules.

Sixième partie

Discussion générale

Si l'étude de l'organisation d'un matériau de sol nécessite que soient décrits l'arrangement des constituants et la géométrie de l'espace poral qui en résulte, il est important de rappeler que ce type de matériau est un milieu structuré et que l'édifice est à géométrie variable.

On comprend alors pourquoi les données obtenues à partir d'échantillons déshydratés ne peuvent être directement utilisées pour le matériau dans un état d'hydratation donné. Pour le faire, il faudrait pouvoir affirmer que l'organisation de l'échantillon déshydraté et celle de l'échantillon dans un état d'hydratation donné sont identiques ou, si ce n'est pas le cas, pouvoir établir des relations entre l'organisation du premier et celle du second.

Un certain nombre de techniques de déshydratation ont été mises au point (LAWRENCE, 1977 ; TESSIER et BERRIER, 1979). Elles visent à déshydrater l'échantillon sans en modifier l'organisation comme c'est généralement le cas lors d'un séchage à l'air.

De nombreux travaux ont été menés pour discuter la validité de telles techniques (LAWRENCE et al., 1979 ; MURRAY et QUIRK, 1980 a et b ; TESSIER, 1984 ; DELAGE et PELLERIN, 1984). Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent qu'elles modifient l'organisation de façon différente de ce que l'on observe avec un séchage à l'air.

Plutôt que de chercher à ne pas modifier l'organisation d'un matériau lors de sa déshydratation en améliorant telle ou telle technique, nous proposons une autre voie pour connaître l'organisation d'un matériau dans un état d'hydratation donné. Il s'agit de chercher à établir des relations entre l'organisation du matériau déshydraté, que l'on peut décrire à l'aide des méthodes de la microscopie et de la porométrie, et celle du matériau humide à l'aide des données expérimentales du comportement hydrique. Celles-ci permettent de décrire le chemin qui fait passer le matériau dans un état d'hydratation donné à ce même matériau séché à l'air. Or, dans ce dernier état, il est possible de décrire directement l'organisation du matériau.

Nous illustrerons cette démarche en l'appliquant au cas d'un matériau issu de l'horizon B d'un profil de sol appartenant aux "terres d'Aubues" (BAIZE, 1971, 1972 a et b, 1976). Cette première étape nous permettra de décrire la dynamique de l'organisation de ce matériau lorsque son état d'hydratation varie tout en faisant la synthèse des données obtenues à l'issue des différents chapîtres. Puis, dans une deuxième étape, nous verrons comment nous pouvons proposer à partir de cet exemple précis une démarche à caractère plus général pour l'étude de l'organisation de tels matériaux.

I - DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION D'UN MATERIAU ISSU DE L'HORIZON B "D'UNE TERRE D'AUBUE"

Il est nécessaire de débiter par la description de l'organisation du matériau séché à l'air. En effet, cette caractérisation permet de décrire l'organisation mais aussi de raisonner le choix des échantillons qui seront l'objet de l'étude expérimentale du comportement hydrique.

A. ORGANISATION DU MATERIAU SECHE A L'AIR

L'analyse de l'organisation en microscopie a montré l'importance de fissures qui délimitent des unités naturelle de quelques millimètres à une dizaine de millimètres de diamètre et que nous avons dénommé agrégats millimétriques.

1. Arrangement des particules au sein des agrégats millimétriques

L'arrangement des particules élémentaires au sein de ces agrégats est en relation avec les fissures. Les différenciations sont essentiellement structurales par orientation du plasma argileux. Elles sont d'autant plus fréquentes et plus marquées à proximité des fissures.

La composition chimique des différents fonds matriciels évolue en même temps que l'orientation du plasma argileux (fig. 5 et 6). Il s'agit d'un appauvrissement en Si et Fe dû à la séparation granulométrique qui se produit lors de la différenciation structurale. Les résultats montrent que, outre cette évolution de la composition chimique des fonds matriciels, la composition chimique des plasmas argileux ne semble pas modifiée, ou tout au moins ne l'est pas suffisamment pour avoir été mise en évidence lors de l'analyse élémentaire à la microsonde, entre les différents fonds matriciels. Cette composition chimique apparaît être celle d'un mélange de kaolinite, de minéraux argileux 2/1 et de composés du fer (fig. 5 et 7).

L'analyse minéralogique de la fraction argile extraite par dispersion du matériau conservé humide le confirme et permet de préciser la nature et l'état de chacun des constituants. Le tableau 32 montre que cette fraction est composée de kaolinite, d'illite, de composés du fer dont une partie au moins est de la goethite, de quartz et rassemble les caractères mis en évidence pour chacun de ces minéraux. La coupure granulométrique à 2 μm a eu pour conséquence la prise

en compte de grains de quartz. Ce sont vraisemblablement ces grains de quartz très fins qui ont été fréquemment pris en compte partiellement lors de l'analyse élémentaire à l'aide de la microsonde électronique.

2. Géométrie de l'espace poral

Un réseau de fissures de 70 à 1500 μm de large délimite les agrégats millimétriques et représente 8 à 9 % de la surface de la lame mince. Les agrégats millimétriques possèdent des pores tubulaires de 100 à 1200 μm de diamètre qui représentent 4 à 5 % de la surface de la lame.

Par ailleurs la porométrie a permis de montrer que, en plus de ces pores tubulaires, les agrégats millimétriques possèdent un volume poral de $50 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ accessible à des valeurs de rayon de constriction proche de 0,5 μm et une autre de $102 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ accessible à des valeurs de rayon de constriction d'environ 3 nm (tab. 29).

B. CHOIX DES ECHANTILLONS UTILISES POUR DECRIRE LE CHEMIN QUI RELIE L'ORGANISATION DU MATERIAU DANS UN ETAT D'HYDRATATION DONNE A CELLE DU MATERIAU SECHE A L'AIR

Compte tenu de l'organisation du matériau séché à l'air, quatre types d'échantillon ont été utilisés. Ceux-ci ont été, autant que possible, choisis pour permettre de discuter la dynamique de l'espace poral des agrégats millimétriques et celui correspondant aux fissures lorsque l'état d'hydratation varie.

Pour chacun de ces échantillons, l'organisation naturelle du matériau n'a été conservée que partiellement. C'est en faisant référence à l'échelle à laquelle elle a été conservée que sont dénommés les échantillons. Ainsi, les échantillons millimétriques correspondent suivant les cas à un agrégat millimétrique ou l'association de quelques uns. Les

Quartz	Kaolinite	Illite	Goethite	Composés du fer
6 à 9 %	24 à 29 % Cristallinités hexagonaux de 0,1 à 0,5 µm et de 15 à 30 nm d'épaisseur	50 à 62 % Plaquettes de 0,05 à 0,5 µm et de 10 à 20 nm d'épaisseur $(\text{Si}_{3,47}\text{Al}_{0,53})_{10}(\text{Al}_{1,48}\text{Mg}_{0,23}\text{Fe}_{0,33})(\text{OH})_2(\text{M}^+)_{0,64}$ La charge du feuillet (- 0,64) est compensée en partie par $\text{K}_{0,35}\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,01}$ Feuillets à espace interfoliaire non gonflant et d'autres à espace interfoliaire gonflant.	environ 5 % taille moyenne comprise entre 150 et 80 Å	environ 4 % Goethite <80 Å ou hématite <30 Å ou autres composés

Tableau 32 : différentes espèces minéralogiques présentes dans la fraction argile.

échantillons centimétriques résultent de l'association d'un grand nombre de ces agrégats et d'un nombre encore plus grand pour les échantillons décimétriques.

Quant aux échantillons micrométriques, ils ont été obtenus par agitation dans l'eau du matériau conservé humide (environ 25 % de teneur en eau) et sont constitués d'un ensemble de particules dont la taille des plus fines est inférieure à 0,5 μm et celle des plus grosses est comprise entre 200 et 1000 μm (tab. 30). L'organisation du matériau que nous pensions avoir totalement détruite ne l'a été que partiellement. La plupart des particules obtenues sont en partie constituées de particules plus fines (tab. 30) et conservent vraisemblablement leur organisation interne. Néanmoins, les fissures et les pores tubulaires décrits en microscopie optique sur des lames minces ont été supprimés (photo. 1, pl. I). Par ailleurs, la différenciation structurale qui existait au sein des agrégats millimétriques n'existe plus, nous avons créé un milieu qui n'a conservé son organisation qu'au sein de particules de dimension micrométrique.

C. DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION AU COURS DE LA DESHYDRATATION

Ces échantillons permettent de passer par étape du matériau ou l'organisation naturelle a été détruite à celui où elle a été conservée.

Pour chaque échantillon nous avons décrit aussi précisément que possible l'itinéraire par lequel il passe pour aller de l'état d'hydratation qui était le sien au moment du prélèvement à celui correspondant au séchage à l'air. Cette description a été faite à l'aide des données du comportement hydrique avec lesquelles on détermine les modifications de teneur en eau et de volume apparent des échantillons entre deux états d'hydratation donnés.

Les résultats expérimentaux ont été présentés sous la forme de courbes de rétention d'eau (fig. 22) et de retrait (fig. 23) qui traduisent respectivement l'affinité du matériau pour l'eau et l'évolution du volume apparent d'un échantillon en fonction du volume d'eau qu'il contient.

1. Les échantillons micrométriques

Pour les échantillons micrométriques, la courbe de retrait (fig. 23-a) indique que toute extraction d'eau entraîne une diminution du volume apparent équivalente jusqu'à $pF = 5,0$. L'espace poral est donc idéalement déformable jusqu'à cette valeur de pF .

Par analogie avec les systèmes capillaires, la loi de JURIN permet de déterminer la valeur de r_e qui est le "rayon de pore équivalent". De la sorte, à une contrainte hydrique correspond une valeur de r_e et seuls les pores accessibles à des valeurs de rayons de pore équivalent inférieures à r_e sont alors saturés.

Ce n'est donc que lorsque la valeur du rayon de pore équivalent atteint 15 nm que le système ne se déforme plus idéalement. Les points expérimentaux ne se situent plus alors sur la droite de saturation et une fraction de la porosité est occupée par de l'air.

La limite de retrait est atteinte pour $pF = 5,56$ c'est-à-dire pour une valeur de rayon de pore équivalent de 4 nm. Bien que l'on puisse s'interroger sur la validité de la loi de JURIN pour une telle intensité de la contrainte hydrique, cette valeur est à rapprocher de celles du rayon de constriction déterminée en porométrie (3,2 nm, fig. 24-a et tab. 29) et de l'épaisseur des cristallites d'argile les plus petits décrits en microscopie électronique à transmission (de l'ordre de 10 nm, photo. 16 pl. V). Par ailleurs, les valeurs obtenues pour la surface externe indiquent que ces cristallites pourraient être encore d'une épaisseur plus faible. Le début du

plateau correspondant à la limite de retrait serait donc dû à l'arrivée au contact des particules élémentaires.

Or, nous avons montré (fig. 27) en comparant les données du comportement hydrique à celles de la porométrie qu'un volume poral de $45 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ apparaît dans l'échantillon pour des contraintes supérieures à $pF = 5,0$ (fig. 27). En effet, dans l'échantillon séché à l'air, ce volume poral est accessible à des valeurs de rayons de constriction supérieurs à 15 nm. Par ailleurs, lorsque la limite de retrait est atteinte (fig. 23-a), seulement $20 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ de volume poral sont apparus dans l'échantillon (distance entre la droite de saturation et la courbe de retrait au début du palier correspondant à la limite de retrait) (fig. 30). De la sorte, au moins $25 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ ($45 - 20 = 25 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$) se forme alors que le volume apparent de l'échantillon n'évolue plus (limite de retrait).

Il est important de rappeler ici que la phase argileuse est finement divisée ($105 \text{ à } 115 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) et qu'elle est en partie constituée de minéraux argileux à espaces interfoliaires gonflants. Les particules peuvent donc ménager entre elles une porosité très fine qui n'est accessible que pour des valeurs du pF élevées. De plus, de l'eau est aussi finalement extraite des espaces interfoliaires gonflants, le volume des cristallites diminue alors, provoquant la formation d'un volume poral égal à la diminution de volume des cristallites. L'extraction d'eau de pores de très petite taille, puis des espaces interfoliaires gonflants, indique que des réajustements se produisent à l'échelle de l'assemblage des particules élémentaires durant l'étape du processus de déshydratation correspondant à la limite de retrait.

Ainsi, alors que les particules élémentaires d'argile se rapprochent pour tendre vers un arrangement aussi compact que possible, il se développe des microfissures au sein de la phase argileuse ou à la limite des grains de quartz de la taille des limons et de la phase argileuse. Dans ce dernier cas il s'agit vraisemblablement des "vides lacunaires" décrits par FIES (1978, 1984) à partir de mélanges d'argile et de limon en proportions variables.

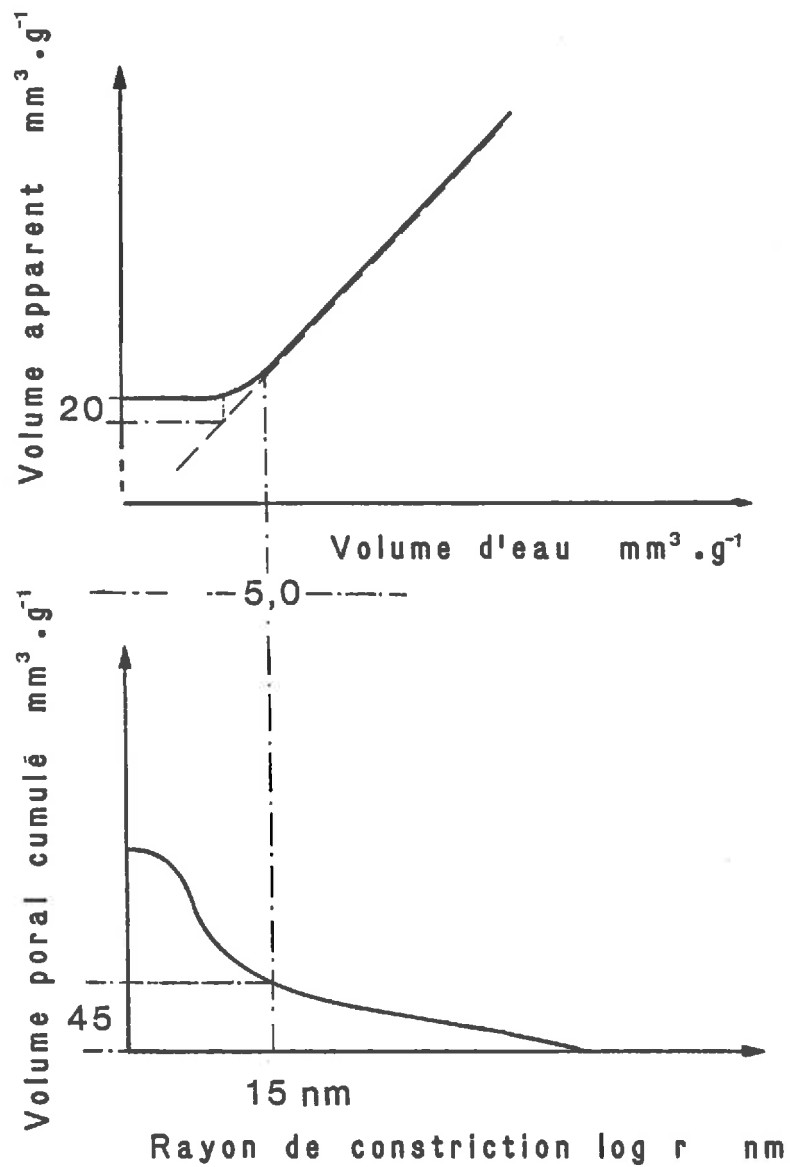


Figure 30 : Représentations schématiques de la courbe de retrait et de la courbe du volume poral cumulé montrant l'apparition d'un volume poral de $45 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$, pour des contraintes supérieures à $pF = 5,0$, qui se développe en partie dans l'échantillon micrométrique alors que la limite de retrait est atteinte.

2. Les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques

Les courbes de retrait obtenues avec les échantillons millimétriques, centimétriques et décimétriques sont chacune composée de trois phases (fig. 23-b, 23-c et 23-d). Lors du chapitre concernant "la dynamique de l'espace poral en fonction de l'état d'hydratation", nous avons conduit la discussion en décomposant le processus de déshydratation en trois phases I, II et III. Nous le décomposerons ici aussi en trois étapes, mais à la différence de ce que nous avons fait précédemment, nous mènerons la discussion en commençant par les fortes hydratations.

a) Première étape

Dès les contraintes très faibles, les points expérimentaux quittent la droite de saturation sans qu'il y ait évolution du volume apparent (phase III). Nous avons montré que le volume poral concerné par cette première étape du processus de déshydratation est essentiellement celui des pores tubulaires et peut-être, mais en très faible proportion, celui des fissures inter-agrégats millimétriques. Les pores tubulaires ont été décrits en microscopie optique, leur volume peut être estimé, à partir de la courbe de retrait, à $53 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ si on néglige le volume dû aux fissures. Cette valeur est à rapprocher des $30 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ obtenus à partir des lames minces où seuls les pores tubulaires de rayon supérieur à $10 \text{ } \mu\text{m}$ ont été comptabilisés. Or, la fin de cette première étape correspond à des pores dont le rayon de pore est estimé à quelques microns.

Bien que peu adaptée à la description de la géométrie des pores accessibles à des valeurs de rayon de constriction supérieures à $500 \text{ } \mu\text{m}$ une partie du volume poral correspondant à ces pores tubulaires est à rechercher sur la courbe du volume poral cumulé au niveau des rayons de

constrictions les plus grands (pic C du spectre de porosité) (fig. 24-b et 24-c). Or, comme nous le verrons lors de l'étape suivante, ce ne sont pas uniquement les pores tubulaires qui sont pris en compte au niveau du pic C.

b) Deuxième étape

Pour une contrainte comprise entre $pF = 2$ et $pF = 3$ (environ 23 % de teneur en eau), l'extraction d'eau entraîne une évolution simultanée du volume apparent et cela jusqu'à une valeur du pF qui peut être estimée à 5,5 (teneur en eau de 11 %). Cette diminution de volume apparent est inférieure au volume d'eau extrait. Nous avons montré que durant cette deuxième étape (phase II), les agrégats millimétriques perdent de l'eau provenant de pores accessibles à des rayons de pore équivalent compris entre quelques microns et quelques nanomètres, leur volume diminue entraînant l'ouverture des fissures qui les délimitent.

Or les fissures représentent 4 à 5 % de la surface de la lame, c'est-à-dire $25 \text{ à } 30 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ dans les échantillons décimétriques séchés à l'air à partir desquels ont été confectionnées les lames minces. Le volume poral représenté par ces fissures peut être estimé, durant la première étape (phase III) et pour les échantillons décimétriques, égal à $5 \text{ à } 10 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ si le décalage entre le palier correspondant aux échantillons millimétriques et celui correspondant aux échantillons centimétriques et décimétriques est à attribuer aux fissures présentes entre les agrégats millimétriques et à elles seules (fig. 23). Il s'agit probablement d'une valeur estimée par excès puisque des pores tubulaires de grande dimension peuvent n'être pris en compte que lorsqu'on passe des échantillons millimétriques aux échantillons centimétriques. Par ailleurs les $25 \text{ à } 30 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ déterminés à partir des lames minces sont estimés par défaut puisque seules les fissures de plus de $20 \text{ }\mu\text{m}$ de large ont été prises en compte.

Si nous comparons maintenant ces données à celles de la porométrie, il apparaît comme nous le laissons entendre

précédemment à propos des pores tubulaires qu'une partie du volume poral correspondant à ces fissures est aussi pris en compte dans le volume poral correspondant au pic C (fig. 24-b et 24-c). La différence de volume poral entre les échantillons millimétriques et centimétriques ($46 - 20 = 26 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$; tab. 29) s'explique aisément par la présence de fissures dans les échantillons centimétriques. Rappelons que ce volume poral ne correspond qu'à une fraction du volume poral représenté par les pores tubulaires et les fissures puisque seuls les pores accessibles à des valeurs de rayon de constriction inférieures à $500 \text{ } \mu\text{m}$ ont été comptabilisés en porométrie.

Cette deuxième étape du processus de déshydratation met en évidence l'apparition d'un volume poral qui n'existait pas dans le matériau aux fortes hydratations. Comme pour les échantillons micrométriques, apparaît au cours du processus de déshydratation un volume poral qui compense en partie la diminution de volume provoquée par l'extraction d'eau (fig. 23-b, 23-c et 23-d) à une échelle plus fine que celle correspondant au volume poral apparu. Il s'agit ici de fissures qui, même si elle sont totalement fermées durant la première étape, préexistent dans le matériau. L'analyse en microscopie de l'organisation du matériau séché à l'air a effectivement montré que l'arrangement de la phase solide est en relation avec ces fissures (photo. 1, pl. I ; photo. 4, 5 et 6, pl. III). Ainsi que nous l'avons déjà rappelé, les différenciations au sein des agrégats millimétriques sont essentiellement structurales par orientation du plasma argileux d'autant plus développée qu'il se trouve à proximité de fissures.

Par ailleurs nous avons montré qu'au sein des agrégats millimétriques séchés à l'air existait un volume poral de $39 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ ($50 - 11 = 39 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$) qui n'a pu apparaître que pour des contraintes plus élevées que $pF = 4,3$ (fig. 28). Les courbes donnant le volume poral cumulé en fonction de la valeur du rayon de constriction indiquent qu'il s'agit de pores accessibles à des valeurs de rayon de constriction proche de $1 \text{ } \mu\text{m}$ (fig. 24-b et 24-c). Les observations en microscopie électronique à balayage indiquent que ces pores correspondent à

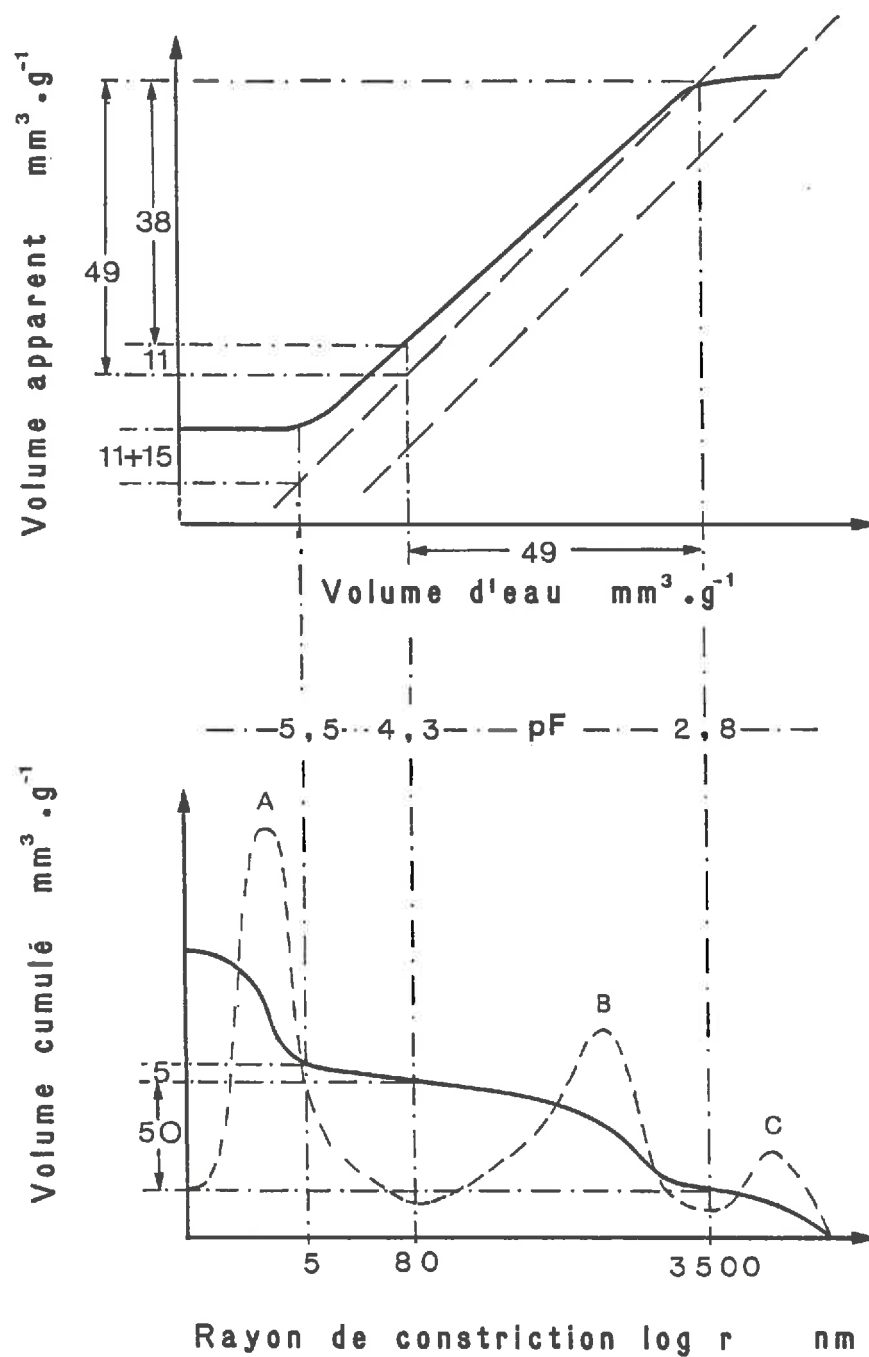


Figure 31 : Représentations schématiques, pour les échantillons millimétriques, de la courbe de retrait et de la courbe du volume poral cumulé montrant la création d'un volume de pores durant le processus de déshydratation dont une partie au moins apparaît alors que la limite de retrait est atteinte.

des microfissures (photo. 21 et 22, pl. VII). Comme pour les fissures évoquées précédemment, le volume poral correspondant à ces microfissures n'existe pas dans le matériau aux fortes hydratations. Or, si les fissures préexistent dans le matériau, cela ne semble pas être le cas des microfissures. De plus, les observations en microscopie électronique à balayage semblent indiquer qu'elles se développent indépendamment de l'arrangement de la phase solide. A la différence des fissures, les microfissures ne préexisteraient pas dans le matériau.

c) Troisième étape

Durant la troisième étape (de 11 % à 0 % de teneur en eau), le volume apparent des échantillons n'évolue plus quand on extrait de l'eau (limite de retrait). Or on sait que la géométrie de l'espace poral évolue encore puisque se développent les microfissures. En effet, à $pF = 4,3$ (fig. 28), seul $11 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ sur les $50 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ de la courbe du volume poral cumulé sont apparus et dans ce cas on admet qu'aucune fissure n'existe dans les échantillons millimétriques. En effet, les $11 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ d'air entrés dans l'échantillon entre $pF = 2,8$ et $pF = 4,3$ peuvent être dus en partie à l'ouverture de fissures inter agrégats millimétriques au sein des échantillons millimétriques et sont alors à inclure dans le volume poral correspondant au pic C et non au pic B. Ainsi, si l'on admet que ces fissures sont présentes, la démonstration n'en est que plus aisée. Néanmoins, la limite de retrait n'est atteinte que pour une valeur du pF proche de 5,5 (fig. 23-b et 23-c). Entre $pF = 4,3$ et $pF = 5,5$, il est apparu environ $15 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ de volume poral supplémentaire (fig. 31). Non seulement ces $15 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ supplémentaires ne suffisent pas, avec les $11 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ précédents, pour atteindre les $50 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ de la courbe de porométrie mais dans ce cas nous devrions prendre en compte une partie du volume poral correspondant au pic A (fig. 28). Ainsi les $26 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ ($15 + 11 = 26 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$) serait alors à comparer avec une valeur de volume poral qui peut être estimée à environ $55 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$. C'est pourquoi on peut affirmer que la majeure partie du volume poral correspondant au pic B se développe lors de la troisième étape du processus de

déshydratation, c'est-à-dire alors que le volume apparent des échantillons n'évolue plus.

Or, comme pour les échantillons micrométriques, compte tenu du degré de division et de la nature de la phase argileuse, l'extraction d'eau durant cette troisième étape entraîne des réajustements à l'échelle de l'assemblage des particules élémentaires. Ces réajustements auraient pour effet d'augmenter le développement des microfissures ou, peut-être, de les créer, tout au moins en partie.

Cette dernière étape aboutit à un arrangement compact des particules est la valeur du rayon de constriction déterminée en porométrie est de 3,2 nm (tab. 29).

3. Conclusion

La description de la dynamique de l'organisation au cours de la déshydratation qui vient d'être proposée peut être présentée sous la forme d'un schéma synthétique (fig. 32). Celui-ci est établi à partir des courbes de retrait. La partie située en dessous de la première bissectrice représente le volume de pores saturé alors que celle située au dessus, représente le volume de pores désaturé. Selon ce schéma, lorsque les échantillons décimétriques, et par extension le matériau, sont soumis à aucune contrainte hydrique, la totalité du volume poral peut être considérée comme saturé. Celui-ci est alors représenté par des pores tubulaires et, en faible proportion, des fissures inter agrégats (au total environ $50 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$) et par un espace poral intra agrégats millimétriques dont on ne peut décrire la géométrie avec précision (environ $230 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$). On sait seulement que de l'eau est extraite de cet espace poral à partir de contraintes correspondant à des valeurs du rayon de pore équivalent de quelques microns. Ensuite, l'extraction d'eau continuant, l'édifice se déforme et provoque la diminution de volume des agrégats millimétriques qui entraîne l'ouverture des fissures.

Alors que les fissures n'ont pas cessé de s'ouvrir, il est vraisemblable que les microfissures se développent déjà dans les agrégats millimétriques. Lorsque l'échantillon est séché à l'air, le volume poral qui leur est accessible est d'environ $50 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$.

Le reste de l'espace poral est alors représenté par des pores tubulaires, déjà présents dans le matériau aux fortes hydratations, des fissures apparues au cours de la déshydratation et par un espace poral dû à l'arrangement des particules élémentaires.

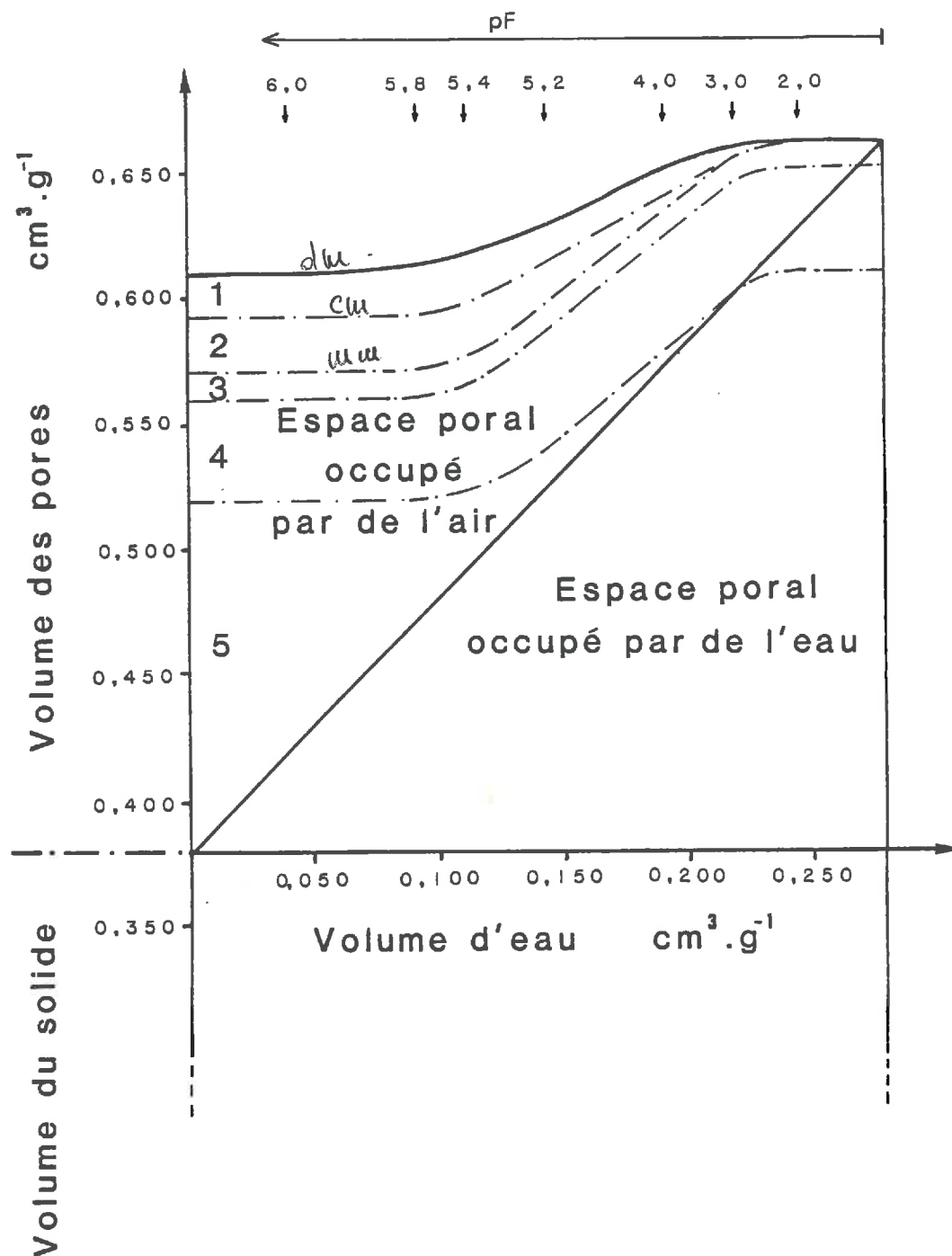
D. DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION AU COURS DE LA REHYDRATATION

Le comportement des échantillons centimétriques et, à un degré moindre, celui des échantillons micrométriques et millimétriques a été étudié. Même si les données obtenues demeurent très partielles, elles ont montré que le comportement en réhydratation est non seulement fonction du type d'échantillon mais aussi du niveau de déshydratation atteint.

1. Echantillons micrométriques

Après avoir été séchés à l'air, les échantillons micrométriques sont à 23 % de teneur en eau à $pF = 1,0$ (fig. 22-a). Or, le volume poral de ces échantillons séchés à l'air était de $132 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$ (tab. 29), l'eau n'a donc pas seulement occupé la porosité mais les échantillons ont gonflé.

Les opérations de dispersion menées pour étudier la nature des liaisons assurant la cohésion du matériau à l'échelle inter particulaire ont montré que cette cohésion augmente à la suite d'un simple séchage à l'air (tab. 30). Cet accroissement de la cohésion apparaît lié à la nature de la relation eau-cation-argile pour les cristallites d'illite. En effet, avec ce type de minéral argileux pour lequel une grande partie des substitutions isomorphiques sont situées en couche



- 1 : Fissures entre les échantillons centrimétriques;
- 2 : Fissures entre les échantillons millimétriques;
- 3 : Fissures et/ou pores tubulaires;
- 4 : Pores tubulaires;
- 5 : Microfissures et espace poral correspondant à l'arrangement des particules élémentaires.

Figure 32 : Schéma présentant l'évolution de l'organisation du matériau lorsqu'il est soumis à des contraintes hydriques croissantes

tétraédrique, il s'établit en présence du cation compensateur Ca^{++} des liaisons hydrogènes entre l'eau de solvation du cation et les feuillets de l'argile situés de part et d'autre. Ainsi, au cours de la déshydratation, l'augmentation du nombre de zones de contact entre cristallites d'argile aurait pour effet d'accroître le développement des liaisons hydrogène. La cohésion du matériau s'en trouverait alors augmentée.

Cela peut expliquer en partie que le gonflement des échantillons micrométriques soit très limité. La teneur en eau atteinte en réhydratation à $pF = 1,0$ (environ 23 % de teneur en eau) est très inférieure à ce qu'elle est en déshydratation à ce même pF (environ 76 % de teneur en eau).

2. Echantillons centimétriques

Pour les échantillons centimétriques, à la différence des échantillons micrométriques, la teneur en eau à $pF = 1,0$ est supérieure en réhydratation à la courbe de déshydratation si la déshydratation a été menée au delà de $pF = 3,5$ (fig. 22-c). L'évolution de la géométrie de l'espace poral n'est donc pas réversible lorsque la déshydratation est menée au delà d'une certaine valeur. Plusieurs explications peuvent être proposées :

- Les fissures qui délimitent les agrégats millimétriques et qui s'ouvrent à partir d'une valeur de pF proche de 3,0 s'ouvriraient à partir de $pF = 4,0$ plus qu'elles ne l'ont jamais été dans les conditions du milieu naturel. De la sorte on ne reviendrait pas à l'état de départ ;

- De la même façon, l'apparition de microfissures qui, à la différence des fissures, ne semblent pas préexister dans le matériau peut contribuer à la non réversibilité de la dynamique de l'espace poral lors du premier cycle déshydratation - réhydratation. Dans ce cas on doit admettre que les microfissures commencent à se former à partir de $pF = 3,5$, ce qui n'est pas en contradiction avec les résultats précédemment évoqués.

Nous avons déjà rappelé que la cohésion du matériau augmentait à la suite d'un simple séchage à l'air. L'arrangement obtenu à l'échelle des particules élémentaires lors du séchage à l'air devrait alors limiter le gonflement lors de réhydratation. Cette remarque est en faveur de l'explication qui fait intervenir des fissures ou des microfissures qui ne se refermeraient pas lors de la réhydratation.

3. Echantillons millimétriques

En fait, le matériau était lors du prélèvement sur le terrain en équilibre avec une contrainte que l'on peut estimer à $pF = 1,75$ à partir de la courbe expérimentale de rétention d'eau en fonction de la contrainte (fig. 22-c). Les seules données obtenues ont été les points expérimentaux qui permettent de passer de $pF = 1,75$ à $pF = 1,5$ puis $pF = 1,0$ (fig. 22-b).

Les résultats ont montré très clairement que les échantillons millimétriques ont des teneurs en eau à $pF = 1,0$ qui sont très supérieures (38 % de teneur en eau) à celles des échantillons centimétriques dans les mêmes conditions (27 % de teneur en eau).

L'aptitude à absorber de l'eau, et donc à gonfler, est très supérieure pour les agrégats millimétriques à ce qu'elle est lorsque ceux-ci sont arrangés au sein d'échantillons centimétriques. Cette aptitude au gonflement apparaît cohérente avec les résultats obtenus lors des opérations de dispersion menées pour le matériau conservé humide. En effet, avec le matériau dans cet état, une faible agitation mécanique suffit pour recueillir 32 % de fraction inférieur à $2 \mu m$ sur les 50 % qui en représentent la totalité (tab. 30).

Le niveau d'organisation correspondant à l'arrangement des agrégats millimétriques limite en quelque sorte le gonflement du matériau. Lorsqu'il est soumis à une contrainte hydrique nulle, il est en fait "contraint" par son organisation à l'échelle millimétrique. Ainsi, aux fortes hydratations s'établirait un équilibre entre les forces de gonflement et des forces dues à ce que l'on désigne fréquemment comme étant le "potentiel d'enveloppe".

On doit rapprocher ces données expérimentales de celles de l'analyse microscopique de l'arrangement des constituants. Cette analyse a montré que les agrégats millimétriques présentaient des différenciations structurales par orientation du plasma argileux et que celles-ci étaient mieux individualisées et plus fréquentes à proximité des fissures. Par ailleurs, la caractérisation cristallographique chimique des différents fonds matriciels a apporté des arguments en faveur de leur filiation (fig. 5 et 6).

Ainsi, il apparaît une relation entre l'existence de contraintes à l'échelle millimétrique et la différenciation structurale des agrégats millimétriques. L'orientation du plasma ainsi que la séparation granulométrique seraient au moins en partie à relier à l'existence de ces contraintes aux fortes hydratations.

Par ailleurs, bien qu'aucune différence de concentration n'ait été mise en évidence entre les différents plasmas argileux, nous avons montré que le fer joue un rôle au niveau de la cohésion interparticulaire et que l'extraction d'une très faible quantité (0,2 %) suffit pour disperser le matériau (tab. 30 et 31). Des modifications de l'état du fer pourraient donc être aussi à l'origine de la différenciation structurale et ne pas avoir été mises en évidence lors de la caractérisation cristallographique chimique des fonds matriciels.

4. Conclusion

Ainsi, la dynamique de l'organisation n'est pas réversible si la déshydratation est menée au delà d'une valeur

de pF qui est estimée à $pF = 4,0$. Cette valeur pourrait être interprétée comme étant la contrainte maximale enregistrée dans le milieu naturel par l'organisation actuelle du matériau.

Par ailleurs, les agrégats millimétriques sont contraints dans le matériau aux fortes hydratations. La différenciation structurale existant au sein de ces agrégats serait au moins en partie l'expression des forces s'exerçant dans le matériau pour de telles hydratations mais peut être liée aussi à une modification de l'état du fer intervenant au niveau de la cohésion inter particulaire.

Enfin, il est apparu que la nature de la relation eau-cation-feuillet de l'argile pouvait expliquer les modifications intervenant pour la cohésion lors de cycles déshydratation-réhydratation.

II - PROPOSITION D'UNE DEMARCHE POUR L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION DE MATERIAUX GONFLANTS

La discussion qui vient d'être menée à propos d'un cas particulier de matériau de sol a montré qu'il était important, pour aboutir à une description de la dynamique de l'organisation de ce matériau, de débiter par une caractérisation aussi précise que possible de son organisation lorsqu'il est séché à l'air.

Outre la nécessité de connaître cette organisation pour la discussion qui suivra, il est aussi nécessaire de la connaître pour choisir les échantillons qui seront l'objet du comportement hydrique. En effet, c'est en supprimant successivement les principaux niveaux d'organisation que les courbes relatives au comportement hydrique ou à la porométrie sont simplifiées. Le but recherché est de pouvoir ensuite faire le chemin inverse en faisant la part de ce qui est dû à chaque

niveau d'organisation. Ce choix doit permettre de discuter ultérieurement la dynamique des principales classes de pores mises en évidence pour l'échantillon séché à l'air.

Or, il est apparu que les pores pouvaient se comporter de différentes façons lors de l'extraction d'eau. Nous verrons tout d'abord comment ces différents cas particuliers peuvent être rattachés à un cas général que nous présenterons. Puis, pour faciliter l'établissement des relations entre l'organisation du matériau séché à l'air et celle du matériau dans un état d'hydratation donné, nous proposerons un mode de présentation graphique des différents types de données.

A. COMPORTEMENT DE LA POROSITE LORS DE L'EXTRACTION D'EAU

La figure 33 présente ce qui peut se produire lorsque de l'eau est extraite en faisant passer le système de l'état 1 à l'état 2.

Dans l'état 1, le volume apparent de l'échantillon (V_{app}^1) est représenté par le rectangle de la figure 33. Le volume poral schématisé sur cette figure (V_V^1) est composé de fissures (V_f^1), d'un volume de pores occupé par de l'eau (V_p^1) et d'un autre occupé par de l'air (V_{op}^1). Dans l'état 2, après qu'une fraction du volume des pores se soit vidé de son eau, le volume apparent (V_{app}^2) a diminué et le volume des pores est composé V_f^2 , V_p^2 et V_{app}^2 tel que c'est indiqué sur la figure 33.

On peut donc écrire :

$$V_{ap}^1 = V_s + V_V^1$$

$$V_{ap}^2 = V_s + V_V^2$$

avec, V_s qui est le volume de solide et qui est constant, V_V^1 et V_V^2 qui sont respectivement le volume des pores de

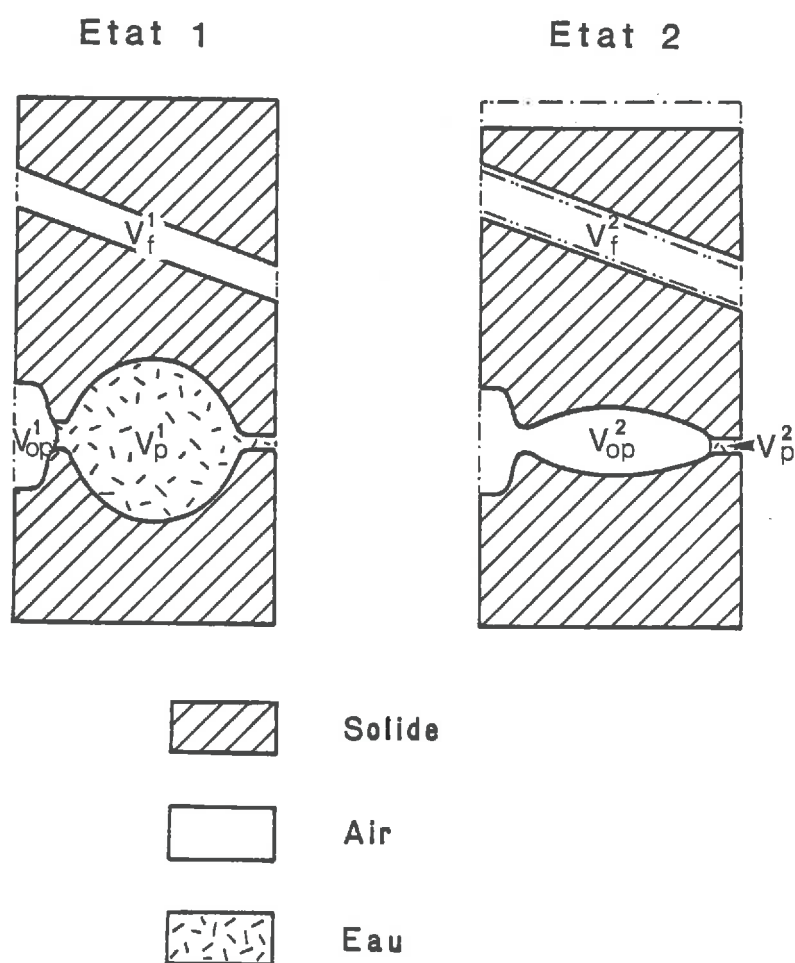


Figure 33 : Schéma présentant l'évolution d'un système poral lorsque de l'eau est extraite en passant d'un état 1 à un état 2.

l'échantillon dans l'état 1 et dans l'état 2.

Ainsi :

$$V_V^1 = V_f^1 + V_{op}^1 + V_p^1$$

$$V_V^2 = V_f^2 + V_{op}^2 + V_p^2$$

La variation du volume apparent de l'échantillon est :

$$\Delta V_{app} = V_{app}^2 - V_{app}^1 = V_V^2 - V_V^1 = \Delta V_V$$

Elle est représentée sur la figure 33 et correspond à la variation du volume des vides qui sont à l'intérieur de l'échantillon.

$$\begin{aligned} \Delta V_V &= (V_f^2 - V_f^1) + (V_{op}^2 - V_{op}^1) + (V_p^2 - V_p^1) \\ &= \Delta V_f + \Delta V_{op} + \Delta V_p \end{aligned}$$

De la sorte, de l'état 1 à l'état 2, la diminution de volume des pores (ΔV_V) se décompose en une augmentation de volume dû aux fissures (ΔV_f) et aux pores occupés par de l'air (ΔV_{op}) qui apparaissent et, en une diminution du volume poral occupé par de l'eau (ΔV_p). Cette diminution de volume poral (ΔV_V) est égale à la diminution de volume apparent (ΔV_{app}) puisque le volume de solide est une constante.

Si le trajet qui permet de passer de l'état 1 à l'état 2 est représenté de la même façon que pour les courbes de retrait, on remarque que trois types de trajets sont possibles (fig. 34) :

- avec le "chemin 1", l'échantillon passe d'un état dans l'autre sans qu'il y ait de modification du volume apparent ($\Delta V_{app} = 0$). Dans ce cas il n'y a pas de diminution de volume poral ($\Delta V_V = 0$) puisque $\Delta V_{app} = \Delta V_V$. Ainsi, comme :

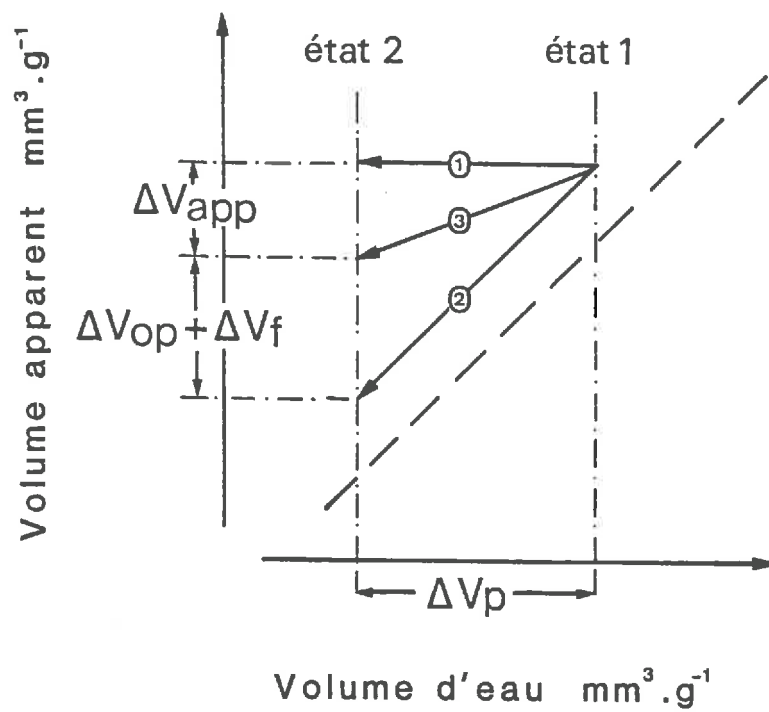


Figure 34 : Schéma présentant les différents types de trajet ppour aller d'un état 1 à un état 2.

$$\Delta V_v = \Delta V_f + \Delta V_{op} + \Delta V_p = 0,$$

deux cas peuvent se présenter :

+ le volume poral correspondant aux fissures reste constant ($\Delta V_f = 0$), ainsi $\Delta V_p = - \Delta V_{op}$. Cela signifie que l'extraction d'eau (ΔV_p) entraîne l'apparition d'un volume poral occupé par de l'air (ΔV_{app}) équivalent au volume d'eau extrait. L'espace poral correspondant peut alors être considéré comme étant "rigide", c'est le cas de la vidange des pores tubulaires lors de la première étape du processus de déshydratation (phase III) ;

+ le volume poral correspondant aux fissures augmente ($\Delta V_f \neq 0$), ainsi $\Delta V_p = - (\Delta V_{op} + \Delta V_f)$. Cela signifie que l'extraction d'eau entraîne l'apparition d'un volume poral occupé par de l'air (ΔV_{op}) inférieur au volume d'eau extrait mais cette déformation partielle de l'espace poral est compensée par l'augmentation du volume poral représenté par les fissures (ΔV_f). L'espace poral correspondant peut alors être considéré comme "apparemment rigide", c'est ce qui se passe au niveau du palier correspondant à la limite de retrait des différents échantillons.

- avec le "chemin 2", la diminution de volume apparent (ΔV_{app}) est égale au volume d'eau extrait (ΔV_p), ainsi $\Delta V_{app} = \Delta V_v = \Delta V_p$ ce qui implique que $\Delta V_f = \Delta V_{op} = 0$. On passe donc de l'état 1 à l'état 2 par un segment de droite parallèle à la première bissectrice. L'espace poral correspondant peut alors être considéré comme "idéalement déformable", c'est le cas des échantillons micrométriques pour des valeurs de p_F inférieures à 5,0 ;

- enfin, avec le "chemin 3", la diminution de volume apparent (ΔV_{app}) est inférieure au volume d'eau extrait (ΔV_p), ainsi $\Delta V_{app} = \Delta V_v \neq 0$. Trois cas sont à considérer, l'augmentation de volume poral occupé par de l'air ($\Delta V_{op} + \Delta V_f$) peut être due :

+ seulement à l'espace poral qui est vidé de son eau entre l'état 1 et l'état 2, ainsi $\Delta V_f = 0$ et $\Delta V_v = \Delta V_{Op} + \Delta V_p$. L'espace poral d'où est extrait l'eau peut alors être considéré comme "partiellement déformable".

+ aux seules fissures (ΔV_f), ainsi $\Delta V_{Op} = 0$ et $\Delta V_v = \Delta V_f + \Delta V_p$. L'espace poral apparaît "partiellement déformable" mais celui d'où est extraite l'eau est alors "idéalement déformable" puisque $\Delta V_{Op} = 0$.

+ pour partie à ΔV_f et pour partie à ΔV_{Op} , ainsi $\Delta V_v = \Delta V_f + \Delta V_{Op} + \Delta V_p$. De la sorte, entre l'état 1 et l'état 2, l'augmentation de volume poral occupé par de l'air est due à l'espace poral qui est vidé de son eau mais aussi à l'augmentation du volume des fissures. C'est le cas des échantillons millimétriques et centimétriques durant la deuxième étape du processus de déshydratation (phase II).

Cela nous conduit à faire une remarque générale à propos de la relation entre le volume d'eau extrait et l'évolution du volume apparent qui lui est liée. Plus on soumet un échantillon à des contraintes hydriques élevées, plus il y a disjonction entre l'échelle à laquelle on fait la détermination de volume apparent et celle à laquelle l'eau est extraite. C'est le cas, par exemple, de la phase du processus de déshydratation correspondant à la limite de retrait. En effet, au cours de cette phase, l'eau est extraite d'un espace poral accessible à des valeurs de rayon de pore équivalent de quelques nanomètres, les variations de la géométrie de l'espace poral se produisent à cette échelle et celles-ci ne sont appréciées qu'à l'échelle à laquelle est faite la mesure de volume apparent, c'est-à-dire avec des échantillons dont le volume apparent est au moins de quelques dizaines de mm^3 . C'est pourquoi, un volume poral correspondant à des fissures peut apparaître lors de l'extraction d'eau et ne pas être identifié. Seule la comparaison des données du comportement hydrique à celles de la porométrie et de l'analyse microscopique de l'arrangement des constituants pour le matériau séché à l'air permettent alors d'identifier ces fissures.

B. COMPARAISON DES DONNEES DE LA POROMETRIE A CELLES DU COMPORTEMENT HYDRIQUE

Cette comparaison utilise la relation que l'on peut établir pour un volume poral entre le rayon de constriction (r_c) déterminé en porométrie et le rayon de pore équivalent (r_e) déterminé avec la loi de JURIN.

Nous pouvons donc représenter graphiquement les résultats avec en abscisse un rayon correspondant au rayon de constriction des pores (r_c) dans le cas de la porométrie ou au rayon de pore équivalent (r_e) dans le cas du comportement hydrique et, en ordonnée, un volume poral cumulé exploré dans le premier cas et un volume d'eau extrait ou un volume d'air entré lors de la déshydratation dans le second. Trois courbes peuvent donc être établies, une à partir des données de la porométrie et deux à partir de celles du comportement hydrique.

La représentation du volume d'eau extrait (ΔV_p) renseigne sur la localisation de l'eau qui est extraite entre deux états en indiquant les valeurs des rayons pore équivalent correspondantes. La vidange du volume poral entraîne l'apparition d'un volume d'air variable dans l'échantillon ($0 < \Delta V_{app} + \Delta V_f < \Delta V_p$). A partir de l'instant où un pore est vidé de son eau, on sait seulement que son volume (ΔV_{op}) est supérieur ou égal à 0 et que les valeurs des rayons de pore équivalent (r_e) qui en définissent l'accessibilité en porométrie sont respectivement inférieures ou égales à celles déterminées à partir de la courbe de sortie d'eau.

La comparaison de la courbe du volume d'air entré dans l'échantillon au cours du processus de déshydratation ($\Delta V_{op} + \Delta V_f$) à celle du volume poral déterminé en porométrie à partir de l'échantillon séché à l'air permet de mettre en évidence des volumes poraux accessibles à une valeur de r_c qui n'existent pas dans l'échantillon en équilibre avec la

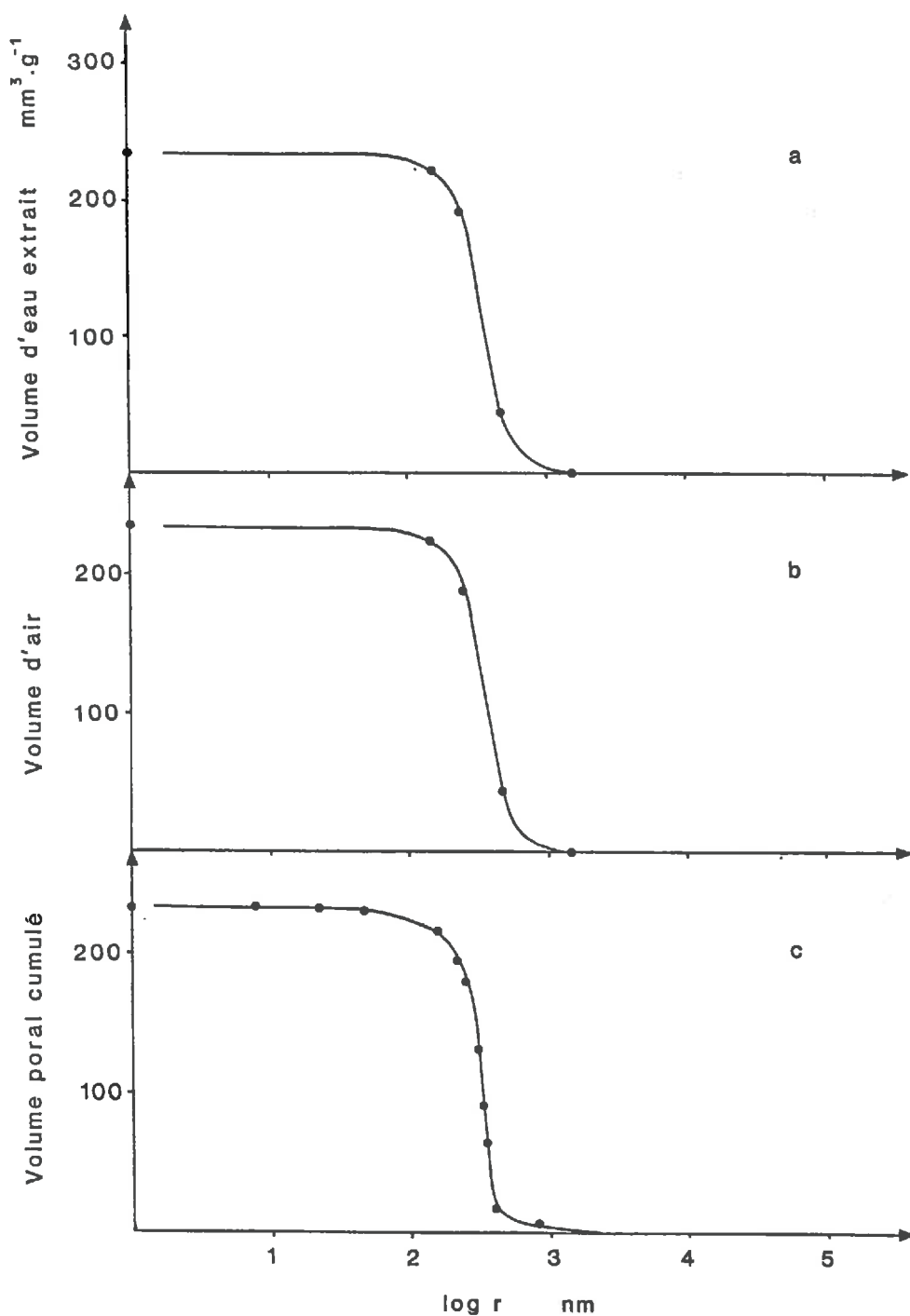


Figure 35 : Comparaison entre les courbes du volume d'eau extrait (a), du volume d'air (b) et du volume poral cumulé (c) en fonction de la valeur du rayon de pore équivalent (a et b) ou du rayon de constriction (c). Courbes obtenues pour un matériau à porosité rigide : la craie.

contrainte correspondant à la valeur de r_e telle que $r_e = r_c$. C'est ce raisonnement qui a été utilisé dans le chapitre concernant la dynamique de l'espace poral en fonction de l'état d'hydratation (fig. 27 et 28).

Nous allons voir comment ces trois représentations graphiques rendent compte de la dynamique de l'organisation d'un matériau. Nous envisagerons tout d'abord le cas d'un matériau à espace poral rigide, puis celui d'un matériau où il est en grande partie idéalement déformable. Enfin, nous appliquerons ce mode de présentation des résultats au matériau de sol que nous avons étudié précédemment.

1. Matériau à porosité rigide

L'exemple utilisé est celui d'une craie Sénonienne dont la géométrie de l'espace poral et le comportement hydrique ont été étudiés respectivement par VACHIER et al. (1979) et par BALLIF (1978).

Les trois courbes obtenues (fig. 35-a, 35-b et 35-c) sont telles que la courbe de sortie d'eau et celle d'entrée d'air sont semblables et très proches de celle d'entrée de mercure.

La similitude entre la courbe d'entrée d'air et celle de sortie d'eau est due à la rigidité de l'édifice lors de l'extraction d'eau ($\Delta V_{app} = \Delta V_v = \Delta V_f = 0$ et $\Delta V_{op} = \Delta V_p$). La grande ressemblance entre les trois courbes conforte l'hypothèse selon laquelle une entrée de mercure est équivalente à une sortie d'eau. La relation que nous établissons entre le rayon de pore équivalent et le rayon de constriction est donc vérifiée, au moins pour le domaine de valeur de rayon de pore correspondant à l'exemple utilisé.

Ainsi, pour un matériau dont la porosité ne se déforme pas lors de l'extraction d'eau, les trois courbes sont semblables.

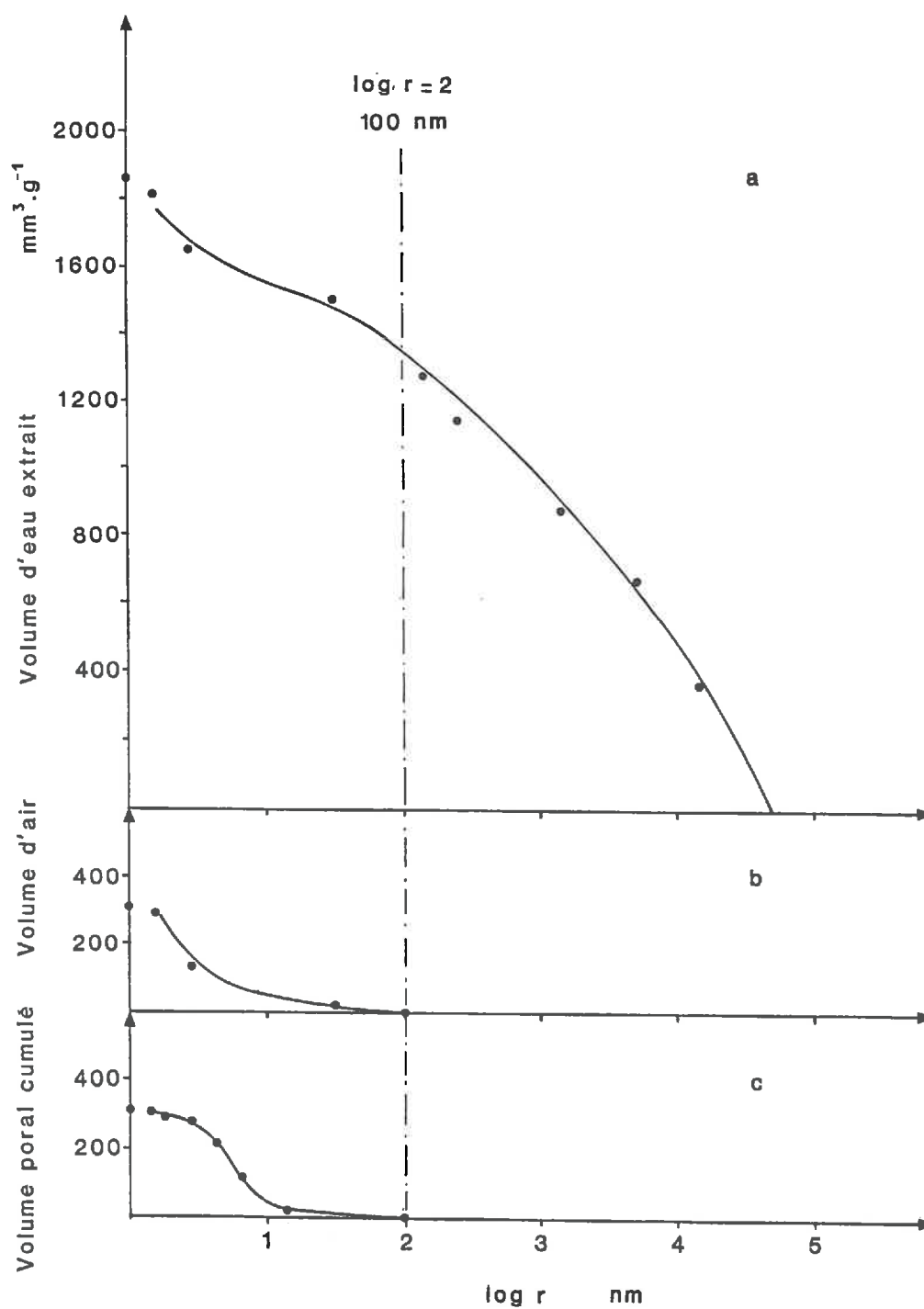


Figure 36 : Comparaison entre les courbes du volume d'eau extrait (a), du volume d'air (b) et du volume poral cumulé (c) en fonction de la valeur du rayon de pore équivalent (a et b) ou du rayon de constriction (c). Courbes obtenues pour un matériau à porosité idéalement déformable : l'illite du Puy.

2. Matériau à porosité idéalement déformable

Nous avons choisi de présenter l'exemple de l'illite du Puy sous forme de "pâte" qui possède dans un grand domaine de valeur de contrainte une porosité idéalement déformable. Les données utilisées sont celles fournies par AZZAOUÏ (1984).

Les courbes peuvent être décomposées en deux domaines séparés par une limite correspondant à l'entrée d'air dans l'échantillon ($\log r_{nm} = 2$) (fig. 36 -a, 36-b et 36-c). En effet lorsque la valeur de r est supérieure à 100 nm, l'extraction d'eau n'entraîne aucune entrée d'air ($\Delta V_{app} = \Delta V_v = \Delta V_p$ et $\Delta V_f = \Delta V_{op} = 0$) et lorsqu'elle est inférieure à cette valeur, la courbe d'entrée d'air indique que $\Delta V_f + \Delta V_{op} = 0$.

Durant la première phase, la porosité est idéalement déformable et cela se traduit par une extraction d'eau sans entrée d'air dans l'échantillon. Dans la seconde, la porosité n'est pas idéalement déformable, de l'air entre dans l'échantillon mais le volume d'air est inférieur au volume d'eau extrait. L'absence de point expérimentaux pour r inférieur à 10 nm ne nous permet pas de distinguer le domaine de r où $V_{app} = 0$ ($\Delta V_p = \Delta V_{ap} - (\Delta V_{app} + \Delta V_f)$) et celui où $\Delta V_{app} > 0$ ($\Delta V_p = - (\Delta V_{app} + \Delta V_f)$).

La comparaison de la courbe d'entrée d'air et de celle d'entrée de mercure permet de discuter ce qui peut être attribué à ΔV_p et à ΔV_f . La courbe d'entrée de mercure montre que l'espace poral de l'échantillon séché à l'air n'est accessible qu'à des valeurs de rayon de constriction inférieures à 100 nm. Il y a donc concordance, au moins au niveau des limites, entre les courbes d'entrée d'air et d'entrée de mercure. Ainsi, au cours du processus de déshydratation aucun volume poral accessible à des valeurs de rayon de constriction supérieures à la valeur du rayon de pore équivalent correspondant au point d'entrée d'air n'est apparu. Il s'agit là d'un argument en faveur de l'absence de fissure et

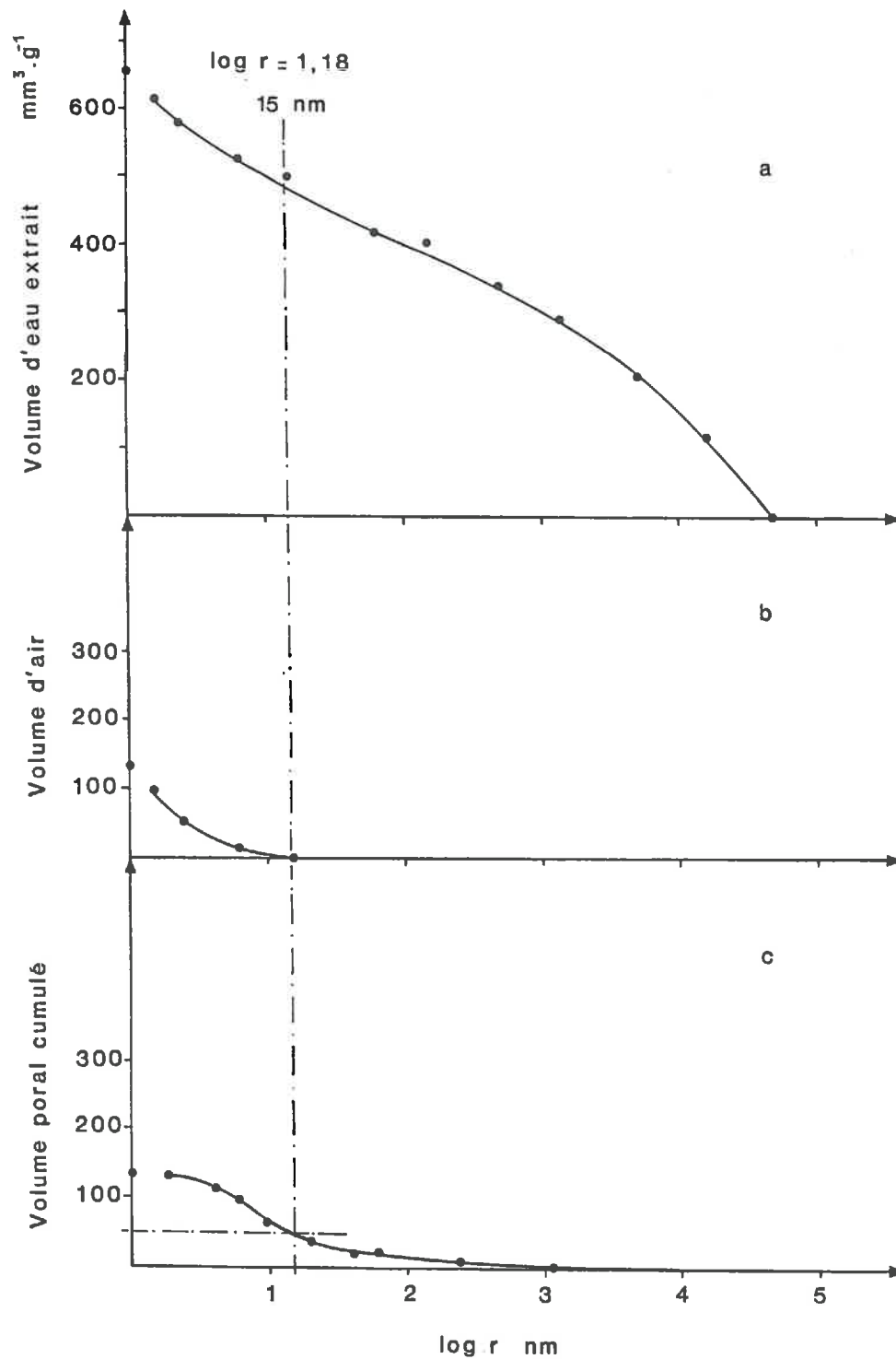


Figure 37 : Comparaison entre les courbes du volume d'eau extrait (a), du volume d'air (b) et du volume poral cumulé (c) en fonction de la valeur du rayon de pore équivalent (a et b) ou du rayon de constriction (c). Courbes obtenues pour les échantillons micrométriques.

de microfissures dans l'échantillon s'éché à l'air.

En résumé, lorsque la porosité est idéalement déformable, il y a extraction d'eau sans entrée d'air dans l'échantillon, et lorsqu'elle est partiellement déformable, il y a extraction d'eau et une entrée d'air qui lui est inférieure. Si les courbes d'extraction d'eau et d'entrée d'air sont semblables, on peut seulement conclure que l'échantillon est globalement indéformable. En effet, la courbe d'entrée d'air permet de déterminer $\Delta V_p + \Delta V_f$ et c'est la comparaison des courbes d'entrée d'air et d'entrée de mercure qui permet de discuter ce qui est dû à l'un et à l'autre de ces deux types d'espace poral.

3. Application au matériau de sol étudié précédemment

Nous venons d'envisager deux cas extrêmes de comportement de la porosité lors de l'extraction d'eau.

Si nous utilisons maintenant ce mode de représentation graphique pour présenter les résultats obtenus avec le matériau précédemment étudié, il s'agit de voir de quelle façon ce mode de représentation facilite l'établissement de relations entre l'organisation de l'échantillon séché à l'air et celle de l'échantillon dans un état d'hydratation donné.

a) Echantillons micrométriques

Comme pour l'illite, les courbes peuvent se décomposer en deux domaines séparés par une limite correspondant au point d'entrée d'air ($\log r > 1,18$) (fig. 37-a, 37-b et 37-c).

Il apparaît clairement, pour $\log r > 1,18$, que l'extraction d'eau n'entraîne aucune entrée d'air. La porosité est donc idéalement déformable jusqu'à cette valeur ($\Delta V_{app} = \Delta V_p = \Delta V_r$ et $\Delta V_f = \Delta V_{op} = 0$). Puis pour $\log r < 1,18$,

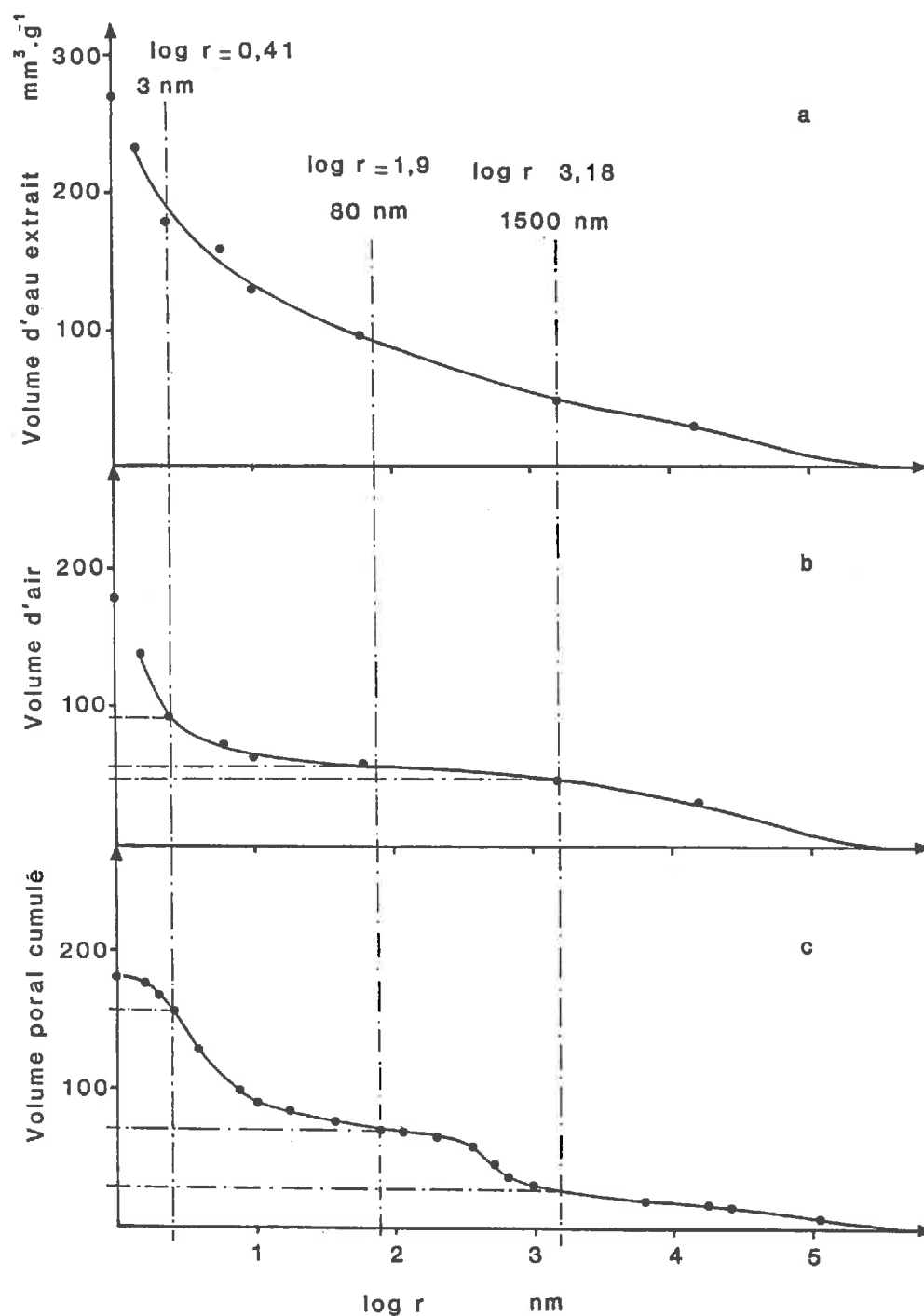


Figure 38 : Comparaison entre les courbes du volume d'eau extrait (a), du volume d'air (b) et du volume poral cumulé (c) en fonction de la valeur du rayon de pore équivalent (a et b) ou du rayon de constriction (c). Courbes obtenues pour les échantillons millimétriques.

la porosité n'est plus idéalement déformable ($\Delta V_p = \Delta V_{app} - (\Delta V_{op} + \Delta V_f)$). Si la courbe d'entrée d'air est comparée à celle d'entrée de mercure, on note qu'un volume poral est accessible pour $\log r > 1,18$. Il s'agit des fissures décrites précédemment.

Nous avons donc fait apparaître de façon simple la phase durant laquelle la porosité se déforme idéalement et celle durant laquelle il apparaît un volume poral occupé par de l'air dont une partie est représentée par des fissures.

b) Echantillons millimétriques et centimétriques

Les courbes du volume d'eau extrait et du volume d'air entré peuvent être décomposées en trois phases suivant qu'elles sont ou non superposables (fig. 38-a, 38-b, 38-c et 39-a, 39-b, 39-c).

Ainsi, pour $\log r$ supérieur à 3,18, les courbes sont superposables. Nous sommes donc dans le même cas que pour la craie. Cette similitude des courbes indique qu'il n'y a pas d'évolution du volume apparent lors de l'extraction ($\Delta V_{app} = 0$). Il s'agit effectivement de la vidange de pores dont la géométrie est fixe puisqu'il s'agit des pores tubulaires.

Puis pour $\log r$ compris entre 3,18 et à 0,41, les deux courbes ne sont plus superposables et la courbe d'entrée d'air se situe en dessous de la courbe d'extraction d'eau. Le volume d'air entré est nettement inférieur à celui d'eau extrait sans néanmoins être nul ($\Delta V_p = \Delta V_{app} - (\Delta V_{op} + \Delta V_f)$). Si les courbes du volume d'eau extrait sont semblables pour les échantillons millimétriques et centimétriques, ce n'est pas le cas pour les courbes de volume d'air entré. En effet, même si on superpose les courbes pour $\log r = 3,18$, le volume d'air entré dans l'échantillon centimétrique est supérieur à celui entré dans l'échantillon millimétrique lorsque $\log r = 0,41$. Cette augmentation est à rattacher à l'ouverture des fissures qui délimitent les agrégats millimétriques.

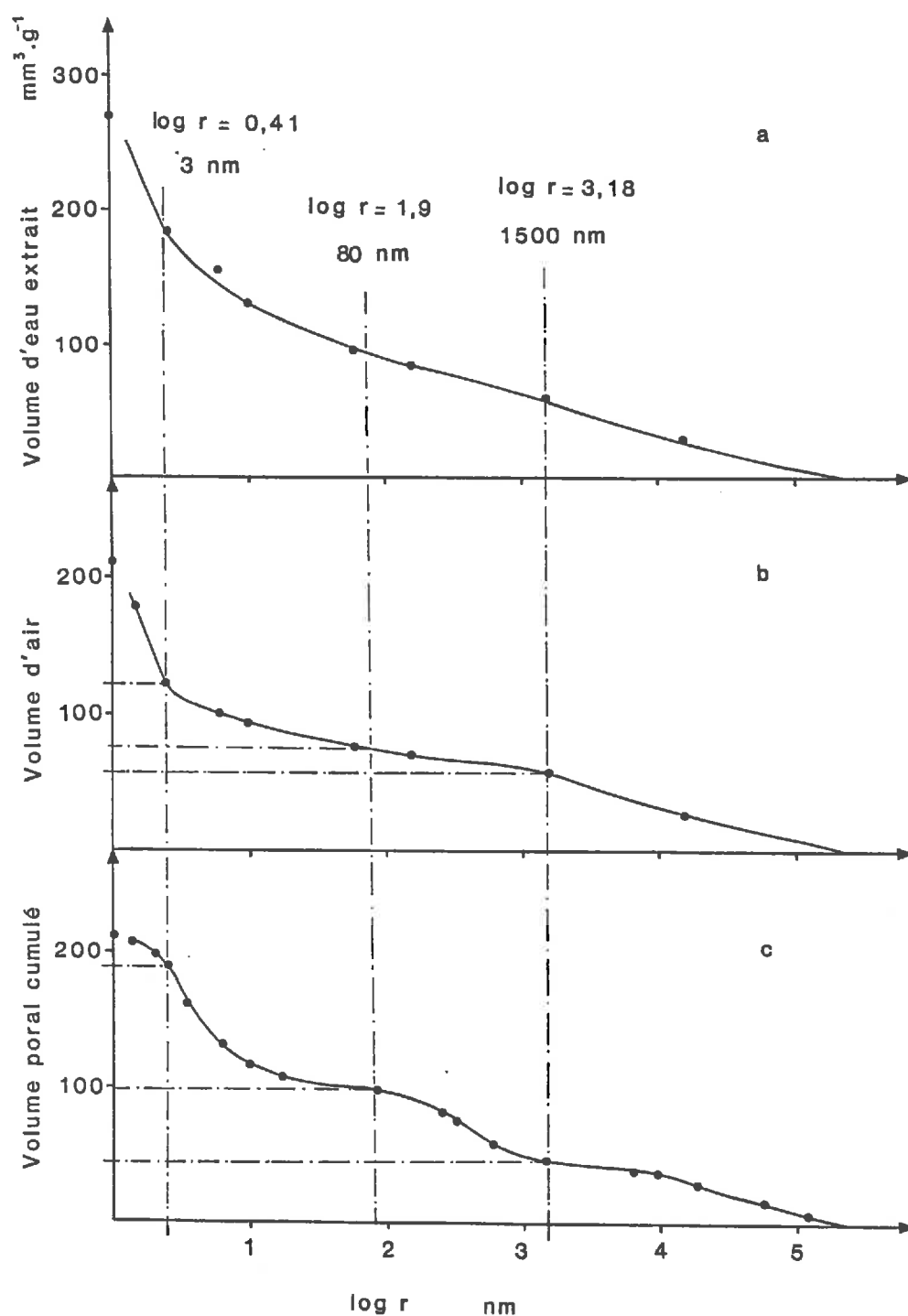


Figure 39 : Comparaison entre les courbes du volume d'eau extrait (a), du volume d'air (b) et du volume poral cumulé (c) en fonction de la valeur du rayon de pore équivalent (a et b) ou du rayon de constriction (c). Courbes obtenues pour les échantillons centimétriques.

Enfin, pour des valeurs de $\log r$ inférieures à 0,41, la loi de JURIN ne peut raisonnablement pas être appliquée mais lors de la détermination de la valeur de $\log r$, l'erreur introduite est exactement la même pour l'une et l'autre de ces deux courbes. C'est dans un but de simplification que nous avons continué à représenter les données expérimentales en utilisant la loi de JURIN tout en sachant qu'elles ne pourront pas être comparées ultérieurement à la courbe du volume poral cumulé. Ainsi, pour $\log r$ inférieur à 0,41, il n'y a pas d'évolution du volume apparent ($\Delta V_{app} = 0$, $\Delta V_p = -(\Delta V_{op} + \Delta V_f)$).

Nous pouvons comparer maintenant la courbe d'entrée d'air à celle de porométrie. Pour $\log r$ supérieur à 3,18, la comparaison ne peut être faite en raison de la difficulté qu'il y a à déterminer le volume poral accessible à des valeurs élevées de rayon de constriction en porométrie et en raison de l'apparition de fissures. Celles-ci sont prises en compte, au moins en partie, pour $\log r$ supérieur à 3,18.

Par contre pour $\log r$ compris entre 3,18 et 0,41, et si l'on superpose la courbe d'entrée d'air à celle de porométrie pour $\log r = 3,18$ de façon à ne pas cumuler les différences dues au domaine correspondant à $\log r$ supérieur à 3,18, il apparaît une différence nette entre $\log r = 3,18$ et $\log r = 1,90$. Cette différence est plus marquée pour les échantillons millimétriques que pour les échantillons centimétriques. En effet, dans ce dernier cas, le volume poral dû aux fissures inter agrégats qui s'ouvrent est ici pris en compte dans la courbe d'entrée d'air. Comme pour les échantillons micrométriques, un volume poral est apparu alors que de l'eau était extraite à une échelle plus fine (vidange de pores correspondant à des $\log r$ inférieurs à 1,90).

Ce sont les microfissures qui se développent dans les agrégats millimétriques.

Pour $\log r$ compris entre 1,90 et 0,41, et pour les échantillons millimétriques, si la loi de JURIN peut encore

être appliquée, le volume poral accessible en porométrie est très supérieur au volume d'air entré. La différence représente un volume poral qui est apparu lorsque de l'eau était extraite de pores accessibles à des rayons de pore équivalent tels que $\log r$ soit inférieur à 0,41.

Enfin, pour $\log r$ inférieur à 0,41, on peut seulement noter que le volume d'eau extrait est nettement supérieur au volume poral accessible en porométrie. Cette dernière étape du processus de déshydratation a pour effet de rapprocher les particules élémentaires et de contribuer au développement des microfissures.

4. Conclusion

Il apparaît que le mode de présentation des résultats que nous venons d'utiliser facilite l'établissement de relations entre les données du comportement hydrique et celles de la porométrie. Il est donc plus adapté à l'objectif que nous nous étions fixés et qui consistait en une description de la dynamique de l'organisation d'un matériau en établissant des relations entre l'organisation du matériau séché à l'air et celle du matériau dans un état d'hydratation donné.

Conclusion générale

La démarche proposée pour connaître l'organisation d'un matériau dans un état d'hydratation donné peut se résumer ainsi : on va d'un état d'hydratation 1 à un état d'hydratation 2, on connaît l'organisation correspondant à l'état 2 ainsi que le chemin qui permet de passer de l'état 1 à l'état 2 et on cherche l'organisation correspondant à l'état 1.

L'état 2 correspond à l'état du matériau lorsqu'il est séché à l'air et le chemin qui permet de passer de l'état 1 à l'état 2 peut être décrit à l'aide des données expérimentales du comportement hydrique.

C'est pourquoi il est tout d'abord nécessaire d'étudier l'organisation du matériau séché à l'air, c'est-à-dire l'arrangement et la nature des constituants ainsi que la géométrie de l'espace poral correspondant à cet état d'hydratation. Cette analyse de l'organisation permet de connaître l'état 2 mais aussi de raisonner le choix des échantillons qui seront utilisés pour l'étude expérimentale du comportement hydrique.

En effet, le chemin qui relie l'état 1 à l'état 2, doit être décrit aussi précisément que possible. Pour cela, les différents types d'échantillons sont successivement choisis de façon à ne prendre en compte qu'un nombre déterminé de niveaux d'organisation. Il est alors possible de discuter les résultats

du comportement hydrique tout en connaissant très précisément l'organisation de l'échantillon à laquelle on aboutit à la suite de la déshydratation (état 2). Par ailleurs, le mode de présentation des résultats utilisés est plus adapté à ce type de discussion que ne le sont les courbes de rétention en eau et de retrait d'une part et la courbe de porométrie d'autre part.

L'exemple utilisé pour illustrer cette démarche est un matériau provenant de l'horizon B d'un profil de sol de "Terres d'Aubues" situé sur les plateaux de Bourgogne. La description de l'arrangement des constituants dans le matériau séché à l'air a permis de mettre en évidence la présence d'un réseau de fissures qui limitent des unités naturelles que nous avons dénommé agrégats millimétriques.

Au sein de ces agrégats, la différenciation est essentiellement structurale par orientation du plasma argileux et s'accompagne d'une séparation granulométrique. La différenciation structurale est d'autant plus nette que l'on se trouve à proximité des fissures mais la composition chimique des plasmas argileux ne semble pas varier. Elle correspond à un mélange de kaolinite, de minéraux argileux 2/1 et de composés de fer.

L'analyse minéralogique de la fraction argile a montré qu'il était possible, en associant aux méthodes d'étude habituellement utilisées des méthodes spectrométriques, d'améliorer la caractérisation des différentes espèces minéralogiques présentes. Elle est composée de quartz (6 à 9 %), de kaolinite (24 à 29 %), d'illite (50 à 62 %) et de composés du fer (environ 9 %) dont une partie au moins est de la goethite. Outre la nature minéralogique de ces différents constituants, rappelons que les minéraux argileux et les composés du fer sont de très petite taille.

Les données du comportement hydrique nous ont ensuite permis de relier l'organisation du matériau dans un état d'hydratation donné à celle du matériau séché à l'air. Il nous a donc été possible d'aboutir à une description de la

dynamique de l'organisation lorsque l'état d'hydratation varie. Ainsi pour un quelconque état d'hydratation, nous pouvons décrire l'arrangement des constituants, la géométrie de l'espace poral et la localisation de l'eau dans celui-ci. Le processus de déshydratation se décompose en trois étapes :

- la première, depuis une valeur de contrainte nulle (environ 28 % de teneur en eau) jusqu'à valeur de pF comprise entre 2 et 3 (environ 23 % de teneur en eau), concerne essentiellement la vidange de pores tubulaires et, en faible proportion, de fissures qui limitent les agrégats millimétriques (au total environ $50 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$).

- la seconde, depuis une valeur de pF comprise entre 2 et 3 jusqu'à une valeur de pF qui peut être estimée à 5,5 (11 % de teneur en eau), concerne l'extraction d'eau d'un espace poral accessible à des valeurs de rayon de pore équivalent compris entre quelques microns et quelques nanomètres. Au début de cette deuxième étape, le volume de ces pores est totalement occupé par de l'eau est peut être estimé à $230 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$. A la suite de l'extraction d'eau le volume des agrégats millimétriques diminue et la largeur des fissures augmente.

- enfin, la troisième, pour des valeurs de pF supérieures à 5,5, correspond à l'extraction d'eau d'un espace poral accessible à des valeurs de rayon de pore équivalent inférieures à quelques nanomètres. Le volume des agrégats millimétriques est alors constant mais il se développe à l'intérieur de ces agrégats des microfissures de 0,5 à $1 \mu\text{m}$ de large. Il est probable que ces microfissures puissent se développer dès la seconde étape mais rien de nous permet de l'affirmer.

Nous avons comparé à cette méthode de déshydratation qui consiste à amener un échantillon en équilibre avec une humidité relative proche 50 % (séchage à l'air), la méthode du point critique et celle de la congélation lyophilisation. Ces deux méthodes visent à déshydrater un échantillon sans en modifier l'organisation. Nous avons montré

qu'à la suite d'une déshydratation par la méthode du point critique, l'arrangement dans les agrégats millimétriques est un arrangement lâche des particules avec de rares microfissures mais que l'organisation est néanmoins modifiée puisque le volume apparent de l'échantillon diminue à la suite de la déshydratation. Quant à la méthode de la congélation lyophilisation, elle n'entraîne pas d'évolution du volume apparent mais par contre la création de très nombreuses microfissures au sein des agrégats millimétriques.

Ces deux méthodes de déshydratation modifient donc l'organisation du matériau sans qu'il soit possible de discuter avec précision la nature et l'ampleur des modifications.

Les données obtenues pour la réhydratation indiquent que l'évolution de l'organisation n'est pas réversible si la déshydratation a été menée au delà d'une valeur de pF qui est proche de 4,0. Cette valeur a été interprétée comme pouvant être la valeur maximale de contrainte hydrique enregistrée dans le milieu naturel par l'organisation actuelle du matériau.

Par ailleurs nous avons montré que le gonflement du matériau est limité. Cette limitation serait à relier au niveau d'organisation correspondant à l'arrangement des agrégats millimétriques au sein du matériau.

Cette hypothèse est en accord avec les données concernant l'arrangement des constituants dans les agrégats millimétriques. Rappelons que les différenciations sont essentiellement structurales par orientation du plasma argileux et qu'elles sont d'autant plus fréquentes que l'on est à proximité des fissures. Cet arrangement des constituants serait à relier à l'existence de contraintes dans le matériau aux fortes hydratations.

Cette différenciation structurale semble se produire sans qu'il y ait séparation de phases argileuses. En effet, les proportions en kaolinite et illite ne varient pas,

tout au moins à l'échelle de volumes que l'on peut estimer à quelques μm^3 . Les résultats concernant les quantités de fer présentes dans les différents plasmas n'ont pas permis de mettre en évidence de différences. Or, nous avons montré que l'extraction d'une très petite quantité de fer (0,2 %) suffisait pour disperser le matériau. De telles différences n'étaient pas accessibles avec les moyens analytiques utilisés pour analyser la composition chimique des différents plasmas argileux.

Le fer intervient donc au niveau de la cohésion interparticulaire, c'est-à-dire à l'échelle des particules élémentaires. Il n'est pas le seul à intervenir à cette échelle puisque nous avons montré que, plus de la moitié de phase argileuse étant de l'illite, les interactions eau-cation-feuillet de l'argile contribuaient vraisemblablement aussi à la cohésion de l'édifice.

Mis à part pour ce niveau d'organisation qui concerne l'arrangement des particules élémentaires, l'eau apparaît être "l'agent liant" qui fixe l'état du système. En effet, c'est la valeur de l'activité de l'eau présente dans l'espace poral à un instant donné et l'intensité de ses variations au cours des cycles déshydratation-réhydratation antérieurs qui sont apparues déterminantes pour connaître l'organisation d'un matériau gonflant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS J.B. (1975) - Interpretation of visible and near-infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes and other rock-forming minerals. In infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals ; ed. by C. KARR, Jerusalem, Academic Press.
- AHLRICH J.L. et WHITE J.L. (1962) - Freezing and lyophilizing alters the structure of bentonite gels. Science, Vol. 136, pp. 1116-1118.
- ANDERSON D.M. et HOEKSTRA P. (1965) - Migration of interlamellar water during freezing and thawing of Wyoming bentonite. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. Vol. 29, pp. 498-504.
- ARVIEU J.C. et CHAUSSIDON J. (1964) - Etude de la solubilisation acide d'une illite : extraction du potassium et évolution du résidu. Ann. Agron., Vol. 15, N°3, pp. 207-229.
- AZZAOUI M. (1984) - Etude du gonflement d'une illite sodique. D.E.A. de Pédologie. Université de Paris VII, 33 p.
- BAILEY S.W. (1980) - Structures of layer silicates in Crystal structure of clays minerals and their X. Ray identification. Min. Soc. Great Britain, Monograph. N°5, London. 495 p.
- BAIZE D. (1971) - Contribution à l'étude des sols des plateaux jurassiques de Bourgogne. Thèse 3ème cycle. Paris 156 p.
- BAIZE D. (1972 a) - Les sols développés dans la couverture des plateaux jurassiques de Bourgogne. Pédogénèse et origine. Science du sol. N°1, pp. 37-43.
- BAIZE D. (1972 b) - Micromorphologie des "terres d'Aubues" des plateaux de Bourgogne. Bulletin de l'A.F.E.S. N°1-2, pp. 63-71.
- BAIZE D. (1976) - Notice explicative de la carte pédologique de France au 1/100 000. Feuille de Tonnerre. S.E.S.C.P.F. Versailles.
- BALLIF J.L. (1978) - Porosité de la craie. Appréciation de la taille et de la répartition des pores. Ann. Agron., Vol. 29, N°2, pp. 123-131.
- BELL P.M., MAO H.K. et ROSSMAN G.R. (1975) - Absorption spectroscopy of ionic and molecular units in crystals and glasses. In Infrared and Raman Spectroscopy of lunar and terrestrial minerals, ed by C. KARR, Jerusalem, Academic Press.

- BEUTELSPACHER H. et VAN DER MAREL H.W. (1968) - Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier. 333 p.
- BOCQUIER G. et NALOVIC L.J. (1972) - Utilisation de la microscopie électronique. Cah. O.R.S.T.O.M., série. Pédol. Vol. 10, N°4, pp. 411-434.
- BOHOR B.F. and HUGUES R.E. (1971) - Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. Clays and clay Minerals, Vol. 19, pp. 49-54.
- BONIN D. et CALLAS G. (1978) - Etude spectroscopique du fer dans les heulandites rouges de Val Falla (Tyrol italien). Bull. Mineral. 101, pp. 395-398.
- BOTHOREL A. (1983) - Télédétection des ressources terrestres : signatures spectrales (Visible, Proche infra-rouge) de roches et de minerais en zone aride ; application à trois types de minéralisations au Maroc. Thèse Doctorat 3ème cycle, Université Paris VI, 145 p.
- BOURLET M. et FIES J.C. (1981) - Technique d'échange de l'eau de gros échantillons de sol par l'acétone en phase vapeur. Science du Sol, N°4, pp. 293-304.
- BRESSON L.M. (1974) - Rubéfaction récente des sols en climat tempéré humide. Séquence évolutive sur fluvioglaciaire calcaire dans le Jura méridional (Etude de microscopie intégrée). Thèse 3ème cycle, Université Paris VI, 197 p.
- BOURRIE G. et PEDRO G. (1980) - La notion de pF, sa signification physicochimique et ses implications pédogénétiques. I - Signification physicochimique. Relation entre le pF et l'activité de l'eau. Science du Sol, N°4, pp. 313-322.
- BREWER R. (1964) - Fabric and mineral analysis of soils. John Wiley & sons (ed.), New York, London, Sydney, 470 p.
- BRINDLEY G.W., BROWN G. (1980) - Cristal structures of clay minerals and their X. Ray identification. Miner. Soc. Great Britain, Monograp. N°5, London, 495 p.
- BRINDLEY G.W. and ROBINSON K. (1947) - An X. Ray study of some kaolinite fire-clays. Trans. Brit. Ceram. Soc., 46, pp. 49-62.
- BRUNAUER S. (1951) - The adsorption of gas and vapours. I - Physical adsorption. Oxford Univ. Press., London, 511 p.
- BUIJS K. et CHOPPIN G.R. (1963) - Near-infrared studies of the structure of water. I - Pure water. The Journal of Chemical Physics, Vol. 39, N°8, pp. 2035-2041.
- CAILLERE S., HENIN S. et RAUTUREAU M. (1982) - Minéralogie des argiles, Masson éd., tomes 1 et 2, 184 et 189 p.

- CAMBIER P. et PROST R. (1981) - Etude des associations argile-oxyde: organisation des constituants d'un matériau ferrallitique. Agronomie, Vol. 1, N°9, pp. 713-722.
- CHAUSSIDON J. et PROST R. (1968) - Spectre infrarouge des vibrations de valence de l'eau adsorbée par la montmorillonite. Bull. Gr. Fr. Arg. Tome XIX, N°2, pp. 25-38.
- CHAUVEL A., PEDRO G. et TESSIER D. (1976) - Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. Sci. Sol., N°2, pp. 101-113.
- CHAUVEL A. (1977) - Recherches sur la transformations des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Travaux et documents de l'O.R.S.T.O.M., 62, Paris, 532 p.
- CHAUVEL A. et PEDRO G. (1978) - Génèse de sols beiges (ferrugineux tropicaux lessivés) par transformation des sols rouges (ferrallitiques) de Casamance (Sénégal). Modalité de leur propagation. Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol., Vol. XVI, N°3, pp. 231-249.
- CLAIR A., CONCARET J. et DE CRECY J. (1980) - Action structurale des influences périglaciaires. 8ème R.A.S.T. Marseille
- de CRECY J., CONCARET J., MUNIER O. et LAVIELLE G. (1979) - Assemblage structural des sols et histoire des matériaux. Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France. Tome 65, N°17, pp. 1448-1452.
- CRONEY D. and COLEMAN J.D. (1954) - Soil structure in relation to soil suction (pF). Journal of Soil Science, Vol. 5, N°1, pp. 75-84.
- DEB B.C. (1950) - The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. Journal of Soil Science, Vol. 1, N°2, pp. 212-220.
- DE ENDREDY A.S. (1963) - Estimation of free iron oxides in soils and clay by a photolytic method. Clay Min. Bull., Vol. 29, N°5, pp. 209-217.
- DELAGE P. et PELLERIN F.M. (1984) - Influence de la lyophilisation sur la structure d'une argile sensible du Québec. Clay Minerals, Vol. 19, pp. 151-160.
- DELON J.F. et DELLYES R. (1967) - Calcul du spectre de porosité des minéraux phylliteux. C.R. Acad. Sc. Paris, Série D, t. 265, pp. 1661-1664.
- DEMOLON A. (1960) - Principes d'Agronomie - Tome I. Dynamique du sol. Paris. Dunod éd. 520 p.

- DUCLoux J. (1978) - Contribution à l'étude des sols lessivés sous climat atlantique. Lessivage en milieu neutre et en milieu désaturé. Influence des actions paléopédologiques. Exemples pris aux confins du Bassin Aquitain et du Massif Armoricaïn : Plaine et Bas-Bocage vendéens. Thèse d'Etat. Université de Poitiers. 200 p.
- DUPLAY J. (1982) - Populations de monoparticules d'argiles. Analyse chimique par microsonde électronique. Thèse 3ème cycle. Université de Poitiers. 110 p.
- FARMER V.C. and RUSSEL J.D. (1971) - Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. Trans. Faraday Soc., Vol. 67, pp. 2337-2749.
- FARMER V.C. (1974) - The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph 4. London. 539 p.
- FAYOLLE M. (1979) - Caractérisation analytique d'un profil d'argile à silex de l'ouest du Bassin de Paris. Thèse 3ème cycle. Université de Paris VII. 161 p.
- FIES J.C. (1978) - Porosité du sol : étude de son origine texturale. Thèse d'Etat, Univ. Strasbourg 1, 139 p.
- FIES J.C. (1984) - Analyse de la répartition du volume des pores dans les assemblages argile-squelettes : comparaison entre un modèle d'espace poral textural et les données fournies par la porosimétrie au mercure. Agronomie, Vol. 4, N°9, pp. 891-899.
- FISCHER W.R. and SCHWERTMANN U. (1975) - The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. Clays and clay Minerals, Vol. 23, pp. 33-37.
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. et JELLI A. (1971) - Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates. Masson, 387 p.
- GARD J.M. (1971) - Electron-optical investigation of clays. Mineralogical Society. London, 383 p.
- GLAESER R. (1948) - On the mechanism of formation of montmorillonite-acetone complexes. Clay Mineral Bull. Vol. 1, pp. 88-90.
- GLAESER R. (1954) - Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse Univ. Paris. 67 p.
- GRIM R.E., BRAY R.H., BRADLEY W.A. (1937) - The mica in argillaceous sediments. American Mineralogist, Vol. 22, pp. 813-829.
- HAINES W.B. (1923) - The volume-changes associated with variations of water content in soil. The Journal of Agricultural Science. Vol. XIII, pp. 296-310.

- HALA E., WICHTERIE I., POLAK J. et BOUBLIKT. (1968) - Vapour Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures. London 230 p.
- HENIN S., CHAUSSIDON J. et CALVET R. (1969) - Surface, forme et croissance des minéraux argileux. Bull. Groupe Franc. des Argiles, t. XXI, pp. 31-45.
- HINCKLEY D.N. (1963) - Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coasted plain of Georgia and South Carolina. Clays and clay Miner., 13, pp. 229-235.
- HOWER J. et MOWATT T.C. (1966) - The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite. American Mineralogist Vol. 51, pp. 825-854.
- HUNT G.R., SALISBURY J.W., LENHOFF C.J. (1971) - Visible and near infrared spectra of minerals and rocks : III - Oxides and hydroxides. Modern Geology, Vol. 2, pp 195-205.
- HUNT G.R., SALISBURY J.W., LENHOFF C.J. (1973) - Visible and near infrared spectra of minerals and rocks : VI - Additional silicates. Modern Geology. Vol. 4, pp. 85-106.
- HUNT G.R. (1977) - Spectral signature of particulate minerals in the visible and near-infrared. Geophysics, Vol. 42, N°3, pp. 501-513.
- HUNT G.R. et ASHLEY R.P. (1979) - Spectra of altered rocks in the visible and near-infrared. Economic geology, Vol. 74, pp. 1613-1629.
- JANOT Ch. (1972) - L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Masson. Paris.
- JANOT Ch., GIBERT H. et TOBIAS Ch. (1973) - Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 96, pp. 281-291.
- JEANROY E. (1983) - Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. Thèse Doc. Univ., Univ. Nancy I, 169 p.
- JONAS E.C. et ROBERSON H.E. (1960) - Particle size as a factor influencing expansion of the three layer clay minerals. American Mineralogist, Vol. 45, pp. 828-838.
- JONAS E.C. et ROBERSON H.E. (1964) - Structural charge density as indicated by montmorillonite hydration. XIII Nat. Conf. Madison, pp. 223-230.
- KAMPF N. et SCHWERTMANN U. (1982) - The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays and clay Minerals, Vol. 30, N°6, pp. 401-408.

- KORTUM G. (1969) - Reflectance spectroscopy. Principles, methods, application. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg & New York, 366 P.
- LAWRENCE G.P. (1977) - Measurement of pores sizes in fine-textured soils : a review of existing techniques. Journal of Soil Science, Vol. 28, pp. 527-540.
- LAWRENCE G.P. (1978) - Stability of soil pores during mercury intrusion porometry. Journal of Soil Science, Vol. 29, pp. 299-304.
- LAWRENCE G.P., PAYNE D. and GREENLAND D.J. (1979) - Pore size distribution in critical point and freeze dried aggregates from clay subsoils. Journal of Soil Science, Vol. 30, pp. 499-516.
- MAO H.K. et BELL P.M. (1975) - Crystal field effects in spinel : oxidation states of iron and chromium. Géochim Cosmochim. Acta, Vol. 39, pp. 865-874.
- MAQUET M. (1981) et Contribution à la cristallogénèse des serpentines Fe-Ni par spectrométrie visible proche infra-rouge ; extension aux minéraux néocalédoniens. Thèse Doctorat 3ème cycle, Université Paris VI.
- MEHRA O. et JACKSON M.L. (1959) - Constancy of the sum of mica unit cell potassium surface and interlayer sorption surface in vermiculite-illite clays. Soil Science Society of American Proceedings, Vol. 23, pp. 101-105.
- MONNIER G., STENGEL P., FIES J.C. (1973) - Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse de système de porosité du sol. Ann. Agron., Vol. 24, N°5, pp. 533-545.
- MORRIS R.V. et NEELY S.C. (1981) - Diffuse reflectance spectra of pigmentary-sized iron oxides, iron oxyhydroxides, and their mixtures : implications for the reflectance spectra of Mars - Lunar and Planet. Sci. Vol. XII, pp. 723-725.
- MURRAY H.M. (1954) - Structural variations of some kaolinites in relation to deshydrated halloysite. Am. Mineral., Vol. 39, pp. 97-108.
- MURRAY R.S. and QUIRK J.P. (1980 a) - Clay-water interactions and the mechanism of soil swelling. Colloids and surfaces, Vol. 1, pp. 17-32.
- MURRAY R.S. and QUIRK J.P. (1980 b) - Freeze-dried and critical-point-dried clay - A comparison. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 44, pp. 232-234.
- PEDRO G. (1967) - Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux (A propos de la deuxième conférence internationale sur les argiles - Jerusalem 1966). Bulletin du Groupe Français des Argiles, t. XIX, pp. 69-86.

- PEDRO G., CHAUVEL A. et MELFI A.J. (1976) - Recherches sur la constitution et la génèse des terra roxa estruturada du Brésil. Introduction à une étude de la pédogénèse ferrallitique. Ann. Agron., Vol. 27, N  3, pp. 265-294.
- PIERCE C. (1953) - Computation of pore sizes from physical adsorption data. J. Phys. Chem., Vol. 52, pp. 149-152.
- PROST R. (1969) - Remarques générales sur l'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des silicates. Ann. Agron., Vol. 20, N  6, pp. 547-564.
- PROST R. (1970) - éléments fondamentaux de spectroscopie infrarouge pour l'étude des minéraux secondaires et la matière organique du sol. Bull. A.F.E.S., N  1, pp. 19-29.
- PROST R. (1971) - Spectre infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles. C.R. Ac. Sc. Paris, Série D, t.273, pp. 1347-1350.
- PROST R. (1975) - Etude de l'hydratation des argiles : interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse d'Etat. Univ. P. et M. Curie, Paris, 135 p.
- PROST R., KING C. et LEFEBVRE D'HELLENCOURT T. (1983) - Propriétés de réflexion diffuse de pâtes de kaolinite en fonction de leur teneur en eau. Clay Minerals, Vol. 18, pp. 193-204.
- REYNOLDS R.C. (1980) - Interstratified Clay Minerals in Cristal strucutres of clays minerals and their X-Ray identification. Min. Soc. Great-Britain, Monograph. N  5, London, 495 p.
- RICHARDS L.A. (1941) - A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. Soil. Science, Vol. 51, pp. 377-386.
- ROBERT M. (1972) - Transformation expérimentale de glauconites et d'illites en smectites. C.R. Acad. Sc. Paris, Série D, t. 275, pp. 1319-1322.
- ROBERT M. et BARSHAD I. (1972) - Transformation expérimentale des micas en vermiculites ou smectites. Propriétés des smectites de transformation. Bull. Groupe Franç. Argiles, t. XXIV, pp. 137-151.
- ROBERT M. (1973) - The experimental transformation of mica toward smectite ; relative importance of total charge and tetrahedral substitution. Clays and Clay Minerals, Vol. 21, pp. 167-174.
- ROBERT M. et TESSIER D. (1974) - Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Ann. Agron., Vol. 25, N  6, pp. 859-882.
- ROBERT M., TESSIER D., ISAMBERT M., BAIZE D. (1974) - Evolution des glauconites et illites. Contribution à la connaissance des smectites des sols. Dixième Congrès A.I.S.S. Moscou, Vol. VII, pp. 97-105.

- ROBERT M. (1975) - Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. Problèmes particuliers posés par les minéraux argileux les plus fréquents dans les sols des régions tempérées. Ann. Agron., Vol. 26, N°4, pp. 363-399.
- ROUXHET P.G., NGO SAMUDACHEATA, JACOBS H. and ANTON O. (1977) - Attribution of the OH stretching bands of kaolinite. Clay Minerals, Vol. 12, pp. 171-179.
- SCHWARZMANN E. et SPARR H. (1969) - Die Wasserstoffbrückenbindung in Hydroxiden mit Diasporstruktur. Z. Naturforsch., 246, pp. 8-11.
- SCHWERTMANN U. (1964) - The differentiation of iron oxides in soil by extraction with ammonium oxalate solution. Z. Pflanzenernähr-Düngen. Bo denkd, 105, pp. 194-202.
- SEGALEN P. (1970) - Extraction du fer libre des sols à sesquioxydes par la méthode de De Endredy par irradiation à l'ultra violet de solutions oxaliques. Cah. O.R.S.T.O.M., Sér. Pédol., Vol VIII, N°4, pp. 484-496.
- SHERMAN D.M., BURNS R.G. and BURNS V.M. (1982) - Spectral characteristics of the iron oxides with application of the martian bright region mineralogy. Journal of Geophysical Research, Vol. 87, N°812, pp. 10169-10180.
- SPOSITO G. and PROST R. (1982) - Structure of water adsorbed on smectites. Chemical Reviews. Vol. 82, N°6, pp. 553-573.
- STRENS R.G.J. et WOOD B.J. (1979) - Diffuse reflectance spectra and optical properties of some iron titanium oxides and oxyhydroxides. Mineral Magazine, Vol. 43, pp. 347-354.
- TAMM O. (1922) - Um best ämning av de oorganiska komponenterna i markens gelkomplex. Medd. Statens. Skogsförskanst, Vol. 19, pp. 385-404.
- TERCE M. (1983) - Effet de la dilution de suspensions de kaolinite et de montmorillonite sur l'adsorption d'atrazine. Agronomie, Vol. 3, N°9, pp. 883-890.
- TESSIER D. (1975) - Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Thèse CNAM Paris, 235 p.
- TESSIER D. et QUIRK J.P. (1979) - Sur l'apport de la microscopie électronique dans la connaissance du gonflement des matériaux argileux. C.R. Acad. Sci., Paris, t. 288, série D, pp. 1375-1378.
- TESSIER D. et BERRIER J. (1979) - Utilisation de la microscopie à balayage dans l'étude des sols. Observation de sols soumis à différents pF. Bull. A.F.E.S., N°1, pp. 67-82.

- TESSIER D. (1984) - Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse d'Etat, Université Paris VII, 361 p.
- TORRENT J., GUZMAN R. and PARRA M.A. (1982) - Influence of relative humidity on the crystallization of Fe (III) oxides from ferrihydrite. Clays and Clay Minerals, Vol. 30, N°5, pp. 337-340.
- VACHIER P., CAMBIER P., PROST R. (1979) - Structure d'un milieu poreux : la craie. Ann. Agron., Vol. 39, N°3, pp. 247-263.
- Van OLPHEN H. (1977) - Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons éd., New-York, 318 p.
- VERDONCK L., HOSTE S., ROELANDT FF. and VAN DER KELEN G.P. (1982) - Normal coordinate analysis of α -FeOOH. A molecular approach. Journal of Molecular structure. Vol. 79, pp. 273-279.
- WEAVER C.E. (1965) - Potassium content illite. Science, Vol. 147, pp. 603-605.
- WEAVER C.E. et POLLARD L.D. (1973) - The chemistry of Clay Minerals, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	p. 3
 <u>PREMIERE PARTIE : MATERIEL ET METHODES</u>	 p. 7
 I - INTRODUCTION	 p. 7
 II - MATERIEL	 p. 7
 A. PRINCIPAUX CARACTERES MORPHOLOGIQUES ET ANALYTIQUES DE L'HORIZON DONT EST ISSU LE MATERIAU ETUDIE	 p. 8
 B. ECHANTILLONNAGE	 p. 8
 III - METHODES	 p. 10
 A. DESHYDRATATION DES ECHANTILLONS	 p. 10
 B. METHODES DE DISPERSION	 p. 16
 C. ETUDE DE L'ORGANISATION DU MATERIAU	 p. 18
 D. IDENTIFICATION DES ESPECES MINERALOGIQUES	 p. 21

E. MORPHOLOGIE ET DIMENSION DES CONSTITUANTS	p. 25
F. CARACTERISATION CRISTALLOCHIMIQUE DES CONSTITUANTS	p. 25
G. DISSOLUTIONS CHIMIQUES SELECTIVES	p. 26
H. COMPORTEMENT HYDRIQUE	p. 27
IV - CONCLUSION	p. 29
 <u>DEUXIEME PARTIE</u> : ORGANISATION DU MATERIAU SECHE A L'AIR	 p. 31
I - INTRODUCTION	p. 31
II - RECONNAISSANCE DE PHASES NATURELLES ET STRUCTURALES PAR L'ANALYSE MICROSCOPIQUE DES RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS CONSTI- TUANTS	p. 32
A. LES PLASMAS ARGILEUX INTRAMATRICIELS	p. 34
B. LES PLASMAS ARGILEUX CUTANIQUE	p. 35
C. DIFFERENCIATION AU SEIN DU FOND MATRICIEL	p. 42
D. CONCLUSION	p. 42
III - CARACTERISATION GEOCHIMIQUE	p. 44
A. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DU SQUELETTE ET DES DIFFERENTS PLASMAS ARGILEUX	p. 44

B. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DE PLASMA ARGILEUX NON ORIENTES ET DES PLASMAS ARGILEUX ORIENTES AUXQUELS ILS SONT ASSOCIES	p. 48
C. CONCLUSION	p. 52
IV -CONCLUSION	p. 56

TROISIEME PARTIE : ANALYSE MINERALOGIQUE DE LA FRAC- TION ARGILE

I - INTRODUCTION	p. 59
II - CARACTERISATION DES OXYDES ET HYDROXIDES DE FER DANS LE MATERIAU HUMIDE	p. 60
A. RESULTATS	p. 62
B. DISCUSSION	p. 66
C. CONCLUSION	p. 68
III - REPRESENTATIVITE DE LA FRACTION ARGILE OBTENUE APRES DISPERSION DANS L'EAU PAR RAPPORT A LA TOTALITE DE LA FRACTION ARGILE	p. 70
A. RESULTATS	p. 72
B. DISCUSSION	p. 72
C. CONCLUSION	p. 74
IV - IDENTIFICATION DES DIFFERENTES ESPECES MINERALOGIQUES	p. 76

A. RESULTATS	p. 76
B. DISCUSSION	p. 84
C. CONCLUSION	p. 96
V - TAILLE ET MORPHOLOGIE DES CONSTITUANTS	p. 97
A. RESULTATS	p. 97
B. DISCUSSION	p. 102
C. CONCLUSION	p. 103
VI - DETERMINATION DES PROPORTIONS POUR CHAQUE ESPECE MINERALE	p. 104
A. ETABLISSEMENT ET RESOLUTION DES EQUATIONS	p. 104
B. APPLICATION NUMERIQUE	p. 106
C. DISCUSSION	p. 111
D. CONCLUSION	p. 118
VII - CONSTITUTION DES MINERAUX ARGILEUX 2/1 DIOCTAEDRIQUES	p. 118
A. RESULTATS	p. 120
B. DISCUSSION	p. 120
C. CONCLUSION	p. 122
VIII - CONCLUSION	p. 123

<u>QUATRIEME PARTIE</u> : DYNAMIQUE DE L'ESPACE PORAL EN FONCTION DE L'ETAT HYDRIQUE	p. 127
I - INTRODUCTION	p. 127
II - RESULTATS	p. 129
A. LES DONNEES DU COMPORTEMENT HYDRIQUE	p. 130
B. LES DONNEES DE LA POROMETRIE	p. 134
C. LES DONNEES DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	p. 136
III - DISCUSSION	p. 138
A. EVOLUTION DE LA GEOMETRIE DE L'ESPACE PORAL AU COURS DE LA DESHYDRATATION	p. 138
B. EVOLUTION DE LA GEOMETRIE DE L'ESPACE PORAL AU COURS DE L'HYDRATATION	p. 148
C. CONSEQUENCES DE LA METHODE UTILISEE POUR DESHYDRATER LES ECHANTILLONS	p. 152
IV - CONCLUSION	p. 155
 <u>CINQUIEME PARTIE</u> : NATURE DES LIAISONS ASSURANT LA COHESION DU MATERIAU A L'ECHELLE INTERPARTICULAIRE	 p. 159
I - INTRODUCTION	p. 159
II - RESULTATS	p. 161
III - DISCUSSION	p. 164

SIXIEME PARTIE : DISCUSSION GENERALE

I - DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION D'UN MATERIAU
ISSU DE L'HORIZON B "D'UNE TERRE D'AUBUE"

A. ORGANISATION DU MATERIAUSECHE A L'AIR

B. CHOIX DES ECHANTILLONS UTILISES POUR
DECRIRE LE CHEMIN QUI RELIE
L'ORGANISATION DU MATERIAU DANS UN
ETAT D'HYDRATATION DONNE A CELLE DU
MATERIAU SECHE A L'AIR

C. DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION AU COURS
DE LA DESHYDRATATION

D. DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION AU COURS
DE LA REHYDRATATION

II - PROPOSITION D'UNE DEMARCHE POUR L'ETUDE DE
LA DYNAMIQUE DE L'ORGANISATION DE MATERIAUX
GONFLANTS

A. COMPORTEMENT DE LA POROSITE LORS DE
L'EXTRACTION D'EAU

B. COMPARAISON DES DONNEES DE LA POROMETRIE
A CELLES DU COMPORTEMENT HYDRIQUE

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES







ANNEXE I

Localisation, caractérisations
morphologique et analytique
du profil de sol
dont est issu le matériau étudié

CARTE DES SOLS

BOIS COMMUNAUX DE LICHÈRES ET DE NITRY

Localisation
du profil de sol

-  "Profils complets"
-  "Aubues blanches"
-  "Aubues profondes"
-  "Petites aubues"
-  Sols argilo-caillouteux de moyenne profondeur
-  Sols de très forte pente

500 m

dressée par Denis Balze S.E.S.C.P.F. I.N.R.A. 1972

- Localisation : Bois de Lichères, département de l'Yonne - Région naturelle des Plateaux de Bourgogne (X = 711,83, Y = 302,73)
- Relief : Plat
- Altitude : 235 m
- Roche mère : Couverture non calcaire des plateaux calcaires jurassiques. Substratum de calcaire sub-lithographique oxfordien.
- Végétation : Forêt de Quercus sp. et Carpinus betula ; taillis de idem + Acer campestre, Corylus avellana, Crataegus oxyacanthé, etc ...
- Climat : (Station météorologique de Noyers) température moyenne annuelle 10°,5 ; précipitations moyennes annuelles : 791 mm ; bien réparties ; précipitations moyennes mensuelles : 73, 64, 56, 49, 68, 65, 55, 84, 74, 58, 63, 81 mm = 791 mm.

- Description du profil : Les couleurs sont généralement données à l'état humide. Effervescence nulle sur tout le profil et absence de caillou ou gravier.

- 0 à 10 cm : (A₁) 10 YR 3,5/2 ; sec ; assez compact et tassé ; non friable ; structure quasi-nulle ; nombreuses racines ; transition graduelle.
- 10 à 30 cm : (A₂₁) 8 ; 25 YR 5/6 ; nombreuses grosses racines horizontales ; structure faiblement développée et de type polyédrique ; assez friable ; descentes de matière organique provenant de l'horizon supérieur ; transition graduelle.
- 30 à 45 cm : (A₂₂) 7,5 YR 4/6 ; 5 % de taches rouille petites (7,5 YR 5/8 à sec) invisibles à l'état humide ; bien structuré, polyédrique 10 - 20 mm ; friable ; nombreuses racines horizontales ; transition graduelle.
- 45 à 65 cm : (A-B) caractère hétérogène net à sec ; zones claires (10 YR 6/5 à sec), friables, peu structurées ; zones rougeâtres à nombreux revêtements argileux (15 % de la surface) ; teinte des revêtements les plus rouges : 5 YR 4/8 ; structure polyédrique 15-30 mm moyennement développée ; transition graduelle.
- 65 à 80 cm : (B₁) horizon hétérogène ; 40 % de zones limoneuses plus claires (10 YR 7/5 à sec) ; 60 % de zones rougeâtres à très nombreux revêtements argileux (les plus rouges = 5 YR 4/6) passant à des

revêtements noirs ; structure polyédrique bien développée 20-40 mm ; transition graduelle.

80 à 110/120 cm : (B_2t , B_3t) uniformément rougeâtre 5 YR 4/4, 4/6 et 4/8 ; quelques petits revêtements noirs ; très nombreux et gros revêtements argileux rougeâtres, lisses ; structure polyédrique 15-50 mm bien affirmée à sous-structure plus fine 3-5 mm ; contact ondulé mais brutal avec le calcaire sous-jacent.

> 110/120 cm : (R) dalles de calcaire, altérées en bouillie limoneuse blanche sur 2 à 5 mm d'épaisseur.

- Analyse de la terre fine : Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

- Composition du substratum calcaire :

- $CaCO_3$ = 97 %

- Granulométrie du résidu insoluble

. Argile	: 65,2 %
. Limon fin	: 26,5 %
. Limon grossier	: 5,0 %
. Sable fin	: 2,5 %
. Sable grossier	: 0,8 %

pH KCl	Fer total Fe (H Cl) %	Fer Deb Fe %	Fe Deb Fe Total	Complexe absorbant milliéquivalents/100 g							Capacité d'éch. de l'argile	Indice de différen- ciation texturale (argile)
				T	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	S	S/T %		
5,9	1,95	1,30	0,67	14,5	14,0	1,59	1,15	0,06	16,80	Saturé		1
4,4	2,17	1,46	0,67	10,4	8,0	0,84	0,23	0,06	9,13	88	34,7	1,13
4,7	2,27	1,74	0,77	9,9	8,7	0,87	0,19	0,07	9,83	Saturé	35,2	1,20
5,6	2,44	1,69	0,69	10,7	11,2	1,14	0,17	0,08	12,59	Saturé	39,3	1,37
5,5	2,50	1,78	0,71	10,8	10,6	1,34	0,17	0,08	12,19	Saturé	37,2	1,41
5,5	2,68	1,84	0,69	11,3	11,2	1,60	0,18	0,09	13,07	Saturé	36,7	1,53
4,7	3,10	2,17	0,70	13,7	12,9	1,76	0,21	0,11	14,98	Saturé	36,6	1,76
4,3	3,25	2,30	0,71	15,1	13,3	1,47	0,21	0,11	15,09	Saturé	34,6	1,87
4,2	3,63	2,65	0,73	17,6	16,3	1,20	0,25	0,10	17,85	Saturé	35,4	2,17
4,2	3,62	2,61	0,72	18,3	17,4	0,96	0,25	0,11	18,72	Saturé	35,9	2,24
4,5	4,20	2,93	0,70	24,0	25,8	1,03	0,38	0,14	27,35	Saturé	42,2	2,78
6,0	4,55	3,11	0,68	28,3	33,3	1,08	0,49	0,16	35,03	Saturé	49,9	3,01

VI

Profondeur en cm		Humidité à 105°C terre fine	Granulométrie en % de la terre fine							Matière organi- que % C x 1,72	C/N	pH eau
			Argile 0 - 2 µm	Limon fin 2-20 µm	Limon grossier 20-50 µm	Sable fin 50-100µm	Sable fin 100-200µm	Sable grossier 200-500µm	Sable grossier 500-2000 µm			
0 - 10	A ₁ A ₂	5,0	23,3	39,4	25,1	1,1	0,2	0,2	0,1	4,90	12,3	6,5
10 - 20	A ₂₁	3,2	26,4	40,6	25,0	1,1	0,2	0,1	0	2,39		5,4
20 - 30	A ₂₁	3,2	27,9	41,3	24,6	1,1	0,2	0,1	0,2	1,66		5,7
30 - 40	A ₂₂	3,8	32,0	38,5	23,8	1,0	0,2	0,1	0,3	1,06		6,7
40 - 50	A ₂₂ -A ₃	4,3	32,8	38,3	23,3	1,0	0,3	0,2	0,4	0,86		6,6
50 - 60	A ₃ et B	5,6	35,6	36,4	22,0	0,9	0,3	0,1	0,2	0,70		6,5
60 - 70	B ₁	5,7	40,9	32,9	19,7	0,9	0,3	0,2	0,2	0,56		5,8
70 - 80	B ₁	6,9	43,6	30,4	17,8	1,0	0,3	0,1	0,2	0,65		5,5
80 - 90	B _{2t}	7,5	50,5	25,4	15,9	1,0	0,3	0,2	0,2	0,68		5,4
90 - 100	B _{2t}	7,7	52,1	25,0	14,8	0,9	0,3	0,1	0	0,63		5,6
100 - 110	B _{3t}	10,3	64,8	16,7	9,5	0,6	0,2	0,1	0	0,73		5,8
110 - 120	B _{3t}	11,2	70,2	13,8	6,9	0,5	0,1	0	0	0,73		7,2

ANNEXE II

Résultats expérimentaux du comportement hydrique

VIII

pF	Teneur en eau				Volume apparent		
	Nbre d'éch.	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
1,00	4	0,7560	0,0299	3,96 %	1,1330	-	-
1,50	4	0,6544	0,0025	0,37 %	1,032	-	-
2,00	4	0,5397	0,0042	0,77 %	0,9170	-	-
2,50	5	0,4500	0,0033	0,73 %	0,8220	-	-
3,00	4	0,3680	0,0028	0,76 %	0,7400	0,0016	0,31 %
3,70	4	0,2930	0,0003	0,10 %	0,6680	0,0020	0,30 %
4,00	5	0,2519	0,0002	0,07 %	0,6340	0,0031	0,48 %
4,38	6	0,2370	0,0011	0,46 %	0,6200	0,0029	0,26 %
4,84	5	0,2099	0,0029	1,37 %	0,5800	0,0029	0,49 %
5,18	4	0,1510	0,0021	1,39 %	0,5353	0,0012	0,22 %
5,42	5	0,1239	0,0020	0,16 %	0,5153	0,0008	0,15 %
5,52	4	0,1185	0,0010	0,84 %	0,5137	0,0005	0,09 %
5,75	5	0,0994	0,0022	2,22 %	0,5117	0,0001	<0,01 %
6,03	6	0,0416	0,0007	1,68 %	0,5148	0,0003	0,06 %
105°C	8	0	-	-	0,5070	0,0041	0,80 %

Tableau 1 : Teneur en eau et volume apparent pour des échantillons micrométriques soumis à des contraintes hydriques croissantes.

pF	Teneur en eau				Volume apparent		
	Nbre d'éch.	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
6,03	6	0,0416	0,0007	1,68 %	0,5148	0,0003	0,06 %
3,00	4	0,2010	0,0030	1,49 %	0,5831	-	-
2,00	7	0,2240	0,0022	0,98 %	0,6034	-	-
1,50	6	0,2280	0,0018	0,79 %	0,6049	-	-
1,00	4	0,2320	0,0009	0,39 %	0,6109	-	-

Tableau 2 : teneur en eau et volume apparent pour des échantillons micrométriques réhydratés depuis pF = 6,03.

pF	Teneur en eau				Volume apparent		
	Nbre d'éch.	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
Fév. 83	15	0,2517	0,0090	3,58 %	0,6476	0,0110	1,70 %
2,00	15	0,2420	0,0262	10,83 %	0,6530	-	-
3,00	19	0,2208	0,0116	5,25 %	0,6470	0,0119	1,85 %
4,38	14	0,1760	0,0099	5,65 %	0,6130	0,0085	1,39 %
5,18	10	0,1417	0,0131	9,30 %	0,5865	0,0115	1,97 %
5,42	15	0,1110	0,0090	8,11 %	0,5620	-	-
5,75	13	0,0930	0,0152	16,34 %	0,5670	-	-
6,03	17	0,0420	0,0820	19,52 %	0,561	-	-
105°C	13	0	-	-	0,555	0,0161	2,91 %

Tableau 3 : teneur en eau et volume apparent pour des échantillons millimétriques soumis à des contraintes croissantes.

pF	Teneur en eau				Volume apparent		
	Nbre d'éch.	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ . g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
Fév. 83	15	0,2517	0,0090	3,58 %	0,6476	0,0110	1,70 %
1,50	18	0,3099	0,0460	14,84 %	-	-	-
1,00	25	0,3812	0,0851	22,32 %	0,7647	0,0842	11,01 %

Tableau 4 : Teneur en eau et volume apparent pour des échantillons millimétriques réhydratés depuis l'humidité correspondant à celle in situ en février 83.

pF	Nbre d'éch.	Teneur en eau			Volume apparent		
		Moyenne cm ³ .g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ .g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
Fev. 83	14	0,2551	0,0049	1,93 %	0,6610	0,0066	0,99 %
2,00	20	0,2470	0,0169	6,85 %	0,6590	0,0083	1,26 %
3,00	15	0,2161	0,0036	1,71 %	0,6540	0,0066	1,02 %
4,00	20	0,1900	0,0082	4,28 %	0,6410	0,0079	1,24 %
4,38	22	0,1784	0,0062	3,49 %	0,6377	0,0082	1,29 %
4,84	14	0,1640	0,0045	2,65 %	0,6260	0,0096	1,52 %
5,18	17	0,1440	0,0041	2,86 %	0,6191	0,0096	9,55 %
5,42	16	0,1209	0,0038	3,14 %	0,5979	0,0069	1,15 %
5,52	14	0,1105	0,0045	4,07 %	0,5970	0,0096	1,61 %
5,75	12	0,0890	0,0040	4,43 %	0,5900	0,0132	2,24 %
6,03	17	0,0330	0,0067	20,07 %	0,5890	0,0124	2,14 %
105°C	16	0	-	-	0,5940	0,0136	2,29 %

Tableau 5 : teneur en eau et volume apparent pour des échantillons centimétriques prélevés en février 83 (pF \approx 1,75) soumis à des contraintes hydriques croissantes.

pF	Nb d'éch.	Teneur en eau			Volume apparent		
		Moyenne cm ³ .g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ .g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
(a)							
Fév. 83	14	0,2551	0,0049	1,93 %	0,6610	0,0066	0,99 %
1,50	7	0,2610	0,0097	3,72 %	0,6597	0,0063	0,96 %
1,00	22	0,2696	0,0097	3,60 %	0,6612	0,0061	0,92 %
saturé	6	0,2777	0,0048	1,74 %	0,6620	0,0054	0,81 %
(b)							
Oct.83	14	0,2070	0,0046	2,24 %	0,6443	0,0074	1,15 %
3,0	11	0,2090	0,0082	3,92 %	-	-	-
2,0	12	0,2330	0,0065	2,79 %	-	-	-
1,0	15	0,2610	0,0070	2,68 %	-	-	-
(c)							
4,38	22	0,1784	0,0062	3,49 %	0,6337	0,0082	1,29 %
3,0	12	0,2020	0,0098	4,85 %	-	-	-
2,0	10	0,2343	0,0071	3,03 %	-	-	-
1,5	13	0,2560	0,0086	3,36 %	-	-	-
1,0	12	0,2730	0,0074	2,71 %	-	-	-
(d)							
5,18	17	0,1440	0,0041	2,86 %	0,6191	0,0096	1,55 %
3,0	15	0,1921	0,0060	3,12 %	-	-	-
2,0	14	0,2342	0,0088	3,76 %	-	-	-
1,0	13	0,2881	0,0116	4,49 %	-	-	-
(e)							
6,03	17	0,0330	0,0067	20,07 %	0,5890	0,0124	2,14 %
4,45	14	0,1190	0,0082	6,89 %	-	-	-
3,00	10	0,1872	0,0102	5,45 %	-	-	-
2,00	12	0,2390	0,0093	3,89 %	-	-	-
1,00	11	0,3080	0,0086	2,79 %	-	-	-

Tableau 6 : teneur en eau et volume apparent pour des échantillons centimétriques réhydratés depuis les humidités correspondant à celles de : février 83 in situ (a) ; octobre 83 in situ (b) ; pF = 4,38 (c) ; pF = 5,18 (d) ; pF = 6,03 (e).

pF	Nb d'éch.	Teneur en eau			Volume apparent		
		Moyenne cm ³ .g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation	Moyenne cm ³ .g ⁻¹	Ecart type	Coef ^t de variation
Fév.83	5	0,2472	0,0095	3,84 %	0,6604	0,0043	0,65 %
3,0	4	0,2206	0,0112	5,08 %	0,6503	0,0075	1,14 %
6,03	5	0,0420	-	-	0,6100	-	-
105°C	4	0	-	-	0,6112	0,0065	1,06 %

Tableau 7 : teneur en eau et volume apparent pour des échantillons décimétriques soumis à des contraintes hydriques croissantes.