

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

THÈSE

présentée à
L'UNIVERSITÉ DE PARIS VII
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Daniel TESSIER

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ORGANISATION
DES MATERIAUX ARGILEUX

Hydratation, gonflement et structuration
au cours de la dessiccation et de la réhumectation

Soutenue publiquement le 7 Février 1984 devant la commission d'examen

MM.G.MILLOT président

G.BOCQUIER

G.PÉDRO

R.PROST

J.P.QUIRK

MME.D.TCHOUBAR

M.R.WEY

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE : ELEMENTS D'INTRODUCTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DES ARGILES DANS LES SOLS

- Chapitre I - Le sol en tant que système poreux hétérogène - Rôle de la phase aqueuse et problème des contraintes développées
 - A . Présentation générale
 - B . Le sol dans son environnement habituel - Nature et intensité des contraintes développées au sein du milieu naturel
- Chapitre II - Caractérisation de la phase solide - Argiles et matériaux argileux
 - A . Caractères généraux des constituants argileux des sols
 - B . Discussion sur le choix d'un système de référence - Approche pondérale et approche volumique

DEUXIEME PARTIE - COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES - MODALITES EXPERIMENTALES ET RESULTATS GENERAUX

- Chapitre III - Présentation des conditions expérimentales
- Chapitre IV - Etude expérimentale du comportement hydrique - Analyse globale
 - A . Etude de la dessiccation des argiles
 - B . Etude de la réhydratation des argiles

TROISIEME PARTIE- L'ORGANISATION DES ARGILES ET SON EVOLUTION EN RELATION AVEC LE COMPORTEMENT HYDRIQUE

- Chapitre V - Organisation générale des argiles au cours de la dessiccation
 - A . Approche méthodologique : utilisation de la microscopie électronique à balayage et à transmission en vue de l'étude de l'organisation des argiles
 - B . Organisation générale des argiles sodiques aux très fortes teneurs en eau ($P = 0,032$ bar) et à une concentration en $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$
 - C . Organisation des smectites préparées avec les cations K, Ca et Mg 10^{-3}M et de la montmorillonite Na, $\text{NaCl } 1\text{M}$ ($P = 0,032$ bar)

D . Evolution de l'organisation des divers types d'argiles au cours de la première dessiccation

Chapitre VI - Evolution de l'organisation des argiles au cours de la réhumectation

Chapitre VII- Utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles dans l'étude de l'organisation des argiles

A . Aspects méthodologiques

B . Présentation et interprétation des résultats expérimentaux

QUATRIEME PARTIE- INTERPRETATION GENERALE DES RESULTATS - LES DIFFERENTS NIVEAUX D'ORGANISATION CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ARGILEUX ET LES MODALITES DE LEUR INTERACTION

Chapitre VIII-Modalités de l'hydratation et genèse de la porosité microstructurale dans les matériaux argileux

A . Etude des relations phase liquide - phase solide dans les systèmes étudiés

B . Synthèse des résultats et interprétation d'ensemble

Chapitre IX - Propriétés macroscopiques des systèmes eau-argiles

A . Evolution du volume au cours de la réhumectation d'échantillons argileux - Définition d'une limite supérieure et inférieure

B . Gonflement macroscopique et structuration des matériaux argileux

Chapitre X - Aspects synthétiques de l'évolution des différents matériaux argileux au cours de la dessiccation et de la réhumectation

CONCLUSIONS GENERALES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

AVANT-PROPOS

Ce mémoire est l'aboutissement d'une quinzaine d'années de travail à la Station de Science du Sol de l'Institut National de la Recherche Agronomique à Versailles.

Il n'aurait certainement pas vu le jour si je n'avais eu la chance d'entrer dès mes premiers pas dans la recherche, dans la mouvance intellectuelle de Monsieur G. PEDRO, Directeur de recherches à l'I.N.R.A., président de l'Association Française pour l'Etude du Sol. Celui-ci a assuré la majeure partie de ma formation et j'ai bénéficié plus que d'autres de sa grande richesse scientifique et humaine. Il m'a toujours fait confiance et je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Monsieur R. BETREMIEUX, d'abord Directeur du Laboratoire des Sols puis de la Station de Science du Sol a toujours été un interlocuteur attentif et bienveillant. J'ai profité de sa vision claire des problèmes de Science du Sol et de l'ambiance amicale qu'il a su créer au laboratoire.

Mon autre chance fut de rencontrer le Professeur J.P. QUIRK, Directeur du Waite Agricultural Research Institute d'Adélaïde (Australie). Certes sa présence à Versailles fut de courte durée mais il n'est pas exagéré de dire que ce travail ne serait pas devenu ce qu'il est s'il n'avait pas été précédé par le sien.

Monsieur le Doyen G. MILLOT, Professeur émérite à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, membre de l'Académie des Sciences m'a fait le grand honneur d'accepter de présider le jury. Je le prie de vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur G. BOCQUIER, Professeur de Pédologie à l'Université de Paris VII, s'est intéressé dès leur début à mes travaux sur l'organisation des matériaux argileux. Après de lui j'ai

trouvée une aide efficace et cordiale et je lui suis reconnaissant de m'avoir accueilli à l'Université de Paris VII.

Je dois exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur R. WEY, Professeur à l'Université de Haute-Alsace et Directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse qui a bien voulu accorder toute son attention à ce travail.

Monsieur R. PROST, Directeur de la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. à Versailles a participé à l'élaboration finale de ce mémoire en prenant connaissance du manuscrit dans le détail et en discutant chaque point avec bienveillance. Je le remercie de faire partie du jury.

Tous mes remerciements vont aussi à Madame D. TCHOUBAR, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui s'est vivement intéressée à mes recherches et qui a été à l'origine de la collaboration qui s'est instaurée entre la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. à Versailles et le laboratoire de Cristallographie de l'Université d'Orléans (ERA 841). J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec cette équipe et j'y ai bénéficié de concours très efficaces et généreux, en tout premier lieu de CH.H. PONS, dont j'ai beaucoup apprécié la compétence et la rigueur scientifique et intellectuelle. Sous sa direction, H. BEN RAHIEM a réalisé l'étude complète de l'évolution des systèmes eau - smectites en diffusion des rayons X aux petits angles, dont les résultats ont pu être inclus dans ce mémoire. Avec C. CLINARD nous avons obtenu des clichés en microscopie électronique à transmission de très grande qualité.

Je voudrais souligner que l'étude des argiles en diffusion des rayons X aux petits angles n'aurait pu être faite sans le concours du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique appartenant au Centre National de la Recherche Scientifique et à l'Université de Paris-Sud (Orsay).

On me permettra aussi d'avoir une pensée pour Messieurs S. HENIN, J. CHAUSSIDON, E.M. BASTISSE et G. MONNIER qui ont tant marqué les recherches en Science du Sol. J'ai conscience d'avoir reçu au cours des années passées au Laboratoire la

marque de leur personnalité.

Pour mes recherches, Monsieur MAMY, Chef de Département de Science du Sol de l'I.N.R.A. m'a toujours accordé les facilités nécessaires à leur réalisation : je l'en remercie.

Je dois aussi une mention particulière à tous mes collègues de la Station de Science du Sol de Versailles, principalement à J. BERRIER pour la mise au point de la méthode d'observation des échantillons d'argile à l'état humide en microscopie électronique à balayage.

Je n'oublierai pas M. ROBERT, A.B. DELMAS, L. LESSARD dont j'ai souvent sollicité l'aide et apprécié la disponibilité et les conseils.

De même J. LAPEYRONNIE, G. VENEAU, A.M. JAUNET, B. LE BERRE et CH. PELLISSIER ainsi que Madame MICHON, Madame COUSIN et Monsieur SCHMITT de la Station de Pathologie Végétale m'ont apporté une aide précieuse. Je remercie aussi Monsieur LEDRED de l'Ecole de Chimie de Mulhouse pour les échantillons qu'il m'a fournis.

J'adresse également mes remerciements à M. GRIMALDI, J.P. GILLARD, F. van OORT, A. BRUAND, L. CAMARA, C. CHENU, L.M. BRESSON, CH. TRUFFAUT, S. DAVID, E. GRANDJEAN, E. CHAUVET, G. BOURRIE qui, par leurs travaux sur les sols et les matériaux argileux, ont contribué à la mise au point de ce mémoire.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance aux personnes qui ont organisé avec persévérance l'édition de ce mémoire :

- Madame DIMEY pour la frappe,
- le bureau dessin du C.N.R.A. pour l'ensemble des schémas,
- l'équipe de reprographie du Service des Publications de l'I.N.R.A. pour l'impression.

Il suffit de tourner les pages qui suivent pour constater l'excellence de leur travail.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le sol est un milieu particulier qui se forme et évolue continuellement à l'interface de la lithosphère et de l'atmosphère et qui, à l'observation macroscopique, se présente en général comme un milieu plus ou moins discontinu.

De ce point de vue, lorsqu'il s'agit de sols pour lesquels la matrice peut être considérée comme rigide (sols riches en éléments grossiers de la taille des sables et des graviers), il est souvent impossible de distinguer d'autres discontinuités que celles délimitées par les grains eux-mêmes. En revanche, dès que le matériau contient une certaine proportion d'éléments fins, et en particulier des argiles, une structure macroscopique tend à s'individualiser au cours du temps. Il est alors aisé de montrer qu'à ce niveau, les conditions climatiques jouent un rôle essentiel : il en est par exemple ainsi de l'intensité de la dessiccation en relation avec la durée de la saison sèche, ou bien encore du régime hydrique consécutif à une réhumectation brutale.

A ce sujet, il faut bien distinguer au départ les événements exceptionnels, qui peuvent être à l'échelle décennale, voire même séculaire et plus, des variations à l'échelle saisonnière : un sol a donc une "histoire" qui, si l'on se réfère aux seuls paramètres physiques, doit nécessairement être prise en compte.

En fait, d'un sol à l'autre, le volume disponible pour les phases fluides peut être plus ou moins important. Il en est de même des discontinuités, de leur fréquence et de leur répartition directionnelle, qui constituent d'ailleurs des éléments essentiels de la fertilité "physique" du sol. On sait en effet que la géométrie du sol conditionne en particulier :

- la pénétration des racines, et par voie de conséquence, l'approvisionnement en eau des plantes ainsi que le développement de tous les êtres vivants du sol ;

- la circulation des fluides eau et air, donc la reconstitution de la réserve ou bien l'élimination de l'eau en excès du sol.

Cette présentation des choses recouvre notamment plusieurs aspects agronomiques importants, parmi lesquels on peut citer :

- la conservation des sols et l'amélioration de leurs caractéristiques sous l'angle plus spécialement physique ; notamment dans le cadre de travaux d'aménagement agricole (drainage, augmentation de la réserve en eau par éclatement) ;
- le travail du sol, mais aussi sa sensibilité au tassement ;
- enfin, sa stabilité structurale en fonction du temps.

En réalité, la maîtrise de ces différents aspects dépasse largement le strict domaine agronomique : c'est tout le problème de la genèse et de l'évolution des sols en général, et plus particulièrement de la formation et de l'évolution des structures spécifiques des grands types de sols argileux qui se pose aujourd'hui en Science du Sol.

Il est certain qu'un tel objectif ne pouvait être atteint entièrement en une seule étape de recherche, car il est nécessaire de faire intervenir différents niveaux d'investigation et plusieurs approches. Mais, si l'on s'en tient au seul cas des argiles pures et aux conditions d'évolution de leur organisation au cours de la dessiccation et de la réhumectation, il devenait possible d'apporter un certain nombre d'éléments qui peuvent servir en quelque sorte de fondations à l'objectif fondamental indiqué ci-dessus.

Plusieurs points sont alors à préciser :

- Le premier concerne la nature même des argiles. Celles-ci se présentent, par définition, sous la forme de particules extrêmement fines. En outre, si leur nature à l'échelle de l'unité structurale (feuillelet) et au niveau de l'empilement de feuillelets, est relativement bien précisée aujourd'hui, la connaissance de leurs assemblages au niveau macroscopique et pour les fortes hydratations, est beaucoup moins développée. Or, la réalisation d'une sorte de continuité entre les diverses échelles de caractérisation constitue un élément capital, dans la mesure où ce dernier permettra d'avoir à la fois une vision continue des niveaux d'organisation et une conception dynamique du système eau-argile.

- Cela vient en second lieu de la difficulté que l'on a à maîtriser correctement les paramètres énergétiques dans le domaine des contraintes extrêmement faibles, c'est-à-dire celles qui sont compatibles avec le développement de la structure des sols et de l'activité biologique en général.

Il se pose aussi le problème des méthodes d'étude de ces systèmes fortement hydratés.

Jusqu'à ce jour les travaux ont beaucoup plus porté sur la caractérisation de l'eau que sur celle de l'organisation de la phase solide aux différents niveaux, et en particulier au niveau de l'arrangement des particules. C'est la raison pour laquelle nous allons beaucoup insister ici sur les méthodes d'étude de la géométrie de la phase solide, qu'il s'agisse des méthodes d'observation (microscopes électroniques à balayage et à transmission) ou de mesure à partir du rayonnement X (diffusion aux petits angles).

L'utilisation de telles méthodes sur des échantillons fortement hydratés a d'ailleurs exigé une importante mise au point méthodologique : celle-ci sera donc traitée dans le détail au cours de ce mémoire ; nous veillerons en outre à bien préciser les limites de ces méthodes.

Au demeurant, dans un travail en rapport avec les propriétés physiques du sol, on ne peut se limiter à l'étude de la variation des seules phases solide et liquide. Il est absolument nécessaire de prendre en compte aussi la phase gazeuse, et donc d'interpréter l'évolution du système en présence de ces trois phases, c'est-à-dire d'étudier l'évolution simultanée du volume apparent et de la teneur en eau des échantillons.

Mais cela suppose que l'on puisse appréhender à la fois, l'eau présente dans des sites de taille extrêmement réduite participant à la dynamique de la géométrie du système et l'eau remplissant des espaces beaucoup plus grands. Un tel travail nécessite donc une réflexion sur l'état de l'eau et sur les différents modes d'expression de cet état de l'eau dans des systèmes hétérogènes comme les sols. De même, il faut poser le problème de la meilleure caractérisation possible de la phase solide, aussi bien au niveau de la structure cristalline qu'aux différents autres niveaux d'organisation. Il sera en effet nécessaire de comparer des résultats obtenus à partir de minéraux de constitution cristallographique variée, donc présentant une masse volumique de solide différente : aussi serons nous amené à proposer un système de référence unique pour tous les matériaux.

*
* * *

C'est donc à la description de l'organisation des argiles et à l'étude de leur évolution dans le domaine énergétique compatible avec le développement de l'activité biologique, que ce travail est consacré. Il vise essen-

tiellement à fixer le cadre de l'évolution des grands types d'argiles constituant les couvertures pédologiques, à proposer des modèles d'organisation et à décrire le fonctionnement de ces organisations au cours de la première dessiccation comme lors de la réhumectation. Les résultats enregistrés devraient nous permettre d'obtenir les éléments essentiels en vue d'une interprétation raisonnée du comportement des matériaux argileux dans les sols.

* * *

Au cours de ce mémoire, nous fixerons d'abord le cadre de l'étude, en présentant de façon très large le comportement des argiles et des sols argileux dans la nature. Il s'agira notamment de préciser les contraintes développées dans les sols et de caractériser les différentes phases, en particulier la phase solide des systèmes eau-argile : c'est ce qui sera abordé au cours de la première partie.

Dans la deuxième partie, après avoir fixé les modalités expérimentales, nous analyserons le comportement hydrique des argiles successivement au cours de la dessiccation et de la réhumectation. La nature minéralogique des argiles 2/1 (par l'intermédiaire du déficit de charge du feuillet notamment), ainsi que les principaux cations échangeables (Na, K, Mg, Ca) seront pris en compte à ce niveau. Les résultats obtenus nous permettront de donner une signification générale au phénomène d'hystérésis et d'indiquer le rôle des grands types de paramètres géochimiques (cations échangeables et concentration de la solution) et structuraux (nature du feuillet) sur les propriétés d'hydratation.

La troisième partie permettra ensuite de relier le comportement hydrique à l'organisation générale des systèmes eau-argile :

. A l'aide des méthodes d'observation, il sera alors possible de décrire l'organisation générale des matériaux et de montrer plus spécialement l'influence des paramètres structuraux (feuillets) et géochimiques ainsi que le rôle des contraintes, sur l'évolution de l'organisation en relation avec le comportement hydrique.

. D'autre part, pour décrire plus précisément et surtout de façon plus quantitative la géométrie des systèmes étudiés, nous présenterons les résultats des données de diffusion des rayons X aux petits angles. Ceux-ci permettront ainsi de distinguer les grands types d'eau dans les smectites.

L'essentiel des résultats de ce mémoire étant rapporté, nous tenterons dans la quatrième partie, une synthèse générale des données. Cet aspect sera abordé par l'intermédiaire de trois grands volets :

- Dans le premier, nous préciserons les modalités de l'hydratation et de la genèse de la porosité microstructurale au sein des matériaux argileux ;

- Puis, nous envisagerons la relation entre l'évolution de l'organisation et les propriétés macroscopiques des matériaux argileux ;

- Enfin, nous présenterons en nous appuyant sur une série de schémas récapitulatifs, l'ensemble de l'évolution des différents systèmes argileux, aussi bien au cours de la dessiccation que de l'humectation.

On aura fait ainsi un tour à peu près complet de l'objectif que nous nous étions assigné au départ.

P R E M I E R E P A R T I E

ELEMENTS D'INTRODUCTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT

DES ARGILES DANS LES SOLS

Ce travail étant avant tout consacré à l'étude du comportement des argiles dans ses divers aspects en fonction des conditions naturelles et en particulier des caractéristiques hydriques du milieu, il convient au départ de bien en fixer le cadre.

Au cours de cette première partie, nous serons d'abord amenés à présenter le sol comme un système hétérogène, multiphasé et susceptible de subir un certain nombre de contraintes. Cela fera l'objet du chapitre I. Dans le chapitre II, nous passerons ensuite à la caractérisation de la phase solide du sol en insistant sur les propriétés spécifiques des argiles et des matériaux argileux.

* * *

CHAPITRE I

LE SOL EN TANT QUE SYSTÈME POREUX HÉTÉROGÈNE RÔLE DE LA PHASE AQUEUSE ET PROBLÈME DES CONTRAINTES DÉVELOPPÉES

A.- PRESENTATION GENERALE

Introduction

L'examen au cours du temps du profil pédologique d'un sol argileux, par exemple du début du printemps à la fin du cycle végétatif des céréales d'hiver, permet de constater une évolution considérable de l'arrangement des constituants à l'échelle macroscopique.

Au début du printemps, on n'observe généralement que quelques discontinuités macroscopiques de type biologique facilement identifiables à leur forme plutôt cylindrique. En revanche, progressivement et surtout en fin de cycle végétatif, ainsi que pendant la période estivale, on voit apparaître de nombreuses discontinuités plutôt planes. Ces discontinuités délimitent alors des éléments géométriques, ou éléments structuraux, dont la forme est généralement assez bien définie. A l'intérieur de ces éléments, il est alors possible d'en isoler d'autres, plus petits qui constituent les sous-éléments des premiers.

Cette organisation du sol, telle qu'on peut la mettre en évidence in situ, constitue *la structure du sol en place*. A partir des éléments struc-

turaux définis auparavant, qui sont parfaitement identifiables à l'oeil et séparés en particulier par des *fentes de retrait*, on peut ensuite, par simple fractionnement entre les doigts, séparer des *agrégats*.

Au niveau de la structure du sol, il est clair que les argiles jouent un rôle spécifique qui n'est pas seulement dû à leur propriété, commune à beaucoup d'autres constituants des sols, de pouvoir capter et de retenir l'eau. Le fait capital ici est que cette prise, ou ce départ d'eau, s'accompagne, dans la plupart des cas, d'une *modification du volume apparent* et qu'elle se traduit par une *réorganisation du matériau* à différentes échelles.

Dans ce domaine, à côté de la nature et de la quantité d'argile, les conditions climatiques jouent un rôle essentiel dans la dynamique de l'eau et, par la même, interviennent sur les caractéristiques du système tout entier.

Elles sont notamment à l'origine de *contraintes* qui déterminent la répartition des fluides (air et solution) au sein de la phase solide. Il est à remarquer que ces contraintes peuvent soit s'exercer directement, par exemple lors de l'évaporation, soit par l'intermédiaire des plantes (transpiration).

Au total, nous voyons qu'au cours de ce travail, il va falloir envisager le problème des relations eau-sol-atmosphère et, en particulier, eau-argile-phase gazeuse en contact avec le sol.

A ce sujet, la phase aqueuse jouant un rôle essentiel, c'est cette phase qui va, en premier, faire l'objet de nos préoccupations. Nous envisagerons donc sa répartition, son potentiel, ainsi que les interactions entre les différentes phases constitutives du sol. En outre, nous prendrons ensuite en compte les phénomènes physiques principaux impliqués dans les relations eau-solide.

I.- LA PHASE AQUEUSE DU SOL, SON POTENTIEL ET SA REPARTITION - ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction

Dans le domaine de la Science du Sol, il a été mis en évidence que l'eau retenue dans un sol est soumise à des *tensions*. En effet, pour les sols comme pour les matériaux argileux, l'eau remplissant les interstices

n'est pratiquement jamais libre, puisqu'il est nécessaire d'exercer une pression si on veut l'extraire. Cela a conduit à concevoir la notion de *potentiel de l'eau dans le sol*.

Le potentiel de l'eau a été défini au départ comme étant la quantité de travail par unité de masse d'eau qui est nécessaire pour passer d'un état donné de l'eau dans un solide poreux à celui de l'eau libre et pure. Par analogie, ce changement d'énergie peut être exprimé par la hauteur d'une colonne d'eau par rapport au niveau d'énergie de référence correspondant à une nappe d'eau libre.

On peut aussi exprimer les résultats en énergie libre molaire partielle ou en potentiel, c'est à dire en travail par unité de masse.

L'énergie avec laquelle l'eau est retenue a d'abord été appelée "potentiel capillaire" par BUCKINGHAM en 1907. C'est SCHOFIELD (1935) qui a suggéré d'utiliser le logarithme de cette tension et lui a donné le symbole pF (*). Pour SCHOFIELD, le pF est l'expression d'une différence d'énergie libre de l'eau basée sur la hauteur d'une colonne d'eau au-dessus d'une nappe d'eau libre et exprimée en cm. Il faut noter que le pF *n'implique pas un mécanisme spécifique de la tension de l'eau*, celui-ci peut être causé par de multiples forces qui peuvent être de différentes origines : capillaire, osmotique, gravitaire, etc... Le pF est le logarithme à base 10 de la succion (h) exprimée en cm et correspondant à une différence d'énergie libre de l'eau :

$$pF = \log h$$

1) Les différentes composantes du potentiel de l'eau dans le sol

A l'équilibre, le *constituant eau* de la phase liquide du sol est soumis à différentes actions parmi lesquelles :

- . le champ gravitaire
- . les substances dissoutes
- . la géométrie du système
- . les pressions externes exercées

qui sont les composantes principales du potentiel total de l'eau ψ_t (A.I. S.S. , 1976).

(*) par analogie avec le terme pH. pF signifie en anglais "potential of free energy"

On a ainsi $\Psi_t = \Psi_g + \Psi_o + \Psi_p$

où Ψ_g est le potentiel gravitaire

Ψ_o est le potentiel osmotique

Ψ_p est le potentiel de pression

Notons tout d'abord qu'il apparaît un potentiel lié à la composition de la solution du sol, qui est le potentiel osmotique. Ce fait mérite d'être souligné, dans la mesure où il faudra prendre en compte la composition de la solution et non pas le seul constituant "eau" du système.

En ce qui concerne les autres paramètres, la question principale à laquelle nous sommes confrontés concerne de toute évidence le potentiel de pression. Suivant les conditions du milieu, les pressions exercées sur le sol peuvent être appliquées, soit par l'intermédiaire d'une pression mécanique exercée par un engin, un outil ou par le sol lui-même : pression pédostatique (HUMBEL, 1976) ou par le sédiment : pression lithostatique, soit encore préférentiellement sur la phase liquide : elle peut alors être positive (pression) ou surtout négative (suction).

Naturellement, c'est bien sûr ce dernier mode d'application des contraintes, qui nous intéresse particulièrement dans le cas de la formation et de l'évolution de la structure des sols sous l'effet des conditions climatiques.

2) Le potentiel de pression et la géométrie d'un corps poreux

Si l'on s'en tient au cas de la dépression de l'eau au sein de la phase solide, il convient de rappeler les deux principales situations qui peuvent être rencontrées dans la nature.

a) Cas d'un matériau rigide

Ce matériau poreux se comporte comme une matrice parfaitement stable (dimensionnellement). C'est par exemple ce qui se passe dans des corps poreux, tels une pierre ponce ou un grès. On peut alors voir dans ce cas (fig. I.1) que toute élimination d'eau à l'intérieur du système poreux par l'intermédiaire d'une suction, n'entraîne aucune évolution du volume des pores (v), et ce, que l'on soit en dessiccation ou en humectation. Mais on peut remarquer en même temps, que les courbes obtenues en dessiccation et en humectation ne sont pas superposées. C'est là un phénomène

d'*hystérésis*. Le comportement de ce type de matériau a été particulièrement bien étudié par GRAS (1971). Il est celui de tous les matériaux poreux rigides, tels que les matériaux crayeux ou quelques roches calcaires ou encore certaines formations d'origine volcanique.

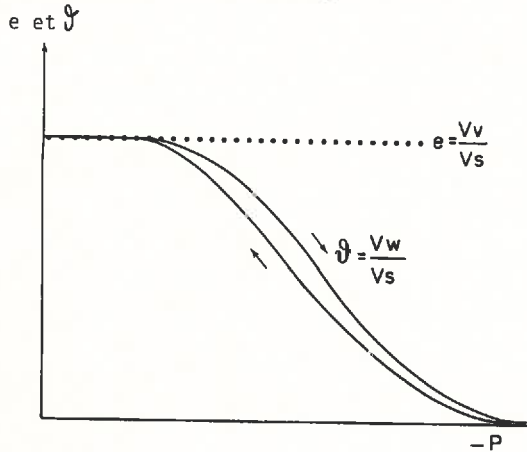


Fig.I.1 - Représentation schématique de la variation de l'indice des vides e et du contenu en eau θ en fonction de la succion ; cas d'un matériau rigide

b) Cas d'un matériau déformable

Chaque modification de la valeur de la succion entraîne une variation de la teneur en eau, qui se traduit par un changement du volume apparent. Ainsi, au cours de la dessiccation d'un échantillon d'argile (fig.I.2), on constate que toute élimination d'eau est, dans une très large gamme de succions, accompagnée par une *diminution du volume identique* : le matériau reste alors saturé d'eau. On observerait d'ailleurs un phénomène analogue, mais naturellement inverse, lors de la réhydratation.

Un tel comportement est en général caractéristique des matériaux divisés, et par conséquent, des argiles dans les sols. Nous analyserons plus loin cette question ; mais, d'ores et déjà, nous pouvons souligner que s'agissant des argiles, le phénomène devient très marqué et peut présenter deux aspects :

- un réarrangement des particules constitutives du matériau,

- une modification de la géométrie des particules elles-mêmes, qui peuvent en particulier changer de forme et de dimension.

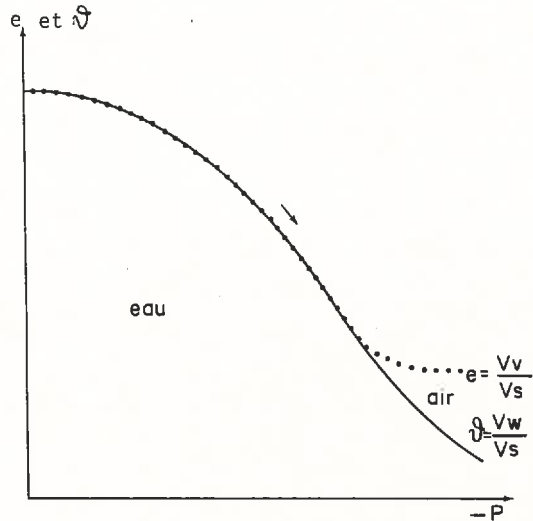


Fig.I.2 - Représentation schématique de la variation de l'indice des vides (e) et du contenu en eau (w) obtenue au cours de la dessiccation d'un échantillon argileux

c) Conclusions

Après ces premières constatations générales, il apparaît que l'étude du comportement des argiles passe, d'une part, par la *caractérisation de l'état de l'eau* retenue à l'intérieur du système et d'autre part, par une *connaissance précise de l'organisation de la phase solide et de son évolution*.

En fait, il apparaît déjà que la géométrie du système dépend en particulier des interactions entre les différentes phases constitutives du sol (phases solide, liquide et gazeuse) ; aussi est-ce cette question qu'il nous faut aborder maintenant par l'intermédiaire des phénomènes physiques impliqués dans les relations eau-argile.

II.- LES PHENOMENES PHYSIQUES IMPLIQUES DANS LES RELATIONS EAU-ARGILE

Pour aborder les phénomènes impliqués dans les relations eau-sol et eau-argile, il est bon avant tout, de se référer à un certain nombre d'auteurs parmi lesquels on peut citer DEFAY et PRIGOGINE (1951), FRIPIAT *et al.* (1971), YOUNG et WARKENTIN (1975), HENIN (1977), POPIEL (1978), SPOSITO (1981), TEMPERLEY *et al.* (1978), YARIV et GROSS (1979), BOURRIE et PEDRO (1979).

Au cours de ce paragraphe, notre but n'est pas de présenter une revue bibliographique exhaustive dans ce domaine, mais plutôt de faire apparaître quelques éléments, qui, notamment au regard des propriétés de l'eau en tant que constituant du sol ou des argiles, jouent un rôle important.

1) Interactions entre les différentes phases constituant le sol : Notion de tension interfaciale

Le fait que la plus grande partie de l'eau du sol échappe à la gravité illustre parfaitement bien un phénomène tout à fait général dans la nature que l'on désigne par tension interfaciale et qui est souvent remplacé aujourd'hui par énergie interfaciale (*).

Il est en effet bien connu que les molécules d'un liquide qui se trouvent à l'interface entre deux phases, et par exemple à l'interface liquide-gaz, ne subissent pas une attraction uniforme (isotrope) comme celles qui sont présentes dans la masse du liquide. C'est cette attraction non uniforme qui est à l'origine de la *tension interfaciale* (fig. I-3).

Il est à remarquer que ce type de tension est subie par toutes les molécules qui se trouvent à la séparation entre deux phases ou interface et que celle-ci peut apparaître en particulier entre les phases *liquide-solide, liquide-gaz ou solide-liquide*.

a) En fait, dans le cas des sols, il convient d'abord de s'interroger sur les types d'interfaces en présence :

- Dans les matériaux granulaires et pouvant être considérés comme rigides, (les sables par exemple), on aurait affaire le plus souvent aux trois types d'interfaces énoncés précédemment.

(*) qui numériquement est identique à la tension interfaciale, mais cette dernière à la dimension d'une force mécanique par unité de longueur.

- En revanche, pour les argiles et comme cela sera montré ultérieurement, ce sont essentiellement les phases solides et liquides qui sont présentes dans la masse du matériau.

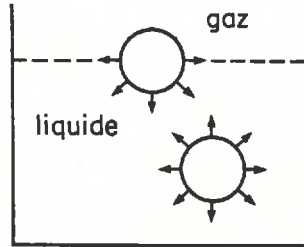


Fig.I.3 - Illustration de l'attraction non uniforme des molécules dans la masse et à la surface d'un liquide

b) En second lieu, en ce qui concerne les argiles, il faut aussi tenir compte de l'évolution de la géométrie du système (cf. 3^e et 4^e partie) et admettre une possible variation de l'extension de la surface (par exemple celle en contact avec la phase gazeuse, mais aussi celle en contact avec les phases solide et liquide). Or cette extension implique en particulier la participation de nouvelles molécules qui, en venant à l'interface, vont entraîner une modification de l'ensemble des caractéristiques du système. Aussi convient-il donc d'envisager plus précisément les propriétés thermodynamiques caractéristiques des différentes interfaces de tels systèmes.

2) Propriétés thermodynamiques de l'interface - Définition thermodynamique de la tension interfaciale

Pour un système thermodynamique ouvert constitué de i composants, les variations d'énergie totale interne, énergie d'HELMHOLTZ et GIBBS, provoqué par les changements de pression P , volume V , température T et nombre de molécules n_i sont donnés par les expressions suivantes présentées sous la forme différentielle :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

où μ_i est le potentiel chimique du composant i .

Il convient de remarquer que ces expressions conviennent pour des matériaux dont la surface est parfaitement fixe et qu'elles ne tiennent pas compte de la variation éventuelle de la surface interfaciale dont nous venons de parler. Pour prendre en compte cette surface, il faut donc ajouter un terme γdA soit :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \\ dF &= -SdT + PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \end{aligned}$$

ou γdA est le changement d'énergie correspondant à une variation d'aire dA .

Il en résulte une nouvelle définition de la tension interfaciale qui est :

$$\gamma = \frac{\delta U}{\delta A} \quad \gamma = \frac{\delta F}{\delta A} \quad \gamma = \frac{\delta G}{\delta A}$$

Celle-ci est particulièrement intéressante, car elle montre que la variation d'énergie libre du système à température et pression constantes peut être attribuée à une modification de l'énergie libre interfaciale.

3) Relation avec l'angle de contact

Une expérience très simple permet de faire le lien entre la tension interfaciale et l'angle de contact, tel qu'on peut le mettre en évidence dans les phénomènes capillaires. Soit une petite goutte de liquide placée sur un solide, la forme de la goutte dépend non seulement des forces de la pesanteur, mais aussi de l'intensité des forces interfaciales : plusieurs cas peuvent alors se présenter (fig.I.4) :

- la goutte reste pratiquement sphérique s'il existe une forte répulsion entre le liquide et le support ;

- au contraire, s'il apparaît une forte attraction entre le liquide et le solide, la goutte va couvrir une plus grande partie de la surface. Trois interfaces peuvent alors être distinguées : solide-liquide (SL), liquide-vapeur (LV) et solide-vapeur (SV) correspondant à trois éner-

gies interfaciales γ_{SL} , γ_{LV} et γ_{SV} . L'angle existant entre le liquide et le solide est appelé angle de contact θ . A n'importe quel point de rencontre des trois phases, la goutte est sous l'influence des trois tensions interfaciales. Quand le système est au repos, un équilibre s'établit et on a :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Nous remarquerons à ce niveau que θ est *indépendant de la taille de la goutte, mais ne dépend que des trois tensions interfaciales considérées, donc de la nature du solide, du liquide et du gaz.*

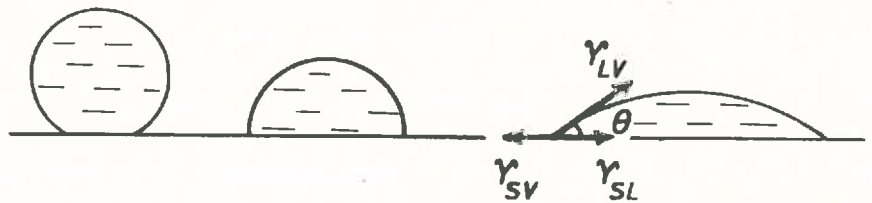


Fig. I.4 - Formes des gouttes de liquide placées sur un solide

4) Ascension capillaire

A partir des données précédentes, il est aisé de concevoir le mécanisme de l'ascension capillaire.

Considérons un tube de verre fin partiellement immergé dans un liquide (fig.I.5). Si une attraction existe entre le liquide et le solide, on constate qu'un ménisque concave apparaît dans le capillaire et que le liquide monte jusqu'à une hauteur (h) déterminée. A l'équilibre, la différence de pression entre la surface concave et la pression à l'état de référence est exactement contrebalancée par la pression hydrostatique de la colonne du liquide.

En considérant que le ménisque est hémisphérique, c'est-à-dire que l'angle de contact (θ) est égal à zéro, et donc que le liquide mouille parfaitement la paroi, il est aisé de montrer que l'excès de pression est égal à $\frac{2\gamma}{r}$, où r est le rayon du capillaire. Ainsi à l'équilibre, on a :

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

où ρ est la densité du liquide et g l'accélération de la pesanteur. Ce mécanisme permet d'expliquer les remontées capillaires de l'eau dans le sol. Nous remarquerons ainsi qu'à une taille des pores déterminée correspond une hauteur maximale de l'ascension capillaire (*).

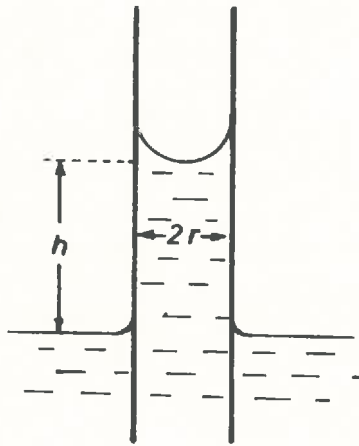


Fig. I.5 - Montée d'un liquide dans un tube capillaire

5) Relation entre la courbure de surface et la pression de vapeur

A partir de considérations thermodynamiques, KELVIN a pu montrer d'un autre côté que l'on pouvait relier la pression partielle de vapeur d'eau à la courbure de la surface d'un liquide à l'interface solide-liquide-gaz par la relation :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 V \gamma}{R T r} \cos \theta$$

où P est la pression de vapeur d'eau dans la phase gazeuse ;
 P_0 est la pression de vapeur saturante ;

(*) ou ce qui revient au même, une taille maximale de pores remplis d'eau compatible avec une dépression de l'eau à l'intérieur d'un système.

- V est le volume molaire de l'eau ;
- R est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température.

On met ainsi en évidence que la taille maximale des pores remplis d'eau diminue, pour un angle θ donné, au fur et à mesure que la pression partielle de vapeur d'eau décroît. Cette relation est importante car elle permet, en particulier pour un système constitué de pores dont les parois sont rigides et à l'équilibre, de calculer la taille maximale des pores compatible avec une pression de vapeur d'eau, c'est-à-dire avec l'humidité relative de l'air.

En fait, la formule de KELVIN présente un autre avantage, car elle permet de faire le lien entre les propriétés capillaires et les données thermodynamiques. A ce niveau, il s'agit surtout de définir les conditions qui, dans le cadre de notre expérimentation, vont nous permettre de fixer des paramètres et de les faire varier. C'est ce que nous allons voir en envisageant le problème de l'activité et du potentiel chimique de l'eau.

6) Activité de l'eau - potentiel chimique - relation avec le potentiel total de l'eau du système

On sait d'après de nombreux auteurs, que l'humidité relative de l'air (H R) est une expression de l'activité de l'eau (a_w) puisque :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{H R}{100} = a_w^{(*)}$$

En réalité, cette notion d'activité de l'eau est beaucoup plus générale que la simple considération de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air, car *elle s'applique aussi au cas des solutions.*

En effet, qu'il s'agisse d'une pression partielle de vapeur d'eau ou d'une solution saline, l'activité de l'eau est liée au potentiel chimique par la relation :

$$\mu = \mu_0 + R T \ln a_w$$

(*) Il convient de noter que cette expression n'est valable que si on se trouve dans le domaine où les gaz se comportent comme des gaz parfaits

où : μ_0 est le potentiel chimique de l'état de référence du système,
 μ est le potentiel chimique correspondant à l'état a_w

A partir de là, si on considère :

$$\Delta \mu = \mu - \mu_0 = RT \ln a_w$$

on constate qu'il est possible de définir le potentiel de l'eau par rapport à un état de référence, en l'occurrence μ_0 . Cette différence de potentiel par rapport à l'état de référence n'est autre que ψ_t le *potentiel total de l'eau*, tel que nous l'avons envisagé auparavant.

Il convient de souligner ici l'importance de l'équation précédente, car elle nous permet d'accéder à une caractéristique *globale* du système par l'intermédiaire du potentiel total de l'eau. Néanmoins comme différentes situations peuvent apparaître dans la nature au regard des différentes composantes de ψ_t , celles-ci doivent être maintenant prises en compte ; c'est ce que nous allons envisager ci-dessous.

III.- ANALYSE DES DIFFERENTES COMPOSANTES DE ψ_t DE L'EAU DANS LES SOLS

Il convient d'abord de rappeler quelles sont les principales situations qui peuvent être rencontrées dans les sols du point de vue des potentiels de l'eau (fig.I.6)

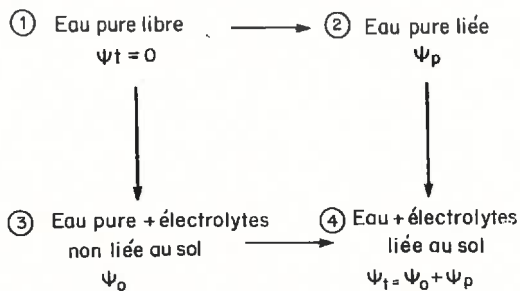


Fig.I.6 - Cycle de HESS de l'eau dans le sol
 d'après BOURRIE et PEDRO (1979)

1. pure et libre
2. pure et liée
3. chargée en électrolytes et libre
4. chargée en électrolytes et liée

a) Le cas (1) est tout à fait représentatif d'un matériau dans lequel le constituant eau se trouve à l'état de référence comme par exemple : $P_0 = 1$ atmosphère et $T = 293$ K.

b) Dans le cas (2), on a affaire à une eau pure en dépression au sein du système. Si on considère une mole d'eau de volume \bar{V}_w^0 , l'énergie dépensée pour faire passer le volume molaire de P_0 la pression de référence à P la pression appliquée au système correspond à la variation d'enthalpie libre, soit :

$$\Delta G = \int_{P_0}^P \bar{V}_w^0 \cdot dP$$

Comme l'eau peut être considérée comme incompressible dans le domaine des pressions envisagées \bar{V}_w^0 est constant et $\Delta G = \bar{V}_w^0 (P - P_0)$. Ainsi, en appliquant à un échantillon de sol une pression gazeuse (par exemple par l'intermédiaire d'une presse à membrane), on peut fixer ΔG avec précision.

Mais, lorsque l'on ne se réfère plus à une énergie (ΔG), mais à la pression de l'eau à l'intérieur du système, on peut alors en déduire que :

$$\psi_p = P - P_0 = \Delta p$$

A ce sujet, il convient de bien situer les deux cas extrêmes, qui peuvent être rencontrés lors de l'application d'une pression gazeuse sur un solide hydraté :

1) Si le matériau est parfaitement rigide, ψ est appelé *potentiel matriciel* (ψ_m) (A.I.S.S., 1976) ;

2) Si en revanche, dans la gamme d'application des pressions considérées, le matériau est *parfaitement déformable*, chaque *incrément de pression* provoque une *variation du volume apparent égale au volume d'eau*

éliminé : c'est le cas des systèmes eau-argile saturés d'eau. ψ_p est alors appelée *pression de gonflement* (LOW et ANDERSON, 1958 ; PROST *et al.*, 1983).

c) Le cas (3) correspond à une eau chargée en électrolytes, mais dont la *surface est libre*. On peut alors appliquer la relation générale qui relie l'activité de l'eau dans la solution au potentiel osmotique (ψ_o) :

$$\psi_o = R T \ln a_w$$

En fait, dans ce cas, l'activité de l'eau ne dépend que de l'activité des ions en solution. Jusqu'à ce jour, aucune relation simple n'a pu être établie entre la concentration en sel et l'activité de l'eau, et donc le potentiel osmotique. Une équation empirique a été obtenue à partir de mesures de tensions de vapeur (HELGESON, 1969). Des éléments complémentaires ont été apportés ensuite par FRITZ (1976).

En définitive, pour prendre en compte le potentiel osmotique, on se réfère donc à des tables qui donnent a_w en fonction de la concentration saline pour chaque type de solution.

d) Enfin, lorsque l'eau est à la fois liée et chargée en électrolytes (cas 4), la principale difficulté consiste à faire la part des potentiels osmotiques dans la relation :

$$\psi_t = \psi_o + \psi_p$$

En laissant un échantillon d'argile en équilibre avec une pression partielle de vapeur d'eau, on sait seulement qu'on a égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases, puisque :

$$\mu_g = \mu_e = R T \ln a_w = \psi_t$$

avec :

- μ_g potentiel de l'eau dans l'air
- μ_e potentiel de l'eau de la solution

Ainsi, comme le rappellent SPOSITO (1981) et BOURRIE et PEDRO (1979), s'il est possible dans ce cas d'accéder au *potentiel total* de l'eau au sein d'un échantillon de sol ou d'argile, on ne peut différencier la part qui revient au *potentiel osmotique* de celle qui résulte du *potentiel de pression*.

Néanmoins il faut faire remarquer à ce stade que, en fixant la composition de la solution interstitielle *au départ* de l'expérimentation et en soumettant un matériau à une pression Δ_p (mesurée par rapport à la pression atmosphérique), nous serons amenés à faire varier préférentiellement le paramètre de pression.

Dans le cas des argiles, ceci apparaît particulièrement important. En effet, compte tenu de la charge électrique de surface, de la nature des ions compensateurs et de leur répartition au voisinage de cette surface, il est certain que ces deux paramètres ne sont pas indépendants. Il conviendra de préciser ultérieurement à quel niveau les potentiels osmotiques et de pression jouent un rôle plus spécifique.

C'est ce que nous verrons lors de la description de l'organisation des argiles, notamment au cours des 3^e et 4^e parties.

IV.- CONCLUSIONS

Au cours des paragraphes précédents, nous avons été amenés à discuter de l'état de l'eau dans les systèmes eau-argile.

Dans un premier temps, nous avons surtout insisté sur le degré de division de la phase solide au sein des argiles et de l'existence de tensions aux interfaces.

Nous avons ensuite été conduit à préciser la notion de potentiel de l'eau et à mettre en évidence les moyens expérimentaux d'accéder aux diverses composantes du potentiel total ψ_t .

Il reste que, dans le cadre de cette discussion, nous n'avons pas encore envisagé la mise en oeuvre simultanée de pressions de différents types, mécaniques et hydriques(*) et notamment de l'"overburden potential" (TOWNER, 1981) et du potentiel d'enveloppe. En effet, nous n'avons pris en compte, ni le poids du sol, ni les contraintes latérales auxquels est soumis un échantillon de sol en place à une certaine profondeur. Nous reviendrons sur ce sujet au cours de la 4^e partie.

D'un autre côté il se pose, à ce niveau de la discussion, toute la

(*) C'est à dire correspondant à une variation Δ_p de la pression par rapport à la pression de référence qui est la pression atmosphérique et appliquée dans notre cas par l'intermédiaire d'une presse à membrane.

question des niveaux énergétiques atteints dans les sols. C'est ce que nous allons voir maintenant, afin de bien positionner l'expérimentation réalisée ici par rapport aux phénomènes naturels.

B.- LE SOL DANS SON ENVIRONNEMENT HABITUEL - NATURE ET INTENSITE DES CONTRAINTES DEVELOPPEES AU SEIN DU MILIEU NATUREL

D'après les données précédentes, il est clair que le potentiel de pression et le potentiel osmotique sont les deux grands types de paramètres à prendre en compte lors de l'expérimentation envisagée au cours de ce travail.

En effet, dans le milieu naturel, ce sont surtout les conditions climatiques, d'une part, et la composition de la solution en rapport avec la composition du sol d'autre part, qui jouent habituellement un rôle important.

Nous allons examiner brièvement cet aspect de la question ci-dessous.

I.- EQUILIBRES HYDRIQUES SOL-ATMOSPHERE - VARIATION DE L'ETAT DE L'EAU DANS LE SOL EN FONCTION DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU ATMOSPHERIQUE

1) Généralités

Nous ne traiterons pas dans ce paragraphe des équilibres sol-atmosphère pour des températures $< 0^{\circ}\text{C}$, car ces dernières conditions n'ont pas été mises en oeuvre au cours des recherches (*). Il s'agit surtout ici de montrer qu'elle peut être l'influence de la composition de l'air atmosphérique sur l'état de l'eau dans le sol. Ainsi, en supposant que le sol, ou un élément de sol est *en équilibre* avec l'atmosphère, il est alors possible de connaître l'état énergétique de l'eau.

2) Niveaux énergétiques de l'eau dans le sol

Nous avons reporté dans le tableau I.1 les différents modes d'expression de l'état de l'eau : activités de l'eau, potentiel chimique, pF, relation avec une pression externe appliquée, ainsi que la taille maximale des pores remplis d'eau d'un système *rigide*.

Il est important de souligner que le domaine compatible avec l'activité biologique, et en particulier avec le développement des plantes, cor-

(*) Nous donnerons néanmoins quelques données sur les contraintes développées par un abaissement de température.

respond à des potentiels de l'eau très faibles, comparés aux contraintes imposées par l'atmosphère. On se trouve en effet pour $a_w = 0,989$ (98,9 % d'humidité relative) à pF 4,18 (# 16 bars pour un matériau ne contenant pas de solution saline), c'est à dire au niveau du *point de flétrissement permanent des plantes*. On remarquera que les humidités relatives ambiantes dans nos régions tempérées avoisinent le plus souvent 70 % (pF 5,5) et vont même jusqu'à des valeurs < 50 % en été, ce qui correspond respectivement à des contraintes de l'ordre de 330 et 1000 bars.

Il résulte de ceci que le sol peut être soumis à des contraintes extrêmement variées au cours du temps. De ce fait, suivant les climats, les niveaux de contrainte atteints et leur durée d'action sont essentiellement variables. Or, ce sont ces contraintes qui concourent à l'individualisation de certains types de sols argileux. Il en est ainsi des vertisols qui se développent dans des matériaux riches en smectites lorsque le climat comporte une saison sèche prolongée (DUDAL, 1967). En revanche, dans les régions tempérées, nous avons mesuré des contraintes *maximales* beaucoup plus faibles de l'ordre de 10, 16 ou 25 bars (TESSIER et ISAMBERT, 1978).

*
+ *

Au total, compte tenu des données précédentes, et pour que dans le cadre de cette expérimentation les essais réalisés aient un sens vis-à-vis du milieu naturel, nous avons été amenés à examiner le comportement d'argiles soumises à des cycles d'humectation et de dessiccation, correspondant à la fois à des climats tempérés et à des climats beaucoup plus contrastés. Il sera donc nécessaire de couvrir la gamme des activités de l'eau allant de 1 à environ 0,5, c'est à dire des valeurs du pF nulles à celles voisines de 6.

II.- EQUILIBRES CHIMIQUES PHASE SOLIDE - SOLUTION

Il n'est pas dans notre propos d'aborder ici les cinétiques de dissolution et de cristallisation des sels réputés solubles et des silicates dans les sols. Néanmoins il nous paraît au départ nécessaire, afin de situer la composition de la solution expérimentale par rapport aux sols, de formuler quelques réflexions d'ordre général relatives au rôle du potentiel osmotique et aux phénomènes de salinisation.

TABLEAU I.1

Niveaux énergétiques et modes d'expression des différents états de l'eau dans le sol, relation avec la pression externe appliquée et taille maximale des pores correspondante

Pression gazeuse appliquée (bar) P	pF	Potentiel chimique de l'eau (J.kg^{-1}) μ	Activité de l'eau a_w	Abaissement de température °C	Taille maximale des pores remplis d'eau (μm)
0,010	1	- 1	0,999993		150
0,100	2	- 10	0,999927		15
1	3	- 100	0,99927		1,5
10	4	- 1000	0,9927		0,15
15,8	4,2	- 1580	0,9888	- 1,1	
100	5	- 10000	0,927	- 10	0,015
500	5,7	- 50000	0,695		
1000	6	- 100000	0,484	- 90	0,0015
chauffage à 105°C	\neq 7	-	\neq 0	-	-

- Par habitude, l'évaluation des "contraintes" subies par l'eau au sein d'un système argileux hydraté est réalisée par P(bar) ou pF (\log_{10} P en cm d'eau)
- Quand on parle de "suction", celle-ci correspond à -P(bar)

D'une façon générale, le transfert de l'eau dans le sol procède essentiellement de la mise en oeuvre de trois mécanismes :

- écoulement par gravité (ψ_g)
- transfert sous forme capillaire
- transfert sous forme gazeuse

Si le premier mode de transfert consécutif à un apport pluviométrique concourt à la dilution de la solution du sol, le second et surtout le troisième tendent à provoquer une concentration de la solution. En effet, comme l'ont montré DELMAS (1979) et GARCIA HERNANDEZ (1981), lorsque le temps de contact entre la solution et la phase solide augmente, la concentration augmente et les équilibres sol-solution tendent à se réaliser ; ceci se produit par exemple lorsque l'on passe de l'écoulement gravitaire au transfert par capillarité. Ultérieurement, par évaporation, la solution peut se concentrer jusqu'à la cristallisation d'une phase solide (saline ou autre).

De ce fait, la salinisation des sols est avant tout un phénomène climatique; elle se produit lorsque l'évaporation est relativement importante par rapport aux précipitations. Mais d'un autre côté, comme cela a été indiqué par SERVANT (1978), la composition de la roche-mère (sa richesse en Na en particulier) ou bien la possibilité d'intervention d'une eau de mer concourent aussi à enrichir la solution. Ceci étant, il semble donc utile de donner un aperçu des principaux sels réputés "solubles", qui doivent être pris en considération et de situer leur solubilité par rapport à celle des silicates et du carbonate de calcium.

L'examen du tableau I.2 montre alors que seuls les chlorures, quelques sulfates, les bicarbonates et carbonates de Na peuvent atteindre des concentrations de l'ordre de la *molarité*, c'est-à-dire des valeurs qui soient susceptibles d'intervenir sur les caractéristiques de l'eau dans le sol (*). En revanche, les teneurs en SiO_2 , CaCO_3 et CaSO_4 se situent dans des gammes de concentrations trop faibles pour jouer un rôle du point de vue des phénomènes osmotiques (*).

* * *

En conclusion, dans l'étude du mécanisme de l'hydratation et du gonflement, la concentration saline de la solution doit être prise en compte, car elle arrive à intervenir dans certaines conditions naturelles. Notons

(*) au regard de la pression osmotique de la solution

(*) il n'en est pas de même sur les phénomènes d'échange d'ions

TABLEAU I.2

Solubilité des principaux sels à 20°C d'après
D'ANS et LAX in SERVANT (1978) et solubilités
de CaCO₃ et SiO₂

Désignation du sel	Formule chimique	Solubilité en g par litre d'eau à 20°C	Molarité l ⁻¹
Chlorure de sodium	NaCl	360	6,15
Chlorure de magnésium	MgCl ₂	543	5,70
Chlorure de calcium	CaCl ₂	739	6,65
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	193	1,38
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	348	2,89
Sulfate de calcium	CaSO ₄	1,9	0,01
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	94	1,11
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	218	2,05
Carbonate de calcium	CaCO ₃	0,013	10 ⁻⁴
Quartz	SiO ₂	0,060	10 ⁻⁴

que ce problème a déjà été évoqué par de nombreux auteurs, et en particulier par AYLMOORE et QUIRK (1960), et qu'il fait l'objet actuellement des travaux de HALITIM (1984) ; c'est la raison pour laquelle nous nous bornons dans ce mémoire à étudier l'influence de la seule concentration en chlorure de sodium sur les argiles.

III.- CONCLUSIONS

L'analyse présentée au cours de ce chapitre conduit à faire ressortir quelques éléments relatifs aux conditions expérimentales mises en oeuvre dans ce travail :

- L'étude du comportement hydrique implique de prendre en compte avant tout les paramètres liés aux *contraintes climatiques*. De ce fait, la recherche que nous avons entreprise doit être réalisée dans une gamme de contrainte beaucoup *plus large* que toutes celles qui avaient été envisagées jusqu'à maintenant, en particulier lors de la plupart des études physicochimiques concernant le mécanisme de l'hydratation. Il nous faudra donc examiner plus

spécialement ici le domaine des *faibles* contraintes compatibles avec le développement des êtres vivants.

D'un autre côté suivant les matériaux, les contraintes qu'ils subissent ou qu'ils ont eu à subir à un moment donné de leur histoire apparaissent extrêmement variées. Cela pose le problème des états de départ à partir desquels nos études doivent être réalisées. Compte tenu de ce qui précède, nous devons nous situer entre deux extrêmes, à savoir : l'état de pâte (qui n'a jamais subi de contrainte) et celui correspondant à un équilibre avec une humidité ambiante de période estivale, c'est-à-dire environ pF 6.

En fait, une telle étude doit comporter deux phases :

- . la première est la phase de "mise en place" de l'organisation argileuse, qui est obtenue lors de la première dessiccation d'un échantillon d'argile préalablement dispersé ;
- . la seconde correspond au "fonctionnement" de cette organisation et comporte la *réhumectation* d'une argile après que celle-ci ait été soumise à une contrainte maximale déterminée. A ce sujet, nous encadrerons les situations extrêmes que l'on peut généralement rencontrer dans le milieu naturel, c'est à dire depuis des pF voisins de 4 en climat "peu agressif" jusqu'à des pF de l'ordre de 6.

• Le second facteur à prendre en compte est celui du potentiel osmotique de la solution. Dans nos expériences, nous prendrons soin de nous situer dans une gamme de concentrations telles que tout risque de dissolution des minéraux fragiles soit évitée ($\geq 10^{-3}M$) ; de ce point de vue, la composition de la solution sera telle que le comportement du matériau pourra pratiquement être ramené à celui de l'eau pure. Mais nous envisagerons d'autres situations dans lesquelles les échantillons seront préparés dans des conditions telles que le potentiel osmotique pourra jouer un rôle plus spécifique par rapport au potentiel de pression; c'est le cas par exemple des essais en présence de solutions concentrées en NaCl (1M).

*
* *

Ainsi, ce chapitre I nous a amené à envisager le sol sous l'angle des contraintes d'ordre physicochimique qui y sont développées et à nous intéresser plus particulièrement à la phase *eau*. Il nous faut maintenant passer à l'étude de la seconde grande phase du système, à savoir la phase solide argileuse.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DE LA PHASE SOLIDE

ARGILES ET MATÉRIAUX ARGILEUX

Introduction

Au cours du chapitre précédent relatif aux sols et aux argiles envisagés en tant que systèmes poreux hétérogènes, nous avons été amené à discuter de l'état du constituant eau au sein de tels systèmes. Si lors des considérations d'ordre thermodynamique, la phase solide a été prise en compte, notamment au travers de caractéristiques géométriques, il est clair que celle-ci n'a pas été jusqu'ici décrite dans le détail. Or nous savons que les argiles possèdent des caractéristiques spécifiques qu'il nous faut absolument définir avec précision. En fait, dans un travail portant sur l'organisation de tels minéraux, cela recouvre deux aspects principaux :

- Le premier est essentiellement de nature minéralogique ; il concerne en effet la structure cristalline des argiles et a trait en même temps à un certain nombre de caractéristiques qui lui sont associées : charge électrique, cation de compensation, surface développée. Cet aspect est fondamental, car il doit nous permettre de relier la nature des constituants argileux à un certain nombre de caractéristiques portant sur la forme et la taille des particules, ainsi que sur l'association de celles-ci.

- Le second aspect comporte une réflexion sur la meilleure définition possible d'un matériau poreux multiphasé à partir de variables relatives à la masse et au volume des différentes phases, et en particulier de celles

caractéristiques de la phase solide. Il s'agit en effet de pouvoir comparer entre-eux les divers matériaux expérimentés ici à l'aide d'un système de référence aussi général que possible.

A.- CARACTERES GENERAUX DES CONSTITUANTS ARGILEUX DES SOLS

Introduction

Dans les phénomènes physiques en rapport avec le comportement physique des sols (hydratation, gonflement, structuration) et qui sont susceptibles de se produire à l'échelle annuelle ou pluriannuelle, la phase solide minérale argileuse peut généralement être considérée comme *stable*. Il s'avère donc indispensable de se référer à des caractéristiques minéralogiques et structurales précises. C'est la raison pour laquelle il nous faut en premier aborder les problèmes de caractérisation minéralogique des argiles, avant de regrouper les autres données qui font de ces minéraux des constituants tout à fait originaux.

I.- CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES CONSTITUANTS ARGILEUX

Nous nous référerons aux données classiques de GRIM (1953), BROWN (1961), CAILLERE et HENIN (1963), MILLOT (1964), PEDRO (1967, 1979 et 1981), pour présenter brièvement les éléments de base relatifs à la structure et à la classification des argiles. Ensuite, nous présenterons les caractéristiques des différents échantillons argileux utilisés au cours de ce travail.

I.A. DONNEES DE BASE

1) Types structuraux

La plupart des minéraux argileux font partie, comme les micas, du groupe des phyllosilicates, c'est-à-dire des minéraux se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet élémentaire résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique. Ces cavités sont toujours associées de manière homogène et de façon planaire, conduisant à l'individualisation de couches qui sont ainsi, soit tétraédriques, soit octaédriques. Les deux principaux types structuraux de feuillets sont constitués de la manière suivante (tableau II.1) :

- 1/1 ou à 7 Å avec une couche tétraédrique et une couche octaédrique ;

- 2/1 ou à 10 Å avec deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique.

Le type 1/1 correspond à la kaolinite, alors que le type 2/1 est commun aux illites, smectites et vermiculites.

TABLEAU II.1

Constitution des principaux feuillets élémentaires simples

	Epaisseur A	Type	Nombre de plans anio- niques(O,OH)	Sigle habituel
Feuillets simples	7	kaolinite	3	1/1 ou Te-0c
	10	mica	4	2/1 ou Te-0c-Te

Remarque : il existe des pseudophyllites, ou argiles fibreuses, telles que la sépiolite et la palygorskite, qui ne seront pas évoquées dans ce travail. De même, nous n'envisagerons pas ici le cas des oxydes et hydroxydes.

2) Remplissage cationique : série di et trioctaédrique

Si le nombre de types structuraux est limité à deux pour les argiles phylliteuses, le remplissage des cavités définies auparavant diffère surtout par la nature et la diversité des cations occupant les tétraèdres et les octaèdres au sein de chaque couche :

- Pour la couche tétraédrique, toutes les cavités sont occupées,
- Pour la couche octaédrique, il se présente deux possibilités :
 - α. avec les cations divalents, toutes les cavités sont occupées
 - β. avec les cations trivalents, deux seulement sur trois; la troisième étant vide.

Pour chaque type structural, il peut donc exister deux séries de minéraux, qui sont nommés séries dioctaédrique (cations trivalents) et trioctaédrique (cations divalents).

Le fait d'être rempli par un type de cation ou un autre à des répercussions dimensionnelles au niveau de la carcasse anionique et entraîne

notamment des modifications de la dimension des paramètres a et b de la maille cristalline (SUQUET, 1978).

On trouve surtout dans les sols, la série dioctaédrique silico-alumineuse (mono et bisiallites), c'est-à-dire celle correspondant respectivement aux kaolinites (1/1) et le groupe illite-smectite (2/1). En ce qui concerne la série trioctaédrique, le minéral le plus connu dans les sols est la vermiculite (2/1).

3) Problème des substitutions isomorphiques

a) L'empilement des plans d'anions oxygène et OH délimitant des cavités tétraédriques et octaédriques de volume défini, des cations de nature différente mais de taille voisine peuvent se localiser dans les diverses cavités sans apporter de modification fondamentale à la structure (substitutions isomorphiques) :

- ainsi, les cavités tétraédriques peuvent être remplies par des cations tels Si, Al et Fe^{3+} ;
- les cavités octaédriques, qui sont plus grandes, sont occupées soit par des cations trivalents : Al et Fe^{3+} , soit par des cations divalents : Mg, Fe^{2+} ou même Li.

b) Mais lorsque la substitution dans l'une ou l'autre couche concerne des cations de rayon ionique similaire, mais de charge différente, le maintien de l'électroneutralité de l'édifice implique l'existence d'une *compensation des charges*.

Celle-ci peut apparaître :

- soit au sein des feuillets, qui de ce fait restent neutres ;
- soit surtout à *l'extérieur* des feuillets. Dans ce cas, les feuillets deviennent chargés et la compensation des charges est notamment réalisée par l'intermédiaire de divers cations métalliques.

c) Si on envisage tout d'abord les minéraux 2/1, qui, de ce point de vue, sont les plus variés (tableau II.2) plusieurs cas se présentent :

Il existe en effet des espèces sans substitution et à *feuillelet neutre* (talc, pyrophyllite).

Mais, la plupart des espèces sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des *feuillelets chargés* avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires. La charge du feuillelet (z) devient alors le paramètre fondamental ; z peut être entier et élevé (micas, tels que la muscovite et la phlogopite = 1) ou bien être plus faible comme dans les vermiculites ($0,6 < z < \sim 0,9$) et les smectites ($\sim 0,25 < z < \sim 0,6$).

En ce qui concerne les minéraux 1/1 et la kaolinite en particulier, le nombre de substitutions isomorphiques est toujours très limité et leur existence même est d'ailleurs fort discutée actuellement.

TABLEAU II.2

Cadre de la classification des phyllosilicates (AIPEA)

Type de feuillelet	Matériaux interfoliaires		Charge du feuillelet (z)	Groupes	
2/1 Te-Oc-Te	Espace vide	SANS	0	PYROPHYLLITE TALC	
	Espace interfoliaire occupé	CATIONS	CATIONS	$\sim 0,25 < z < \sim 0,6$	SMECTITES
			HYDRATES	$\sim 0,6 < z < \sim 0,9$	VERMICULITES
			CATIONS	$z \sim 1$	1 MICAS
			SECS	$z \sim 2$	MICAS DURS
		COUCHES D'HYDROXYDES	z VARIABLE	CHLORITES	
1/1 Te - Oc	Espace vide	SANS	0	KAOLINITE SERPENTINE	

(1) correspondant à une formule en T_4O_{10} pour les phyllosilicates 2/1

4) Nature et localisation des cations compensateurs

Nous serons amenés à distinguer les deux principaux cas rencontrés dans les sols.

a) Famille des illites et argiles micacées potassiques

Le potassium, qui est alors le cation compensateur de charge situé entre les feuillets, se localise à l'aplomb de deux cavités hexagonales de couches siliciques situées face à face ; il est en outre *sous forme anhydre*.

Pour ces minéraux, la superposition des feuillets est pratiquement réalisée au contact et de manière parfaitement ordonnée. De ce fait, l'échange du potassium situé entre deux feuillets ne peut, dans les conditions habituelles, se réaliser. Le *potassium interfoliaire ne participe donc pas à la capacité d'échange de l'argile*.

b) Famille des smectites et des vermiculites

Les cations compensateurs sont alors hydratés et la présence d'un film d'eau interfeuillets concourt à leur écartement. Suivant l'importance de la charge, on distingue :

- les vermiculites ($z > 0,6$) pour lesquelles l'empilement des feuillets est semi-régulier (SUQUET, 1978) ;
- les smectites ($z < 0,6$) se caractérisant par un empilement désordonné. On a alors ce qu'on appelle un *empilement turbostratique* qui conduit à des réseaux bidimensionnels (MERING et OBERLIN, 1971).

Il est important de souligner que dans le cas des argiles expansibles(*) (vermiculites et smectites), *tous les cations sont échangeables* et que, dans ces conditions, *la capacité d'échange doit être proportionnelle à la charge du feuillet* (si on néglige les charges de bordure des feuillets). En outre, ces cations peuvent être de nature très diverse. Les nombreuses analyses de capacités d'échange en cations effectuées dans les sols des régions tempérées montrent que Ca, Mg, Na, K sont, de loin, les cations basiques les plus fréquemment fixés sur les argiles des sols.

(*) Nous préférons le terme "expansible" au terme "gonflant" pour qu'il n'y ait pas de confusion avec le gonflement macroscopique.

I.B. CHOIX ET CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES ARGILES EXPERIMENTEES

Les argiles qui ont trait aux recherches rapportées dans ce travail ont deux origines : soit elles proviennent de gisements, soit elles ont été extraites de sols argileux.

Les premières ont été choisies, parce qu'elles sont d'un point de vue minéralogique aussi homogènes que possible et qu'elles constituent de ce fait des argiles modèles. Naturellement, la plupart des argiles des sols ne sont pas minéralogiquement homogènes et sont, elles-mêmes la plupart du temps, en mélange. Il convient donc de se référer aux argiles modèles, afin de mieux situer les argiles des sols par rapport à elles : c'est ce que nous allons envisager successivement.

1) Argiles_pures_modèles

Compte tenu des remarques précédentes relatives à la nature des argiles nous avons sélectionné un certain nombre d'échantillons en se référant à leurs caractéristiques structurales.

a) Pour les argiles 1/1, nous avons retenu deux kaolinites et une halloysite qui sont surtout différentes par la taille et la forme de leurs cristallites:

- la kaolinite de St-Austell (1 μm , plaquettes)
- la kaolinite de Provins (0,3 μm , plaquettes)
- l'halloysite de la Guadeloupe (0,1-0,3 μm , sphérules)

Les principales caractéristiques de ces argiles sont présentées dans le Tableau II.3. Il est à noter que la kaolinite de St-Austell contient une petite quantité de muscovite. La kaolinite de Provins, compte tenu de sa capacité d'échange renferme, comme l'a montré THIRY (1982) sur des argiles du même gisement, une petite quantité de smectite en position interstratifiée. Enfin, il est utile de rappeler que l'halloysite présente une raie de diffraction à 10 Å qui passe après séchage à l'étuve à environ 7,5 Å.

b) En ce qui concerne les argiles 2/1, le choix des échantillons a été réalisé de façon à couvrir une gamme de charge la plus large possible. La figure II.1 et le tableau II.4 rassemblent à cet effet l'ensemble des argiles retenues dans le cadre de l'expérimentation et permettent de voir

TABLEAU II.3

Principales caractéristiques des argiles 1/1 étudiées

	Surface externe		Forme des cristallites	Taille des cristallites		Capacité d'échange cations		Masse volumique g.cm^{-3}
	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$\text{cm}^2.\text{cm}^{-3} \times 10^4$		épaisseur (μm)	extension (ab) (μm)	$\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{g}^{-1}$	$\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.\text{cm}^{-3}$	
kaolinite de St-Austell	12	32	plaquettes	0,1	1	1	3	2,63
Kaolinite de Provins	63	167	plaquettes	0,015 à 0,020	0,30	30	80	2,65
Halloysite de la Guadeloupe	-	-	sphérules	0,20	0,20	13	35	2,70

la répartition des charges octaédriques et tétraédriques. Ainsi, il est possible de distinguer trois grandes familles d'argile dans les échantillons retenus (fig.II.1) :

a) *famille des smectites* : leur déficit de charge est compris entre -0,29 et -0,60 et son origine est généralement tétraédrique et octaédrique. Seules la nontronite se distingue par un léger excès de charge en couche octaédrique et l'hectorite par une absence totale de charge en couche tétraédrique ;

b) *famille des argiles micacées* : illite et glauconite, qui présentent un déficit de charge octaédrique et tétraédrique, et dont le déficit de charge du feuillet avoisine -0,8 ;

c) *famille des vermiculites*, dont le déficit de charge tétraédrique est inférieur à -1 et qui est caractérisée par un excès de charge octaédrique.

Il est à remarquer que la plupart des argiles utilisées dans ce travail sont bien connues par ailleurs. Les smectites de Belle Fourche, Santa Rita, Loréna, Cameron proviennent de la collection de SCHULTZ (1969). La

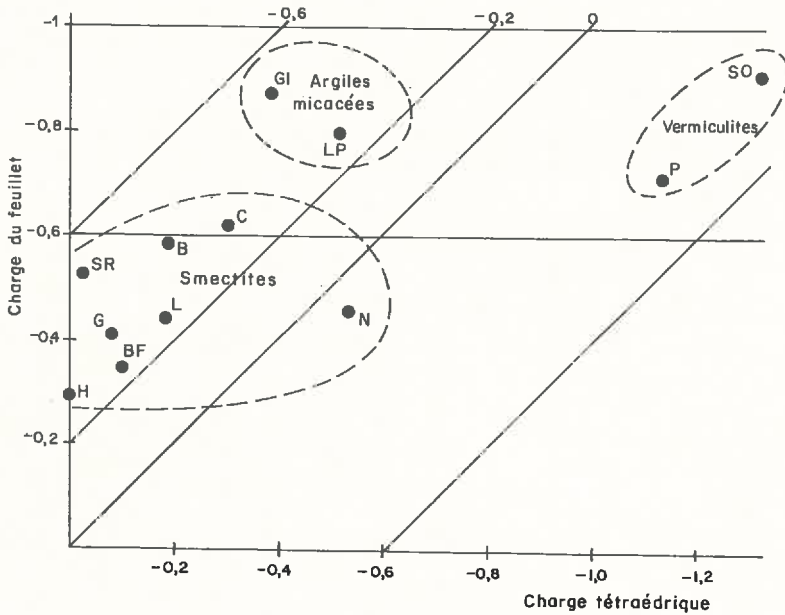


Fig.II.1 - Caractéristiques des différentes argiles 2/1 retenues suivant la charge du feuillet (direction verticale), sa localisation en couche tétraédrique (direction horizontale) ou octaédrique (direction diagonale)

montmorillonite du Wyoming a été particulièrement bien étudiée, par GAULTIER (1978) en dernier lieu. Les argiles micacées : illite du Puy et glauconite de Cormes, ont été respectivement prélevées et décrites par GABIS (1958), ROBERT *et al.* (1973). La vermiculite de Palabora nous a été fournie par R. Le DRED (Le DRED et WEY, 1978).

Nous avons prélevé la smectite de Béthonvilliers dans l'horizon B d'un sol argileux développé au dépens d'une argile sédimentaire cénomaniennne. Ce sol a été décrit par ISAMBERT (1982). Les autres argiles 2/1 : hectorite, nontronite de Garfield, vermiculite de Santa Ollala ont fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de R. PROST (1975) pour l'hectorite, et de De La CALLE, GLAESER et PEZERAT (1978) pour la nontronite.

L'ensemble des formules structurales relatives à ces échantillons figurent dans le tableau II.5. Celles-ci ont été établies sur la base de 10 oxygènes.

TABLEAU II.4

Argiles 2/1 retenues avec la charge du feuillet par demi-maille cristalline et la répartition de la charge

Echantillon	Notation	Charge du feuillet (z)	Déficit de la charge tétraédrique	Charge octaédrique
Hectorite d'Hector	H	- 0,29	-	0
Montmorillonite de Belle Fourche*	BF	- 0,35	- 0,10	- 0,25
Montmorillonite du Wyoming	W	- 0,35	- 0,04	- 0,31
Montmorillonite grecque	G	- 0,40	- 0,08	- 0,32
Smectite**de Loréna*	L	- 0,44	- 0,18	- 0,26
Nontronite de Garfield	N	- 0,46	- 0,54	+ 0,08
Montmorillonite de Santa Rita*	SR	- 0,52	- 0,01	- 0,51
Smectite**de Béthonvilliers	B	- 0,58	- 0,18	- 0,40
Smectite**de Cameron*	C	- 0,61	- 0,30	- 0,31
Vermiculite de Palabora	P	- 0,72	- 1,15	+ 0,43
Illite du Puy	I	- 0,80	- 0,52	- 0,28
Glaucosite de Cormes	G1	- 0,87	- 0,37	- 0,50
Vermiculite de Santa Ollala	SO	- 0,92	- 1,31	+ 0,39

* échantillon provenant de la collection de SCHULTZ (1969)

** le terme smectite a été utilisé pour les argiles dont la nature cristallographique ne répond pas à la définition de la montmorillonite, de la beidellite ou de la nontronite pratiquement idéales

En ce qui concerne les argiles 1/1, la kaolinite de St-Austell a été étudiée par LIETARD (1977) ; cet échantillon correspond au nom commercial de "suprême". La kaolinite de Provins a déjà fait l'objet de nombreuses

études parmi lesquelles on peut citer THIRY (1982). Quant à l'hailloysite, celle-ci provient d'un sol de Guadeloupe (Antilles) décrit par COLMET-DAAGE

Toutes ces argiles nous ont paru suffisamment pures et homogènes pour constituer des argiles modèles ; elles seront nos références minéralogiques en matière de comportement. On peut néanmoins remarquer que certaines d'entre-elles proviennent de *gisements* (hectorite, montmorillonite du Wyoming et grecque, kaolinite de St-Austell par exemple), c'est-à-dire qu'elles se sont formées dans des conditions un peu particulières par rapport aux argiles des sols.

TABLEAU II.5

Formules structurales des minéraux 2/1 retenus dans l'expérimentation

I	: {Si _{3,48} Al _{0,52} } {Al _{1,24} Ti _{0,04} Fe ³⁺ _{0,32} Fe ²⁺ _{0,02} Mg _{0,38} } Ca _{0,07} K _{0,66}
N	: {Si _{3,46} Al _{0,54} } {Al _{0,01} Fe ³⁺ _{1,92} Fe ²⁺ _{0,02} Mg _{0,31} } Ca _{0,23}
H	: {Si ₄ } {Mg _{2,71} Li _{0,29} } Ca _{0,15} (F ⁻ OH) ₂
GI	: {Si _{3,63} Al _{0,37} } {Al _{0,45} Fe ³⁺ _{1,14} Fe ²⁺ _{0,04} Mg _{0,31} } Ca _{0,08} K _{0,68} Na _{0,03}
G	: {Si _{3,92} Al _{0,08} } {Al _{1,55} Ti _{0,02} Fe ³⁺ _{0,04} Fe ²⁺ _{0,04} Mg _{0,38} } Ca _{0,18} Na _{0,03}
SR	: {Si _{3,97} Al _{0,02} } {Al _{1,48} Fe ³⁺ _{0,05} Mg _{0,45} } Ca _{0,25} K _{0,01}
L	: {Si _{3,82} Al _{0,18} } {Al _{1,54} Fe ³⁺ _{0,20} Fe ²⁺ _{0,02} Mg _{0,23} } Ca _{0,22} K _{0,06}
BF	: {Si _{3,90} Al _{0,10} } {Al _{1,55} Fe ³⁺ _{0,17} Fe ²⁺ _{0,01} Mg _{0,29} } Ca _{0,15} K _{0,03}
C	: {Si _{3,70} Al _{0,30} } {Al _{1,36} Fe ³⁺ _{0,42} Fe ²⁺ _{0,02} Mg _{0,15} } Ca _{0,20} K _{0,21}
B	: {Si _{3,82} Al _{0,18} } {Al _{1,32} Fe ³⁺ _{0,39} Mg _{0,23} } Ca _{0,23} K _{0,11} Na _{0,1}
W	: {Si _{3,96} Al _{0,04} } {Al _{1,53} Fe ³⁺ _{0,18} Mg _{0,26} Ti _{0,01} } Ca _{0,17} K _{0,01}
P	: {Si _{2,85} Al _{0,85} } {2 H ⁺ } {Fe ³⁺ _{0,28} Fe ²⁺ _{0,01} Mg _{2,65} Ti _{0,05} Cr _{0,01} } Ca _{0,36}
SO	: {Si _{2,72} Al _{1,28} } {Al _{0,06} Fe ³⁺ _{0,24} Fe ²⁺ _{0,03} Mg _{2,59} Ti _{0,08} } Ca _{0,41}

2) Particularités et intérêt des argiles extraites des sols

Les argiles présentes dans les sols ne sont pas, pour la plupart, aussi pures que les argiles de gisement. Parmi les argiles venant des sols, la smectite de Béthonvilliers a néanmoins pu être positionnée à l'intérieur du schéma (fig.II.1), bien que 16 % de la charge des feuillets soient compensés par du potassium non échangeable. Mais, c'est un cas un peu exceptionnel. En général, les argiles des sols, même lorsqu'elles semblent homogènes, ne sont pas en réalité *minéralogiquement pures*^(*) et ce, pour deux raisons principales :

- On peut avoir affaire à un mélange de deux espèces argileuses de type différent dont l'une est minoritaire ou même accessoire (par exemple, une kaolinite et une smectite).

- Au sein d'une même particule, on peut trouver (c'est le cas de la smectite de Béthonvilliers) des distances entre feuillets différentes ; dans ce cas, on a affaire à des échantillons présentant un certain degré d'interstratification.

L'étude du comportement hydrique et de l'organisation de *mélanges* d'argiles a été entreprise dans le cadre d'un travail antérieur (CAMARA, 1982). En ce qui concerne le comportement des argiles plus ou moins *interstratifiées*, nous tenterons de caler les résultats par rapport aux argiles "idéales". Ce dernier point est particulièrement important, car les minéraux des sols étant pour la plupart des minéraux en cours d'évolution, la connaissance de leur comportement revêt une grande importance d'un point de vue pédologique. Au travers de cette question, c'est d'ailleurs tout le problème de la transformation des minéraux 2/1 et de l'évolution simultanée des propriétés de gonflement et de structuration des argiles au cours de la genèse et de l'évolution des sols qui est posée. Depuis les travaux de ROBERT (1970) et JAMAGNE (1973) entre autres, on sait que l'évolution des minéraux 2/1 s'accompagne d'une *division du matériau* et que cette division est à la base du processus d'*argilification* dans beaucoup de sols des régions tempérées.

C'est la raison pour laquelle il s'avère nécessaire de poser le problème de la taille des particules primaires (cristallites élémentaires) dans les matériaux argileux et d'appréhender cet aspect dimensionnel à travers

(*) nous n'envisagerons pas ici la présence d'oxyde et/ou d'hydroxyde ou encore de matière organique qui peuvent éventuellement recouvrir les minéraux argileux.

certaines caractéristiques, comme par exemple la surface externe et la capacité d'échange des argiles.

II.- NOTION DE PARTICULE DANS LES ARGILES - REPERCUSSIONS SUR LES QUESTIONS DE SURFACE ET DE CAPACITE D'ECHANGE DES ARGILES

Nous n'avons considéré jusqu'à maintenant que des assemblages de feuillets d'argile ayant des caractéristiques *idéales*, c'est-à-dire une constitution *homogène* et un développement bidimensionnel *infini*. Notons que les micas répondent pratiquement à cette définition, puisque la taille de ces minéraux arrive à dépasser parfois 20 cm. (*)

En réalité, dans les argiles, les feuillets ont forcément des dimensions limitées. D'ailleurs, comme le rappelait MERING (1962), le *caractère argileux* d'un phyllosilicate, c'est-à-dire pouvant conduire à la réalisation d'une suspension stable dans l'eau, est liée à quelques caractéristiques principales qui sont :

- . une petite taille,
- . une charge électrique de surface,
- . une anisométrie des formes.

Il faut donc voir comment se fait l'assemblage des feuillets des argiles, ce qui va nous permettre d'introduire la notion de particule primaire.

1) Notion de particule

L'individualisation d'une particule, d'argile résulte avant tout d'un empilement de feuillets disposés face à face.

Quant à la *taille* d'une particule elle se définit essentiellement suivant deux directions de l'espace :

- suivant le plan ab des feuillets : c'est *l'extension latérale de la particule*,
- suivant le paramètre c : c'est alors *l'épaisseur de la particule*.

Il est clair que, en fonction des types d'argiles, la taille des particules dépend à la fois du diamètre des feuillets et de leur mode d'empilement.

(*) et même beaucoup plus dans les pegmatites

2) Relation entre l'empilement et la taille des particules -
Définition de la particule primaire

La plus petite particule qui résulte de la superposition de M feuillets identiques a été appelée par MERING et OBERLIN (1971) *particule primaire*. Compte tenu des données précédentes relatives à l'empilement des feuillets dans les argiles, cela conduit à trois principaux types (fig.II.2).

- type_1 (empilement ordonné et fixe)

Celui-ci est commun aux illites et kaolinites où les espaces interfeuillets sont anhydres ou vides. Dans le cas de l'illite, l'emboîtement des ions K dans les cavités hexagonales des couches siliciques interdit tout glissement ou séparation des feuillets. La particule primaire est donc alors une *entité parfaitement stable* dont la taille dépend du nombre et de l'extension des feuillets eux-mêmes. Un assemblage comparable est obtenu avec la kaolinite, puisque les feuillets sont superposés d'une façon déterminée et fixe.

- type_2 (empilement semi-ordonné avec épaisseur variable)

C'est celui de la vermiculite où les espaces interfeuillets sont hydratés. De ce fait, les possibilités de glissement dans le plan ab existent, mais ainsi que l'a montré SUQUET (1978), elles sont limitées à quelques angströms ; dans ces conditions, on peut prévoir que l'extension latérale des particules primaires sera voisine de celle des feuillets. En revanche, *l'épaisseur des particules pourra être variable* suivant l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire ; notons cependant qu'elle est généralement limitée à 1 ou 2 couches d'eau. De toute façon il faut alors tenir compte de l'épaisseur du film d'eau interfeuillelet pour évaluer l'épaisseur réelle de la particule primaire.

- type_3 (empilement désordonné et épaisseur très variable)

Il correspond aux smectites où *l'empilement se fait de façon désordonnée et où la distance entre les feuillets est éminemment variable.*(*)

(*) La particule correspondant à ce type d'empilement a aussi été désignée sous le nom de tactoïde (BLACKMORE et MILLER, 1961)

Analysons un peu plus en détail ces deux points :

a) Le glissement de feuillet à feuillet dans le plan ab ne se limite pas à un déplacement de quelques angströms ; dans un empilement de plusieurs feuillets on peut mettre en évidence *une désorientation par rotation* autour de la perpendiculaire au plan du feuillet. Cette désorientation est néanmoins limitée puisqu'elle est de l'ordre de 10° (MERING et OBERLIN, 1971). Le désordre par rotation est aussi appelé *désordre turbostratique*.

b) L'épaisseur de la particule dépend ici non seulement du nombre de feuillets, mais aussi et surtout de l'épaisseur du film d'eau situé entre les feuillets. Il conviendra donc dans ce travail, si l'on veut établir le bilan de l'eau du système, de faire la part de l'eau *intraparticule* c'est à-dire fixée entre les feuillets, de l'eau *interparticule*

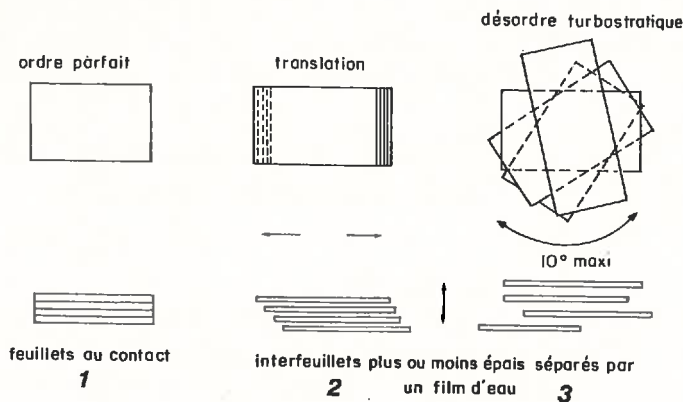


Fig.II.2 - Représentation schématique des principaux types d'empilement de feuillets et faciès des particules primaires

- (1) - feuillets empilés dans un ordre parfait et au contact
- (2) - feuillets séparés par quelques couches de molécules d'eau et translation limitée dans le plan ab
- (3) - feuillets séparés par un film d'eau d'épaisseur variable et désordre dans l'empilement

3) Association des particules primaires - Particules réelles des argiles

Dans le travail cité auparavant (MERING et OBERLIN, 1971), J.MERING a montré que *la plus petite particule argileuse* qui puisse être obtenue après une dispersion dans les conditions les plus efficaces n'est pas

toujours une particule primaire. Il s'agit d'une particule plus grossière constituée de plusieurs particules primaires qui a été désignée sous le nom de *particule libre*. Dans le cas de la montmorillonite de Camp Berteaux par exemple, les particules doivent être considérées comme des sortes de "mâcles" formées par la juxtaposition bord à bord de plusieurs particules primaires à la manière de structures en mosaïques (cf. 4^e partie, chapitre VIII, Fig. VIII.1b).

D'un autre côté, si l'on se réfère à des travaux antérieurs (TESSIER, 1975, 1976 et 1978) relatifs à l'évolution de l'organisation des argiles calciques au cours de la dessiccation, un certain nombre de conclusions générales avaient été dégagées sur la nature des particules existant réellement dans les argiles.

La plus importante de ces conclusions était que l'évolution de l'organisation ne peut être décrite sans faire intervenir, pour chaque argile, une particule caractéristique du système qui se comporte, dans les phénomènes en rapport avec le comportement hydrique, comme une véritable *unité morphologique*.

Dans les conditions expérimentales utilisées, il avait été distingué trois types principaux d'unités morphologiques (Fig.II.3) :

- 1) le type kaolinite, il s'agit tout simplement de cristallites isolées (particules primaires).
- 2) le type illite, commun à l'illite et à ses minéraux de transformation, comme la vermiculite, les smectites de transformation ou les édifices interstratifiés provenant de ces minéraux. Ici, l'unité morphologique est une sorte d'*agrégat* constitué par l'association bord à bord et face à face d'un certain nombre de particules primaires, chacune d'entre-elles étant composée de moins de 10 feuillets. Cette particule a été aussi désignée par TESSIER et QUIRK (1979) sous le nom de *microdomaine*.
- 3) le type montmorillonite constitué par l'association de plusieurs particules primaires et dont le développement planaire (dans le plan ab des feuillets) est particulièrement important puisqu'il peut atteindre 2 μm .

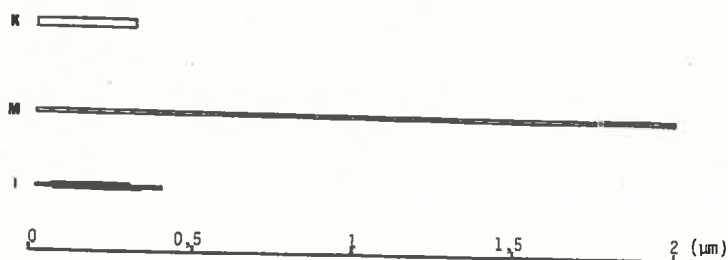


Fig.II.3 - Principaux types d'unités morphologiques rencontrées dans les argiles (TESSIER et PEDRO, 1976)

(K) kaolinite ; (M) montmorillonite ; (I) illite

Dans ce travail (TESSIER, 1975), on avait été amené à concevoir un assemblage bord à bord *entre les particules* libres ou primaires, comme l'avaient envisagé MERING et OBERLIN (1971) *au sein* des particules libres. En revanche, AYLMOORE et QUIRK (1971) avaient introduit la formation, par *chevauchement* face à face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable (jusqu'à 5 μm) : *les quasi-cristaux*.

Enfin si l'on se réfère à l'organisation des particules caractéristiques de différentes argiles, nous avons été amené à concevoir pour les smectites un *arrangement tridimensionnel* constitué par l'association bord-face des unités morphologiques. Un tel modèle est en accord avec les conceptions de van OLPHEN (1963) sur l'association des particules dans la montmorillonite lequel faisait essentiellement intervenir des liaisons bord-face dans l'association des particules.

4) Surfaces développées par les argiles

En se référant aux données précédentes relatives aux particules dans les argiles, il est clair que les surfaces accessibles à l'eau ne sont pas du tout les mêmes suivant qu'on a affaire aux kaolinites, illites et smectites. Il faut d'ailleurs considérer au sein d'une argile la surface développée par les *feuilletés élémentaires*, celle des *particules primaires* et enfin celle des *microdomaines* ou des *quasi-cristaux*.

A ce stade, il est donc absolument nécessaire de considérer la question de la surface développée par les argiles, en envisageant à ce niveau celle correspondant aux feuilletés, celle concernant les particules primaires et enfin celle relative aux édifices plus macroscopiques. Il s'agit là d'un

aspect élémentaire mais indispensable pour bien poser les problèmes d'organisation des matériaux. Nous passerons donc successivement en revue la surface totale basale (feuillet), la surface latérale (particule primaire) et enfin la surface externe (particules primaires, microdomaines et quasi-cristaux).

a) Surface totale basale - Influence de la masse volumique du minéral

A partir des deux grands types structuraux d'argile qui ont été définis précédemment, il est très aisé de calculer la surface totale basale (STB, Fig.II.4) théorique développée par l'ensemble des feuillets d'une argile. En effet, pour des feuillets dont la masse volumique (m_v) est par exemple de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ et l'épaisseur, est soit $7,15 \text{ \AA}$ (*) (argile 1/1), soit $9,6 \text{ \AA}$ (*) (argile 2/1), on trouve respectivement 1056 et $786 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (cf. Annexe I).

En fait, ces deux dernières surfaces totales basales correspondent à des argiles de masse volumique bien déterminée; or on sait bien que la masse volumique des différentes espèces argileuses est variable, notamment en fonction de leur composition chimique.

Nous avons reporté (Fig.II.5) les surfaces totales basales des principaux minéraux 2/1 en fonction de la masse volumique et pour une épaisseur du feuillet de $9,6 \text{ \AA}$. On passe ainsi d'une surface de $786 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $m_v = 2,65$ à $651 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $m_v = 3,20$. Or, ces deux dernières surfaces totales basales correspondent grosso modo à celle développée par une montmorillonite (smectite Al) et par une nontronite (smectite Fe). A ce stade de l'étude, il faut déjà souligner l'importance de la masse volumique quant à la surface spécifique des argiles. *Cela pose d'ailleurs un problème général d'expression des résultats*, qui sera envisagé dans le prochain paragraphe.

b) Surface latérale - Influence de la taille des feuillets

La surface totale basale ne représentant qu'une partie de la surface totale développée par les feuillets, il est nécessaire d'y ajouter la surface latérale (SL) qui dépend notamment de la taille des feuillets dans le plan ab (Fig.II.4).

(*) on admettra que l'épaisseur des feuillets est homogène.

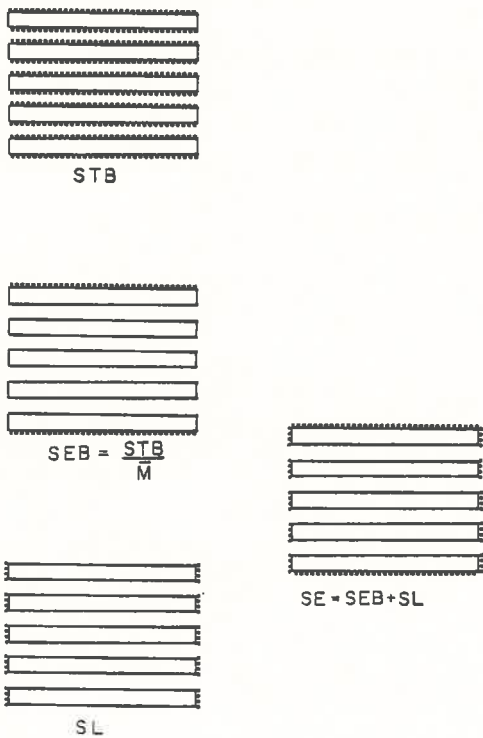


Fig.II.4 - Représentation schématique des différents types de surfaces d'un cristallite d'argile ; STB : surface totale basale ; SEB : surface externe basale ; SL : surface latérale ; SE : surface externe

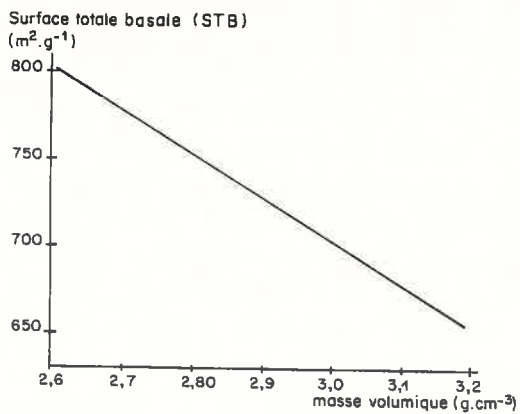


Fig.II.5 - Relation générale entre la surface totale basale développée par des feuillets d'argile 2/1 et la masse volumique

En prenant pour modèle des feuillets de forme carrée, nous avons calculé cette surface latérale pour des extensions dans le plan ab allant de 1 μm à 0,01 μm . Les détails du calcul figurent en annexe I. Les résultats ont été rapportés à la masse de solide et au volume de solide (tableau II.6).

Nous constatons que la surface latérale des feuillets d'argile devient significative à partir du moment où leur taille est $< 0,5 \mu\text{m}$. Ainsi, pour les argiles dont la taille des particules est $< 0,5 \mu\text{m}$, SL doit être prise en considération ; on doit alors écrire :

$$ST = STB + SL$$

Ceci rejoint les conclusions établies par HENIN *et al.* (1969), puis par LIETARD (1977).

TABLEAU II.6

Surface latérale développée par des feuillets d'argile de forme carrée

Longueur du côté en μm	Surface latérale $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (*)	Surface latérale $(\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4)$
1	1,5	4
0,5	3,0	8
0,1	15,1	40
0,05	30,2	80
0,01	150,9	400

(*) pour une masse volumique de $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

c) Surface externe - Relation avec le nombre de feuillets

α) La surface externe (SE) des argiles dépend avant tout du nombre de feuillets empilés les uns au-dessus des autres et en première analyse on peut écrire :

$$SE \approx SEB = \frac{STB}{\bar{M}}$$

où \bar{M} est le nombre moyen de feuillets constituant les particules.

β) Au demeurant, dès que la taille des feuillets de l'argile diminue, nous avons vu que la surface latérale n'était plus négligeable. Il faut alors en tenir compte pour évaluer la surface externe ; d'où $SE = SEB + SL$ (fig.II.4).

Nous avons reporté (fig.II.6) la surface externe théorique d'argiles pour lesquelles la surface latérale des particules est nulle (a, feuillets de taille infinie suivant ab) et de celles pour lesquelles celle-ci représente $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (b, feuillets de $0,025 \mu\text{m}$ de côté). Nous constatons ainsi que la surface latérale représente une forte *proportion* de la surface externe, dès que les particules sont relativement épaisses (ou constituées par un grand nombre de feuillets). Ajoutons dès à présent qu'un tel état de choses semble assez caractéristique des kaolinites.

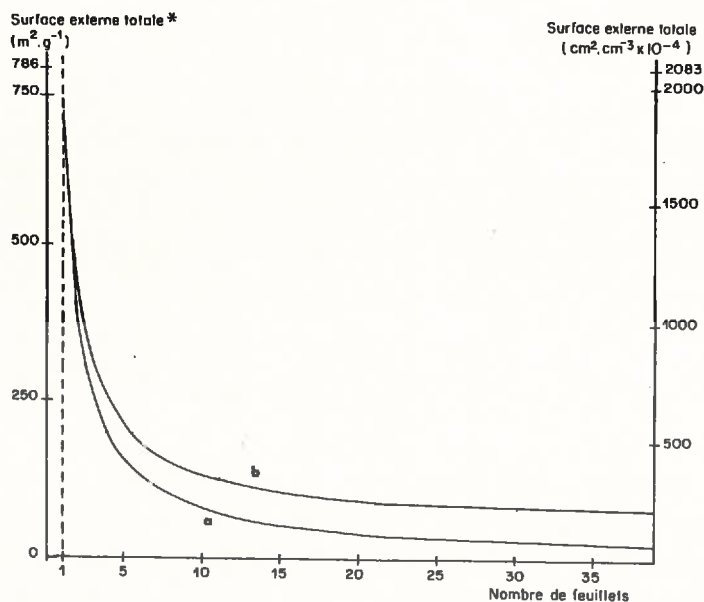


Fig.II.6 - Surface externe développée par des feuillets d'argile 2/1:

- (a) Surface externe pour des feuillets de taille infinie (SE = SEB) ; (b) surface externe pour des feuillets de forme carrée de $0,025 \mu\text{m}$ de côté (SE = SL + SEB)
 * pour une masse volumique de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$

γ) Dans le cas des argiles à empilement parfaitement ordonné, on peut dire que la surface latérale des particules a un sens (kaolinites, illites et à un moindre degré vermiculites). En revanche, pour les smectites, du fait du chevauchement des feuillets et de la superposition face à face des particules primaires ou libres, la majeure partie de la surface latérale des feuillets ne fait alors pas directement partie de la surface externe. On peut donc dire que, dans les smectites, cette *surface latérale*, qui apparaît

à l'intérieur des quasi-cristaux, fait partie de la surface interne. On a encore ici :

$$SE \neq \frac{STB}{\bar{M}} = SEB$$

Nous voyons donc qu'il est possible, connaissant le nombre de feuillets constituant les quasi-cristaux d'une smectite, d'avoir une très bonne estimation de la surface externe, c'est-à-dire de la surface qui, comme nous le verrons, est en contact direct avec l'eau des pores.

*
* *

A partir des données précédentes relatives au type d'empilement, à la taille et à la forme des feuillets, il a été possible de donner une signification aux différentes surfaces. Il convient maintenant de situer plus directement les argiles étudiées par rapport à ce schéma d'interprétation et d'envisager les conséquences sur le plan de la capacité d'échange en cations des argiles 2/1.

5) Relation entre la surface externe et la capacité d'échange en cations - Application aux argiles étudiées

En se référant au déficit de charge interne aux feuillets et au caractère échangeable des cations compensateurs de charge des minéraux 2/1 dioctaédriques, il est possible d'établir une relation entre la surface externe des particules primaires et la capacité d'échange en cation (CEC) de l'argile (cf.annexe II). A partir de là, on peut discuter deux grands cas de figures :

a) Illites et argiles micacées

Le déficit de charge (z) est le plus souvent compris entre 0,7 et 0,9. Dans ce cas, tout le potassium situé dans l'espace interfoliaire pouvant être considéré comme bloqué, *seuls les cations situés à l'extérieur des particules primaires sont échangeables*. Nous avons reporté dans la fig.II.7 les courbes théoriques de la CEC en fonction du nombre de feuillets constituant les particules primaires relatives à deux illites de charge 0,75 et 0,90. Les détails du calcul figurent en annexe II.

On peut remarquer que, pour des nombre de feuillets compris entre 6 et 8 (c'est-à-dire correspondant à des SE de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ), la capacité d'échange en cations (CEC) se situe entre 25 et 35 $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\approx 1 \text{ m} \cdot \text{cm}^{-3}$). Or ceci est tout à fait conforme aux résultats obtenus sur l'illite du Puy ($z = 0,8$) puisque pour une surface externe de $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la CEC est de 30 $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ pour 100 g.

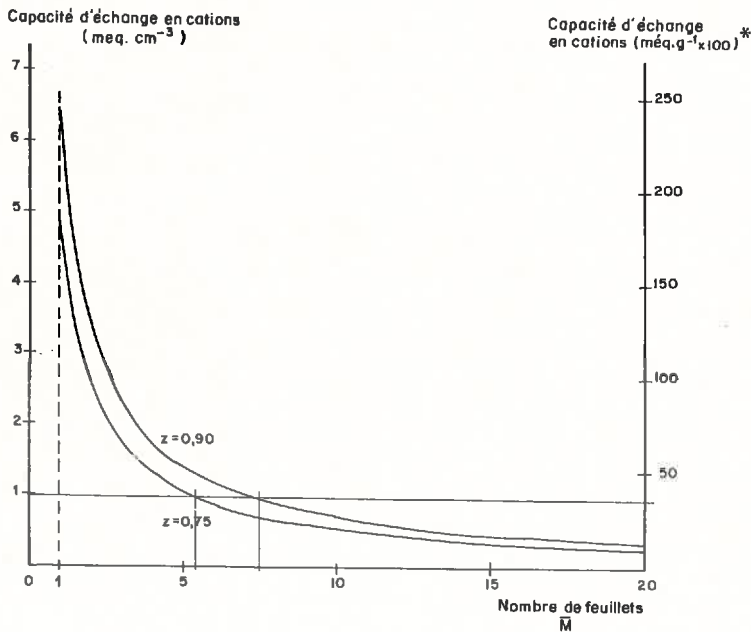


Fig.II.7 - Courbes théoriques de la capacité d'échange en cation des argiles micacées en fonction de la charge (z) du feuillet et du nombre (M) de feuillets constituant les particules

* pour une masse volumique de $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

b) Vermiculites et smectites

α) Dès que l'on veut mettre en relation les surfaces et les CEC d'autres minéraux 2/1, le problème qui se pose est celui de la masse volumique de la phase solide qui peut être très différente d'un minéral à l'autre. La référence qui apparaît de toute évidence la plus rigoureuse est alors l'unité cristallographique, c'est-à-dire la maille cristalline de l'argile.

D'autre part, ainsi que nous le verrons plus loin, la référence au volume de solide (V_s) est de beaucoup préférable à la référence à la masse de solide. Aussi comparerons-nous les données de CEC des vermiculites et smectites par référence à V_s .

e) Nous pouvons constater sur la fig.II.8 que les valeurs de la CEC obtenues pour les diverses smectites et vermiculites étudiées dans ce travail ($0,29 < z < 1$) sont proportionnelles au déficit de charge inter-feuillet. Ceci nous conduit à faire deux remarques :

1) Tout d'abord, le fait que la plupart des points soient correctement alignés sur une droite tend à prouver que la capacité d'échange liée aux charges de bordure des feuillets contribue pour une faible part à la CEC de l'argile.

2) Mis à part la smectite de Béthonvilliers et celle de Cameron qui contiennent une fraction de leurs cations compensateurs sous forme non échangeable (k), les autres argiles retenues sont de vraies smectites et vermiculites. Ce type de représentation paraît donc tout à fait indiqué comme *critère permettant d'apprécier le degré de pureté des smectites et vermiculites* (*).

3) Ce type de représentation nous permet aussi de situer les différentes argiles 2/1 au regard du caractère échangeable de leurs cations compensateurs. Dans le cas de l'illite du Puy, on n'a seulement que 13 % de cations compensateurs échangeables (fig.II.8). Ainsi, suivant leur position dans un schéma de ce type, on a un moyen d'apprécier le degré de transformation d'une argile micacée en une argile à cation échangeable, c'est-à-dire en définitive en édifices expansibles.

6) Conclusion

Les données précédentes nous ont permis de définir un matériau argileux par l'intermédiaire des caractéristiques structurales relatives aux feuillets et aux particules. Nous avons été amené à établir les relations qui existent entre le déficit de charge (z) et la capacité d'échange en cations. Le rôle particulier du potassium dans les argiles micacées, c'est-à-dire ses répercussions sur la capacité d'échange et les différents types de surfaces, a ainsi été envisagé.

(*) Il est aussi possible de montrer que de nombreux échantillons utilisés dans la littérature ne sont pas de vraies smectites ou vermiculites, mais des argiles mal définies et/ou contenant beaucoup d'impuretés.

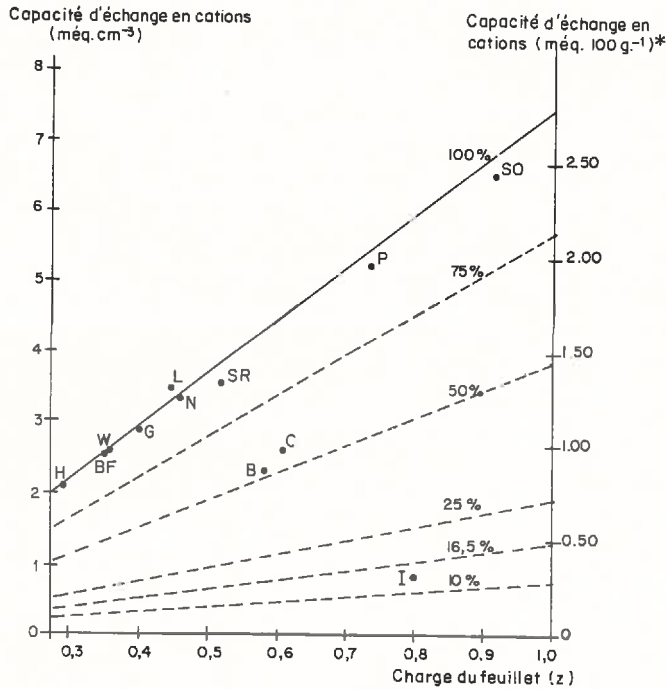


Fig.II.8 - Relation entre la capacité d'échange en cations et le déficit de charge du feuillet des argiles 2/1 retenues dans cette étude ;

* calculée pour une masse volumique de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$
 Les lignes obliques indiquent la proportion de cations interfoliaires échangeables

Ces données constituent les références qui vont nous permettre ultérieurement de comparer les matériaux entre eux, aussi bien lors de l'étude du comportement hydrique des argiles que de celle de leur organisation.

Néanmoins, il apparaît que la référence habituelle à la masse de solide de l'argile ne nous semble pas suffisamment rigoureuse, pour que l'on puisse en toute rigueur comparer les divers matériaux entre eux. C'est la raison pour laquelle il est maintenant nécessaire de discuter d'un système de référence qui soit plus adapté à la présentation des résultats obtenus à partir d'échantillons argileux.

B.- DISCUSSION SUR LE CHOIX D'UN SYSTEME DE REFERENCE - APPROCHE PONDERALE ET APPROCHE VOLUMIQUE

Introduction

Dans le chapitre I, nous avons vu que l'application des contraintes à un sol ou à un matériau argileux se traduisait par un transfert de matière qui, lorsque l'on considère les propriétés physiques d'un sol, concerne essentiellement les phases liquides et gazeuses.

Or, cette modification de la proportion des différentes phases aboutit en particulier pour les matériaux argileux, à une évolution du *volume apparent* des échantillons.

Ainsi, à côté de l'étude de l'organisation des argiles et des sols argileux, il est clair qu'il nous faut *simultanément* pouvoir caractériser les matériaux d'étude de façon très globale, en précisant notamment la répartition des différentes phases au sein du volume que l'on se propose d'étudier.

Notre démarche consiste en fait à fixer les conditions qui doivent permettre de comparer des échantillons d'argile (ou même de sol) entre eux et ce, de la façon la plus satisfaisante possible.

Dans ce but, nous allons commencer par passer en revue les notations utilisées pour caractériser les différentes phases. Puis, nous discuterons de la nécessité de disposer d'une référence volumique. Enfin, nous serons amené à indiquer les conditions d'obtention de tels paramètres dans le cas de systèmes eau-argile.

I.- NOTATIONS UTILISEES

Les notations utilisées seront plus spécialement celles qui sont habituelles en mécanique des sols. Dans cette optique, tout sol est composé d'une phase solide ; il s'agit de "grains", dont l'assemblage délimite un espace qui est partiellement occupé par de l'air et par une solution.

Un sol peut donc être schématisé ainsi que cela est représenté sur la fig.II.8. On se servira à cet effet des différents symboles suivants :

- V pour ce qui concerne le volume des différentes phases,
- W ce qui concerne le poids des différentes phases,
- γ ce qui concerne leur poids spécifique.

Les indices a, w, s indiquent que les notations précédentes se rapportent respectivement à l'air, à la solution et au solide.

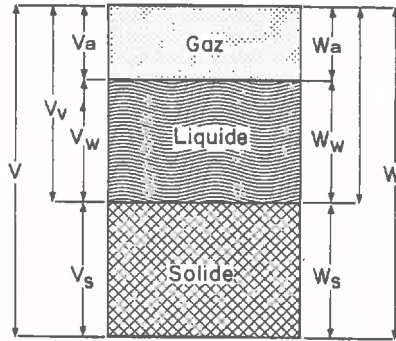


Fig.II.9 - Représentation schématique d'un échantillon de sol constitué de trois phases

Ceci étant, en ce qui concerne le volume, on peut écrire :

- pour le volume total : $V = V_a + V_w + V_s$

- pour le poids total : $W = W_a + W_w + W_s$

Comme W_a est négligeable par rapport à W_s et W_w , il vient finalement :

$$W = W_s + W_w$$

Quant au volume des vides, (V_v), il est égal à : $V_v = V_w + V_a$

A partir de ces données, on peut alors déduire un certain nombre de grandeurs :

γ_d ou poids spécifique sec : $\gamma_d = \frac{W_s}{V}$

γ_s ou poids spécifique du solide : $\gamma_s = \frac{W_s}{V_s}$

e ou indice des vides (void ratio), qui correspond à : $e = \frac{V_v}{V_s}$

ω^* ou indice d'eau (water ratio), c'est à dire le volume d'eau rapporté au volume de solide : $\omega^* = \frac{V_w}{V_s}$

n étant la porosité : $n = \frac{V_v}{V}$

(*) ω^* (têta minuscule) est le symbole adopté par la Commission de l'AISS (1976)

enfin, w la teneur en eau pondérale, soit : $w = \frac{W_w}{W_s}$

Parmi les relations utiles, citons plus spécialement $n = \frac{e}{1+e}$. De même, la teneur en eau rapportée au volume total de l'échantillon

s'écrit $\theta = \frac{V_w}{V_s + V_w + V_a}$.

II.- PRESENTATION D'UN SYSTEME DE REFERENCE VOLUMIQUE - SA NECESSITE POUR POUVOIR COMPARER LES MATERIAUX ENTRE-EUX

Introduction

Les minéraux des sols, les argiles en particulier, ne sont pas seulement différents du point de vue de leur type structural, ils le sont aussi par leur composition chimique. Il a été montré par exemple antérieurement que pour des carcasses anioniques comparables, le remplissage des couches tétraédriques et octaédriques des phyllosilicates pouvait être fort diverse. A partir de là, il est aisé de concevoir que la masse volumique des argiles va être à même de varier fortement.

D'un autre côté, si l'on envisage les aspects agronomique ou géotechnique, il est certain que les données relatives à l'évolution du volume apparent d'un échantillon de sol et à la répartition des différentes phases à l'intérieur de cet échantillon sont absolument nécessaires. Cela est particulièrement important sur le plan de l'eau du sol car, pour la plante, le sol est avant tout un réservoir dont le volume disponible doit être précisé.

Nous voyons donc que, sur le plan du comportement physique du sol, la prise en compte de paramètres volumiques est essentielle. C'est la raison pour laquelle il apparaît indispensable d'envisager un mode de présentation des résultats volumiques par rapport à cette phase solide ; nous envisagerons différents points : relation entre la masse volumique du solide et la composition chimique, problème de la constance du volume du solide et enfin problème de la mesure à proprement parler de ce volume, avec toutes les difficultés que cela comporte.

1) Présentation des résultats

Les résultats concernant la teneur en eau et l'évolution du volume poral sont généralement et respectivement présentés, en teneur en eau volumique θ (c'est à dire rapportée au volume total de l'échantillon) :

$$\theta = \frac{V_w}{V_a + V_w + V_s}$$

et en porosité :

$$n = \frac{V_w + V_a}{V_a + V_w + V_s} = \frac{V_v}{V_a + V_w + V_s}$$

En fait, ces deux modes de présentation sont relativement criticables du fait que le numérateur et le dénominateur varient dans le même temps.

En revanche : $\alpha = \frac{V_w}{V_s}$ (indice d'eau - water ratio)

et $e = \frac{V_v}{V_s}$ (indice des vides - void ratio)

sont d'un emploi beaucoup plus aisé du fait que l'on se réfère à une seule phase du système (V_s). A ce sujet, il est bon d'indiquer que :

$$e = \frac{V_a + V_w}{V_s}$$

En conséquence, le volume d'air et le volume d'eau rapportés au volume de solide sont des données *additives*, ce qui facilite grandement la présentation des résultats ; nous avons donc adopté ce dernier mode de représentation au cours du travail rapporté dans ce mémoire.

2) Relation entre la masse volumique et la composition chimique de la phase solide

Il convient tout d'abord d'examiner quelques données relatives à la phase solide de constituants non argileux ; après quoi nous traiterons des argiles phylliteuses.

a) A l'examen du tableau II.7, il apparaît que la masse volumique du solide des minéraux siliceux, alumineux ou silico-alumineux des sols est voisine de $2,65 \text{ g.cm}^3$; tel est le cas par exemple du quartz ou des feldspaths. En revanche, dès que ceux-ci contiennent du fer, on atteint des valeurs très élevées. On a ainsi 4,3 et 5,2 pour la goethite et l'hématite.

En ce qui concerne la calcite, il est à noter que sa densité est proche de celle des minéraux silico-alumineux (2,70).

b) Dans le cas des argiles, la fig.II.10 et le tableau II.8 rassemblent les masses volumiques *calculées* à partir des dimensions

TABLEAU II.7

Masse volumique et teneur en fer (Fe) des principaux minéraux non argileux des sols d'après FISCHESSE (1955)

Minéral	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Teneur en fer (en %)
Orthose	2,56 à 2,58	0
Albite	2,62 à 2,64	0
Anorthite	2,74 à 2,76	0
Micas	2,65 à 3,20	< 25 %
Chlorites	2,65 à 3,10	< 25 %
Talc	2,70	0
Quartz	2,65	0
Goethite	4,37	100
Ilménite	4,7	70 à 90
Hématite	5,2	100
Calcite	2,70	0

de la maille cristalline et de la formule structurale. Cela conduit à envisager plusieurs points :

- Pour toutes les argiles prises en compte, le paramètre a de la maille a été déduit du paramètre b en appliquant la relation $a = b/\sqrt{3}$; il est à noter que toutes les argiles dioctaédriques (Al^{3+} , Fe^{3+}) ont un paramètre b très proche de 9 Å (LOW,1980)(*) en sorte que le volume de la maille est pratiquement constant.

- D'un autre côté les calculs ont été réalisés à partir d'une épaisseur du feuillet de 9,6 Å pour les smectites et de 10,0 Å dans le cas des argiles micacées. Indiquons toutefois qu'en ce qui concerne les smectites de charge élevée (Béthonvilliers, Cameron), nous avons tenu compte de la proportion de K non échangeable dans le calcul.

De l'examen de la fig.II.10, il ressort aisément que la proportion de fer joue un rôle essentiel dans la masse volumique des argiles étudiées. En outre, la droite de régression établie à partir des données précédentes montre que, pour 100 % de Fe, on obtiendrait une masse volumique de 4,7 g.cm⁻³, (*) la moyenne sur 33 valeurs est de 8,99 Å et l'écart type $\pm 0,012$

c'est-à-dire une valeur très proche de celle de l'hématite. Il en résulte que la masse volumique des constituants minéraux est *grosso modo* proportionnelle à leur teneur en fer. Par voie de conséquence, il s'avère tout à fait possible, pour un sol ne contenant que très peu de matière organique d'estimer directement la masse volumique de la phase solide en se basant sur une simple détermination du fer total (2).

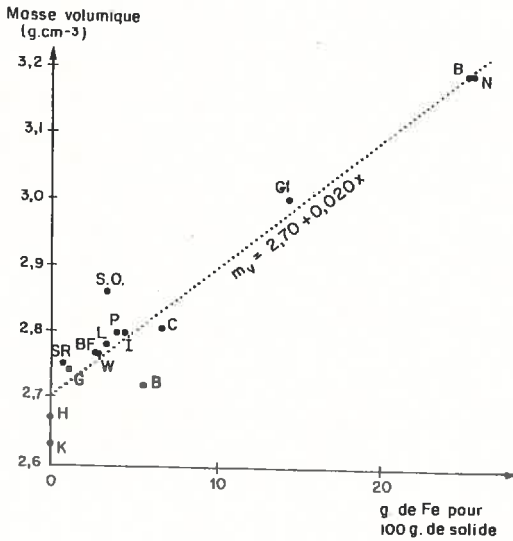


Fig.II.10 - Masses volumiques des argiles calculées à partir de la formule structurale et des dimensions de la maille cristalline en fonction de la teneur en fer

3) Constance du volume de solide des argiles

Les études réalisées par SUQUET (1978) et LOW (1980) sur la structure des argiles, aboutissent à la conclusion que la variation du paramètre b de la maille cristalline au cours du processus de dessiccation est extrêmement faible et de l'ordre de 0,01 Å. Une variation identique dans les trois dimensions de l'espace donnerait une variation du volume de 0,3 % ; elle est donc inférieure à la précision de nos mesures du volume par les méthodes classiques, qui sont de l'ordre de 1 % (TESSIER, 1975). On peut donc considérer que le volume du solide, au cours des phases de dessiccation et d'humectation, est *constant*. En fait, une des principales difficultés, dans le cas des argiles, reste la détermination précise de l'état anhydre.

(2) A partir d'une série d'échantillons de sols prélevés dans le Val de Loire, R.BETREMIEUX (communication personnelle) est arrivé à une conclusion identique.

TABLEAU II.8

Teneur en fer, masse de la maille cristalline, masse volumique et capacité d'échange en cations des argiles 2/1 Ca . Nous avons ajouté la biotite de Varennes (M.ROBERT, 1970)

	Teneur en fer en %	Masse de la demi-maille cristalline	Masse volumique (g.cm^{-3})	Capacité d'échange en cations ($\text{m}^{\text{eq.}}.100\text{g}^{-1}$)	Capacité d'échange en cations ($\text{m}^{\text{eq.}}.\text{cm}^{-3}$)
Hectorite	0	380	2,67	80	2,14
Santa Rita	0,75	372	2,75	132	3,63
Grecque	1,23	370	2,74	108	2,96
Belle Fourche	2,70	373	2,77	92	2,55
Wyoming	2,70	371	2,77	94	2,60
Loréna	3,34	376	2,78	127	3,53
Santa Ollala	3,45	405	2,86	228	6,52
Palabora	3,95	395	2,80	182	5,10
Le Puy	4,50	397	2,80	30	0,84
Béthouvilliers	5,30	381	2,71	80	2,17
Cameron	6,40	388	2,79	91	2,54
Glaucosite de Cormes	14,90	421	3,00	45	1,35
Biotites de Varennes	25	476	3,21	-	-
Nontronite de Garfield	25,1	431	3,19	107	3,41

Remarque : L'influence de la nature du cation saturant la capacité d'échange sur la masse volumique peut devenir importante dans le cas des vermiculites de haute charge puisqu'on passe en effet de $m_v = 2,82$ à $2,98 \text{ g.cm}^{-3}$ pour respectivement Santa Ollala Mg et K. ($\Delta m_v \sim \pm 2\%$ par rapport à Ca)

4) Détermination du volume du solide correspondant à l'état anhydre

La question qui se pose ici est de savoir jusqu'à quelle température il faut chauffer une argile pour avoir la référence correspondant à l'état anhydre, c'est-à-dire l'état pour lequel les feuillets d'argile ont perdu toute leur eau interfeuille *sans que les hydroxyles du réseau cristallin soient touchés*.

C'est une question importante car, si on n'a pas accès avec suffisamment de précision à cet état de référence, il est tout à fait *impossible* de faire le bilan de l'eau dans le système, qu'il soit volumique ou pondéral. Le problème peut être abordé en se basant sur les courbes thermodéshydratation. A cet effet en ce qui concerne la montmorillonite du Wyoming, quatre courbes ont été établies pour les échantillons sous forme K, Na, Ca et Mg et à une vitesse de chauffe de 150° par heure (fig.II.11). De l'examen de ces courbes, il résulte qu'après une forte perte aux basses températures ($\sim < 150^\circ\text{C}$), on note une perte continue jusqu'à environ 500°C suivie par un autre départ vers 600°C. Ainsi, entre 150°C et 460°C, la perte d'eau est loin d'être négligeable, puisqu'elle est de 2,8 % pour la préparation Mg et de 1 % pour l'échantillon Ca.

Partant de là, en calculant la quantité d'eau théorique engendrée par les OH du réseau cristallin, il est possible de déterminer par calcul la température de chauffage correspondant à la référence "feuillets anhydres". En opérant de cette manière et si l'on suppose que l'argile est complètement déshydroxylée à 1000°C (référence oxydes), on obtient une température de chauffage voisine de 460°C, à cette vitesse de chauffe et pour cette montmorillonite.

Dans le domaine de la Science du Sol, il apparaît donc que la référence habituelle à 105°C, ne permet pas de déterminer l'état anhydre de la phase solide argileuse, en particulier d'une smectite, et ce, que ce soit sous forme pondérale ou volumique. De ce fait, toutes les mesures de la teneur en eau et de la masse volumique telles qu'elles sont obtenues habituellement donnent des valeurs *inférieures* à la réalité.

A partir de ces éléments, on se rend parfaitement compte de la difficulté qu'on a à atteindre l'état de référence anhydre pour les argiles. Il en est d'ailleurs de même pour les autres constituants des sols, et en particulier pour les hydroxydes.

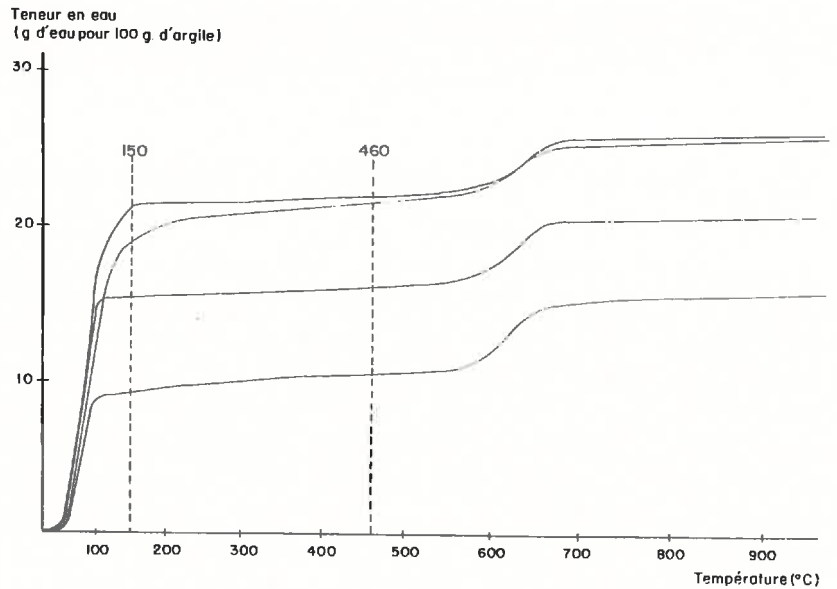


Fig.II.11 - Courbes thermpondérales de la montmorillonite du Wyoming saturée avec différents cations et en équilibre avec une pression partielle de vapeur d'eau proche de 0,50

Dans le cadre de notre expérimentation, les références pondérales et volumiques correspondent à un chauffage à 150°C pendant 24 h ; on se trouve alors sur le palier qui se situe entre le départ d'eau plus spécialement liée au cation (< 150°C) et celui correspondant à la déshydroxylation du réseau cristallin (> 500°C).

III.- CONCLUSION

a) Cette présentation des données relatives à la phase solide dans les matériaux argileux montre d'abord qu'il est essentiel de prendre en compte, lors des études portant sur le comportement hydrique et l'organisation des argiles, la gamme la plus large possible de natures minéralogiques. Il est donc nécessaire d'étudier les kaolinites (charge nulle) et un ensemble d'argiles 2/1 dont le déficit de charge est compris entre $\sim 0,25$ et 1. Les principales caractéristiques des argiles 2/1 que nous avons utilisées dans ce travail sont regroupées dans le tableau II.8.

b) Nous venons par ailleurs d'envisager les conditions qui doivent permettre de comparer en toute validité les résultats des mesures physiques globales (teneur en eau, volume apparent) obtenus avec les différentes argiles.

Il apparaît d'abord que *les données relatives à la masse du solide ne nous permettent pas de comparer les matériaux argileux de façon satisfaisante*, car la masse volumique des argiles varie de l'ordre de 20 %. En revanche, même s'il est assez difficile d'atteindre la valeur exacte de la masse et donc du volume de solide correspondant à l'état anhydre, *la référence au volume du solide apparaît la meilleure référence possible pour comparer des résultats relatifs à la porosité des échantillons (par l'intermédiaire de l'indice des vides) et à leur teneur en eau (en se référant à l'indice d'eau)*.

Le volume de la maille cristalline des argiles dioctaédriques pouvant être considéré comme constant, il est possible d'envisager un certain nombre de conséquences au niveau des caractéristiques de *l'aire de la surface* dans les argiles. Il apparaît d'abord une certaine constance de l'aire développée par la surface totale basale des argiles dioctaédriques : la valeur théorique est de $2083.10^4 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$ pour un minéral 2/1 et de $2801.10^4 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$ pour la kaolinite (cf. Annexe I)

A partir de là, par un calcul très simple, on peut ensuite, connaissant le nombre de feuilletts constituant les particules ou leurs associations, accéder aux différents types de surfaces externes.

* * *

Les données relatives aux sols argileux et aux matériaux argileux qui ont été présentées au cours de cette première partie, nous ont permis de fixer le cadre général d'évolution des argiles dans les sols.

Lors de l'étude expérimentale portant sur le comportement hydrique et l'organisation des matériaux argileux, il apparaît d'abord essentiel de prendre en compte les *paramètres d'ordre énergétique*. Mais il convient d'une part d'insister sur l'importance de l'étude des matériaux argileux dans le *domaine des contraintes extrêmement faibles*, et d'autre part, de tenir compte des contraintes *les plus fortes* que peuvent subir les matériaux dans la

nature : cela revient en fait à réaliser les isothermes d'absorption et de désorption d'eau dans une gamme de contrainte beaucoup plus large que celle envisagée jusqu'alors et en adoptant une *conception "historique" des essais*. (cf. chapitres III et IV, 2^e partie).

Dans une telle expérimentation, les quatre principaux cations : alcalins (Na et K) et alcalino-terreux (Ca et Mg), seront pris en compte. De même les systèmes eau-argile Na seront étudiés en présence d'une forte concentration en NaCl.

Enfin, rappelons que cette étude sera réalisée sur des argiles dont la gamme des charges du feuillet est suffisamment large pour recouvrir l'ensemble des minéraux argileux présents dans les sols, à savoir les kaolinites (charge nulle), les smectites, les illites et les vermiculites.

Les deuxième, troisième et quatrième partie du Mémoire sont consacrées à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus au cours des recherches.

DEUXIEME PARTIE

COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES
MODALITES EXPERIMENTALES ET RESULTATS GENERAUX

La première partie de ce travail ayant permis de fixer le cadre général du comportement physique des sols, aussi bien du point de vue de l'état de l'eau que celui de la nature des constituants argileux, nous allons passer à l'étude expérimentale proprement dite.

Au cours de cette deuxième partie, il s'agit tout d'abord de préciser les modalités de l'expérimentation et de définir le protocole expérimental (chapitre III).

A partir de là, sera envisagé l'ensemble des résultats globaux relatifs au comportement hydrique, c'est-à-dire ceux obtenus respectivement au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Cette présentation générale des courbes potentiel de l'eau - teneur en eau fera l'objet du chapitre IV.

* * *

CHAPITRE III

PRÉSENTATION DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Les argiles retenues dans ce travail sont des matériaux purifiés qui sont extraites d'échantillons naturels. Or, les conditions d'extraction, et d'une manière plus générale, le mode de préparation des échantillons peuvent influencer notablement le résultat qui va être enregistré au laboratoire à partir des différents échantillons argileux. Il convient donc de poser le problème de *l'état de départ* et, par la même, *du mode de préparation des échantillons*. C'est ce que nous envisagerons tout d'abord, en abordant la question de façon très générale. Nous serons amené ensuite à préciser le mode de préparation des échantillons et à discuter des mesures de teneur en eau et du volume apparent. Enfin, nous présenterons l'ensemble des modalités expérimentales réalisées au cours de ce travail.

I.- DEFINITION D'UN ETAT DE DEPART

1) Présentation d'ensemble

D'une manière générale, l'étude des argiles en vue d'appréhender leur comportement peut être envisagée essentiellement suivant deux types d'approches :

- la première consiste à tester le comportement global de matériaux naturels, dans des conditions aussi proches que possibles de celles correspondant à leur état *in situ* ;

- la seconde vise à reproduire expérimentalement le comportement de matériaux modèles, afin d'obtenir des références relatives à des matériaux bien définis ; ceci afin de préciser les mécanismes mis en jeu au cours des évolutions enregistrées en laboratoire.

Dans le premier type d'approche, il s'agit avant tout de rendre compte du comportement réel du matériau. Aussi, même si l'état de référence n'est pas vraiment connu au départ, il faut avant tout éviter les perturbations irréversibles.

En revanche, dans le cas d'études purement expérimentales réalisées en vue d'isoler des paramètres caractéristiques et de les faire varier, on est amené à purifier les matériaux et à les rendre aussi homogènes que possible. Dans ces conditions, l'expérimentateur est conduit à fixer lui-même l'état de départ. Le mode de préparation constitue alors un point important de l'étude, et c'est la raison pour laquelle il doit se dérouler en s'appuyant sur quelques principes généraux dont il va être question ci-dessous.

2) Principes en vue de la préparation des argiles

Les argiles que nous avons retenues sont issues de matériaux provenant du milieu naturel et renferment de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$, la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée (loi de STOCKES).

Deux conditions sont préalables à la dispersion, c'est-à-dire à l'obtention d'une suspension stable dans l'eau. La première implique de saturer la capacité d'échange de l'argile par un cation monovalent, tel que le sodium. La seconde est de provoquer une agitation mécanique ; cette dernière opération s'avère absolument indispensable.

En fait, cette phase initiale de la préparation vise non seulement à séparer les particules (et éventuellement à les recueillir) suivant leur taille, mais surtout à supprimer les liens privilégiés qui se sont établis entre les particules au cours de "l'histoire du matériau". En revanche, l'opération de dispersion ne doit pas pour autant briser les particules ou les cristallites qui sont caractéristiques du matériau.

Ce sont de tels éléments qui nous ont servi de guide pour la préparation de nos échantillons, en veillant à ce que les conditions soient aussi standardisées que possible. En outre, nous avons évité tout traitement acide

ou basique qui altérerait la structure cristalline, ou encore les traitements chimiques ou mécaniques tels que la dispersion à l'héxamétaphosphate de sodium ou le recours aux ultrasons, qui peuvent laisser des traces indélébiles sur le minéral.

3) Préparation des argiles - Réalisation pratique

L'extraction et la préparation des échantillons se font suivant le protocole préconisé par ROBERT et TESSIER (1974).

Le matériel brut est d'abord placé dans un réservoir où l'argile est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl de concentration 1 M. Ensuite, grâce à une série de lavages à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qui est alors mise à sédimenter. Au bout de vingt quatre heures, compte tenu de la loi de Stockes, les particules $< 2 \mu\text{m}$ sont recueillies à une profondeur déterminée dépendant de la température ambiante.

La suspension ainsi extraite est ensuite floculée par addition d'une solution saline, qui peut être NaCl, KCl, MgCl_2 ou CaCl_2 suivant que la C.E.C. doit être saturée respectivement par Na, K, Mg ou Ca. Après trois lavages successifs avec une solution saline 1 M, l'argile est lavée 4 fois par centrifugation au contact d'une solution du chlorure correspondant et à la concentration saline prévue lors de l'expérimentation.

Enfin, l'argile ainsi préparée est homogénéisée par agitation mécanique à l'aide d'un moteur équipé d'une hélice et à une teneur en eau qui correspond à un état de pâte ou de gel. Elle est alors stockée dans un réfrigérateur à environ 4°C , afin de limiter en particulier le développement des algues et d'éviter une éventuelle hydrolyse du minéral. Ce sont de telles pâtes qui constituent nos matériaux de départ.

II.- FIXATION DE L'ETAT HYDRIQUE ET MESURES GLOBALES

Introduction

Au cours de la première partie (chapitre I.B), nous avons vu qu'il fallait distinguer deux phases dans l'étude du comportement hydrique et de l'organisation des argiles :

- la phase initiale (ou de mise en place du matériau) : c'est celle qui correspond à la première dessiccation ;

- ensuite, à partir d'une contrainte maximale analogue à une contrainte climatique, celle de la réhydratation.

Pour parvenir en laboratoire à sécher dans un premier temps, puis à réhydrater une argile de manière à provoquer une alternance de dessiccation-humectation, il est indispensable de disposer d'une méthodologie susceptible de fixer le potentiel de l'eau en dessiccation, mais aussi et surtout en réhumectation.

D'un autre côté, rappelons qu'il s'avère particulièrement intéressant de pouvoir suivre simultanément sur les échantillons l'évolution du volume apparent et de la teneur en eau. Ce sont ces deux aspects que nous allons envisager ci-après, avant d'aborder le problème de la précision des mesures.

1) Fixation de l'état hydrique

Nous avons vu précédemment que l'étude du comportement hydrique des argiles devait être réalisée dans une gamme de contrainte extrêmement large, beaucoup plus large que dans les études classiques d'adsorption et de désorption d'eau.

D'un point de vue pratique, le problème principal auquel nous sommes confrontés a trait à la rétention de l'eau dans une gamme très large de potentiels. En effet, aucune des méthodes utilisées ne permet à elle seule de couvrir toute la gamme des contraintes, correspondant à des activités de l'eau a_w allant de 0,9999 à 0,010. Aussi, la fixation du potentiel de l'eau s'effectue en utilisant plusieurs méthodes (TESSIER, 1975) :

$$a) 0,9999 < a_w \leq 0,98$$

Pour cette gamme des potentiels correspondant à des activités de l'eau très fortes, on utilise des dispositifs dont le principe est celui de l'appareil de RICHARDS (1947).

On peut voir (fig.III.1) le dispositif que nous avons mis au point (TESSIER et BERRIER, 1979), et qui permet de réaliser les dessiccations et humectations.

Il s'agit d'un dispositif de filtration comprenant un tube de verre ou de plexiglas. A la base du tube, on dispose un support métallique sur lequel on place un filtre dont la taille des pores est compatible avec la pression qui est appliquée à l'intérieur du tube (point de bulle non atteint).

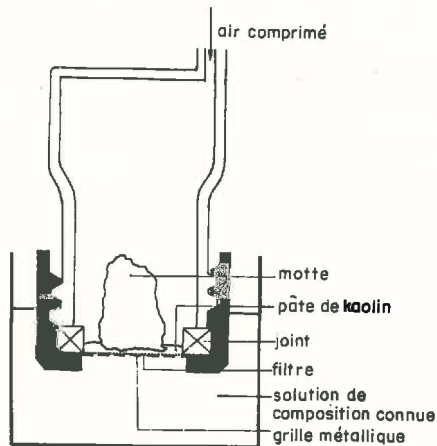


Fig.III.1 - Schéma du dispositif de filtration utilisé pour les dessiccations et réhydratations dans le domaine de pression ≤ 1 bar

L'échantillon est posé sur le filtre et l'ensemble est plongé dans un bûcher contenant une solution de concentration saline connue.

A l'intérieur du tube, on fixe précisément l'incrément de pression P par rapport à la pression atmosphérique. Compte tenu de ce qui précède sur l'état de l'eau dans les systèmes eau-argile, il est possible de relier la pression P à l'enthalpie libre du système par la relation :

$$\Delta G = - \bar{V} P$$

En d'autres termes en fixant la pression P à l'intérieur du dispositif, on fixe aussi ψ_p , le potentiel de pression envisagé antérieurement (cf. 1ère partie).

Ce dispositif est utilisable dans la gamme des pressions allant de 0,010 à 1 bar. En revanche, pour les pressions $1 < P \leq 25$ bars, on utilise la presse à membrane.

Il est à remarquer que ces deux appareils permettent de travailler en absorption et en désorption d'eau, c'est-à-dire qu'ils nous permettent de dessécher et de réhumecter un échantillon d'argile ou de sol.

Deux cas peuvent en effet se présenter :

- * $P < - \psi_p$, c'est-à-dire que la pression externe appliquée est inférieure à la dépression de l'eau à l'intérieur du système.

L'équilibre tend alors à s'établir de telle façon que $P = -\psi_p$. La solution monte alors vers l'échantillon, l'échantillon s'hydrate.

* $P > -\psi_p$, on se trouve dans la situation où, pour que $P = -\psi_p$, une certaine quantité d'eau doit être éliminée : l'échantillon se dessèche.

Il faut noter toutefois qu'un petit aménagement doit être réalisé dans le cas de la *réhydratation*, lorsque les échantillons sont de forme irrégulière et que de ce fait le contact entre le filtre et l'échantillon est mal assuré. Il s'agit alors d'interposer entre les deux, un peu de pâte de kaolin qui assure la continuité du film d'eau. Ce kaolin est ensuite éliminé au moment des mesures à l'aide d'une lame de rasoir. Indiquons enfin, que toutes les mesures ont été réalisées à la température ambiante qui, en général, tournait autour de 20°C.

b) $a_w < 0,98$

Dans ce cas la méthode utilisée est la méthode classique basée sur l'équilibre entre les potentiels chimiques de l'eau dans l'air, et de l'eau à l'intérieur de l'échantillon (cf. 1ère partie).

Ainsi en fixant l'humidité relative d'une enceinte close et thermostatée, soit avec une solution saline, soit avec une solution d'acide sulfurique de densité connue, on fixe le potentiel de l'eau à l'intérieur de l'échantillon. Il faut remarquer toutefois que dans ce cas, on ne fixe pas seulement ψ_p , mais le potentiel total de l'eau ψ_t . Cette méthode a été utilisée pour fixer pF 6 ($a_w = 0,48$).

2) Mesures de la teneur en eau et du volume apparent

Une pâte argileuse est soumise à une pression pneumatique et éventuellement mise en équilibre avec une pression partielle de vapeur d'eau ; quand l'échantillon est à l'équilibre, on détermine alors la teneur en eau pondérale et le volume apparent :

- La teneur en eau pondérale est obtenue, rappelons-le, par chauffage à l'étuve à 150°C. Pour établir un bilan précis de l'eau, la correction a été faite, de manière à prendre pour référence le feuillet anhydre (cf. 1ère partie chapitre II).

- La mesure du volume apparent est réalisée en mesurant la poussée provoquée par l'échantillon dans du pétrole (cf. MONNIER *et al.*, 1973 et TESSIER, 1975).

A partir des données précédentes, il est alors aisé de calculer γ et e , qui sont respectivement l'indice d'eau et l'indice des vides. En effet, connaissant V le volume total de l'échantillon, V_w le volume d'eau, W_w et W_s les poids de l'eau et du solide, on peut d'une part calculer, lorsque l'échantillon est saturé d'eau, γ_s le poids spécifique et m_v la masse volumique du solide à l'aide des relations :

$$\gamma_s = \frac{W_s}{V_s} = \frac{W_s}{V - V_w} \text{ et } m_v = \frac{\gamma_s}{g}$$

où g est l'accélération de la pesanteur. D'où γ_s étant connu, la possibilité de l'évaluation de l'indice des vides d'un échantillon quelconque du même matériau par la relation :

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{V - V_s}{V_s} = \frac{V - \frac{W_s}{\gamma_s}}{\frac{W_s}{\gamma_s}}$$

et de l'indice d'eau qui s'écrit :

$$\gamma = \frac{V_w}{V_s} = \frac{\frac{W_w}{\gamma_w}}{\frac{W_s}{\gamma_s}} = \frac{W_w \cdot \gamma_s}{\gamma_w \cdot W_s}$$

3) Discussion sur la précision des mesures

Dans une étude antérieure réalisée sur des échantillons de même taille et préparés de manière analogue (TESSIER, 1975), nous avons réalisé une étude statistique portant sur des séries de 10 échantillons de montmorillonite-Ca. Les résultats des mesures du volume et de la teneur en eau montrent que, dans ce cas, l'écart type par rapport à la moyenne est de l'ordre de 2 %. Ceci confirme les résultats de MONNIER *et al.* (1973) qui arrivent aux mêmes conclusions.

En fait, d'après nos observations, les sources d'erreurs les plus importantes concernant la teneur en eau et le volume apparaissent, lorsque le volume apparent devenant trop petit ne permet pas la réalisation d'une

mesure correcte. Il en est ainsi quand l'évolution du volume final par rapport au volume initial est de l'ordre de 1/50^e. C'est le cas, par exemple, des montmorillonites Na, NaCl 10⁻³M : le volume initial de la pâte ou du gel doit alors être voisin de 10 cm³ (ou g), si l'on veut réaliser des mesures reproductibles (le poids sec correspond alors à 500 mg environ).

Pour les autres argiles (illites, kaolinites), il suffit généralement de prendre 5 cm³ de pâte pour effectuer une mesure correcte.

III. - PRESENTATION D'ENSEMBLE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Nous prendrons d'abord en compte le cas d'une argile au cours de la dessiccation et de la réhumectation, puis nous présenterons l'ensemble de l'expérimentation.

1) Cas général : dessiccation et réhumectation d'un échantillon

A partir d'une pâte argileuse de départ, nous préparons des gâteaux dont l'épaisseur et le diamètre sont, dans le cas le plus général, respectivement de 1 cm et 2,5 cm. Les gâteaux peuvent alors subir un cycle complet de dessiccation, puis de réhydratation (tableau III.1).

- Ils sont d'abord laissés en équilibre avec une pression externe dans le dispositif de filtration (0,010 à 1 bar) ou la presse à membrane (10 et 25 bars). A partir de cette dernière valeur de la pression, les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte close et laissés au contact avec une pression partielle de vapeur d'eau déterminée. En procédant de la sorte, on obtient la *courbe de première dessiccation*.

- Par la suite, à partir d'une contrainte maximale déterminée obtenue après une première dessiccation, les argiles ont pu être réhumectées jusqu'à P = 0,010 bar en les plaçant d'abord dans la presse à membrane (P = 10 bars), puis dans le dispositif de filtration (P = 1 bar) et enfin à la pression finale (0,010 bar) : c'est ce qui constitue la seconde étape expérimentale qui est la *phase de réhumectation* de l'argile. L'ensemble des résultats présentés dans le chapitre IV a donc été obtenue en réhumectant les échantillons de façon très progressive (Nous reviendrons sur ce point important de l'étude dans le chapitre IX). Mais, chaque échantillon n'a pas été soumis au cycle complet de dessiccation et de réhumectation ; c'est pourquoi il faut préciser maintenant les études réalisées dans chaque cas.

TABLEAU III.1

Présentation du protocole expérimental appliqué aux minéraux argileux

pF pâte	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5	6
a_w pâte	0,99999	0,9999	0,9993	0,992	0,98	0,484		
P (bar) pâte	0,010	0,032	0,10	0,32	1	10	25	1000
	Dispositif de filtration			Presse à membrane		Pression partielle de vapeur d'eau		

2) Données précises sur l'expérimentation

Trois grands groupes d'essais ont été menés au cours de ce travail (tableau III.2).

- 1er type d'essai : le comportement hydrique des argiles 2/1 Na a été étudié à une très faible valeur de P (0,032 bar) ;
- 2è type d'essai : l'étude de la dessiccation a été réalisée sur un nombre restreint de smectites (W, B, G) ainsi que sur les kaolinites et l'halloysite à partir des préparations Na, Ca, Mg et K. La composition de la solution a été $10^{-3}M$ ou 1 M du chlorure correspondant ;
- 3è type d'essai : les argiles ont par ailleurs été réhumectées depuis des états de départ correspondant, soit à une pression de 10 bars, soit à une activité de l'eau de 0,48 (pF 6). Dans la plupart des cas, la réhumectation a été réalisée avec une solution $10^{-3}M$ du chlorure correspondant de chaque cation, sauf pour la montmorillonite du Wyoming pour laquelle la composition de la solution a aussi été de 1 M en NaCl.

Il est à noter que le comportement hydrique de la vermiculite de Palabora a été testé avec des concentrations salines particulières (NaCl 0,05 N, CaCl₂ 0,033 N et KCl 0,05 et 0,1 N) et que les échantillons remaniés du sol de Béthonvilliers ont servi de support à l'étude de la cinétique de réhydratation.

TABLEAU III.2

Echantillons étudiés et études réalisées au cours de l'expérimentation sur des argiles ou des minéraux phyllosilicatés

Echantillon	1er type d'essai	2è type d'essai	3è type d'essai		Cations saturant la C.E.C.
	hydratation des argiles 2/1, Na, 32 mbar	dessiccation	Réhydratation 10b → 0,010b (pF4 → pF1)	Réhydratation _w = 0,48 → 0,010b (pF6 → pF1)	
Kaolinite de St-Austell		+	+	+	Na, Ca
Kaolinite de Provins		+	+	+	Ca
Halloysite de Guyane		+	+	+	Ca
Hectorite	+				
Belle fourche	+				
Loréna	+				
Santa Ollala	+				
Cameron	+				
Glauconite de Cormes	+				
Nontronite Garfield	+				
Palabora	+				Na, K, Ca ⁽¹⁾
Illite du Puy	+	+	+	+	Na, K, Ca, Mg
Wyoming	+	+	+	+	Na ⁽³⁾ , K, Ca, Mg
Béthouvilliers	+	+	+	+	Na, K, Ca, Mg
Grecque	+	+	+	+	Na ⁽²⁾ , Ca

- concentration saline :

(¹) Na 0,05 N, Ca 0,033 N et K 0,05 et 0,1 N

(²) NaCl 1 M 1ère dessiccation

(³) NaCl 1 M réhumectation

A partir des échantillons décrits auparavant et dans le cadre de l'expérimentation que nous venons de présenter, nous allons pouvoir décrire le comportement hydrique des argiles. C'est ce que nous allons voir dans le chapitre IV.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPÉRIMENTALE DU COMPORTEMENT HYDRIQUE

ANALYSE GLOBALE

Introduction

Au cours de ce chapitre, le comportement hydrique des argiles sera principalement envisagé dans le domaine des contraintes compatibles avec l'activité biologique et le développement de la structure des sols. Au demeurant, il s'agit essentiellement de fixer ici les *lignes générales de l'évolution de la teneur en eau des argiles en fonction des contraintes appliquées au sol* ; ceci permettra ultérieurement, pour une argile donnée, de pouvoir *rattacher un comportement hydrique à un type d'organisation*.

Pour décrire le comportement hydrique, nous nous référerons aux paramètres indiqués précédemment, à savoir le *déficit de charge des feuillets, la nature des cations compensateurs et le potentiel de l'eau*.

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus lors de la première dessiccation, après quoi nous examinerons ceux enregistrés au cours de la réhumectation. L'ensemble des données et des mesures expérimentales est reporté dans l'annexe III.

A. ETUDE DE LA DESSICCATION DES ARGILES

Introduction

Nous présenterons successivement les données correspondant à différentes argiles sodiques, puis celles des mêmes argiles préparées avec d'autres cations. On sait en effet que le cation Na induit généralement une forte augmentation des propriétés d'hydratation des argiles (MERING, 1946 ; BOLT, 1956 ; WARKENTIN et SCHOFIELD, 1962 ; AYLMOORE et QUIRK, 1962 ; SWAIFY et HENDERSON, 1967 ; SHAINBERG, BRESSLER et KLAUSNER, 1971). Dans ces conditions, les différences de comportement des divers matériaux doivent mieux apparaître et nous permettre ainsi de bien appréhender l'importance du type d'argile. Ce sera le cas particulier des argiles 2/1, où l'on pourra se référer à la charge globale du feuillet (la comparaison sera réalisée sur des échantillons à une très faible valeur de la pression).

Nous examinerons ensuite les autres résultats obtenus au cours de la dessiccation, en envisageant successivement le cas des smectites et des autres argiles (illite et kaolinite). Enfin, nous étudierons le rôle de la concentration saline en analysant les données enregistrées en présence d'une forte concentration en NaCl (1M).

I.- COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES SODIQUES

1) Influence de la charge du feuillet des argiles 2/1

a) Présentation des résultats

A partir des différentes argiles 2/1 dont la charge des feuillets est comprise entre 0,29 et 0,92 (tableau IV.1), nous avons préparé des pâtes et des gels en présence d'une concentration en NaCl de 10^{-3} M. Il est à remarquer que, bien que macrocristalline au départ, la vermiculite de Santa Ollala a pu être incluse dans cette série après broyage et extraction $< 2 \mu\text{m}$. Toutes ces argiles ont été soumises à une pression de 0,32 bar (pF 1,5)(*)

Les résultats consignés dans la fig. IV.1 montrent une *évolution quasi monotone de la teneur en eau qui diminue au fur et à mesure que le déficit de charge augmente*. Néanmoins sur le plan du comportement hydrique, on peut distinguer deux grands groupes d'argiles :

- celui des argiles pour lesquelles la charge du feuillet est inférieure

(*) Il est à noter que la teneur en eau des matériaux de départ a été largement supérieure à celle correspondant à $P = 0,010$ bar

ou proche de 0,6, c'est-à-dire correspondant aux smectites. Dans ce cas la valeur de l'indice d'eau décroît fortement au fur et à mesure que le déficit de charge global du feuillet augmente.

- Celui des argiles, dont la charge se situe au-dessus de 0,6 : la valeur de l'indice d'eau décroît alors beaucoup moins fortement.

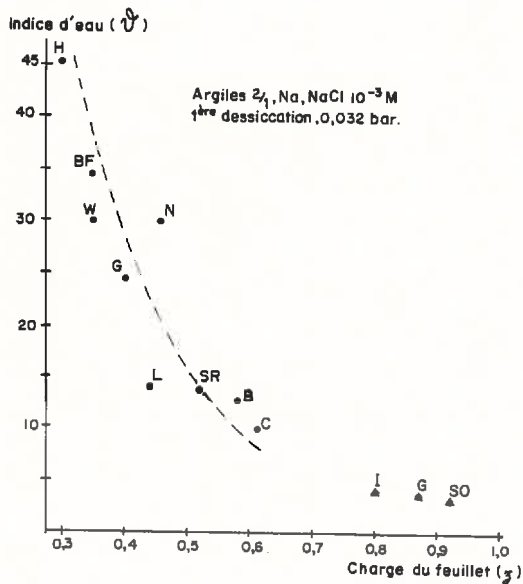


Fig.IV.1 - Contenu en eau des argiles 2/1 Na, NaCl 10^{-3} M, à une pression de 0,032 bar (pF 1,5), en fonction de la charge du feuillet

b) Discussion

La discussion peut être abordée en prenant en compte non seulement la charge du feuillet, mais encore le caractère d'échangeabilité des cations interfoliaires et la localisation des substitutions (tétraédriques ou octaédriques) qui sont à l'origine de la charge du feuillet.

α) Dans le cas des smectites qui sont les plus hydratées, il est important de souligner que tous les cations sont échangeables. Dans ces conditions, le comportement se réfère à des argiles qui sont réellement homoioniques et qui peuvent de ce fait être comparées (*).

(*) On remarquera qu'il n'en est pas de même de la plupart des échantillons étudiés par LOW (1980).

TABLEAU IV.1

Teneur en eau des argiles 2/1 Na préparées avec une solution de NaCl $10^{-3}M$ et à une pression de 0,032 bar

Argiles 2/1 - Na	Charge du feuillet	Charge tétraédrique	Teneur en eau pondérale (w)	Indice d'eau (S)
Hectorite	0,29	-	17,0	45,4
Belle Fourche	0,35	0,10	12,5	34,6
Wyoming	0,35	0,04	11,2	30,2
Grecque	0,40	0,08	9,3	24,6
Nontronite	0,44	0,46	9,4	30,1
Loréna	0,44	0,46	5,1	14,2
Santa Rita	0,52	0,01	5,0	13,8
Béthouvilliers	0,58	0,18	4,8	12,9
Cameron	0,61	0,30	3,6	10,0

Illite du Puy	0,80	0,52	1,4	3,9
Glauconite de Cormes	0,87	0,37	1,2	3,6
Vermiculite Santa Ollala	0,92	1,31	1,0	2,8

- Ces smectites sont cristallographiquement variées puisque nous avons affaire à une hectorite, une nontronite, des montmorillonites et beidellites, c'est-à-dire à des argiles dont la charge tétraédrique est plus ou moins importante. Malgré cela, comme le montre le tableau IV.1, on constate que, pour une valeur de la pression aussi faible que 0,032 bar, la teneur en eau peut globalement être reliée à la charge du feuillet, même si les points expérimentaux obtenus sont assez dispersés. Un tel résultat est en accord avec les données de FOSTER (1955)(*).

- Au demeurant, la position de la charge au sein du feuillet intervient aussi. A ce sujet, il convient de noter le comportement particulier de la nontronite qui, à charge du feuillet identique à celle de Loréna,

(*) Dans le cas seulement où l'on se réfère aux échantillons dont la nature cristallographique est connue

est beaucoup plus hydratée (tableau IV.1). Parallèlement, on note que l'échantillon de Belle Fourche est lui aussi plus hydraté que l'argile du Wyoming dont la charge tétraédrique est plus faible.

Des résultats similaires ont été obtenus sur une montmorillonite du Wyoming et sur la montmorillonite de Camp Berteau par DUFEY et BANIN (1979). Ces deux argiles possèdent en effet une charge du feuillet comparable (0,35 et 0,34), mais leur charge tétraédrique est différente puisque, comme le montrent nos données sur les montmorillonites du Wyoming (B.F. et W), la charge tétraédrique prend une certaine valeur (respectivement 0,04 et 0,10) alors qu'elle n'est que de 0,01 pour Camp Berteau (GLAESER, 1954).

Au total, il apparaît donc que, pour une charge du feuillet identique, les smectites étudiées semblent s'hydrater d'autant plus macroscopiquement que leur charge tétraédrique est plus élevée.

Il convient néanmoins d'indiquer que seule l'hectorite est une smectite trioctaédrique. En conséquence, les résultats présentés ici ne peuvent concerner que les argiles dioctaédriques.

β) Dans le cas des argiles où le déficit de charge est supérieur à 0,6, on peut remarquer que, suivant que les argiles sont micacées (illite, glauconite) ou expansibles (vermiculite), une partie seulement ou bien l'ensemble des cations compensateurs sont échangeables. De même, leurs propriétés d'hydratation interfeuillet peuvent être inexistantes ou exister normalement. Malgré cela, le comportement hydrique de ces trois argiles se situe dans une fourchette de teneur en eau étroite ($2,8 < \mathcal{V} < 3,9$).

En définitive, on doit déjà noter ici qu'il n'apparaît pas à première vue de relation directe entre le caractère expansible des vermiculites séparés $< 2 \mu\text{m}$, et leur hydratation macroscopique. D'un autre côté, et comme nous le verrons ultérieurement (chapitre VIII), la taille des particules joue un rôle très important sur le comportement hydrique des illites et vermiculites. Il doit d'ailleurs être souligné que les résultats obtenus en fonction du déficit de charge du feuillet se réfèrent à des argiles dont la granulométrie est comparable (séparation $< 2 \mu\text{m}$).

2) Evolution au cours de la dessiccation

Les argiles Na, préparées avec une solution de NaCl 10^{-3}M , à une contrainte extrêmement faible (0,032 b) ont ainsi permis d'obtenir des teneurs

en eau très fortes et qui sont proches de la valeur "maximale" qui correspondrait à une contrainte nulle (laquelle il est vrai est difficilement mesurable pour des raisons techniques).

Nous allons maintenant examiner le comportement hydrique d'un nombre limité d'argiles Na, mais au cours d'une dessiccation depuis $P = 0,010$ bar (pF 1) jusqu'à pF 6 ($a_w = 0,48$). Nous examinerons successivement le cas des smectites, puis celui des argiles à charge nulle ou à cations non entièrement échangeables, comme par exemple les kaolinites et les illites.

a) Cas des smectites

Les données sont consignées dans la figure IV.2 et le tableau IV.2.

- Nous pouvons d'abord constater que *la teneur en eau des smectites est surtout différente dans le domaine des pressions < 25 bars*. On note alors que la teneur en eau est d'autant plus faible que la charge du feuillet est plus élevée.

En fait, dans cette gamme de pression, les teneurs en eau mesurées sont tout à fait similaires à celles obtenues par COLLIS-GEORGE (1955) sur la montmorillonite de Belle Fourche (qui est elle aussi de type Wyoming). Les résultats sont aussi tout à fait en accord avec les données de LOW (1980), si on se réfère par exemple aux teneurs en eau de la smectite de Cameron (qui est très proche de celle de Béthonvilliers) ou aux montmorillonites à cations totalement échangeables (comme Belle Fourche).

- En revanche, il apparaît qu'à 25 bars (pF 4,4) ou bien à pF 6, *les teneurs en eau des argiles deviennent tout à fait comparables* (cf. tableau IV.2).

Dans ces conditions, il devient possible de distinguer deux domaines dans l'hydratation des smectites Na :

- l'un, où *chaque type de smectite sodique, préparée avec une faible concentration saline, exprime des propriétés spécifiques* ; ce domaine correspond à la gamme des pressions < 25 bars ;
- l'autre, même s'il est *caractéristique des smectites, n'apparaît pas aussi discriminant vis-à-vis de chaque argile* ; cela correspond aux pressions ≥ 25 bars.

b) Cas de l'illite et des kaolinites

Nous allons comparer les comportements d'argiles à feuillets non

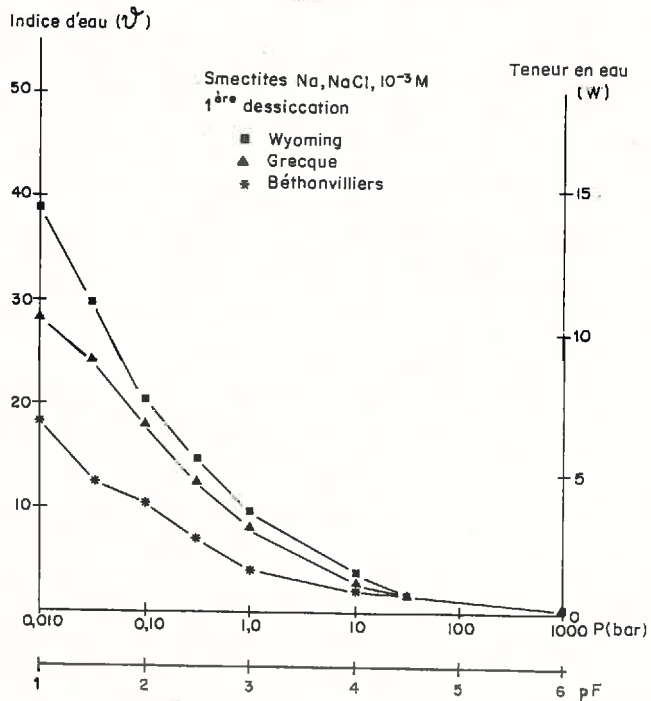


Fig. IV.2 et TABLEAU IV.2

Evolution de la teneur en eau des smectites du Wyoming, grecque et de Béthonvilliers préparées, Na, NaCl $10^{-3}M$ au cours de la première dessiccation

Con- trainte	Teneur en eau (w)			Indice d'eau (v)		
	Wyoming	Grecque	Béthon- villiers	Wyoming	Grecque	Béthon- villiers
Pression (bar)						
0,010	14,4	10,7	6,9	38,9	28,4	18,6
0,032	11,2	9,3	4,8	30,2	24,6	12,9
0,10	7,8	6,8	3,9	20,9	18,1	10,5
0,32	5,5	4,7	2,6	14,8	12,40	7,1
1	3,7	3,2	1,6	9,9	8,5	4,4
10	1,20	1,12	0,80	3,24	2,97	2,17
25	0,65	0,67	0,67	1,76	1,77	1,81
$a_{w=0,48}$	0,14	0,16	0,14	0,38	0,42	0,38

expansibles : l'une de type 2/1 (illite), les deux autres de type 1/1, mais avec des tailles de particules très différentes.

L'examen des courbes obtenues au cours de la dessiccation conduit aux remarques suivantes (tableau IV.3 et fig.IV.3):

- On constate d'abord que les teneurs en eau obtenues à partir des kaolinites sont, à une pression de 0,032 bar, tout à fait comparables à celle de l'illite ou des glauconite et vermiculite séparées < 2 μm décrites précédemment.

- Au cours de la dessiccation, de 0,010 à 1 bar, la kaolinite de Provins retient plus d'eau que l'illite du Puy et que la kaolinite de St-Austell. A partir de 0,320 bar, les courbes se rejoignent et on ne constate pas de différence notable entre les comportements des trois argiles.

3) Conclusion

- L'examen du comportement hydrique au cours de la première dessiccation d'argiles sodiques 2/1 et 1/1 préparées avec une concentration en NaCl 10^{-3}M montre que, dans le domaine des états de l'eau correspondant aux faibles pressions (≤ 10 bars), *les smectites sodiques s'hydratent beaucoup plus que les autres argiles, qu'elles soient expansibles (vermiculite) ou non expansibles 2/1 ou 1/1 (illite, glauconite et kaolinite).*

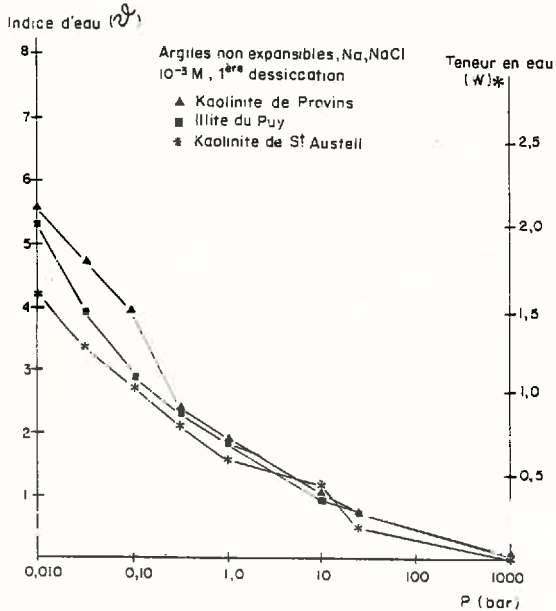
- Il faut noter, d'un autre côté, que les teneurs en eau obtenues à une contrainte identique varient de 1 à 20 environ, et que l'évolution du contenu en eau est telle que l'on passe de $\mathcal{V} = 45$, c'est-à-dire de 45 cm^3 d'eau par cm^3 de solide à pratiquement $\mathcal{V} = 0$, pour l'argile la plus hydratante qui est l'hectorite. Or, cela implique, en supposant une évolution concomitante du volume, une réorganisation complète du matériau argileux. Cette réorganisation sera abordée ultérieurement, mais elle apparaît de toute évidence particulièrement importante à suivre pour expliciter le comportement des matériaux.

II.- ROLE DE LA NATURE DU CATION SATURANT LA CAPACITE D'ECHANGE

Nous distinguerons là encore le cas des smectites de celui des autres argiles.

1) Cas des smectites

a) Nous avons reporté sur la figure IV.4 et le tableau IV.4 les valeurs des teneurs en eau obtenues à partir de la montmorillonite du



(*) pour $m_v = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$.

Fig. IV.3 et TABLEAU IV.3

Evolution de la teneur en eau de l'illite du Puy et des kaolinites de Provins et de St-Austell Na, NaCl 10⁻³M, au cours de la première dessiccation

Con- trainte	Teneur en eau (w)			Indice d'eau (e)		
	Illite	Kaolinite Provins	Kaolinite St-Austell	Illite	Kaolinite Provins	Kaolinite St-Austell
Pression (bar)						
0,010	1,90	2,12	1,60	5,32	5,62	4,21
0,032	1,41	1,80	1,30	3,95	4,77	3,42
0,100	1,05	1,49	1,04	2,94	3,95	2,73
0,320	0,82	0,93	0,82	2,30	2,46	2,16
1,000	0,66	0,75	0,61	1,85	1,99	1,60
10,000	0,36	0,44	0,48	1,00	1,16	1,26
25,000	0,29	0,30	0,19	0,81	0,80	0,50

$a_w = 0,48$	0,06	0,04	0,01	0,18	0,12	0,03

Wyoming Na, K, Mg et Ca, préparée en présence d'une solution du chlorure correspondant à chaque cation, avec une concentration $10^{-3}M$.

- On note d'abord que dans le domaine des pressions $< 0,1$ bar, la valeur de l'indice d'eau décroît dans l'ordre suivant : $Na > K > Ca > Mg$

- En revanche, à partir de $0,10$ bar, les indices d'eau obtenus par les préparations Mg (W Mg) et Ca (W Ca) sont très proches l'une de l'autre, alors que les montmorillonites K et surtout Na sont largement plus hydratées que les deux autres.

- Enfin, à pF 6, les échantillons contiennent une quantité d'eau différente suivant la nature du cation (tableau IV.4). A ce sujet, rappelons que conformément aux données antérieures (MOONEY *et al.*, 1952 ; GLAESER et MERING, 1968 ; MAMY, 1968 ; CALVET, 1972 ; PROST, 1975 et SUQUET, 1978), à pF 6 ($a_w \approx 0,50$) les teneurs en eau diminuent dans l'ordre suivant $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$.

b) D'un autre côté les valeurs des teneurs en eau obtenues avec la smectite de Béthonvilliers sont consignées sur la fig. IV.5 et le tableau IV.5. Celles-ci apparaissent beaucoup plus faibles que celles de la montmorillonite du Wyoming (fig. IV.4) :

- Dans la gamme des pressions $< 0,32$ bar, elles sont systématiquement inférieures. De plus, et contrairement à la montmorillonite du Wyoming, c'est la smectite de Béthonvilliers Mg (B Mg) qui est ici plus hydratée que l'échantillon Ca.

- Avec les argiles préparées à des pressions ≥ 1 bar, on note encore comme pour W Ca et W Mg une similitude dans le comportement hydrique.

c) Ce dernier point est d'ailleurs renforcé si l'on considère les résultats présentés dans la fig. IV.6 et qui ont trait aux trois smectites Ca. Ils montrent en effet que les valeurs de l'indice d'eau deviennent assez comparables à partir de $0,100$ bar pour B Ca et G Ca et pratiquement identique à partir de 1 bar pour les trois smectites. Ces résultats sont confirmés par les données de DUFEY et BANIN (1979) qui trouvent des teneurs en eau quasi-identiques sur la montmorillonite de Camp Berteau et du Wyoming Ca après centrifugation. Signalons enfin que AYLMOORE et QUIRK (1962) obtiennent, à partir de la montmorillonite de Redhill, des résultats comparables à ceux mesurés ici avec la montmorillonite du Wyoming.

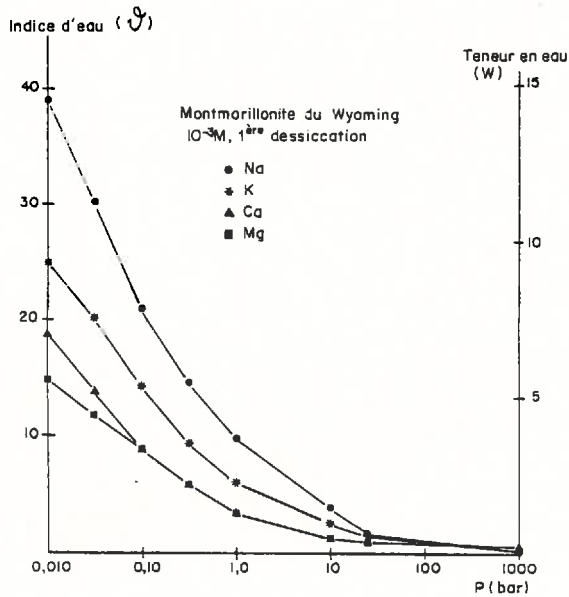


Fig.IV.4 et TABLEAU IV.4

Evolution de la teneur en eau, au cours de la première dessiccation de la montmorillonite du Wyoming Na, K, Mg et Ca 10⁻³M préparée avec une solution 10⁻³M du chlorure correspondant

Contrainte (bar)	Teneur en eau (w)				Indice d'eau (a _w)			
	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca
0,010	14,4	9,3	5,5	6,6	38,9	25,1	14,8	17,8
0,032	11,2	7,5	4,4	4,9	30,2	20,2	11,8	13,2
0,100	7,8	5,3	3,3	3,2	20,9	14,2	8,8	8,6
0,320	5,47	3,50	2,16	2,10	14,77	9,45	5,83	5,7
1,000	3,67	2,28	1,32	1,28	9,91	6,16	3,56	3,46
10,000	1,20	0,96	0,60	0,60	3,24	2,59	1,62	1,62
25,000	0,65	0,51	0,50	0,50	1,76	-	1,35	1,35
a _w 0,48	0,14	0,09	0,20	0,23	0,38	0,24	0,54	0,62

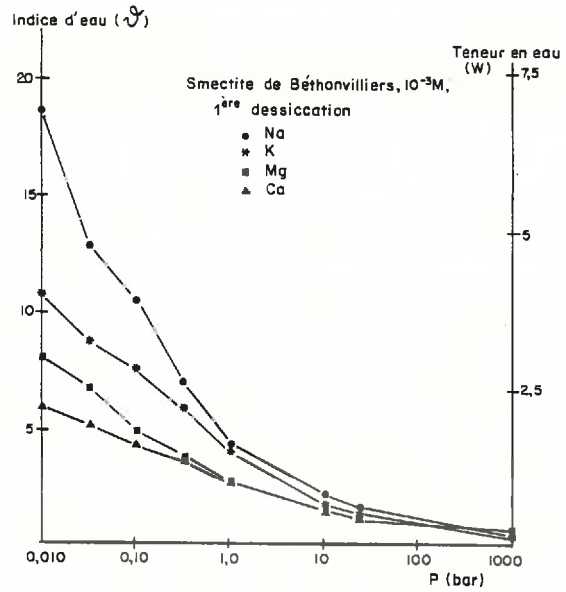


Fig.IV.5 et TABLEAU IV.5

Evolution de la teneur en eau de la smectite de Béthonvilliers Na, K, Mg et Ca, $10^{-3}M$ au cours de la première dessiccation

Pression (bar)	Teneur en eau (w)				Indice d'eau (ψ)			
	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca
0,010	6,9	4,0	3,0	2,2	18,6	10,9	8,2	5,9
0,032	4,8	3,3	2,5	1,9	12,9	8,9	6,7	5,1
0,100	3,9	2,8	1,8	1,6	10,5	7,6	4,9	4,4
0,320	2,60	2,15	1,40	1,36	7,05	5,83	3,79	3,69
1,000	1,62	1,53	0,98	0,97	4,39	4,15	2,66	2,63
10,000	0,80	0,60	0,52	0,53	2,17	1,63	1,41	1,44
25,000	0,67	0,51	0,43	0,43	1,81	1,38	1,16	1,16
a_w 0,48	0,14	0,14	0,17	0,18	0,38	0,38	0,46	0,49

d) Une conclusion analogue à la précédente a pu d'ailleurs être établie à partir des smectites Mg. Il apparaît donc au total que pour les cations Ca et Mg, les teneurs en eau des smectites ne sont vraiment différentes, au cours de la première dessiccation, que dans la gamme des contraintes les plus faibles. Ainsi, en se référant aux résultats présentés ci-dessus, nous pouvons conclure que la charge du feuillet joue un rôle relativement limité au regard de la nature du cation quand les argiles sont Ca et Mg. Il n'en est pas de même avec les smectites Na et K, puisqu'il faut atteindre des pressions de l'ordre de 25 bars pour obtenir des teneurs en eau similaires ; au-delà de cette valeur, on se trouve alors dans le domaine d'étude classique des argiles par l'intermédiaire des isothermes d'adsorption d'eau ($a_w < 0,95$).

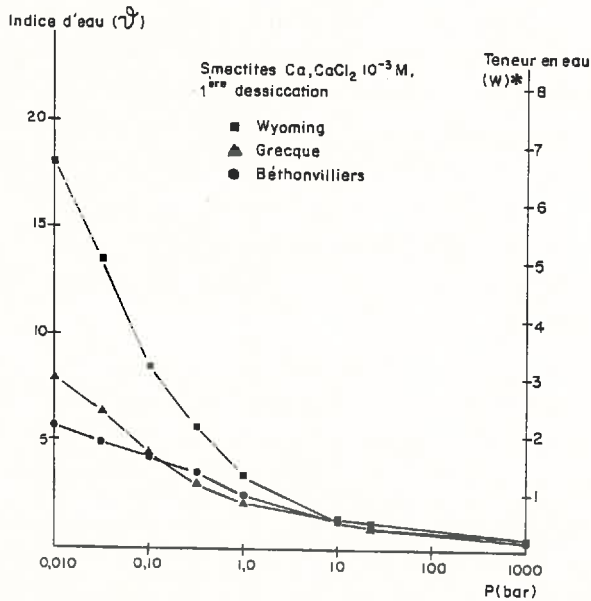


Fig. IV.6 - Evolution de la teneur en eau des montmorillonites grecque et du Wyoming, ainsi que de la smectite de Béthonvilliers Ca, CaCl₂ 10⁻³ M, au cours de la première dessiccation * pour $m_v = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$

2) Cas des autres argiles (illite et kaolinite)

a) L'établissement des courbes relatives à l'illite a posé quelques problèmes du fait de la mauvaise reproductibilité des résultats dans la gamme des contraintes $< 0,1$ bar. Les écarts sur les teneurs en eau

peuvent en effet être supérieurs à 10 % en valeur relative à une pression de 0,01 bar. Aussi les résultats consignés dans la fig.IV.7 ont-ils été établis aux fortes teneurs en eau sur des échantillons préparés de façon aussi standardisée que possible et à partir d'un nombre d'échantillons de l'ordre de 10.

De ces quelques remarques, il semble donc résulter que le système eau-argile est ici très instable dans ce domaine de contrainte et que les conditions de mise en place (homogénéisation préalable, teneur en eau et taille de l'échantillon) jouent de ce fait un rôle important quant à la teneur en eau finale de l'échantillon.

b) Les résultats obtenus montrent néanmoins que la nature du cation semble jouer un rôle non négligeable dans la gamme des contraintes les plus faibles. Comme pour les smectites Mg et Ca, on constate que l'on aboutit à des systèmes dont les caractéristiques hydriques peuvent être considérées comme assez comparables au-delà d'une certaine valeur de la pression qui est ici voisine de 1,0 bar. Mais la différence essentielle est que, dans ce cas, ceci semble valable quelle que soit la nature du cation d'échange.

c) Ainsi contrairement aux smectites il apparaît que, sur le plan des propriétés d'hydratation de l'illite, le cation échangeable joue un rôle plus effacé.

A ce sujet, on peut déjà indiquer au départ que du fait que la majeure partie des cations compensateurs est fixée irréversiblement (K non échangeable), les principales caractéristiques du système ne sont pas remises en cause lorsque l'on modifie la nature des cations échangeables.

d) Un résultat analogue a été obtenu avec la kaolinite de St-Austell ; on peut même dire que, dans ce dernier cas, les teneurs en eau sont pratiquement identiques à toutes les valeurs de la contrainte.

3) Conclusion

Il apparaît d'ores et déjà que la réactivité hydrique des argiles dans le domaine des faibles contraintes est d'autant moins forte que la charge du feuillet est plus élevée (minéraux 2/1, $z < 0,6$) ou bien qu'elle est très proche de 0 (capacité d'échange pratiquement nulle dans le cas de la kaolinite de St-Austell : CEC = 0,03 méq.cm³).

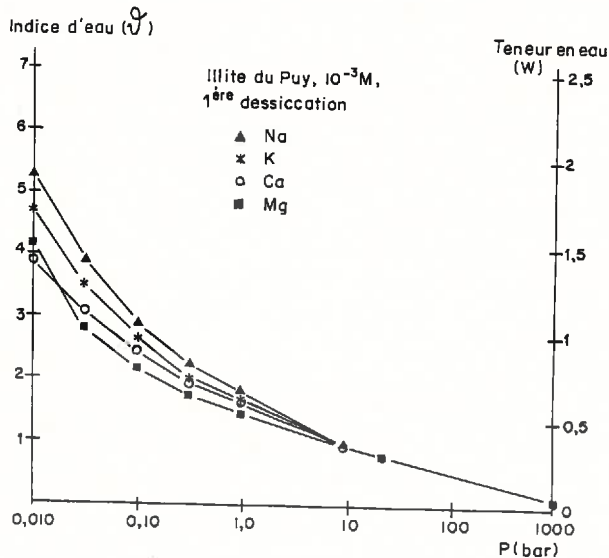


Fig.IV.7 - Evolution de la teneur en eau de l'illite du Puy préparée avec les cations Ca, Mg, K et Na avec une concentration $10^{-3}M$ du chlorure correspondant, au cours de la première dessiccation

- Dans le cas des argiles 2/1 séparées $< 2 \mu m$ et à cations entièrement échangeables (smectites et vermiculites), l'augmentation de la capacité d'échange est un facteur d'abaissement de la teneur en eau aux faibles contraintes. Signalons en outre que dans ces conditions, la capacité d'échange est elle-même directement reliée à la densité de charge de la surface du feuillet, c'est-à-dire au nombre de sites chargés par unité de surface.

- Quand la capacité d'échange des smectites est saturée par du calcium ou du magnésium, on constate une sorte d'homogénéisation des caractéristiques hydriques des systèmes étudiés, en sorte que les smectites Ca et Mg présentent un comportement hydrique très voisin dans le domaine de pression ≥ 1 bar.

- En définitive, seules les smectites Na et K présentent réellement un comportement hydrique spécifique dans une très large gamme de contrainte. Mais c'est surtout dans le domaine des pressions $\leq 0,100$ bar que les propriétés liées en particulier à la charge électrique du feuillet, s'expriment pleinement.

III.- ROLE DE LA CONCENTRATION SALINE

Ce problème a déjà fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels on peut citer ceux de BOLT (1956), AYLMOORE et QUIRK (1962), POSNER et QUIRK

(1964). Tous les auteurs montrent ainsi que la concentration en sels de la solution joue un rôle considérable dans le comportement des smectites.

De même, la nature de l'anion suivant qu'il s'agit de chlorure, sulfate ou nitrate intervient aussi ; mais l'influence est alors beaucoup plus faible.

Les données publiées dans la littérature conduisent aux remarques suivantes :

- dans le cas des argiles Na, l'abaissement de la teneur en eau apparaît, dès que la concentration saline est plus élevée *grosso modo* que 10^{-2} M ;
- dans le cas des argiles Ca, il faut dépasser la molarité pour que l'influence sur le comportement hydrique devienne notable.

Partant de ces éléments, nous avons réalisé une série d'expériences dans le but non seulement de confirmer ces premières conclusions, mais surtout de préciser l'effet spécifique de la concentration saline.

1) Cas des smectites

La fig.IV.8 a été réalisée à partir des résultats obtenus avec la montmorillonite grecque Na pour deux concentrations 1 M et 10^{-3} M (tableau IV.6). L'examen des données fait apparaître nettement qu'à la pression de 0,010 bar, la valeur de l'indice d'eau passe de $\psi = 28,4$ pour 10^{-3} M à 12,1 seulement en milieu concentré.

L'abaissement est ainsi de l'ordre de 2,5 ; il reste d'ailleurs tout à fait comparable dans l'ensemble du domaine de pression < 1 bar. Ces résultats confirment les données obtenues par SWAIFY et HENDERSON (1967), qui trouvent des teneurs en eau comparables sur une autre montmorillonite. Ils sont aussi en bon accord avec ceux d'AYLMORE et QUIRK (1962).

Notons de plus au passage que la teneur en eau de la montmorillonite NaCl 1 M devient assez proche de celle de la montmorillonite grecque Ca ou même des autres montmorillonites Ca. Ainsi, le seul fait de préparer le système eau-smectite en présence d'une forte concentration saline revient à produire un effet comparable, du point de vue du comportement hydrique, à celui d'un cation divalent.

2) Cas de l'illite

Pour l'illite, nous disposons d'excellentes références grâce aux

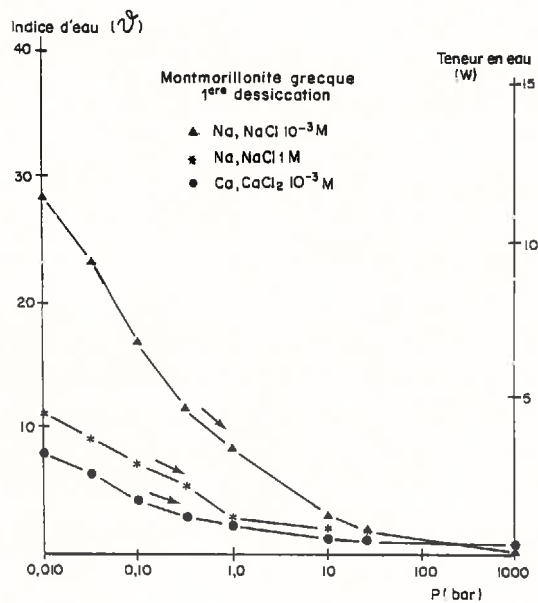


Fig. IV.8 et TABLEAU IV.6

Evolution au cours de la dessiccation de la teneur en eau de la montmorillonite grecque Na, NaCl 10^{-3} M et 1 M et Ca CaCl₂ 10^{-3} M

Con- trainte	Teneur en eau (w)			Indice d'eau (U)		
	Na NaCl 10^{-3} M	Na NaCl 1 M	Ca CaCl ₂ 10^{-3} M	Na NaCl 10^{-3} M	Na NaCl 1 M	Ca Ca, CaCl ₂ 10^{-3} M
Pression (bar)						
0,010	10,7	4,56	3,11	28,4	12,08	8,24
0,032	9,30	3,69	2,51	24,65	9,78	6,65
0,100	6,84	2,78	1,79	18,13	7,37	4,74
0,320	4,68	2,09	1,19	12,40	5,54	3,15
1,000	3,22	1,14	0,90	8,53	3,02	2,38
10,000	1,12	0,82	0,53	2,97	2,17	1,40
25,000	0,67	-	0,39	1,77	-	1,03
pF 6	0,16	-	0,24	0,42	-	0,61

recherches antérieures de BOLT (1956). Ainsi, cet auteur constate que pour des valeurs de la pression < 1 bar, les comportements sont différents suivant que la concentration en NaCl est de 10^{-1} , 10^{-2} ou 10^{-3} M. Les valeurs de l'indice d'eau passent de 1,80 à environ 1,25, lorsque la pression est de 0,10 bar.

En ce qui concerne l'illite du Puy Na NaCl 1 M, nous avons rencontré les mêmes difficultés que pour l'illite préparée avec les cations Na, K, Ca et Mg en présence de solutions diluées (10^{-3} M). Les résultats obtenus sont très peu reproductibles.

Compte tenu des mesures que nous avons réalisées, on peut seulement envisager une légère diminution de la teneur en eau aux très faibles pressions ($P < 0,100$ bar). De toute façon il s'agit d'une diminution extrêmement faible (de l'ordre de 10 % en valeur relative) qui n'a rien à voir avec ce que nous avons obtenu précédemment dans le cas des smectites.

Il résulte donc de ces données que la concentration saline, comme la nature du cation saturant la capacité d'échange, ne semble pas remettre en cause les principales caractéristiques du système au regard de son comportement hydrique.

3) Cas de la kaolinite

Avec la kaolinite de St-Austell, les résultats obtenus montrent que la présence de NaCl à la concentration 1 M ne joue pas de façon significative sur la teneur en eau enregistrée et ce, même aux contraintes les plus faibles. Ainsi à 0,032 bar, on a toujours un indice d'eau de l'ordre de 3,40.

Avec une kaolinite plus fine que celle de St-Austell ($< 0,2 \mu\text{m}$ au lieu de $1 \mu\text{m}$), SWAIFY et HENDERSON (1967) ont montré en revanche que l'abaissement de la teneur en eau passe d'environ $2,4 \text{ g d'eau.g}^{-1}$ de solide à 1 g.g^{-1} à 0,100 bar. Mais, il faut alors noter que, dès que la contrainte atteint 1 bar, la teneur en eau devient identique, quelle que soit la concentration en sels du liquide interstitiel.

IV.- DISCUSSION

a) Il convient d'abord de rappeler que les argiles étudiées dans le cadre de cette expérimentation ont d'abord été séparées $< 2 \mu\text{m}$, saturées avec un cation de nature donnée, puis préparées sous la forme de pâte en présence d'une solution saline de composition déterminée. Il faut ajouter aussi que toutes les argiles ont subi une homogénéisation préalable à

l'application d'une pression. Conséquemment, on étudie l'évolution de la teneur en eau d'une argile qui ne correspond pas directement à celle d'une suspension ou d'un flocculat soumis à une pression croissante, mais à celui du même matériau ayant préalablement subi une agitation mécanique.

De ces quelques remarques, il ressort que les teneurs en eau mesurées, même dans le domaine des contraintes les plus faibles ($< 0,100$ bar), sont néanmoins en bon accord avec celles figurant dans la littérature; même si, pour les illites et kaolinites, les écarts entre les teneurs en eau correspondant à différents traitements sont plus faibles.

b) A partir des résultats précédents, il est clair que dans les argiles on peut avoir affaire à trois grands comportements :

- celui des smectites K et surtout Na qui peuvent atteindre des teneurs en eau considérables, lorsqu'elles sont préparées avec une solution saline faiblement concentrée ;
- celui des illites, vermiculites ($< 2 \mu\text{m}$) et kaolinites pour lesquelles, même si aux contraintes les plus faibles les teneurs en eau peuvent être différentes suivant le type de cation et la concentration saline, \forall est la plupart du temps < 5 (ce qui correspond à environ 2 g d'eau par g de solide) à une pression de 0,010 bar.;
- enfin, celui des smectites Ca et Mg, ou Na préparées avec une forte concentration saline, pour lesquelles on constate que le comportement hydrique est *intermédiaire* entre les deux cas précédents.

c) Il apparaît en définitive que, suivant les argiles, l'étude du comportement hydrique, mais aussi celui de l'organisation doit prendre en compte un nombre plus ou moins grand de paramètres :

- Dans le cas des smectites sodiques, tous les paramètres précédents doivent être retenus : charge du feuillet, cation d'échange, concentration saline, car ces divers paramètres jouent un rôle direct sur le comportement hydrique.
- Pour les smectites Mg et Ca, c'est essentiellement la nature du cation saturant la capacité d'échange qui joue un rôle prédominant.

- En ce qui concerne les illites et kaolinites, il faudra surtout s'intéresser aux paramètres géométriques propres aux particules, car il apparaît que les propriétés des systèmes sont au total peu modifiées par les conditions du milieu (cation, concentration).

* *

Nous avons examiné au cours de ce chapitre la phase *initiale* de la dessiccation des argiles. Cette phase correspondrait dans la nature à la première dessiccation d'une vase ou encore à la consolidation progressive d'un sédiment. Il nous reste maintenant à aborder la seconde phase du comportement, qui est celle de la réhydratation.

B. ETUDE DE LA REHYDRATATION DES ARGILES

Comme pour l'étude du comportement hydrique correspondant à la première dessiccation, nous nous en tiendrons dans ce chapitre à la description des systèmes eau-argile sous une forme très globale.

Nous passerons d'abord en revue les résultats obtenus à partir des smectites (Na et K, puis Ca et Mg), avant d'aborder le cas des autres argiles.

L'ensemble des données quantitatives est consigné dans l'annexe III.

I.- REHYDRATATION DES SMECTITES Na ET K

1) Réhydratation des smectites sodiques

Plusieurs situations peuvent se présenter, parmi lesquelles deux seront tout spécialement examinées :

- la réhumectation s'effectue au contact d'une solution saline diluée ($\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$) ;
- la réhumectation est réalisée en présence d'une solution saline plus concentrée ($\text{NaCl } 1\text{ M}$).

Rappelons que la réhumectation a été réalisée par paliers successifs, c'est-à-dire de façon très progressive (cf. chapitre III).

a) Réhydratation au contact d'une solution saline très diluée

Dans cette série expérimentale, les argiles ont en général été réhydratées en partant de 2 contraintes maximales, soit une pression de

10 bars, soit un équilibre avec une pression partielle de vapeur d'eau qui correspond à une activité de l'eau proche de 0,48 (pF 6) :

- Les résultats consignés dans la fig.IV.9 permettent de constater qu'après une dessiccation à pF 4 (10 bars) ou bien à pF 6 la montmorillonite grecque Na, réhydratée avec une solution de NaCl $10^{-3}M$, retrouve environ 75 % de sa teneur en eau initiale lorsqu'on atteint 0,010 bar. En outre, pour les deux niveaux de dessiccation préalables, on revient à une teneur en eau assez différente : *le niveau de dessiccation préalable a donc un effet sur la réhydratation globale de l'échantillon.*

Il faut d'ailleurs faire remarquer ici que les conditions de mise en place des échantillons sont pourtant très différentes : dans un cas (1ère dessiccation), il s'agit d'un gel très hydraté ayant subi au départ une agitation mécanique; dans l'autre cas, on a affaire à un échantillon qui est, soit plastique (10 bar), soit très cohérent et solide (pF 6) et qui occupe un volume extrêmement restreint (cf.4è partie).

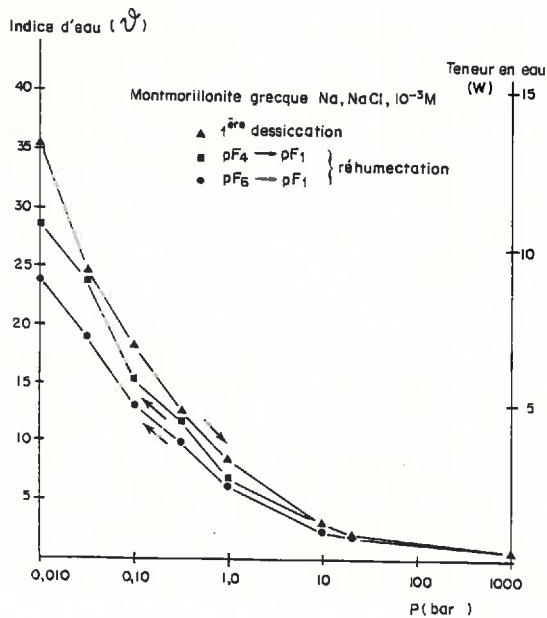


Fig.IV.9 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite grecque Na, NaCl $10^{-3}M$
 (▲) 1ère dessiccation ; (■) réhumectation de pF 4 à pF 1 ;
 (●) de pF 6 à pF 1

- Avec les smectites de Béthonvilliers (fig.IV.10) et la montmorillonite du Wyoming (fig.IV.11), c'est-à-dire des argiles dont la charge (z) est respectivement de 0,58 et 0,35, on constate que les échantillons se réhydratent dans des proportions relatives comparables à G Na. Mais, là encore, pour des niveaux de dessiccation différents, les argiles reprennent de très fortes quantités d'eau.

Ces divers résultats permettent d'insister une nouvelle fois sur le fait que, lors de la réhumectation comme lors de la dessiccation, toutes choses étant égales par ailleurs, la teneur en eau diminue lorsque la charge du feuillet des smectites augmente.

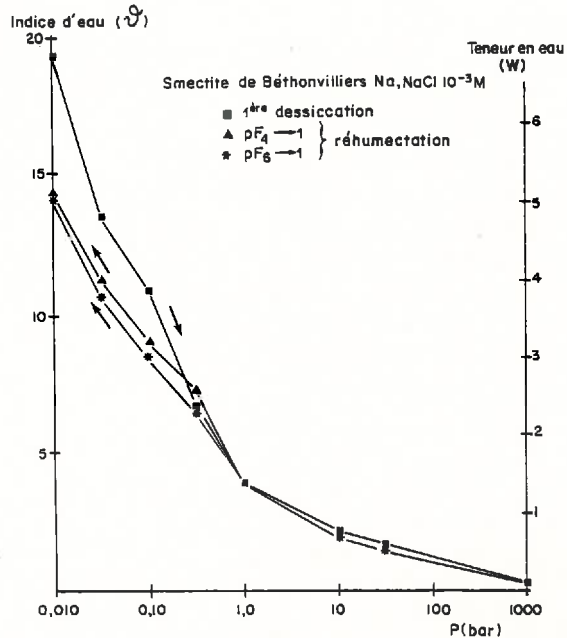


Fig.IV.10 - Evolution de la teneur en eau de la smectite de Béthonvilliers Na, NaCl 10⁻³M ;
 (■) 1^{ère} dessiccation (▲) réhumectation de pF 4 à pF 1
 (*) de pF 6 à pF 1

b) Réhydratation en présence d'une solution à forte concentration en NaCl

Lorsque la montmorillonite du Wyoming Na NaCl 10⁻³M, préalablement séchée à pF 6 (1000 bars), est réhydratée avec une solution de NaCl 1M (fig.IV.11), on constate que l'argile reprend des quantités d'eau *très inférieures*, puisqu'on ne retrouve plus qu'un indice d'eau de 7,7 (w=2,86)

à une pression de 0,010 bar au lieu de $\mathcal{V}=24,6$ pour la concentration $10^{-3}M$ ($w = 9,10$). Remarquons à ce sujet qu'un tel comportement est analogue à celui obtenu avec la montmorillonite NaCl 1M au cours de la dessiccation.

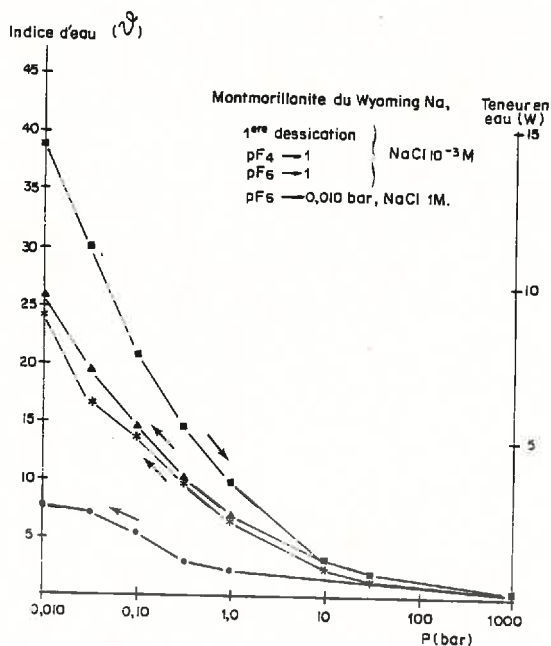


Fig. IV.11 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite du Wyoming Na NaCl $10^{-3}M$; (■) 1^{ère} dessiccation ; (▲) réhumectation de pF 4 à pF 1 ; (✱) de pF 6 à pF 1 ; (●) réhumectation de pF 6 à 0,010 bar avec une solution de NaCl 1M

2) Réhydratation des smectites potassiques

Les échantillons de smectite potassique ont été réhydratés avec une solution de KCl $10^{-3}M$. La fig. IV.12 permet de constater que la montmorillonite du Wyoming potassique reprend de fortes quantités d'eau, puisqu'on a respectivement $\mathcal{V} = 21,1$ et $14,7$ depuis pF 4 et pF 6 (soit 84 et 59 % de la teneur en eau initiale).

Ainsi, le comportement hydrique de la montmorillonite du Wyoming K se rapproche, là encore, de celui de la montmorillonite Na.

La figure suivante (IV.13) montre qu'il en est presque de même pour une smectite de charge plus élevée comme la smectite de Béthonvilliers, puisqu'après dessiccation à pF 4 et pF 6 on retrouve respectivement 67 et

55 % de la teneur en eau initiale à 0,010 bar (pF 1).

Au total, *macroscopiquement*, et après une seule mais relativement *intense dessiccation* pour un sol, les smectites K présentent pratiquement un comportement similaire à celui des smectites Na. C'est là un comportement qui peut surprendre à priori si l'on se réfère à ce que l'on rapporte habituellement à propos des smectites K. Nous reviendrons ultérieurement sur ce problème (cf chapitre VIII).

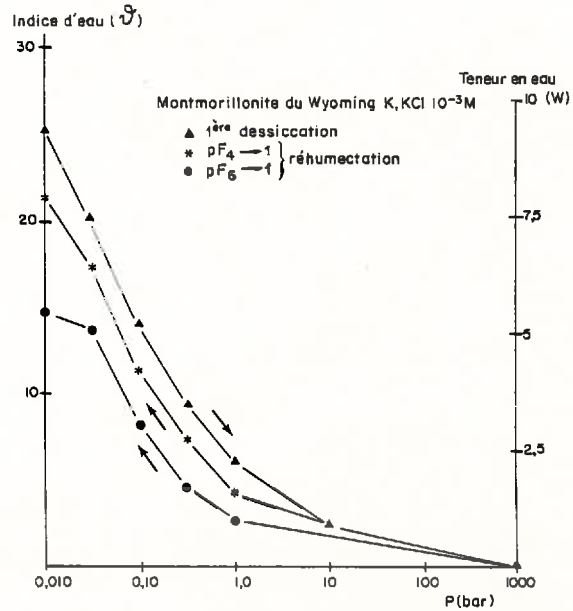


Fig.IV.12 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite du Wyoming K, KCl 10⁻³M ; (▲) 1^{ère} dessiccation (●) réhumectation de pF 4 à pF 1, (●) de pF 6 à pF 1

II. - REHYDRATATION DES SMECTITES CALCIFIQUES ET MAGNÉSIENNES

Nous présenterons d'abord les résultats obtenus lors de la première réhydratation de la montmorillonite du Wyoming Ca, après quoi nous aborderons les autres essais.

Nous envisagerons ensuite le cas de la deuxième dessiccation à partir de l'échantillon de montmorillonite du Wyoming Ca.

1) Etude de la première réhydratation des smectites calciques et magnésiennes

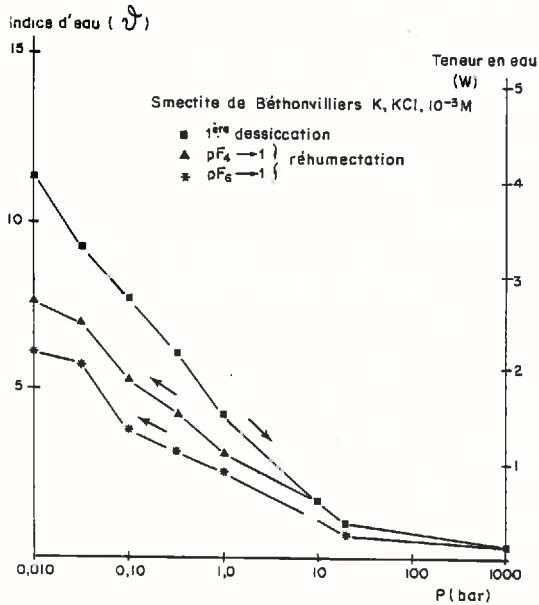


Fig.IV.13 - Evolution de la teneur en eau de la smectite de Béthonvilliers K, KCl $10^{-3}M$; (■) 1^{ère} dessiccation ; (▲) réhumectation de pF 4 à pF 1 ; (*) de pF 6 à pF 1

a) Cas de la montmorillonite du Wyoming

L'argile, séparée $< 2 \mu m$ et préparée sous la forme de pâte, a été soumise à différentes valeurs maximales de la contrainte, qui ont permis de fixer des états de départ à partir desquels les échantillons ont été réhydratés. L'examen de la fig.IV.14 montre que plus celle-ci a été desséchée, moins elle reprend d'eau. Ainsi depuis 0,100 bar à 0,01 bar (pF 2 → pF 1), on ne retrouve que 64 % de la teneur en eau initiale obtenue à 0,010 bar lors de la 1^{ère} dessiccation. Depuis 1 bar (pF 3), on obtient 34 % ; à 10 bar (pF 4), 27 % et pour pF 6, 19 %.

Nous avons donc affaire à un comportement très différent qui distingue fondamentalement la smectite Ca de la même smectite Na ou K. En effet, il semble bien qu'une seule dessiccation soit suffisante pour modifier de façon considérable le comportement hydrique des smectites Ca et Mg.

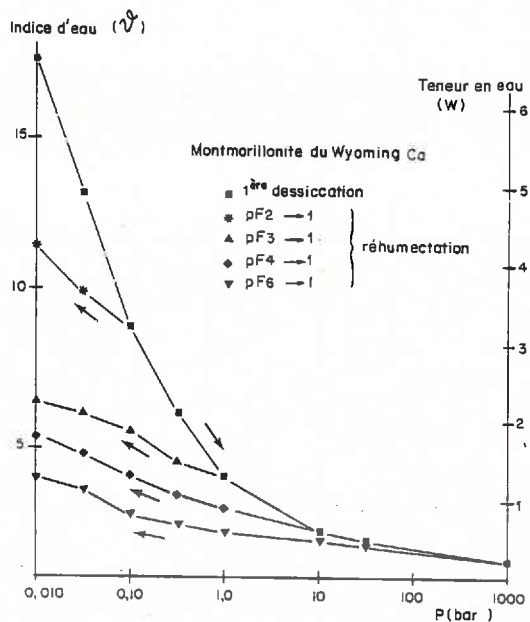


Fig.IV.14 - Evolution de la teneur en eau au cours de la dessiccation et de la réhumectation de la montmorillonite du Wyoming Ca, CaCl_2 10^{-3}M ; (■) 1^{ère} dessiccation ; (*) réhumectation de pF 2 à pF 1 ; (▲) pF 3 à pF 1 ; (◆) pF 4 à pF 1 et de (▼) pF 6 à pF 1

b) Cas des autres essais (fig.IV.15 ; IV.16 ; IV.17 et IV.18)

Des résultats analogues ont été obtenus avec la montmorillonite du Wyoming Mg (fig.IV.15), la montmorillonite grecque Ca (fig.IV.16), ainsi qu'avec la smectite de Béthonvilliers Ca et Mg (fig.IV.17 et 18).

Il faut noter néanmoins que la teneur en eau de la montmorillonite grecque et de la smectite de Béthonvilliers est plus faible que celle de la montmorillonite du Wyoming. Les argiles sont, il est vrai, de charge plus élevée, la smectite de Béthonvilliers en particulier.

En outre, comme lors de la première dessiccation, le comportement hydrique des smectites Mg en réhydratation est proche de celui des smectites Ca, même si on note pour Mg, une hydratation légèrement supérieure.

2) Etude de la 2^{ème} dessiccation

A partir d'échantillons de montmorillonite du Wyoming Ca qui ont été au départ soumis à une contrainte égale à pF 4 ou pF 6, puis réhydratés à

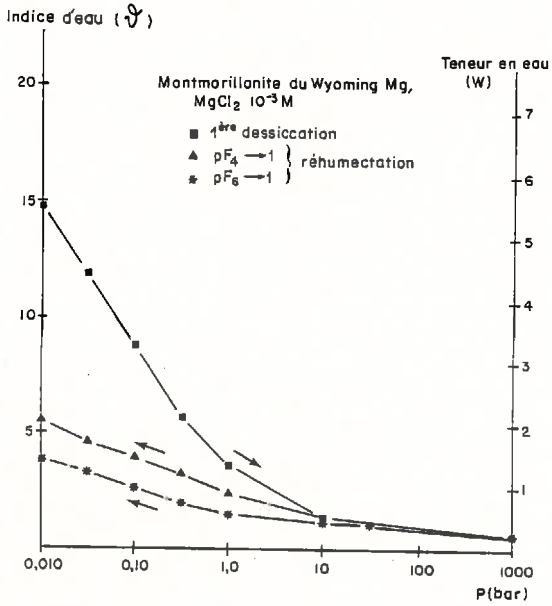


Fig.IV.15 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite du Wyoming Mg MgCl₂ 10⁻³ M ; (■) 1^{ère} dessiccation ; (▲) réhumectation de pF₄ à pF 1, (*) de pF 6 à pF 1

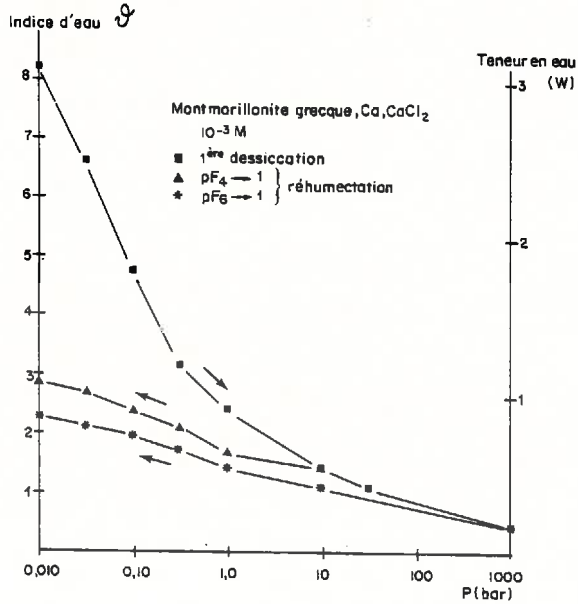


Fig.IV.16 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite grecque Ca, CaCl₂ 10⁻³ M ; (■) 1^{ère} dessiccation ; (▲) réhumectation de pF 4 à pF 1 (*) de pF 6 à pF 1

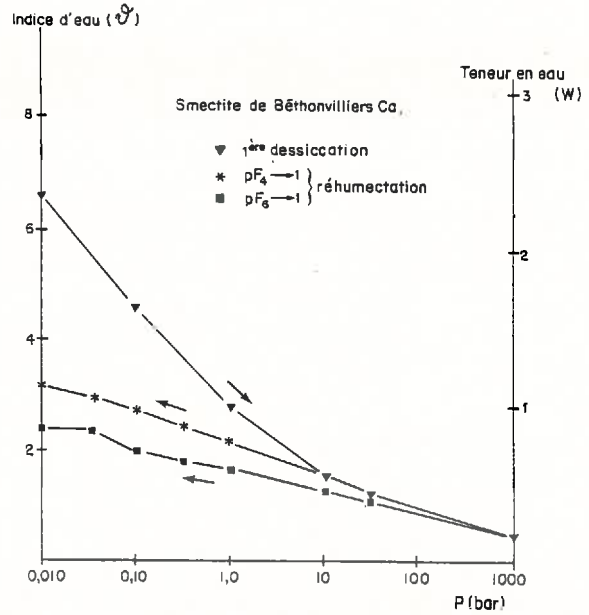


Fig.IV.17 - Evolution de la teneur en eau de la smectite de Béthonvilliers Ca ; (▼) 1^{ère} dessiccation ; (*) réhumectation de pF 4 à pF 1, (■) de pF 6 à pF 1

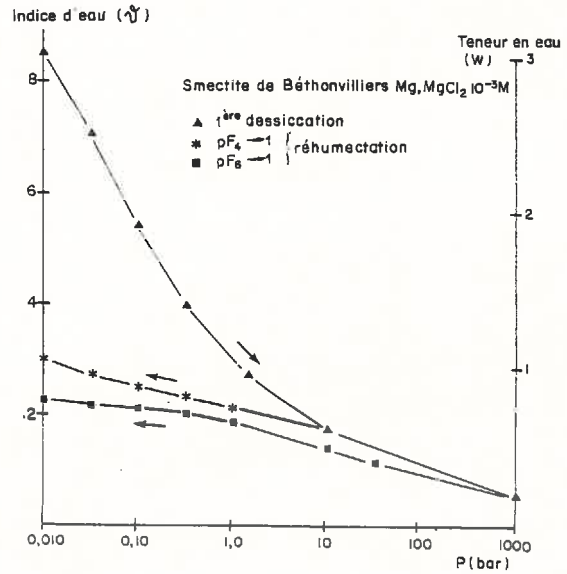


Fig.IV.18 - Evolution de la teneur en eau de la smectite de Béthonvilliers Mg ; (▲) 1^{ère} dessiccation ; (*) réhumectation de pF 4 à pF 1 ; (■) de pF 6 à pF 1

pF 1, nous avons envisagé le cas de la deuxième dessiccation (fig.IV.19).

- Nous pouvons observer tout d'abord que la teneur en eau mesurée lors de la 2ème dessiccation, dans la gamme des contraintes < 10 bars est toujours *supérieure* à celle obtenue lors de la réhydratation. Les différences sont importantes, puisqu'elles sont de l'ordre de $0,6 \text{ cm}^3$ d'eau par cm^3 de solide de pF 1,5 à 3.

Il s'agit là d'un *phénomène d'hystérésis*, bien connu chez d'autres matériaux, mais qui apparaît aussi caractéristique des argiles dans le domaine des faibles contraintes.

- On constate, en outre, que pour l'échantillon séché à pF 4, réhydraté à pF 1 puis à nouveau séché à pF 4, la teneur en eau devient très légèrement inférieure à celle de la 1ère dessiccation (*)

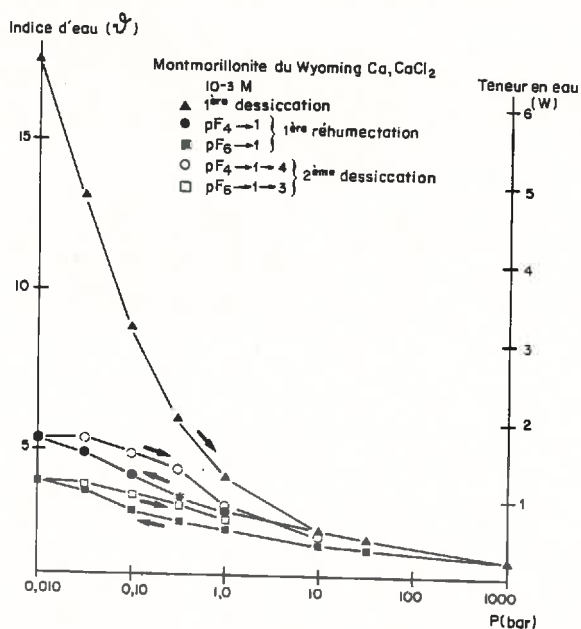


Fig.IV.19 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite du Wyoming-Ca au cours de la première dessiccation, de la réhumectation et de la deuxième dessiccation

(*) Comme s'il apparaissait une sorte de phénomène "d'érouissage" tout à fait analogue à ce que l'on décrit pour les argiles en mécanique des sols lors de l'essai de consolidation (ou dans un autre domaine pour les métaux)

3) Discussion et conclusion

Ces résultats nous amènent à la conclusion que pour prévoir dans le détail le comportement hydrique d'une smectite Ca, il ne suffit pas de connaître son comportement hydrique correspondant à la première dessiccation. Il faut, en outre avoir accès à un certain état de référence du matériau. Or, cet état de référence paraît largement dépendre de la contrainte maximale qu'a subi le matériau à un moment donné de son histoire. Un tel résultat est d'ailleurs en parfait accord avec les données de CRONEY et COLEMAN (1954), CRECY *et al.* (1979), CONCARET (1981) obtenues à partir d'échantillons de sols argileux.

En fait, si on veut connaître avec plus de précision le comportement hydrique des smectites Ca, il faut aussi savoir si l'on se trouve en dessiccation ou bien en humectation.

Ces résultats montrent enfin, que les effets cumulatifs dûs aux alternances de dessiccation et d'humectation ne doivent pas être négligés, même si au cours d'une étude expérimentale, ceux-ci apparaissent avec une ampleur relativement limitée.

III.- REHYDRATATION DES AUTRES TYPES D'ARGILES

Nous nous intéresserons d'abord au comportement de l'illite préparée avec les quatre cations envisagés précédemment (Na, Mg et Ca), puis à celui des minéraux du groupe de la kaolinite.

1) Réhydratation de l'illite

Les résultats relatifs aux échantillons Ca, Na et Mg sont consignés dans la fig. IV.20 a,b,c. Ils montrent que la teneur en eau de l'illite réhydratée depuis pF 4 et pF 6 avec une solution saline $10^{-3}M$ du chlorure correspondant est, dans tous les cas, à peu près voisine.

Comme pour les smectites Ca et Mg, l'intensité de la dessiccation diminue la teneur en eau de l'argile. On doit néanmoins souligner que l'ampleur de la perte en eau quand on passe de pF 4 → pF 1,5 à pF 6 → pF 1,5 est faible (comparée aux variations obtenues dans les smectites), puisque l'écart se situe au voisinage de $0,16 \text{ cm}^3$ d'eau par cm^3 de solide ($0,6 \text{ g.g}^{-1}$). Elle peut même devenir identique à pF 1 pour les cations Na et Mg.

Enfin, il y a lieu de souligner que la réhydratation de l'illite du Puy n'est pas sans poser, comme lors de la dessiccation, quelques problèmes.

En effet, TESSIER et QUIRK (1979) avaient indiqué que l'illite de Wilalooka s'hydratait infiniment moins que celle du Puy en Velay. Or, en reprenant les expériences sur l'illite du Puy, nous avons trouvé des teneurs en eau comparables à celles de l'argile Wilalooka, sauf si l'échantillon est de petite taille (c'est justement le cas des pastilles comprimées).

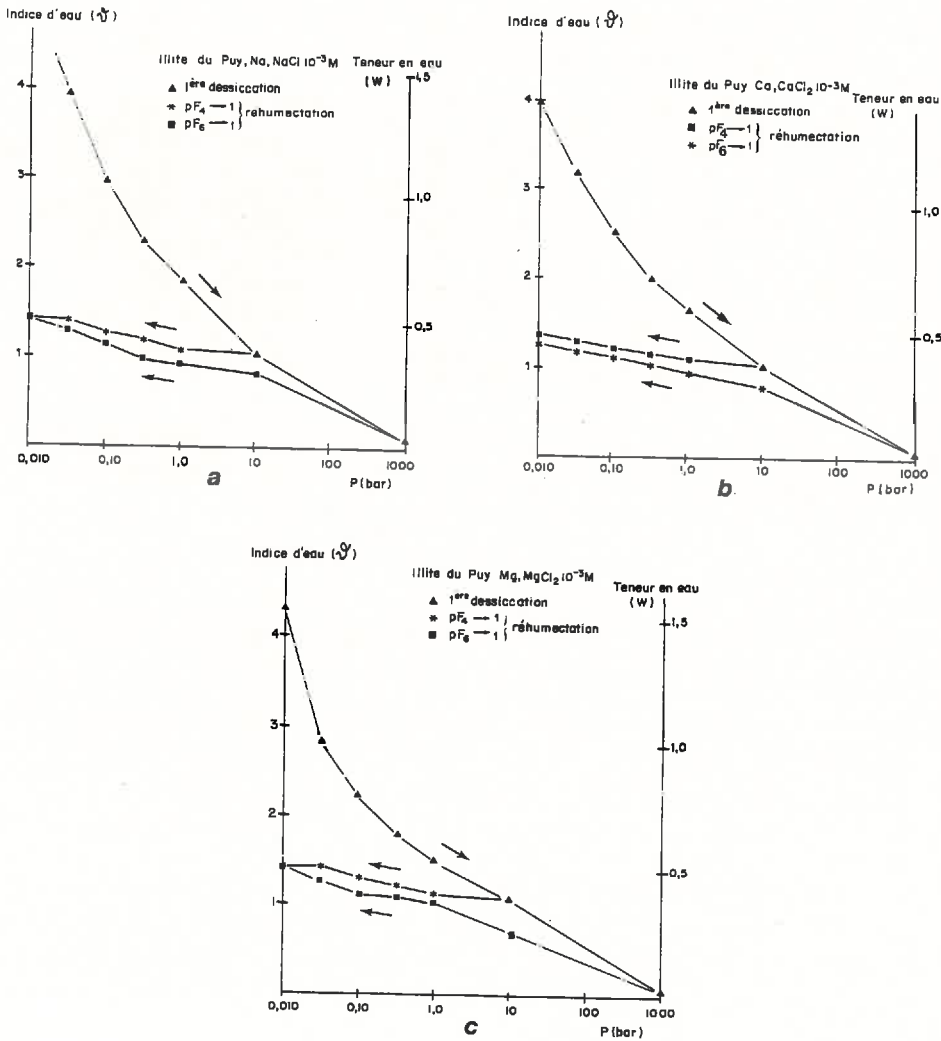


Fig.IV.20 - Evolution de la teneur en eau de l'illite du Puy
(a) Na, (b) Ca, (c) Mg

Il y aurait donc à l'équilibre avec des pressions de l'ordre de 0,010 bar un effet "taille de l'échantillon", qui se traduirait par un changement très net du comportement hydrique.

2) Cas des kaolinites et de l'hallowysite

a) kaolinites

Les études ont été réalisées sur une kaolinite fine (Provins) et une kaolinite plus grossière (St-Austell).

- Nous avons reporté fig.IV.21 les résultats obtenus au laboratoire par CAMARA (1982) sur la kaolinite de Provins Ca. Comme pour les smectites Ca et Mg et l'illite du Puy, on constate qu'ici encore on ne revient en aucun cas à une teneur en eau proche de la teneur en eau de la pâte correspondant à la 1ère dessiccation. En outre, plus on sèche la kaolinite de Provins, moins celle-ci reprend d'eau. La perte en eau consécutive à la dessiccation de pF 4 à pF 6 et obtenue à pF 1 est de $0,40 \text{ cm}^3$ d'eau par cm^3 de solide (soit $0,16 \text{ g.g}^{-1}$). Cette perte est supérieure à celle de l'illite préparée dans les mêmes conditions.

- Dans le cas de la kaolinite de St-Austell, le comportement général de l'échantillon paraît assez comparable à celui des autres argiles non smectitiques ou bien smectitiques Ca et Mg (fig.IV.22).

En examinant les résultats de plus près, on observe en outre que, pour les deux niveaux de dessiccation (pF 4 ou pF 6), l'argile reprend pratiquement (à $0,08 \text{ cm}^3$ d'eau par cm^3 de solide près) la même quantité d'eau de pF 2 à pF 1 (0,10 et 0,010 bar).

Ainsi, d'une certaine façon, la kaolinite de St-Austell révèle un comportement hydrique extrême : *quel que soit le niveau de dessiccation, elle reprend la même quantité d'eau ; elle ne retrouve pas cependant des teneurs en eau analogues à celles correspondant à la première dessiccation.*

b) Hallowysite

Celle-ci a été séchée dans les mêmes conditions que les kaolinites précédentes et réhydratée. Or, il est très surprenant de constater ici (fig.IV.23) que, dans la gamme des contraintes allant de pF 3 à pF 1 (1 bar à 0,01 bar), celle-ci ne reprend pas d'eau, et ce que l'argile ait été préalablement séchée à pF 4 ou pF 6. Signalons en outre qu'un comportement analogue a été obtenu au laboratoire à partir d'échantillons de sols halloy-

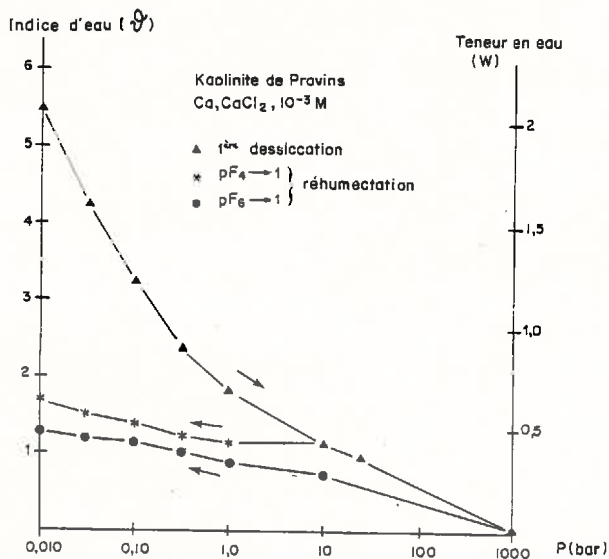


Fig.IV.21 - Evolution de la teneur en eau de la kaolinite de Provins Ca ; (▲) 1^{ère} dessiccation ; (*) réhumectation de pF 4 à pF 1 (●) de pF 6 à pF 1

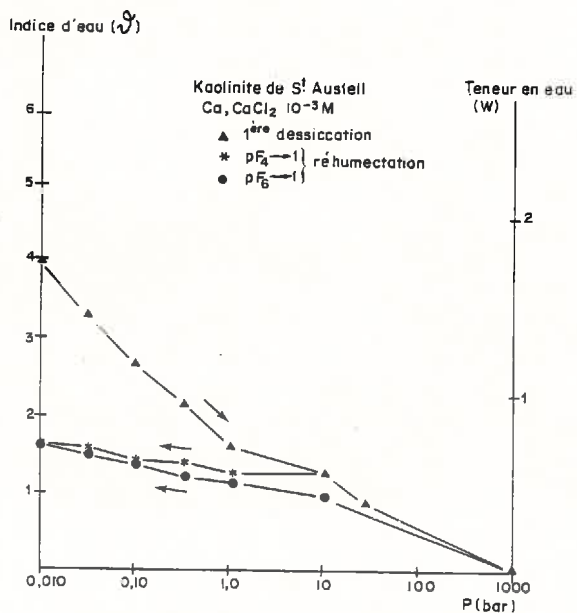


Fig.IV.22 - Evolution de la teneur en eau de la kaolinite de St-Austell Ca ; (▲) 1^{ère} dessiccation (*) réhumectation de pF 4 à pF 1 (●) de pF 6 à pF 1

sitiques (GRANDJEAN, 1983). Il semble donc qu'on ait affaire ici à un comportement tout à fait extrême, qui distingue nettement les halloysites des autres argiles.

- A côté de cela, ce type d'argile est sensible lors de la réhydratation, comme la plupart des autres argiles, au niveau de dessiccation auquel il a préalablement été soumis.

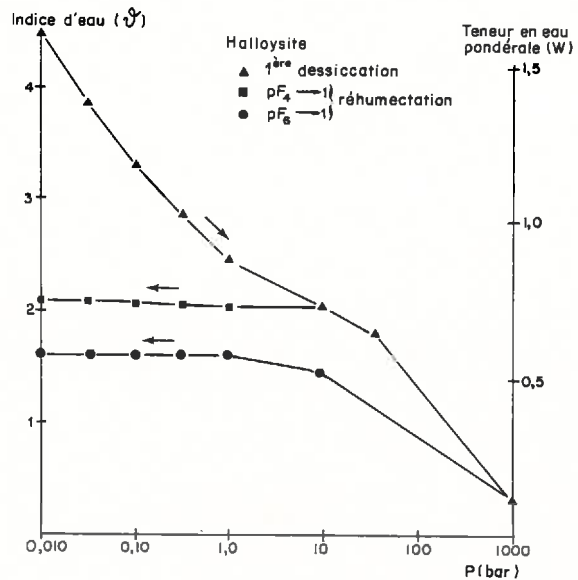


Fig.IV.23 - Evolution de la teneur en eau de l'halloysite ;
 (▲) 1^{ère} dessiccation (■) réhumectation de pF 4 à pF 1
 (●) de pF 6 à pF 1

IV.- DISCUSSION ET CONCLUSION

A ce stade de l'étude, le but que l'on se propose n'est pas de discuter des différents mécanismes, qui sont à la base des propriétés d'hydratation des argiles. Il s'agit simplement de donner une signification générale aux courbes teneurs en eau-potentiel de l'eau des matériaux argileux et de dégager ainsi les grandes familles de comportement hydrique.

1) Il convient d'abord de rappeler que les résultats du comportement hydrique ont été obtenus à partir d'argiles qui ont au départ été séparées < 2 μm, préparées sous la forme de pâte ou de gel et homogénéisées mécani-

quement. En les soumettant ensuite à une pression pneumatique déterminée ou en les laissant ultérieurement en équilibre avec une pression partielle de vapeur d'eau, les matériaux ont ainsi été amenés à une contrainte maximale de dessiccation. Par la suite, les échantillons ont été réhumectés *très progressivement* jusqu'à une pression minimale de 0,010 bar. On a ainsi construit les isothermes d'absorption et de désorption d'eau des argiles dans une gamme énergétique extrêmement large et qui est comprise entre $a_w = 0,48$ et $a_w = 0,9999$ (c'est-à-dire jusqu'à de l'eau pratiquement libre).

Au cours de cette expérimentation, nous avons donc été amenés à comparer deux grands types d'échantillons :

- ceux qui ont au départ été agités mécaniquement; ce sont les courbes de première dessiccation
- ceux qui, après avoir été desséchés, ont été réhumectés très progressivement : c'est l'étape de la réhumectation.

Or, *les deux ensembles de résultats ne sont pas directement comparables* car, pour la première dessiccation, il y a eu apport d'une certaine quantité d'énergie au système par l'intermédiaire de *l'agitation mécanique*, alors que lors de la réhumectation celle-ci a été limitée au maximum.

Ceci étant, en ce qui concerne l'effet de l'agitation mécanique (ce qui correspondrait dans le cas d'un échantillon argileux de sol à la fabrication d'une pâte en remaniant l'échantillon par agitation dans l'eau), on doit distinguer deux grands types de matériaux argileux :

- ceux pour lesquels l'agitation mécanique joue un rôle limité : smectites Na et K préparées avec une solution diluée ($10^{-3}M$) ;
- ceux dont le comportement dépend finalement de l'apport d'énergie sous forme mécanique au système (cas des autres argiles).

2) *Les différents résultats obtenus au cours de la réhumectation sont en revanche plus directement comparables* car, même si les états de départ sont différents ($P = 10$ bars et $P = 1000$ bars), le mode de réhumectation est le même et il ne fait intervenir, pour l'essentiel, que les forces d'hydratation.

On constate alors un *phénomène d'hystérésis* tout à fait classique, si l'on se réfère aux données de Physique du Sol (CRONEY et COLEMAN, 1954 ; MILLER et MILLER, 1955 ; HILLEL, 1971). Cela se manifeste de deux façons :

- plus on sèche une argile, moins elle reprend d'eau ;
- au cours de la seconde dessiccation, on peut construire la deuxième branche de la courbe d'hystérésis, correspondant au matériau qui n'a pas subi d'agitation mécanique.

Mais il faut souligner en outre que, pour les argiles étudiées ici et dans les conditions de l'expérimentation, plusieurs cas peuvent se présenter lorsque la contrainte devient quasi nulle (0,010 bars) :

- les courbes pF 4 → 1 et pF 6 → 1 peuvent se rejoindre : c'est ce qui se produit pour l'illite et la kaolinite de St-Austell ;

- les courbes ne se rejoignent pas : ce comportement est plus spécialement caractéristique des smectites Ca et Mg et de l'halloysite. Tout se passe donc comme si la dessiccation entraînait alors une évolution irréversible du système. Cette question de la réversibilité du comportement hydrique des matériaux argileux en fonction du niveau de dessiccation est importante, car elle pose tout le problème de l'évolution de ces systèmes à tous les niveaux d'organisations et en particulier aux niveaux d'organisation les plus fins (assemblages de feuillets et des particules) : c'est ce que nous envisagerons au cours des chapitres suivants.

TABLEAU IV.9

Rôle des différents paramètres sur le comportement hydrique des grands types d'argiles dans le domaine des très fortes hydratations (P < 0,1 bar)

Paramètre	Smectites	Illite	Kaolinites
charge feuillet	important	très limité*	- *
cation échangeable	important	limité	très limité
concentration solution interstitielle	important	limité	limité
agitation mécanique	Na-K dilué faible Mg-Ca : important	important	important

* pour ces deux types d'argiles, c'est essentiellement la taille des particules qui joue un rôle important (cf. chapitres IV et VIII)

TABLEAU IV.10

Contenus en eau des grands types d'argiles dans le domaine des très fortes teneurs en eau ($P \leq 0,1$ bar) et importance du niveau de dessiccation sur la réhumectation

	Smectites	Illite	Kaolinite
Contenu en eau (3) (1ère dessiccation)	Na-K dilué : très important (45 à 14) Ca-Mg et NaCl concentré : important (15 à 7)	assez important (~ 4)	assez important (~ 4)
Contenu en eau (3) (réhumectation) pF 4 → 1 et pF 6 → 1	Na-K dilué : très important (6 à 15) Ca-Mg et NaCl concentré : moyen (2 à 5)	faible (~ 1,3)	faible (~ 1,2)
Importance du niveau de dessiccation sur la réhumectation	Na-K dilué : faible Ca-Mg et NaCl concentré : très important	faible à nul	faible à nul

3) A partir des résultats obtenus au cours de ce chapitre, il devient possible de caractériser les grands types de paramètres qui sont susceptibles d'intervenir sur le comportement des argiles ; il s'agit de :

- la charge électrique du feuillet (smectites),
- la nature du cation saturant la capacité d'échange,
- la concentration de la solution interstitielle,
- l'état énergétique de l'eau au sein du matériau.

Pour ce dernier paramètre, nous avons souligné l'influence du mode d'apport de l'énergie et en particulier du rôle de l'énergie apportée par agitation mécanique par rapport aux autres méthodes d'apport d'énergie au système (suction, dessiccation au contact d'une pression partielle de vapeur d'eau). Les tableaux IV.9 et IV.10, qui rassemblent les données, permettent de montrer l'influence de paramètres liés à la structure cristalline (charge) et au milieu géochimique (cations, concentration saline) et de situer les propriétés d'hydratation des grands types d'argile.

Il apparaît que, pour les smectites, TOUS les paramètres jouent un rôle important, même si dans les préparations Na et K (solution diluée)

L'agitation mécanique modifie peu les propriétés hydriques du système. En revanche, pour les autres argiles (illites, vermiculites, kaolinites), c'est l'agitation mécanique, qui semble le plus à même de faire évoluer les caractéristiques hydriques de ces matériaux.

* *

Nous avons jusqu'ici décrit le comportement global d'échantillons d'argile, en ne considérant que les proportions des phases liquide et solide. En d'autres termes, la démarche présentée nous a amené à considérer le comportement hydrique des systèmes eau-argile sans présumer des mécanismes qui sont à la base de leur hydratation.

Il nous faut maintenant passer à la seconde phase de l'étude et envisager l'organisation de la phase solide argileuse au sein des différents systèmes : c'est ce que nous allons développer au cours de la troisième partie.

TROISIEME PARTIE

L'ORGANISATION DES ARGILES ET SON EVOLUTION
EN RELATION AVEC LE COMPORTEMENT HYDRIQUE

Introduction

La plupart des études qui ont porté sur l'hydratation des argiles durant les deux dernières décades, font essentiellement référence à l'hydratation entre les feuillets des argiles expansibles. Aussi l'essentiel de la démarche a-t-elle consisté à analyser ce qui se passe entre deux feuillets voisins, sans que le nombre de feuillets constituant les particules ainsi que l'extension des particules dans le plan a b des feuillets soient réellement pris en compte. Au demeurant, dans le domaine des fortes teneurs en eau, c'est-à-dire des contraintes inférieures à des pressions externes de l'ordre de la dizaine de bars, les travaux de van OLPHEN (1963) ont permis de formuler quelques hypothèses quant à l'arrangement des particules et même de concevoir un certain nombre de modèles d'organisation.

Dans cette gamme de contraintes comprises entre quelques millibars et une activité de l'eau $> 0,98$, la diffraction des rayons X et en particulier les travaux de NORRISH (1954), NORRISH et RAUSSEL COLOM (1963) ont permis de faire le point sur le mécanisme de l'hydratation en s'appuyant sur des mesures d'espace interfeuillelet. Toutefois, comme le rappellent AVLMORE et QUIRK (1962), la véritable question dans le cas des argiles expansibles est de faire le point sur la répartition de l'eau au sein de l'espace interfeuillelet et de l'espace interparticulaire.

Dans le cas des argiles non expansibles, ou encore pour celles où l'espace interfeuillelet est relativement figé, la question se réduit même à la description de l'espace interparticulaire (intercristallites et intermicrodomaines). Ainsi la description de cet espace interparticulaire nous paraît-elle constituer une des conditions essentielles pour approcher le mécanisme de l'hydratation et du gonflement des argiles.

Mais ce type d'approche suppose, d'une part, que des questions d'ordre méthodologique relatives aux échantillons hydratés soient résolues, et d'autre part, que la gamme des échelle allant de l'organisation générale de particules jusqu'à leur arrangement élémentaire, soit couverte en totalité.

Nous avons choisi d'aller du général au particulier et aussi du qualitatif au quantitatif, en utilisant d'abord les méthodes microscopiques, puis la diffusion des rayons X aux petits angles.

Ainsi dans le chapitre V, examinerons-nous l'organisation générale des argiles telle quelle apparaît en microscopie électronique à balayage et à transmission au cours de la dessiccation, puis dans le chapitre VI, celle correspondant à la réhumectation d'échantillons déshydratés. Au cours du chapitre VII, nous passerons alors à la description quantitative des systèmes eau-argile en utilisant notamment les données de la diffusion des rayons X aux petits angles.

*
* *

CHAPITRE V

ORGANISATION GÉNÉRALE DES ARGILES

AU COURS DE LA DESSICCATION

Introduction

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'observation et la caractérisation des organisations des systèmes eau-argile dans une gamme de contrainte très large supposent qu'au départ un certain nombre de questions d'ordre méthodologique soient résolues. En effet, lors des observations en microscopie électronique à balayage et à transmission, les échantillons sont soumis à un vide très poussé qui n'est pas compatible avec la préservation de l'organisation des échantillons à l'état humide.

En outre, il convient d'insister sur le fait que, dans notre cas, *il s'agit bien d'observer l'organisation d'un matériau en place, correspondant à un état du système* et non pas les particules isolées qui auraient ultérieurement été séparées, par exemple, par une action mécanique dans l'eau. C'est donc tout le problème de la préservation de l'organisation correspondant à l'état humide en vue de l'observation en microscopie électronique qu'il nous faut examiner dans un premier temps. Ensuite nous passerons aux résultats proprement dits, en envisageant d'abord ceux obtenus dans le domaine des très fortes teneurs en eau, puis au cours de la première dessiccation.

A. APPROCHE METHODOLOGIQUE : UTILISATION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET A TRANSMISSION EN VUE DE L'ETUDE DE L'ORGANISATION DES ARGILES

L'étude de l'organisation d'échantillons naturels de sols à l'aide des techniques microscopiques n'est pas nouvelle ; il suffit par exemple de se référer aux ouvrages de KUBIENA (1938) et BREWER (1964).

Dans le domaine de l'étude des argiles et de l'évolution de leur organisation à différentes teneurs en eau, c'est à HENIN (1937) que l'on doit les premières observations sur l'évolution de l'organisation des particules dans les argiles au cours de la dessiccation.

Par la suite, les études ont surtout porté sur la mise au point de techniques de préservation de l'organisation des argiles à l'état humide en vue de leur observation en microscopie optique (HOFMANN *et al.*, 1952) et surtout en microscopie électronique à balayage (GILLOT, 1969 ; TOVEY *et al.*, 1973 ; TESSIER et BERRIER, 1978-1979 ; SERGEYEV *et al.*, 1980 ; DELAGE, TESSIER et MAREIL-AUDIGUIER, 1982 ; COLLINS, 1983).

En ce qui concerne la microscopie électronique à transmission, les études ont surtout porté sur la mise au point de techniques d'inclusion à partir d'échantillons préalablement desséchés et sur l'observation de coupes minces en haute résolution (EBERHART et TRIKI, 1972 ; TCHOUBAR, RAUTUREAU, CLINARD et RAGOT, 1973 ; BROWN et JACKSON, 1973 ; LEE, JACKSON et BROWN, 1975). Signalons aussi le travail de SHOMER et MINGELGRIN (1978) sur l'étude des particules en suspension de la montmorillonite.

Dans le cadre de cette expérimentation, l'observation des échantillons d'argile ayant exigé un mode de préparation adapté à chaque technique, il nous faut examiner les méthodes de préparation mises au point et utilisées dans ce travail et qui doivent rendre compte, au mieux, de l'organisation des argiles à l'état humide.

I.- OBSERVATION DES ECHANTILLONS CORRESPONDANT A L'ETAT HUMIDE AU MEB

1) Présentation

La difficulté principale dans l'observation d'échantillons d'argile correspondant à l'état humide est d'éviter des modifications de l'organisation lors de la mise sous vide, au moment de l'introduction dans le microscope. Pour limiter cette perturbation, nous avons contourné la difficulté en *figeant l'organisation* des argiles. Cette opération peut-être réalisée au

mieux grâce à la *congélation-lyophilisation* ou bien par l'intermédiaire du *point critique*. En effet, pour provoquer la déshydratation des argiles en limitant au maximum la perturbation de l'organisation, on peut suivre deux voies différentes (fig.V.1) :

- Voie 1 : on fige l'organisation du système poreux en congelant l'eau de l'échantillon. Ensuite, par sublimation, on procède à l'élimination de l'eau ;

- Voie 2 : on amène le liquide remplissant les pores de l'échantillon à une température et une pression telles qu'on dépasse le point critique (C). A ce moment, les propriétés du liquide et du gaz étant les mêmes, il ne reste plus ensuite qu'à éliminer le gaz dans l'atmosphère.

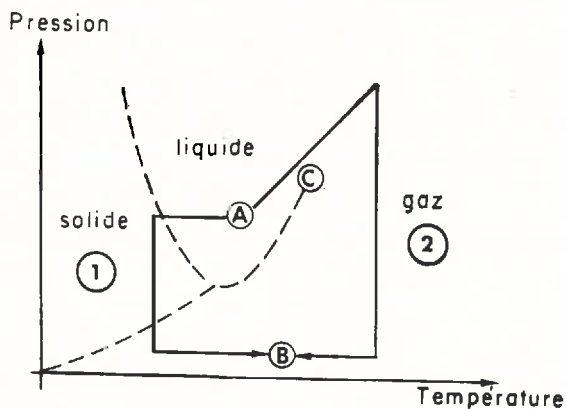


Fig.V.1 - Diagramme des phases

On note ainsi que l'intérêt principal de ces deux méthodes est de s'affranchir des problèmes de tension superficielle à l'interface solide - liquide - gaz, comme c'est le cas lors d'une dessiccation au contact de l'atmosphère ou dans un vide poussé.

Ces deux techniques : congélation-sublimation et point critique nécessitant un mode de préparation des échantillons très précis, nous allons les présenter successivement.

2) Méthode de congélation-lyophilisation

Un des points délicats de la méthode est d'éviter lors du refroidissement la formation de cristaux de glace qui viennent perturber l'organisation de l'argile.

Il faut donc qu'après refroidissement, la glace se présente sous la forme de *cristaux suffisamment petits* pour qu'ils ne perturbent pas de façon sensible l'organisation de l'argile, soit encore que *la glace reste à l'état amorphe*.

- Pour que l'un de ces objectifs soit atteint, il a été montré (TES-SIER et BERRIER, 1979) que *le refroidissement doit être le plus rapide possible*. Lorsqu'on a affaire à des échantillons d'argile comme ceux d'une montmorillonite Ca, il faut que :

- . la taille ne dépasse pas 2 mm environ,
- . le refroidissement soit réalisé dans un liquide cryogénique tel que le fréon 22 refroidi par de l'azote liquide.

- D'autre part, *la lyophilisation doit être faite à une température suffisamment basse* pour que l'eau contenue dans les pores les plus petits reste sous forme solide. Les travaux d'HOMSHAW et CHAUSSIDON (1978) démontrent que la température doit rester $< -40^{\circ}\text{C}$.

Dans la pratique, le dispositif "cryoscan" qui équipe le microscope JSM 35, facilite grandement la préparation des échantillons. Un échantillon, qui a été congelé dans les conditions précédentes, est introduit dans un sas qui est refroidi à la température de -40°C . Dans ce cas, l'échantillon est d'abord fracturé, puis lyophilisé sous vide (très superficiellement) et enfin métallisé avec de l'or.

Celui-ci est ensuite placé dans la colonne du microscope où il est refroidi à -100°C et observé directement. Il convient d'insister ici sur le fait que la fracturation étant réalisée à l'intérieur du sas et sur l'échantillon préalablement gelé, on aboutit à *un plan de fracture* qui est, le plus souvent, *indépendant* des discontinuités internes de l'échantillon.

3) Méthode du point critique

La température et la pression de l'eau au point critique étant de 374°C et 277 atmosphères, la déshydratation des échantillons n'a pu être réalisée directement. Il faut remplacer l'eau par un autre liquide dont les paramètres au point critique sont plus bas.

Nous avons utilisé le gaz carbonique, pour lequel $P_c = 72,9$ atmosphères et $T_c = 31,1^{\circ}\text{C}$. Comme l'eau et le CO_2 ne sont pas miscibles, on passe nécessairement par un solvant intermédiaire qui est l'acétone.

Dans la pratique, l'échantillon d'argile est mis en présence d'un mélange eau-acétone de plus en plus concentré en acétone : l'échantillon est d'abord placé dans un container poreux (*), il est ensuite immergé dans le mélange eau-acétone. On commence par des teneurs en acétone *très faibles* (1 %, 2 %, 3 %, 5 %, 10 %) pour atteindre 100 %. Quand l'échange est complètement réalisé, deux possibilités se présentent :

1) On introduit l'échantillon dans l'appareil à point critique où l'acétone de l'échantillon est progressivement échangée par du CO₂ liquide. En fin d'échange, on porte la température de l'enceinte largement au-dessus de 31,1°C (38°C). Cette augmentation de la température provoque alors une augmentation de la pression au-dessus de 100 bars. La température et la pression critiques étant dépassées, il ne reste plus qu'à éliminer le gaz vers l'extérieur en veillant à maintenir la température largement au-dessus de 31,1°C (en pratique on reste à 38°C).

L'échantillon ainsi déshydraté peut ensuite être métallisé et observé au MEB. Il est à noter que *la déshydratation* d'échantillons dans les conditions précédentes, même lorsqu'ils se présentent sous la forme de gels très hydratés, *ne provoque pas de retrait macroscopique des échantillons*.

2) Après remplacement complet de l'eau par de l'acétone, on peut aussi inclure l'échantillon par une résine époxy en vue de réaliser des coupes pour l'observation au MET. C'est ce que nous allons examiner maintenant.

II.- INCLUSION DES ECHANTILLONS EN VUE DE L'OBSERVATION AU MET

1) Problème de l'échange du solvant par la résine

Nous nous sommes largement inspiré des méthodes utilisées par les biologistes pour inclure les produits végétaux. En partant d'un échantillon où l'eau a été échangée par de l'acétone, nous avons utilisé la résine de SPURR (1969) pour indurer nos échantillons.

Cette résine est très fluide (60 centipoises) et peut pénétrer dans l'échantillon par simple échange en milieu liquide. Mais, comme le premier solvant intermédiaire, qui est l'acétone, est difficile à éliminer et que sa présence résiduelle empêche la polymérisation de la résine, nous avons utilisé un deuxième solvant intermédiaire qui est l'oxyde de propylène. Ce dernier présente en outre l'avantage de pouvoir s'évaporer facilement et de

(*) containers vendus par la Société Reichert

permettre ainsi la concentration et la pénétration de la résine au sein du système poreux.

Dans la pratique, on procède exactement comme pour les mélanges eau-acétone ; c'est-à-dire qu'on met les échantillons en présence d'un mélange de plus en plus concentré en oxyde de propylène, puis de résine.

2) Préparation des échantillons en vue de l'ultramicrotomie

L'échange eau-acétone-oxyde de propylène-résine est réalisé sur des échantillons dont la taille est de l'ordre de 8 mm de diamètre et de hauteur. Ces échantillons sont alors de taille beaucoup trop importante pour être coupés avec un ultramicrotome. Il est donc nécessaire d'en prendre seulement un fragment qu'on sépare avec un scalpel et de le déposer dans un moule de dimension appropriée contenant la résine. A partir de là, les échantillons sont placés dans une étuve thermostatée à 60°C pendant 48 heures pour que la polymérisation soit complète. Ensuite il ne reste plus qu'à tailler une pyramide et à réaliser avec un ultramicrotome des coupes d'épaisseur voisine de 500 Å. Nous avons utilisé à cet effet un ultramicrotome Reichert équipé d'un couteau de diamant Diatome.

3) Réalisation des observations

Les coupes préparées comme décrit précédemment sont recueillies sur une grille de cuivre recouverte de carbone. A partir des échantillons précédents, nous avons réalisé deux séries d'observations :

- les premières ont été réalisées à Versailles avec le MET Philips EM 300 et nous ont permis d'observer *la morphologie* des particules.

- les secondes ont été faites à l'Université d'Orléans en collaboration avec M. CLINARD en utilisant le microscope JEOL STEM 100. Nous avons alors pu obtenir des photos en haute résolution qui présentent en outre, l'avantage de pouvoir matérialiser les feuillettes des argiles et autorisent donc, comme nous le verrons ultérieurement, une évaluation quantitative du *nombre de feuillettes* constituant les parois des pores. En revanche, la distance interfoliaire étant *dans le cas des smectites Na, NaCl* $10^{-3}M$ profondément modifiée, il convient doré et déjà de souligner que *cette méthode ne donne pas la distance réelle des espaces interfoliaires à l'état humide.*

III.- CONCLUSION

Nous allons présenter dans la suite de ce chapitre et dans les chapitres suivants, des photos obtenues au MEB et MET à partir d'échantillons hydratés préparés à une contrainte bien précise obtenue, soit au cours de la première dessiccation, soit au cours de la réhydratation.

Pour les échantillons fortement desséchés ($pF > 4$) et au cours de la réhumectation, l'induration en vue de l'observation au MET n'a pu être réalisée car la résine pénètre mal au sein des échantillons. En revanche, pour les échantillons les plus hydratés, et au cours de la première dessiccation, il est tout à fait possible d'étudier les argiles dans la gamme des échelles allant du feuillet ($\neq 1$ nm) avec le MET, à celle du cm (MEB). Un des points importants de l'étude microscopique étant la mise en évidence de modifications des systèmes étudiés dues aux méthodes de préparation (abaissement brutal de température-lyophilisation et échange eau-acétone-point critique- CO_2), il sera particulièrement intéressant de comparer entre-eux les résultats. Nous pourrons ensuite comparer ces derniers résultats aux données obtenues par les méthodes directes (cf. chapitre VII). Mais auparavant, passons à l'étude de l'organisation des argiles au cours de la première dessiccation en commençant par les smectites sodiques observées à partir d'échantillons préparés à de très fortes teneurs en eau.

B. ORGANISATION GENERALE DES ARGILES SODIQUES AUX TRES FORTES TENEURS EN EAU ($P = 0,032$ bar) ET A UNE CONCENTRATION EN $NaCl$ $10^{-3}M$

Nous présenterons en premier lieu les données portant sur l'organisation générale des particules, c'est-à-dire celles résultante de la microscopie électronique à balayage. Puis, nous tenterons de préciser leur organisation interne en utilisant les résultats de la microscopie électronique à transmission.

I.- TYPES D'ORGANISATION ET ROLE DE LA CHARGE DES FEUILLETS (argiles 2/1)

Nous comparerons d'abord les photos obtenues après congélation-lyophilisation et technique du point critique, pour les smectites de basse charge, c'est-à-dire les plus hydratées. Nous passerons ensuite à l'étude des autres argiles 2/1 (smectites de charge plus élevée, argiles micacées, vermiculite).

1) Comparaison des organisations obtenues après congélation et point critique dans le cas des smectites de basse charge ($z < 0,35$)

a) Présentation des photos

α) Nous pouvons observer sur la planche V.1 les photos a et b, c et d obtenues respectivement à partir de l'hectorite ($z = 0,29$) et de la montmorillonite du Wyoming ($z = 0,35$) préparées par congélation-lyophilisation (a et b) et par la technique du point critique (b et d) à grossissement 6000.

Nous voyons immédiatement que l'organisation générale des argiles est très différente suivant le type de préparation.

- Dans le cas de la congélation, on observe une organisation dont la phase solide prend la forme d'un réseau. La distance maximale entre les parois de ce réseau avoisine 3 à 4 μm . On peut aussi mettre en évidence une certaine orientation préférentielle du réseau. En outre, il semble apparaître dans le cas de l'hectorite, des zones de rupture ou d'arrachement.

- En revanche, dans le cas du point critique, si l'organisation des mêmes argiles se présente toujours sous la forme d'un réseau, on peut voir que *la maille de ce réseau est beaucoup plus fine que précédemment*. En d'autres termes la distance maximale entre les parois apparaît ici plus réduite puisqu'elle est de l'ordre de 0,5 μm pour l'hectorite (photo b) et de 1 μm environ pour la montmorillonite du Wyoming (photo d). Ceci est clairement visible sur la fig.V.2 qui schématise l'organisation de l'hectorite telle qu'elle apparaît d'après les 2 techniques (congélation et point critique).

β) On peut observer (planche V.1 e et f) l'organisation de la montmorillonite grecque Na, NaCl 10^{-3}M respectivement après congélation et après point critique : dans les deux cas, compte tenu des grossissements (6000 et 12000), *la maille du réseau semble du même ordre de grandeur et avoisine 2 μm environ*.

b) Discussion

α) L'examen des résultats précédents conduit à faire ressortir plusieurs points :

Il apparaît d'ores et déjà que dans le cas des smectites les plus fortement hydratées, c'est-à-dire préparées avec une solution de NaCl 10^{-3}M et à une pression de 0,032 bar (pF 1,5), et qui sont aussi celles

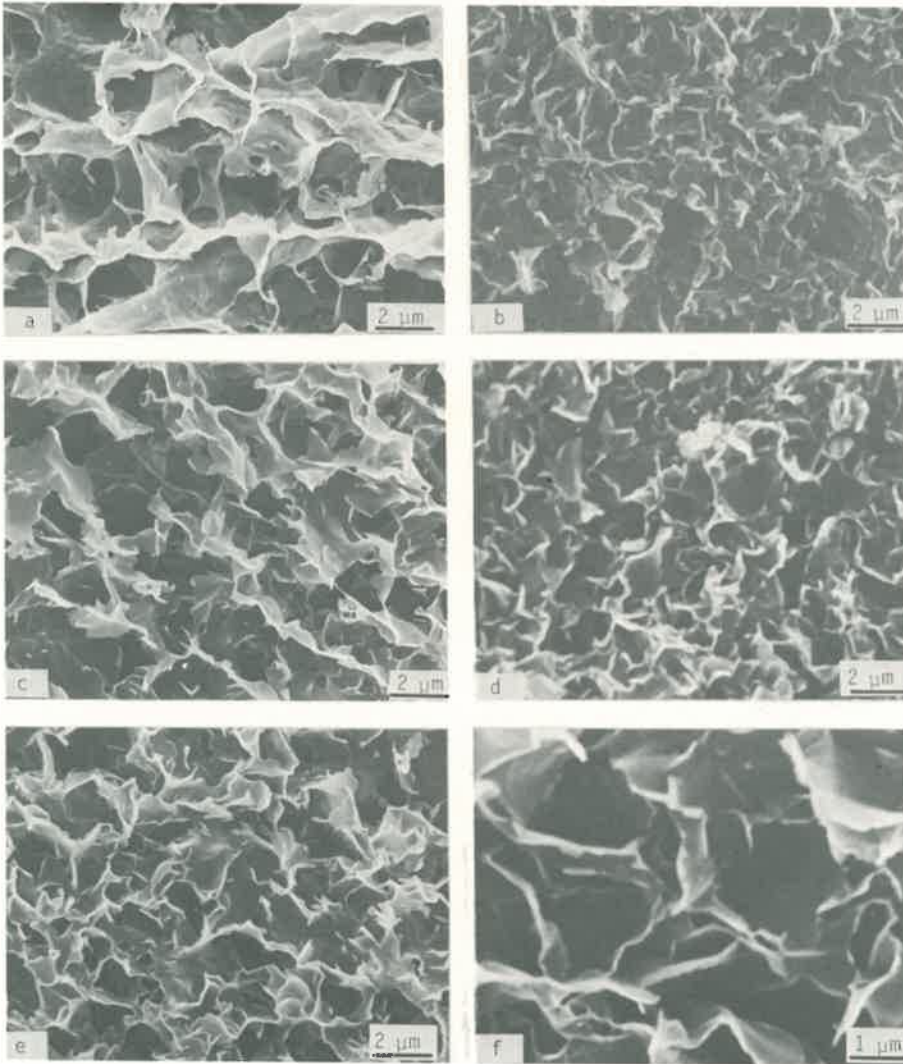


Planche V.1 - Organisation générale des smectites de basse charge Na,NaCl $10^{-3}M$ à $P = 0,032$ bar (a) hectorite congélation-lyophilisation ; (b) hectorite point critique, (c) Wyoming congélation-lyophilisation, (d) Wyoming point critique ; (e) grecque congélation-lyophilisation (f) grecque point critique

ayant la plus basse charge, la méthode de congélation-lyophilisation conduit à des résultats différents de celle du point critique. En revanche, pour la montmorillonite grecque ($z = 0,4$), comme le montre la photo f de la planche V.1 et ainsi que nous l'avons schématisé fig.V.2 c et d, les différences entre les préparations s'estompent puisque la taille des pores apparaît tout à fait comparable.

On peut donc déjà dire qu'un problème d'artéfact spécifique à la méthode de congélation-lyophilisation se pose dans le cas des smectites sodiques les plus fortement hydratées. Ceci tendrait à prouver qu'on ne peut éviter, dans le cas des smectites Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ de basse charge, malgré la vitesse de refroidissement des échantillons, la formation de gros cristaux de glace ($> 2 \mu\text{m}$).

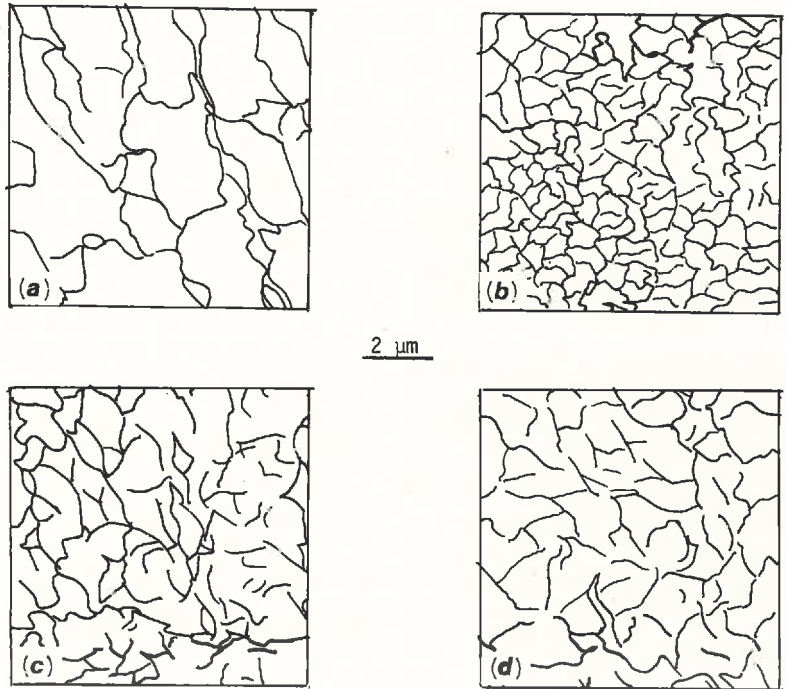


Fig.V.2 - Représentation schématique des organisations de l'hectorite (a et b) et de la montmorillonite grecque (c et d) Na $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à $P = 0,032$ bar après congélation (a et c) et point critique (b et d)

β) D'un autre côté, on sait que l'abaissement de température ou le remplacement de l'eau par de l'acétone provoquent un abaissement de l'activité de l'eau (cf. chapitre I). Nous avons d'ailleurs vérifié que, dans le cas des smectites Na, NaCl 10^{-3} M déshydratées par le point critique après échange de l'eau par de l'acétone et après congélation puis lyophilisation, les espaces interfeuilletés avoisinent 15 Å. Compte tenu des données relatives aux espaces interfeuilletés dans les smectites Na NaCl 10^{-3} M (cf. chapitre VII), il apparaît que les méthodes de préparation utilisées dans ce travail en vue de l'observation en microscopie électronique ne permettent pas d'observer les systèmes eau-smectite Na, NaCl 10^{-3} M sans que les distances interfoliaires soient modifiées. *Cette diminution de la distance interfoliaire se traduit dans ce cas, lors des observations en microscopie électronique, systématiquement par une augmentation de la taille des pores interparticulaires.*

Nous reviendrons dans le détail sur la signification des données obtenues avec le MEB et le MET au cours du chapitre VIII, mais à ce stade de l'étude, il est important d'en tenir compte lors de l'interprétation des photos.

γ) Il faut aussi faire remarquer que la méthode de congélation conduit à des résultats satisfaisants pour la plupart des argiles (smectites Ca, Mg, Na NaCl 1 M et kaolinites). Elle présente en outre de nombreux avantages, car elle est d'un maniement facile et permet l'observation des échantillons suivant un *plan de fracture*. C'est la raison pour laquelle ce sont surtout les photos obtenues à partir de cette technique qui seront présentées dans la suite du travail (et lorsque les deux techniques conduisent à des résultats similaires).

2) Organisation des autres smectites ($0,35 < z < 0,6$)

Nous avons regroupé planche V.2 a, b, c et d, les photos relatives respectivement à la nontronite de Garfield et aux échantillons de Loréna, Santa Rita et Cameron. Leur examen conduit aux remarques suivantes :

- Dans tous les cas, après congélation, l'organisation de l'argile apparaît sous la forme d'un réseau isotrope. La distance maximale entre les parois du réseau varie sensiblement puisqu'on passe de 1 μm pour la nontronite à quelque 2 μm pour les autres argiles.

- Suivant les argiles, les parois des pores apparaissent différentes dans Loréna, on a affaire à des parois constituées d'amas de particules ; en revanche dans Santa Rita, le réseau est très régulier et se rapproche d'un nid d'abeille parfait. Enfin, dans Cameron, les particules paraissent nettement plus épaisses.

3) Discussion sur l'organisation générale des smectites Na observées en microscopie électronique à balayage

Il convient d'abord de rappeler que ces argiles possèdent des contenus en eau très différents, puisque γ varie de 45,2 à 10 (auxquelles correspondent des teneurs en eau w allant de 17 à 3,6) pour respectivement l'hectorite et Cameron. Mais toutes les observations qui ont été réalisées (après point critique ou après congélation) sur les smectites sodiques, préparées à la même contrainte et avec une même concentration saline, conduisent à une organisation du même type se présentant sous la forme d'un réseau. Ce réseau apparaît largement isotrope, c'est-à-dire que les particules sont réparties dans toutes les directions de l'espace.

Notons déjà à ce stade de l'étude que les argiles les plus hydratées (hectorite, nontronite) sont aussi celles qui présentent lors des observations avec le MEB les pores les plus petits ($< 1 \mu\text{m}$).

4 Organisation des argiles 2/1 avec $z > 0,6$

Nous n'envisagerons ici que le cas de la glauconite de Cormes et de la vermiculite de Santa Ollala broyée et séparée $< 2 \mu\text{m}$ (photos e et f de la planche V.2). On peut alors remarquer que ces argiles ne se présentent plus sous la forme d'un réseau isotrope identique à celui des smectites, mais que s'individualisent des sortes d'agrégats ou d'amas de particules dont la taille avoisine $10 \mu\text{m}$. Ainsi, à grossissement identique, la concentration de la phase solide apparaît être beaucoup plus importante que dans les smectites, et ceci est à mettre en parallèle avec les valeurs de l'indice d'eau qui sont, à la même valeur de P , 10 à 15 fois moindres.

5) Conclusion

Nous voyons d'ores et déjà se dessiner deux grands types d'organisation dans les minéraux 2/1 Na préparés à pF 1,5 et observés avec le MEB :

- ceux pour lesquels on voit se développer un réseau tridimensionnel continu dans lequel il est difficile de mettre en évidence des particules isolées : cette organisation apparaît caractéristique des smectites ($z < 0,6$)

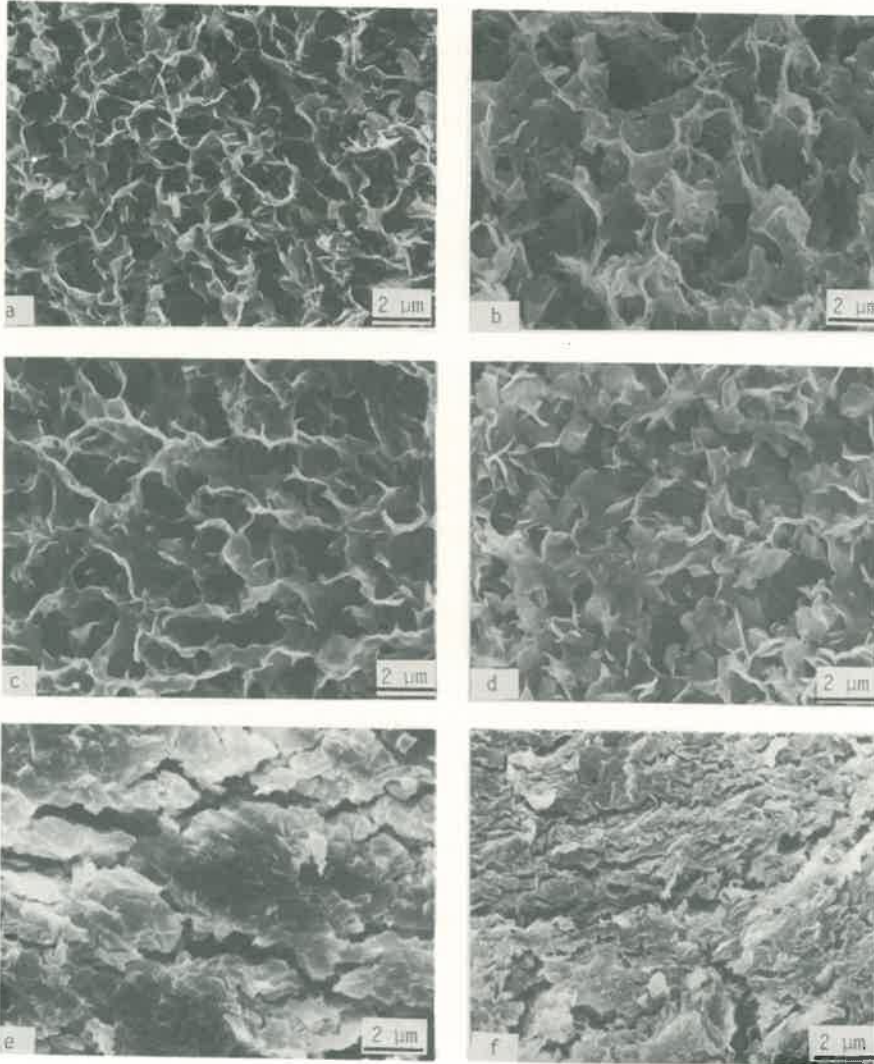


Planche V.2 - Organisation générale des argiles 2/1 Na,NaCl 10^{-3} M à $p = 0,032$ bar après congélation-lyophilisation ; (a) nontronite de Garfield, (b) Loréna, (c) Santa Rita, (d) Cameron, (e) Vermiculite Santa Ollala, (f) Glauconite

- ceux qui se présentent sous la forme "d'amas de particules" et qui sont communs aux argiles 2/1 non smectitiques ($z > 0,6$).

Ces deux types d'organisation ont été caractérisés au MEB à un grossissement de 6000, c'est-à-dire ne permettant de préciser ni la nature des particules elles-mêmes, ni l'association de ces particules. Il nous faut donc envisager ce problème maintenant en examinant successivement les smectites, puis les autres argiles 2/1 avec $z > 0,6$.

II.- NATURE ET ASSOCIATION DES PARTICULES DANS LES SMECTITES Na,NaCl $10^{-3}M$

Nous examinerons ici les argiles au MET, ce qui va permettre d'étudier leur organisation générale, avant d'aborder la question du nombre de feuillets et de l'association des particules.

1) Organisation générale des smectites en microscopie électronique à transmission

a) Présentation

A une échelle d'observation plus petite, il est possible de détailler l'organisation des smectites Na, préparées avec une concentration $10^{-3}M$ à pF 1,5 (0,032 bar).

La photo a de la planche V.3 correspond à l'hectorite. Au MET, on retrouve le réseau solide observé antérieurement (planche V.1 b) ; mais il apparaît ici en coupe. On peut voir aussi que ce réseau est extrêmement mince (de l'ordre de 10 nm), et qu'il délimite des pores dont la taille maximale est de l'ordre de 0,5 μm .

Une conclusion analogue peut être établie à partir de la montmorillonite de Belle Fourche (planche V.3 b). Mais avec cet échantillon et au même grossissement, l'épaisseur des parois du réseau est plus hétérogène, puisqu'elle est de 50 nm et 10 nm environ. De plus, la taille des pores peut, elle aussi, être plus importante ($\neq 1 \mu m$).

b) Discussion

Ces premiers résultats nous amènent déjà à formuler deux conclusions principales :

- après préparation par la méthode du point critique ou encore après inclusion avec une résine, nous retrouvons, dans les smectites Na NaCl $10^{-3}M$ de basse charge, une organisation en réseau analogue à celle mise en évidence avec le MEB ; la distance maximale entre les parois du réseau varie de 0,5 à 1,5 μm environ.

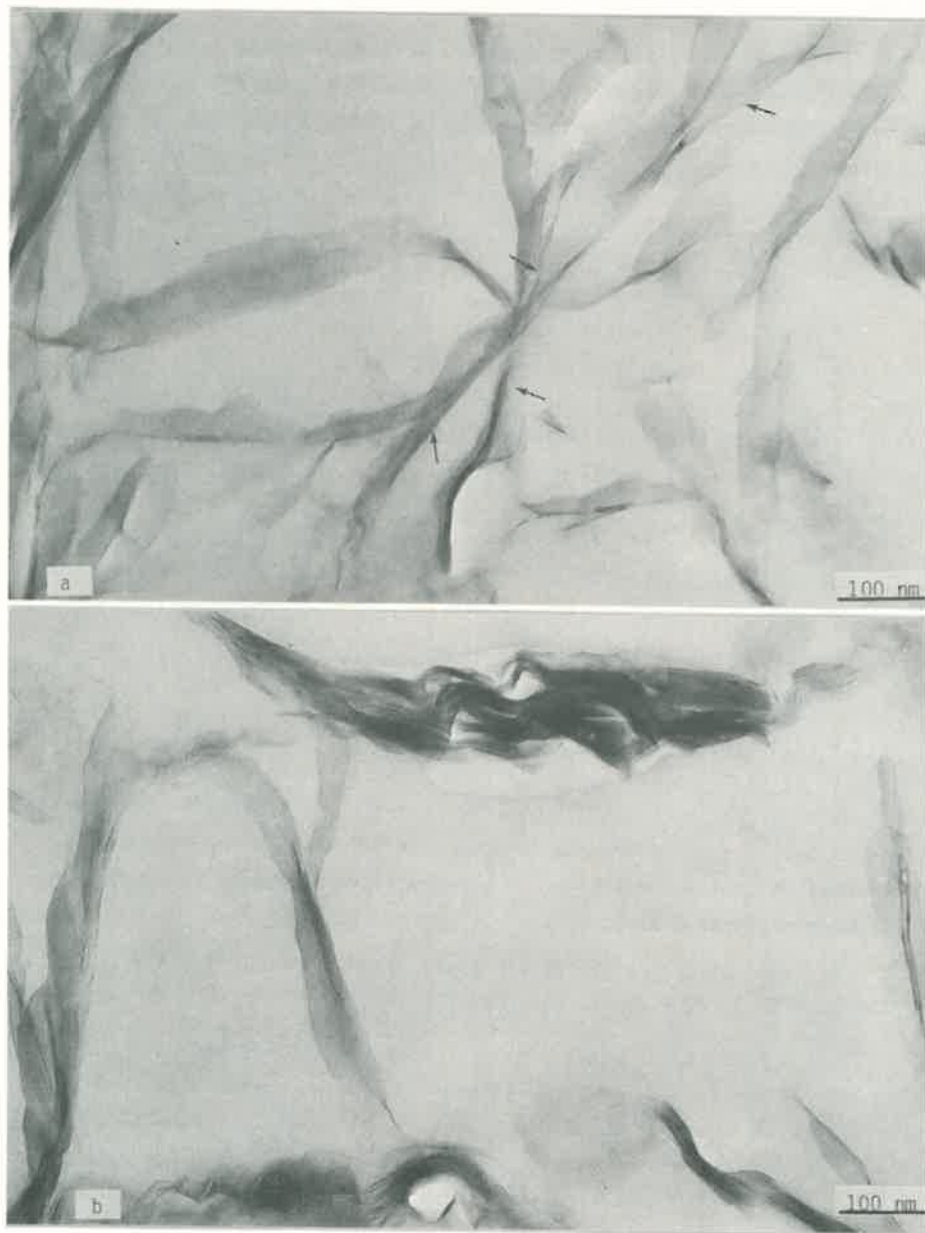


Planche V.3 - Organisation de l'hectorite et de la montmorillonite de Belle Fourche Na, NaCl $10^{-3}M$ à P = 0,032 bar (MET)

- mais des différences appréciables apparaissent aussi dans l'épaisseur du réseau, suivant le type d'argile ou au sein d'un même matériau. On voit donc qu'un des éléments les plus variables du système est bien l'épaisseur de la paroi des pores mis en évidence. C'est ce qui nous conduit à faire intervenir une nouvelle donnée, qui est le nombre de feuillets constituant les parois du réseau solide des smectites.

2) Etude du nombre de feuillets constituant le réseau des smectites

A partir des clichés obtenus en haute résolution quand l'orientation des feuillets par rapport au faisceau incident est convenable, il est possible de mettre en évidence des franges d'interférences correspondant aux feuillets élémentaires d'argiles et ainsi de déterminer le nombre de feuillets constituant les parois des pores. Ces franges d'interférence étaient déjà visibles sur les photos a et b de la planche V.3. Mais en ce qui concerne les photos a et b de la planche V.4, le grossissement est suffisant pour déterminer le nombre de feuillets constituant le réseau de l'hectorite et de la montmorillonite grecque.

- Dans l'hectorite, on note que le nombre de feuillets est limité à 4 ou 5 et que ce nombre paraît très homogène.

- En revanche, dans la montmorillonite grecque, les parois des pores peuvent, elles-mêmes, être d'inégale épaisseur : c'est ce qui apparaît nettement sur la photo 4 b ; la partie centrale est nettement plus épaisse que les bords; corrélativement le nombre de feuillets est nettement plus important au centre qu'il n'est en bordure de la particule (on passe ainsi de quelques 20 feuillets à 2 ou 3).

Ajoutons que les observations réalisées sur la smectite de Santa Rita conduisent à une morphologie du même type.

Ces constatations rendent naturellement difficiles l'étude statistique du nombre moyen de feuillets constituant le réseau des smectites Na, NaCl 10^{-3} M. Toutefois après examen d'un grand nombre de photos, nous avons tenté d'estimer pour chaque smectite un nombre moyen de feuillets. Les résultats concernant le réseau solide des smectites Na, NaCl 10^{-3} M préparées à pF 1,5 (0,032 bar) sont indiquées dans le tableau V.1. On constate ainsi que, toutes choses étant égales par ailleurs, le nombre de feuillets augmente au fur et à mesure que la charge du feuillet décroît. D'un autre côté, il est possible de calculer à partir du nombre moyen de feuillets constituant les parois des pores une surface externe de ces parois (chapitre II). C'est ce qui a été

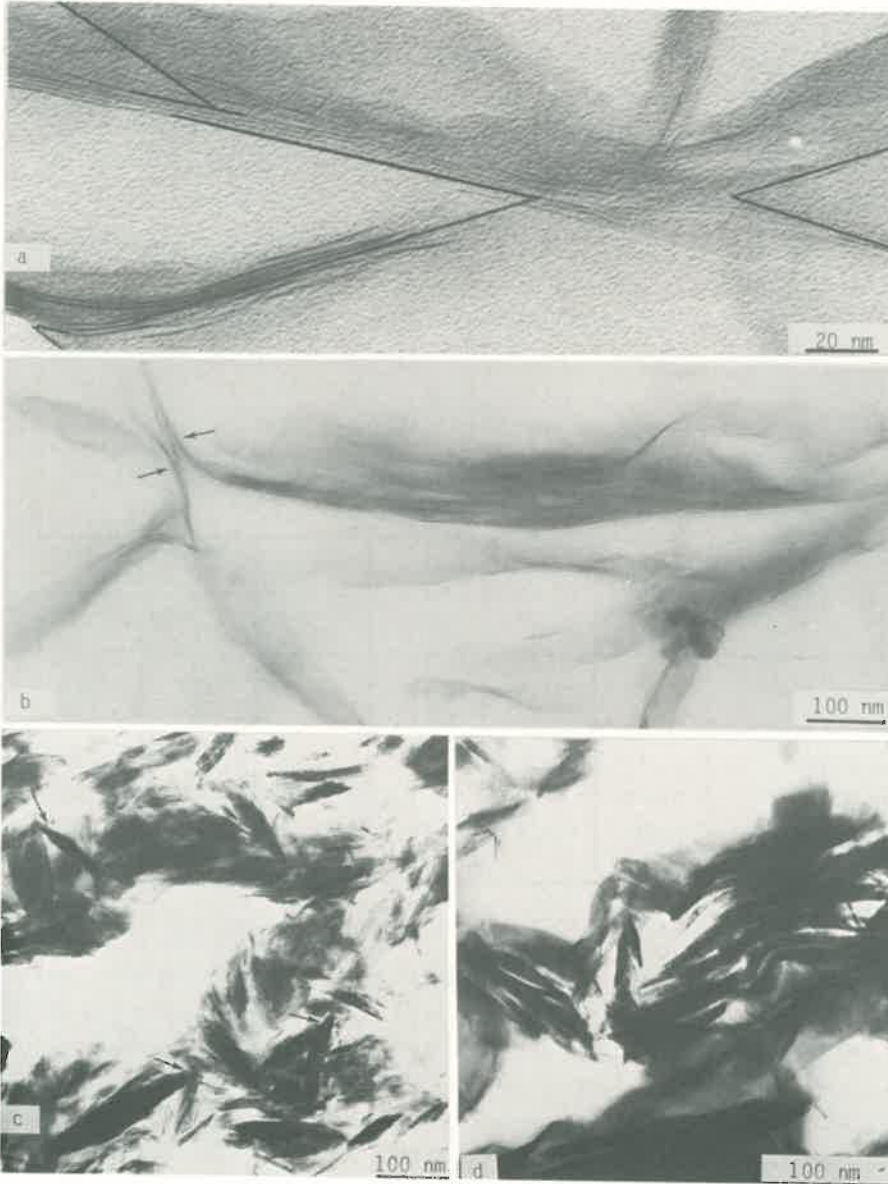


Planche V.4 - Organisation des argiles 2/1 Na, NaCl 10^{-3} M à P = 0,032 bar (MET) ; nombre de feuillets et contact entre les particules de l'hectorite (a) et de la montmorillonite grecque (b) ; organisation des particules de l'illite (c) et de la glauconite (d)

réalisé ici et on note alors que celle-ci décroît au fur et à mesure que le nombre de feuillet croît, et inversement. En d'autres termes, à contrainte identique, cela tend à indiquer que la charge du feuillet des smectites sodiques joue directement sur l'extension de la surface externe des parois des pores (rappelons qu'il s'agit ici de smectites Na préparées avec une faible concentration saline et à une contrainte de 0,032 bar).

Bien que ces données ne doivent pas être considérées comme rigoureusement quantitatives, elles donnent une bonne estimation de l'évolution de la surface externe des parois des pores en fonction de la charge du feuillet pour les smectites Na, NaCl $10^{-3}M$ à $P = 0,32$ bar.

TABLEAU V.1

Estimation du nombre de feuillets constituant les particules et de la surface externe des parois des pores, déduite du nombre de feuillets \bar{M}

Echantillon	Charge du feuillet (z)	Indice d'eau (ψ)	Teneur en eau (w)	Nombre moyen de feuillets \bar{M}	Surface externe calculée	
					$m^2 \cdot g^{-1}$	$cm^2 \cdot cm^{-3} \times 10^4$
Hectorite	0,29	45,4	17,0	5	156	416
Belle Fourche	0,35	34,6	12,5	8	100	277
Grecque	0,40	24,6	9,3	11	70	185
Loréna	0,44	14,2	5,1	20	40	111
Santa Rita	0,52	13,8	5,0	20	40	110

3) Mode d'association des particules dans les smectites

L'organisation isotrope, telle qu'elle a été mise en évidence dans les smectites, suggérerait de prime abord que le contact entre les particules (qui ont au départ été séparées $< 2 \mu m$) soit réalisé bord-face plutôt que face à face. Ceci serait d'ailleurs en accord avec les conceptions de van OLPHEN (1963), quant à l'organisation de la montmorillonite sodique aux faibles concentrations salines.

En réalité, si on examine les photos dans le détail, on peut noter par exemple dans le cas de la smectite de Cameron (planche V.2), que les particules sont raccordées *tangentielllement*.

Les photos réalisées avec le MET ne laissent aucun doute à ce sujet sur le type de contact entre les particules : qu'il s'agisse des clichés obtenus à un grossissement de l'ordre de 100 000 (planche V.3), ou à plus fort grossissement (planche V.4), il est aisé de se rendre compte que le contact est réalisé face à face entre les particules :

- . c'est ainsi le cas de la montmorillonite grecque Na, puisque les particules se recourbent à chaque extrémité, là où elles entrent en contact (planche V.4 b)
- . une conclusion analogue peut être établie avec l'hectorite Na (planche V.3 a et 4a) : nous voyons en effet que certains feuilletes restent parfaitement parallèles sur une grande portion de leur longueur, avant de se séparer suivant un angle qui n'apparaît pas quelconque puisque celui-ci est à peu près constant et oscille autour de 30° .

Enfin, il faut aussi noter sur la planche V.2 d réalisée sur Cameron avec le MEB, ainsi que sur les photos au MET (planches V.3a et V.4 a et b), que les particules tendent à se raccorder en des zones de contact tout à fait particulières. Nous avons schématisé à cet effet dans la fig.V.3, le raccordement, vu en coupe, des particules. Chaque trait correspond à une particule, constituée elle-même de plusieurs feuilletes. Tout se passe donc comme si, pour des raisons d'équilibre mécanique, les particules tendaient à prendre appui au niveau de sites déterminés.

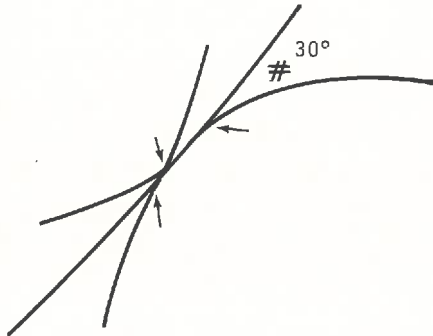


Fig.V.3 - Représentation schématique du contact entre les particules

lement une modification de la distance entre les feuillets, il est clair que dans le cas de l'illite, cet argument n'a pas de valeur.

Il faut aussi faire remarquer que si les méthodes de préparation provoquent le même type d'évolution dans les divers systèmes étudiés, des différences considérables apparaissent d'un échantillon à l'autre. Toutes choses étant égales par ailleurs, nous disposons ainsi de données qui seront particulièrement utiles lors d'études directes plus fines et plus quantitatives comme celles utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles.

b) Cette étude fait ainsi apparaître deux grandes différences entre l'organisation des particules dans le cas de l'illite et des smectites :

- dans le premier cas on met en évidence des particules plutôt rectilignes (*) et d'extension limitée dans le plan a b des feuillets ;

- dans le second cas, les particules sont généralement courbes, au moins en bordure, là où elles sont en contact avec d'autres particules.

Toute la différence entre l'illite du Puy, d'une part, et les smectites d'autre part se présente ainsi :

- dans les smectites, les particules se raccordent tangentiellement c'est-à-dire face à face, en sorte qu'à ce niveau la distance des espaces interparticulaires observés devient tout à fait identique à celle des espaces interfeuillets (fig.V.4). D'un autre côté, l'angle de raccordement entre les particules est un angle d'environ 30° (*).

Ce type de raccordement suppose évidemment que les feuillets soient flexibles et qu'ils puissent en même temps glisser les uns sur les autres.

- dans l'illite, soit le contact se fait préférentiellement face à face et on ne détecte pas de pores interparticulaires autres que ceux résultant de l'empilement des particules au contact, soit les microdomaines font entre-eux un angle déterminé mais alors leur surface au contact est tellement limitée que l'ensemble devient instable (fig.V.4).

(*) Ce n'est pas le cas de la glauconite

(**) Nous reviendrons sur ce point ultérieurement dans le paragraphe traitant de la courbure et du raccordement des particules

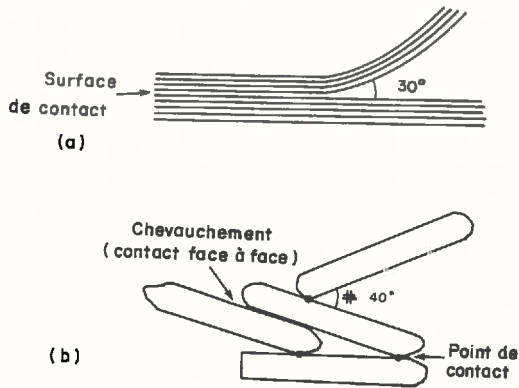


Fig.V.4 - Schéma de l'association des particules dans les argiles 2/1
(a) cas des smectites ; (b) cas de l'illite

Grâce à ces quelques éléments, nous approchons ici d'un phénomène très important, qui est celui de la *gélification*. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement (cf. chapitre VIII) ; indiquons simplement que l'hectorite et l'illite du Puy Na sont deux exemples de comportements extrêmes : l'un formant un gel, l'autre n'en formant pas.

*
* *

Entre les comportements extrêmes que nous venons d'évoquer, il existe pour les smectites toute une gamme de préparations (faisant appel à différents cations et à des concentrations variées de la solution), qui présentent des comportements hydriques intermédiaires. L'étude de ces systèmes envisagée maintenant va constituer un pas supplémentaire dans l'approche de l'organisation des argiles.

C. ORGANISATION DES SMECTITES PREPAREES AVEC LES CATIONS K, Ca et Mg $10^{-3}M$ ET DE LA MONTMORILLONITE Na, NaCl 1 M (P = 0,032 bar)

Comme pour les préparations précédentes, nous étudierons en premier lieu l'organisation générale des smectites telle qu'elle apparaît avec le MEB ; puis nous aborderons la question de la nature et de la disposition des particules en microscopie électronique à transmission.

I.- ORGANISATION GENERALE DES ARGILES

1) Présentation

Il nous paraît d'abord opportun de comparer l'organisation de la montmorillonite du Wyoming K aux organisations des smectites Na étudiées précédemment qui, rappelons-le, présentent des teneurs en eau voisines et très élevées. Sur la planche V.5 photo a, nous pouvons voir que l'organisation de la montmorillonite K est tout à fait comparable à ce que nous avons observé pour la montmorillonite Na : l'ensemble se présente sous la forme d'un réseau très faiblement orienté. La taille des pores est, elle aussi, voisine du μm . Sur les planches V.5 et V.7, nous avons rassemblé les photos correspondant à la montmorillonite grecque Ca, CaCl_2 10^{-3}M préparée à 0,032 bar, observée après congélation-lyophilisation (5 b) et après point critique (5 d), ainsi que la montmorillonite du Wyoming Ca (5 c) et la montmorillonite grecque Na NaCl 1 M (7 a).

On remarque tout d'abord que l'organisation des montmorillonites se présente toujours, à cette valeur de la contrainte, sous la forme d'une sorte de réseau isotrope. La distance maximale entre les parois du réseau est voisine de 1 μm pour la montmorillonite Wyoming, alors qu'elle est proche de 2 μm pour la montmorillonite grecque.

Nous pouvons aussi remarquer dans le cas de la montmorillonite grecque Ca que l'observation par les deux techniques (5 b et 5 d) conduit à une organisation comparable. Néanmoins dans un des cas (5 d - point critique), il est possible de reconnaître *les contours* des particules constituant les parois du réseau. Dans l'autre cas (5 b congélation), il est en revanche aisé d'observer des discontinuités internes au sein de ces mêmes particules.

2) Discussion

Les observations que nous avons réalisées sur d'autres smectites permettent de dire que *pour l'ensemble des smectites que nous avons étudiées, qu'elles soient Na, K, Ca, Mg, préparées en présence ou en l'absence d'une forte concentration saline, l'organisation observée à une pression de 0,032 bar apparaît toujours sous la forme d'un réseau largement isotrope*. La taille des pores peut aller de 0,5 μm à environ 2 μm quand on passe des smectites les plus fortement hydratées (smectites Na et K) aux smectites Ca et NaCl1M.

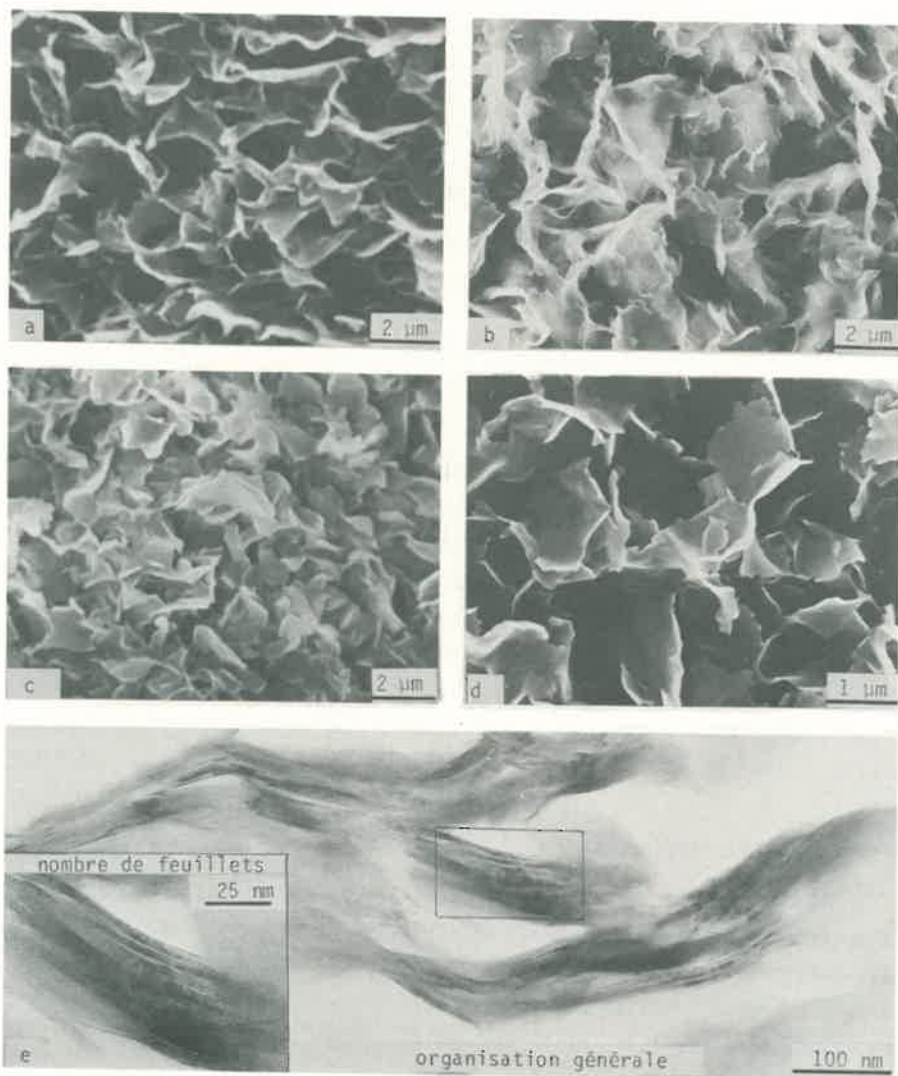


Planche V.5 - Organisation générale des smectites préparées à $P = 0,032$ bar (MEB) : (a) Wyoming K, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ congélation-lyophilisation ; (b) grecque Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ congélation-lyophilisation ; (c) Wyoming Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ congélation-lyophilisation ; (d) grecque Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ point critique ; (e) nombre de feuillets constituant le réseau de la montmorillonite grecque Na, NaCl 1M (MET)

Dans le cas des smectites Ca et Mg ou encore Na, NaCl 1M, il convient d'abord d'indiquer, comme nous le verrons ultérieurement (chapitre VIII) que la distance entre les feuillets de l'argile est voisine de 18,6 Å. Compte tenu des données précédentes relatives à l'évolution de la distance entre les feuillets de la montmorillonite après congélation et point critique, nous pouvons en conclure que l'effet de la congélation-lyophilisation, ou de l'échange de l'eau par un solvant, ne doit pas conduire, même au niveau le plus fin, à une modification importante du système. En outre, comme au niveau plus macroscopique (c'est-à-dire à l'échelle du μm), on n'observe pas de différences importantes, nous en déduisons que l'organisation générale observée doit être très proche de la réalité.

Enfin, comme les smectites Ca, Mg et NaCl 1M présentent des contenus en eau différents (cf. chapitre IV), mais des tailles de pores comparables, il apparaît que *ces systèmes doivent surtout se distinguer par la nature du réseau, c'est-à-dire les parois des pores*. C'est la raison pour laquelle nous allons examiner l'organisation interne de ce réseau avec le MET. Pour des raisons pratiques, nous avons été amené à nous limiter à la montmorillonite grecque à l'état, soit Na, NaCl 1M, soit Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$, ces deux cas constituant respectivement un exemple d'argile préparée avec une forte concentration saline et un exemple d'argile saturée en présence d'un cation divalent.

II.- NATURE DES PARTICULES DE LA MONTMORILLONITE Na, NaCl 1M et $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$

Au cours de la présentation des données relatives à l'organisation de la montmorillonite Na, NaCl 1M et Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$, nous nous référerons aux résultats obtenus précédemment avec la montmorillonite Na, NaCl 10^{-3}M préparée à une même pression (0,032 bar). Rappelons que, en milieu dilué, le nombre moyen de feuillets avait été estimé à une dizaine et que les particules étaient hétérogènes, puisque le nombre de feuillets allait de 2 ou 3 à 20 environ.

Quant à la teneur en eau (w), indiquons qu'elle est respectivement de 9,3, 3,5 et de 2,5 pour les préparations NaCl 10^{-3}M , NaCl 1M et $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$.

1) Montmorillonite Na, NaCl 1M

Nous pouvons voir avec le MET (planche V.5 e) que le nombre de feuillets constituant les parois des pores est beaucoup plus important que dans la même argile NaCl 10^{-3}M : il est ici d'une trentaine et, de plus, apparaît être très homogène.

D'un autre côté comme pour les argiles évoquées précédemment, on remarque que les angles de raccordement entre les parois sont tangentiels et très proches de 30° , en sorte que l'on retrouve, là encore, des caractéristiques communes avec les smectites Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$.

2) Montmorillonite Ca CaCl_2 10^{-3}M (planche V.6)

Avec le MET, on note que les particules sont au moins aussi épaisses que précédemment et que le nombre de feuillets doit être voisin de 40.

En outre, la paroi du pore peut présenter l'aspect d'une sorte d'*agrégat* constitué de sous-éléments accolés par contact face à face. Ce type d'organisation était d'ailleurs visible au MEB (planche V.5 b). Un tel résultat suggère que, lors de la floculation de l'argile Na par du Ca, il doit y avoir regroupement de particules qui étaient au départ isolées par *acculement face à face*. Ceci étant, la géométrie du système à l'échelle du micromètre reste la même que pour $\text{NaCl } 1\text{M}$ avec des pores voisins de $2 \mu\text{m}$.

3) Conclusion

A la lumière de ces observations, il ressort que des systèmes argileux smectitiques préparés à une pression de $0,032 \text{ bar}$ se présentent toujours sous la forme d'un réseau isotrope.

Dans le cas des smectites Na de faible charge en milieu dilué, les pores délimités par le réseau sont très fins et le nombre de feuillets constituant les parois des pores réduit à quelques unités (5 environ dans le cas de l'hectorite). En revanche, *l'augmentation de la concentration saline ou bien le remplacement du cation Na par Ca, provoque toujours une augmentation du nombre de feuillets constituant les parois des pores*. Quant à la distance maximale entre les parois du réseau, celle-ci se situe au voisinage de $2 \mu\text{m}$. D'un autre côté, il est possible de dire que des caractéristiques communes à toutes les smectites, et peut-être même à l'illite, apparaissent au niveau des *raccordements entre les particules* : ceux-ci se font en effet toujours *face à face et suivant un angle qui ne semble pas être quelconque*. Nous allons voir maintenant, si ces constantes subsistent ou bien si de nouvelles constantes apparaissent au cours de la dessiccation des échantillons.

D. EVOLUTION DE L'ORGANISATION DES DIVERS TYPES D'ARGILES AU COURS DE LA PREMIERE DESSICCATION

Nous nous appuyerons, comme précédemment sur des données microscop-

piques effectuées sur des échantillons moins hydratés ($P = 1$ et 10 bars). Mais, compte tenu de l'évolution de la teneur en eau des matériaux, la méthode d'inclusion n'a pu, pour des raisons techniques, être appliquée à l'ensemble des échantillons. Aussi avec le MET, nous nous limiterons à l'étude des argiles dans le domaine des fortes teneurs en eau. Nous envisagerons successivement le cas des smectites, de l'illite et de la kaolinite.

L'interprétation de l'évolution de la dessiccation se fera par comparaison aux données antérieures obtenues sur les échantillons fortement hydratés ($P = 0,032$ bar).

I.- EVOLUTION DE L'ORGANISATION DES SMECTITES

Nous envisagerons successivement le cas des smectites Na, NaCl 10^{-3} M, puis des smectites Na, NaCl 1M et enfin des smectites Ca, Mg et K.

1) Cas des smectites Na NaCl 10^{-3} M à $P = 1$ bar

a) Organisation générale (MEB)

Les photos b et c de la planche V.6 préparées respectivement à partir de la montmorillonite grecque et du Wyoming, ont été obtenues après congélation-lyophilisation. Dans ces deux argiles, l'organisation apparaît sous la forme d'un *réseau orienté*. Les parois du réseau délimitent ici des pores qui prennent, surtout dans le cas de la montmorillonite grecque, l'aspect de véritables *lentilles* de dimension assez régulière.

L'épaisseur de la lentille, c'est-à-dire la distance entre les parois disposées grossièrement face à face, est voisine de $1 \mu\text{m}$, alors que leur diamètre dans le plan d'orientation maximal des particules (cf. photo V.6 b) est voisin de $5 \mu\text{m}$.

b) Nature et disposition des particules (MET)

Nous n'examinerons ici que le cas de la montmorillonite grecque Na, NaCl 10^{-3} M préparée à une pression de 1 bar. La photo V.6 d permet d'appréhender l'organisation du système dans le détail et de déterminer le nombre de feuillets constituant le réseau.

Comme précédemment, nous remarquons que les contacts entre les particules se font *face à face* et que celles-ci se raccordent en faisant une certaine *courbure* : on retrouve aussi l'organisation à base de lentilles observées au MEB. On note en outre que le nombre de feuillets apparaît ici plus homogène qu'à $0,032$ bar (planche V.4 b), puisque celui-ci était alors compris

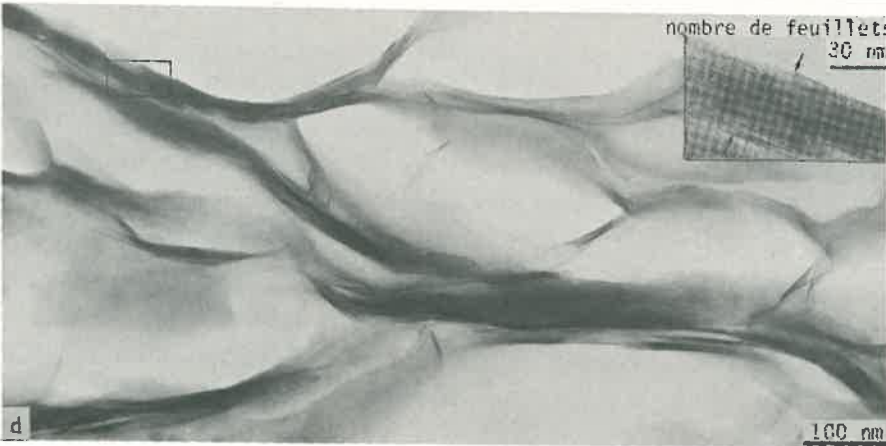
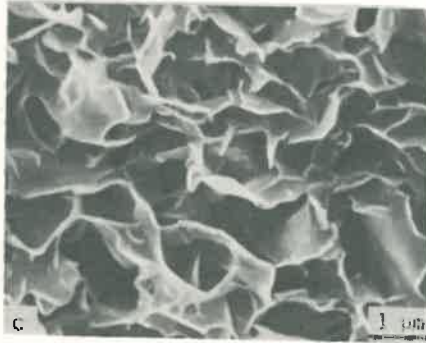
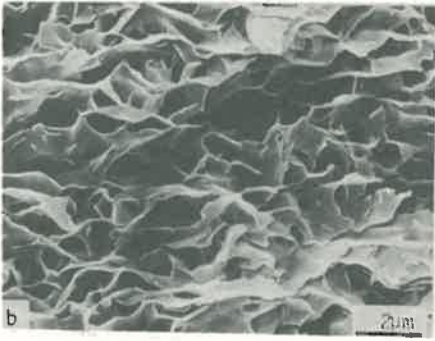


Planche V.6 - Organisation des smectites au MET et MEB (congélation-lyophilisation) : (a) grecque Ca, CaCl_2 10^{-3}M ; (b) grecque Na, NaCl 10^{-3}M , 1 bar, (c) Wyoming Na, NaCl 10^{-3}M , (d) grecque Na, NaCl 10^{-3}M , 1 bar

entre 2 ou 3 et 20. Cette homogénéisation de l'épaisseur des parois des pores se traduit d'ailleurs, pour l'ensemble des photos réalisées, par la disparition des particules les plus fines et par une augmentation du nombre moyen de feuillets : à 1 bar, celui-ci est en effet voisin de 20.

c) Conclusion

Les données précédentes relatives aux smectites Na, NaCl $10^{-3}M$ montrent que la dessiccation entraîne une réorganisation de la phase solide qui semble ne pas se limiter à un simple rapprochement lié à l'orientation du système. Les observations tendent à montrer qu'elle provoque une *réduction du nombre de particules* constitutives du matériau, par suite du regroupement de celles qui étaient au départ les plus fines.

2) Cas de la montmorillonite Na NaCl 1M

a) Nous avons reporté planche V.7 les photos réalisées sur cette argile à des pressions de 0,032 bar, 1 bar et 10 bars (photos a, b et c) ; nous avons découpé les photos, de telle façon que leur hauteur soit proportionnelle à l'évolution du volume apparent des échantillons.

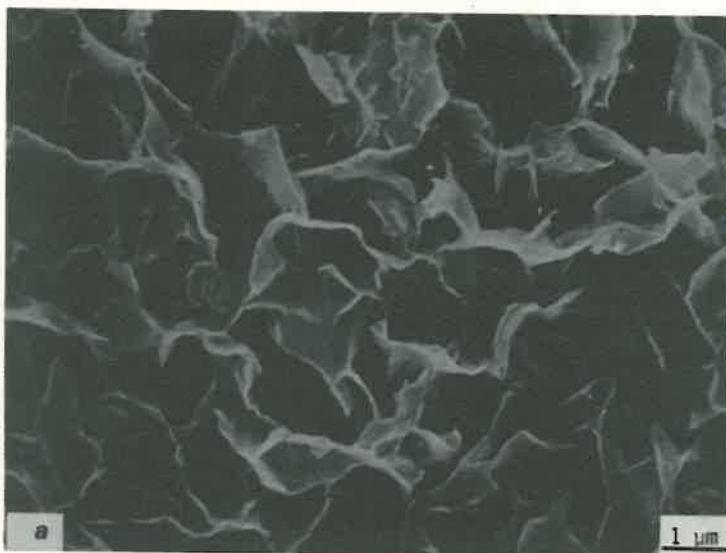
On peut ainsi noter que l'organisation de départ (0,032 bar) est isotrope, qu'elle devient très orientée pour une pression de 1 bar et que, pour $P = 10$ bars, les particules doivent se chiffonner afin d'occuper un volume de plus en plus restreint.

b) En outre, pour la montmorillonite NaCl 1M (contrairement aux smectites NaCl $10^{-3}M$), il a été possible de suivre l'évolution de l'orientation des particules argileuses par la méthode décrite antérieurement (TESSIER, 1978), qui n'est utilisable que lorsque $d_{001} < 20$ Å. Rappelons que cette méthode permet de mesurer un indice d'orientation global des particules sur échantillons intacts (sans déshydratation préalable).

La figure d de la planche V.7 montre que les valeurs de l'indice d'orientation (R) sont faibles pour les valeurs de la pression allant de 0,010 à 0,10 bar ; elles deviennent ensuite plus importantes pour les valeurs de P de 1,0 et 3,2 bars ; enfin elles décroissent fortement à 10 bars.

Nous constatons ainsi que les valeurs de R enregistrées sont tout à fait en accord avec les données microscopiques, ce qui fait apparaître une sorte de parallélisme entre le caractère isotrope de l'organisation du système et les valeurs de l'indice d'orientation des particules.

0,032 bar
 $w = 3,69$
 $l+e = 9,8$



1 bar
 $w = 1,14$
 $l+e = 4,0$



10 bars
 $w = 0,82$
 $l+e = 3,2$

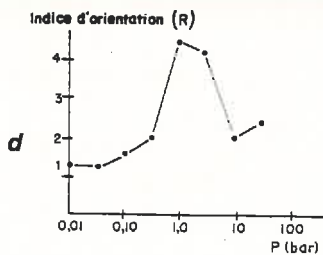


Planche V.7 - Evolution de l'organisation au cours de la dessiccation de la montmorillonite grecque Na, NaCl IM, MEB, congélation-lyophilisation) (a,b et c) et évolution de l'indice d'orientation au cours de la dessiccation (d)

c) L'examen de la planche V.7 permet en définitive de constater qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre l'organisation des smectites Na, NaCl 10^{-3} M et NaCl 1M :

- on observe un réseau qui s'oriente au cours de la dessiccation,
- le réseau délimite des pores qui à une pression de 1 bar prennent la forme de lentilles.

Il faut noter toutefois que les parois des pores apparaissent plus *rectilignes* dans le cas de la concentration NaCl 1M qu'avec NaCl 10^{-3} M. En d'autres termes, de $P = 0,010$ à $P = 1,0$ bar, pour NaCl 1M, on assiste surtout à une *réorientation* des particules sans que celles-ci subissent de déformation apparente importante. En revanche, au-delà de $P = 1$ bar, les particules *doivent nécessairement se déformer* pour occuper un volume plus limité.

3) Cas des montmorillonites Ca, Mg et K

Il est en premier lieu intéressant de se reporter à des travaux antérieurs (TESSIER, 1975), qui avaient trait à l'évolution de l'orientation des particules d'une montmorillonite calcique en première dessiccation. Nous avons reporté sur la figure V.5 la courbe de l'évolution des indices d'orientation des particules en fonction de P .

Comme pour la montmorillonite Na, NaCl 1M, l'orientation des particules d'abord très faible devient maximale, puis décroît. On notera un léger décalage dans l'évolution des orientations ; la montmorillonite Ca est globalement plus orientée à 3,2 bars, alors qu'elle apparaît plus désorientée à 25 bars.

Il faut toutefois faire remarquer que la rigidité d'un empilement de feuillets face à face dépend :

- du nombre de feuillets, puisque chaque feuillet a une cohésion qui lui est propre ;
- de la cohésion de l'espace interfeuillet qui est, elle-même, naturellement fonction des relations eau-cation-feuillet.

Tout laisse donc à penser que, si le nombre de feuillets est comparable dans les deux sortes de préparation, il faut appliquer une contrainte plus forte pour déformer le système correspondant à la montmorillonite Ca ; par conséquent, la cohésion de feuillet à feuillet semble être plus forte avec ce cation.

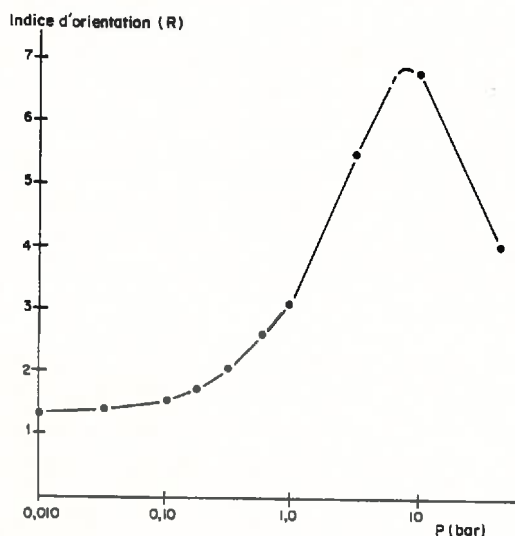


Fig.V.5 - Evolution au cours de la dessiccation, de l'indice d'orientation de la montmorillonite Ca (TESSIER,1975)

- D'un autre côté, dans le cas des smectites Ca et Mg (photos a,b,c et d de la planche V.8), on retrouve à une pression de 1 bar et 10 bars un réseau orienté partiellement déformé. Mais, entre les divers échantillons, il est difficile de montrer avec le MEB des différences entre les organisations (Ca-Mg et 1 bar-10 bars).

- Enfin, dans les échantillons K et Na préparés à 10 bars (photos e et f de la planche V.8), les particules paraissent dans l'ensemble plus rapprochées que précédemment : on note en effet qu'avec Na leur distance est voisine de $0,2 \mu\text{m}$, tandis que pour K elles sont pratiquement au contact.

4) Conclusion

Il faut d'abord indiquer que la méthode de préparation des argiles en vue de l'observation avec les MEB et MET, notamment lorsqu'elles sont Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, provoque un rapprochement des feuillets, qui sans nul doute entraîne l'apparition de pores plus grands que les pores réels.

Dans les autres cas, c'est-à-dire avec les cations K, Ca, Mg et avec Na en présence d'une solution concentrée, le problème se pose avec beaucoup moins d'acuité.

Ceci étant, dans la montmorillonite Na, NaCl $10^{-3}M$ à $P = 10$ bars ainsi que dans la montmorillonite K, les parois des pores sont plus rapprochées qu'avec les autres préparations (Ca et Mg, Na NaCl 1M). Il apparaît donc, en définitive, qu'il faut exercer une *pression d'autant plus forte pour déformer et rapprocher les parois du réseau que celles-ci sont constituées d'un grand nombre de feuillets*. Ces données nous permettent enfin de conclure que nous avons affaire à deux grands types d'organisation dans les smectites de basse charge :

1) Les smectites Na, NaCl dilué ($10^{-3}M$) et K qui se caractérisent à $P = 0,032$ bar par des parois des pores constituées d'un nombre restreint de feuillets (5 à 10 pour $z < 0,4$). Comme nous l'avons constaté avec le MET, dès les valeurs de $P = 1$ bar, le regroupement des feuillets s'effectue aisément.

2) Les smectites Ca, Mg et Na, NaCl concentré, dans lesquelles il est nécessaire d'exercer de fortes pressions pour déformer les parois des pores et réaliser ainsi les contacts face à face. Le nombre de feuillets est alors beaucoup plus important (30 à 50). Nous reviendrons sur cette question au cours du chapitre VIII.

II.- EVOLUTION DE L'ORGANISATION DE L'ILLITE ET DE LA KAOLINITE

1) Cas de l'illite

a) Présentation des résultats

Nous avons vu précédemment que l'illite préparée à une pression de 0,032 bar se présentait sous la forme d'une sorte de château de cartes composé d'agrégats de particules, qui ont été dénommées "microdomaines".

Au cours de la dessiccation et lorsqu'on passe à des contraintes de 1 ou 10 bars, l'argile apparaît au MEB, après déshydratation par la technique du point critique, sous la forme d'une masse compacte au sein de laquelle on ne voit apparaître aucune discontinuité et où on ne distingue que difficilement les particules (planche V.9, photo a). Il n'y a donc plus ici de pores de taille voisine de $1 \mu m$, tels qu'on les observe dans les smectites.

Ces résultats sont tout à fait en accord avec les données obtenues au MET. On peut voir en effet sur la photo b de la planche V.9 que les microdomaines sont grossièrement disposés face à face et que la distance maximale entre deux microdomaines est au plus égale à 250 nm, c'est-à-dire qu'elle

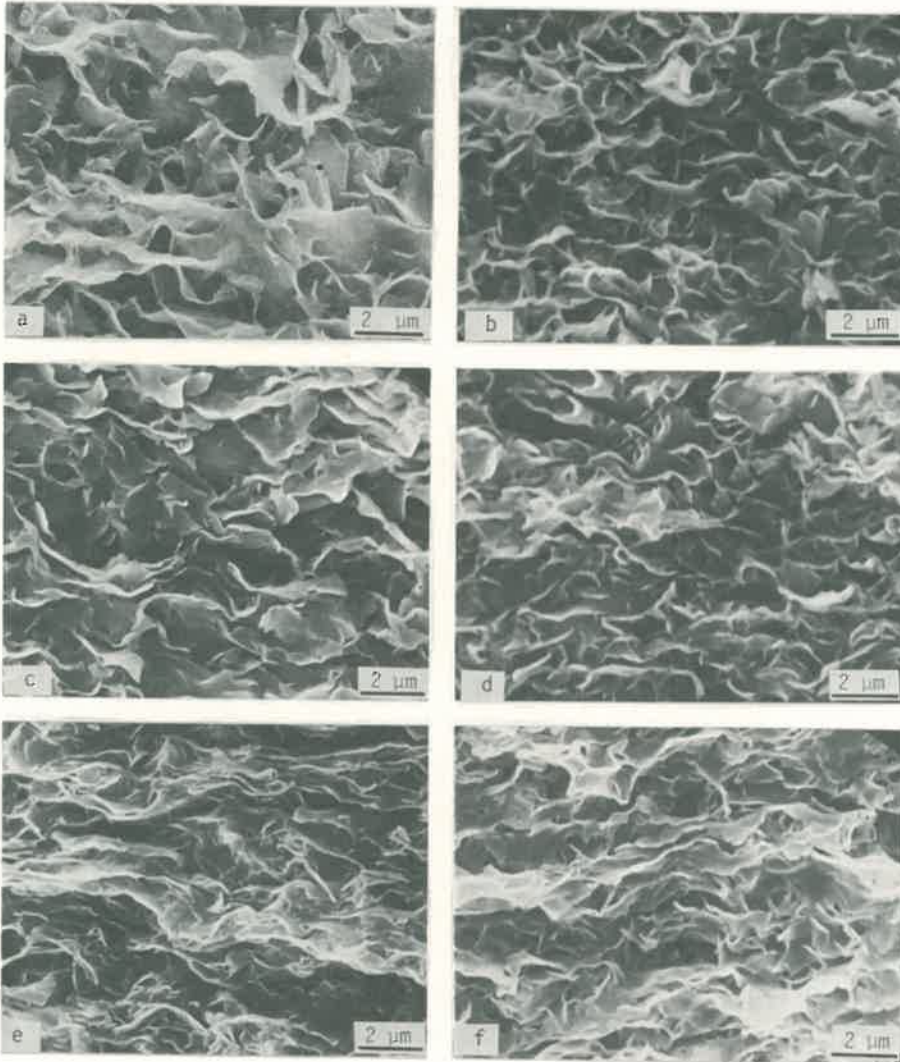


Planche V.8 - Organisation générale de la montmorillonite à P = 1 bar et 10 bars (MEB, congélation-lyophilisation) ; (a) grecque Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$, 1 bar ; (b) Wyoming Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ 1 bar ; (c) Wyoming Mg, $\text{MgCl}_2 10^{-3}\text{M}$, 10 bars ; (d) Wyoming Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$, 10 bars ; (e) Wyoming K, $\text{KCl} 10^{-3}\text{M}$, 10 bars ; (f) Wyoming Na, $\text{NaCl} 10^{-3}\text{M}$, 10 bars

est largement *inférieure* à celle existant entre les particules de smectites. Cela signifie que le château de cartes qui préexistait à $P = 0,032$ bar s'est effondré, ce qui d'ailleurs est confirmé par les mesures d'orientation (fig.V.6) qui montrent que l'évolution de l'orientation des particules de l'illite est très forte de 0,100 à 1,0 bar. En revanche, au-delà de 3,2 bars, l'orientation globale des particules reste identique, ce qui signifie que les particules ne peuvent pratiquement plus se mouvoir les unes par rapport aux autres.

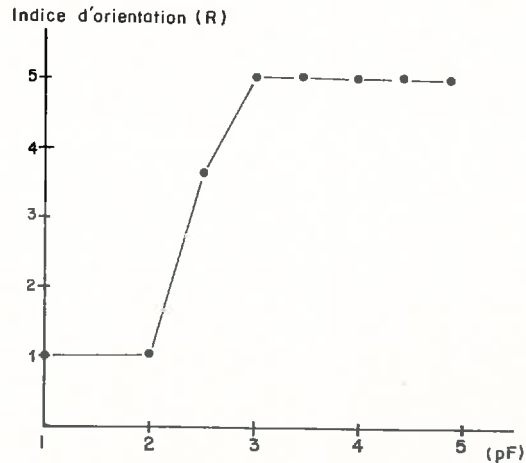


Fig.V.6 - Evolution de l'indice d'orientation au cours de la dessiccation de l'illite du Puy Ca

b) Discussion

Cet ensemble de résultats tend à montrer que les microdomaines sont les particules qui jouent un rôle fondamental dans le comportement de l'illite. Les microdomaines sont des particules stables, dont seule la disposition des uns par rapport aux autres peut être modifiée lors d'une dessiccation.

Dans le cas de l'illite, les microdomaines ne constituent pas des édifices polycristallins stables et de grande dimension dans le plan a b analogues aux quasi-cristaux des smectites. Il en résulte que l'on ne retrouve dans le système que des pores de petite dimension, dont la taille est compatible avec la dimension de la particule dans le plan a b.

Aussi, pour comprendre ce qui se passe dans un système eau-illite, il ne suffit donc pas d'avoir accès à la seule *extension de la surface externe* (interfeuilletés et intermicrodomaines) ; il faut encore faire intervenir la taille des particules dans le plan a b.

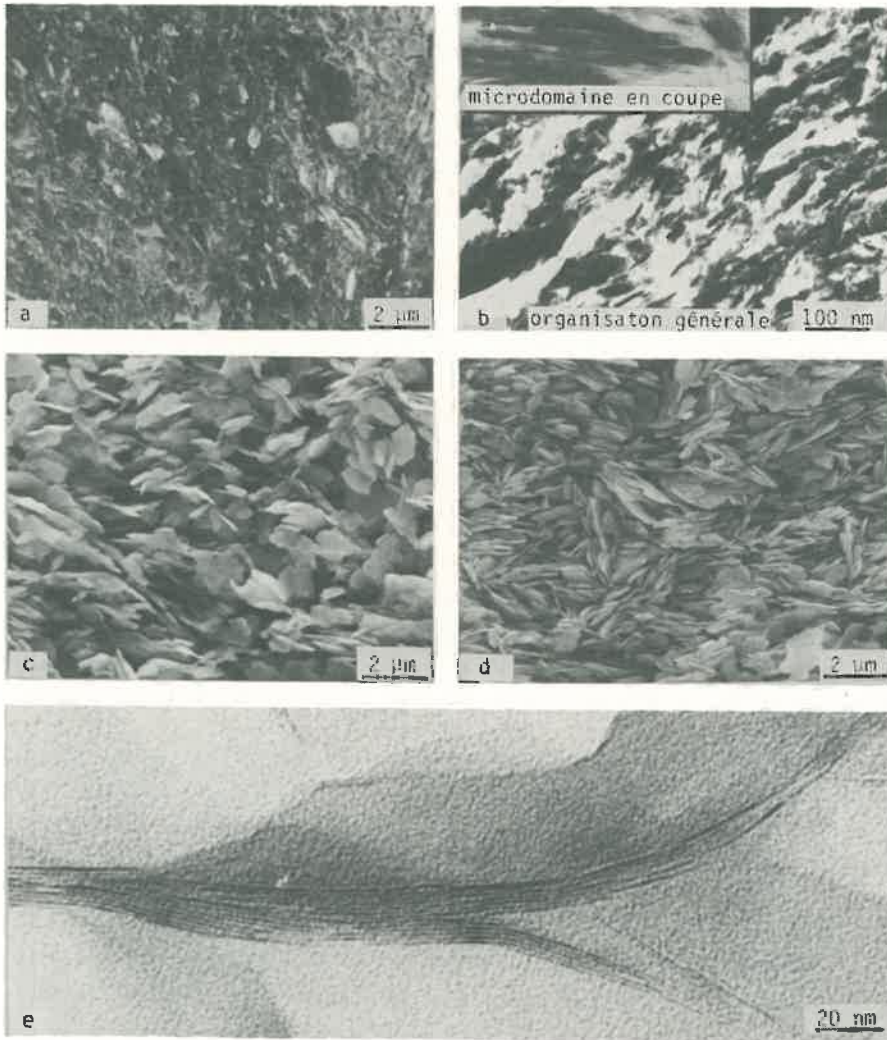


Planche V.9 - Organisation de l'illite Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$, 1 bar avec le MEB (point critique a) et le MET (organisation générale et structure interne d'un microdomaine b) ; évolution de l'organisation de la kaolinite de St-Austell Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$ (MEB, congélation-lyophilisation) à 0,010 bar (c) et 1 bar (d) ; (e) contact entre les particules de l'hectorite Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$

2) Cas de la kaolinite

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que le cas des argiles 2/1, qui présentent toutes, du fait de leurs substitutions isomorphiques, des feuilletés chargés.

Dans le cas de la kaolinite, nous avons affaire à des feuilletés neutres présentant du côté de la couche octaédrique alumineuse des OH en grand nombre et du côté de la couche silicatée une charge de surface nulle ou très faible.

La photo c de la planche V.9 illustre l'organisation de la kaolinite de St-Austell, telle qu'elle apparaît au MEB à $P = 0,032$ bar. On constate que l'organisation de l'argile est réalisée à partir de cristallites isolées ou de paquets de quelques cristallites, ceux-ci étant disposés en pratique parallèlement les uns aux autres. On n'a donc pas du tout affaire dans le cas de la kaolinite, à un réseau isotrope comme dans les smectites ou à un château de cartes comparable à l'illite lorsque $P \leq 0,015$ bar.

Ces données sont d'ailleurs tout à fait en accord avec les mesures d'orientation réalisées lors d'un travail antérieur (TESSIER, 1975, 1978) sur la kaolinite de Provins. On avait observé en effet que, même après une agitation mécanique, les particules de la kaolinite s'orientaient fortement dès les plus faibles valeurs de P (0,010 bar)^(*).

Au cours de la dessiccation, on constate que les particules sont pratiquement toutes au contact dès $P = 1$ bar. De ce fait, il devient tout à fait vraisemblable que la limite de retrait de la kaolinite de St-Austell apparaît à une contrainte relativement faible.

III.- DISCUSSION GENERALE

A ce stade de l'étude, il est possible de tracer les grands traits de l'organisation générale des argiles telle que nous la caractérisons avec

^(*)Ceci est en parfait accord avec les observations réalisées en microscopie optique. Des lames minces ont été préparées par L.M.BRESSON à partir de la kaolinite soumise à différentes valeurs de P . L'induration a été réalisée après échange de l'eau par de l'acétone, puis remplacement par une résine polyester. Les observations montrent que dès $P = 0,010$ bar la kaolinite présente une très forte anisotropie optique. A $P = 1$ bar celle-ci augmente légèrement. Les montmorillonites grecques et de Béthonvilliers Ca, préparées dans les mêmes conditions, font apparaître une très faible anisotropie optique à $P = 0,01$ bar qui devient plus forte à $P = 1$ bar. Ces résultats sont aussi en bon accord avec les données sur l'orientation des particules obtenues en diffraction des rayons X.

Les méthodes d'observation et d'aborder par la même un certain nombre d'éléments de discussion.

Il apparaît d'abord que la caractéristique essentielle des systèmes eau-smectites préparés à partir de la fraction extraite $< 2 \mu\text{m}$ réside dans la possibilité qu'ont les particules de constituer des édifices à extension latérale, des quasi-cristaux dont la dimension est telle qu'elle n'a plus rien à voir avec la dimension du feuillet ou de la particule primaire ou libre.

Cette formation d'entités à grande extension latérale est essentiellement liée à la possibilité de constituer des associations face à face de feuillets et de particules à faciès lamellaire.

Pour l'ensemble des minéraux 2/1 et 1/1 étudiés, seules les smectites sont capables de réaliser ce mode d'association stable. Ici, le contact est véritablement réalisé de telle façon que deux particules raccordées face à face constituent une nouvelle particule : le quasi-cristal, dont la superposition de feuillet à feuillet apparaît au MET identique à celle des particules initiales (planche V.9, photo e).

Il est à noter que les angles de raccordement pour les valeurs de $P \leq 1$ bar sont toujours très proches de 30° , ce qui suppose que les feuillets glissent les uns par rapport aux autres pour se courber. Mais dans le cas des phyllosilicates, il est clair que la courbure du feuillet, (et des empilements de feuillets disposés parallèlement, c'est-à-dire des parois de pores) ne peut conduire qu'à des formes comparables à des portions de cylindre ou à des dièdres à raccordement cylindrique (planche V.10). Ce sont ces dièdres ou portions de cylindre qui en se raccordant tangentiellement constitueraient d'abord lors de la première dessiccation et aux fortes teneurs en eau, un réseau isotrope, puis se présenteraient ensuite sous la forme d'un réseau orienté aux plus faibles teneurs en eau.

Parmi les systèmes étudiés, celui où les parois des pores apparaissent au MET les plus courbes et les contacts tangentiels entre particules les mieux réalisés à une faible contrainte ($P = 0,015$ bar) est l'hectorite Na, NaCl 10^{-3} M ($z = 0,29$). On peut alors mesurer, quand les feuillets sont observés sur la tranche au MET, le rayon de courbure des particules suivant différentes directions de coupes par rapport à l'axe de courbure. Le rayon de courbure minimal correspond à une section parfaitement perpendiculaire

à l'axe de courbure. On peut voir planche V.10 a que les rayons de courbure des feuillets (et des parois du réseau) sont compris entre 0,20 et 0,50 μm , c'est-à-dire qu'ils sont de l'ordre de grandeur du rayon des pores observés au MEB.

Nous pouvons dire à ce sujet, compte tenu de nos observations, que pour les systèmes préparés à une pression de 0,032 bar, le rayon de courbure de particules observé avec le MET tend à augmenter :

- quand la charge du feuillet croît,
- lorsque la concentration saline devient plus forte,
- ou encore quand on passe d'un cation monovalent à un cation divalent.

En outre, on note que, parallèlement à l'augmentation du rayon de courbure, la taille des pores du réseau devient plus grande: celle-ci atteint 2 μm dans la montmorillonite grecque Na, NaCl 1M ou Ca, CaCl_2 10^{-3}M , alors qu'elle n'est que de 0,5 μm environ pour l'hectorite Na, NaCl 10^{-3}M .

Cette remarque ne concerne naturellement que les smectites pour lesquelles l'épaisseur des parois du réseau est variable et le glissement des feuillets les uns sur les autres est possible. En revanche, dans le cas de l'illite et la kaolinite, les microdomaines et les cristallites sont des entités qui apparaissent stables et dont la possibilité de courbure apparaît extrêmement limitée. Nous reviendrons sur ces différents points au cours du chapitre traitant des modalités de l'hydratation et de la genèse d'une porosité microstructurale dans les argiles (chapitre VIII).

En fait, l'ensemble des résultats obtenus précédemment, a été déduit d'observations réalisées sur des échantillons déshydratés, ce qui nous conduit à laisser de côté tout ce qui touche à l'hydratation des feuillets en observant le système dans des conditions particulières ($d_{001} \sim 15 \text{ \AA}$). La question principale qui est posée à ce stade est de savoir si les particules observées et en particulier si ce que nous avons considéré comme étant important, à savoir le nombre de feuillets constituant les particules ainsi que leur mode d'association, ont une réalité dans le système tel qu'il existe à l'état humide.

Un premier élément de réponse nous est donné par les mesures d'orientation réalisées grâce à la diffraction des rayons X sur échantillons humides, car les résultats des deux méthodes sont toujours en parfait accord. Nous

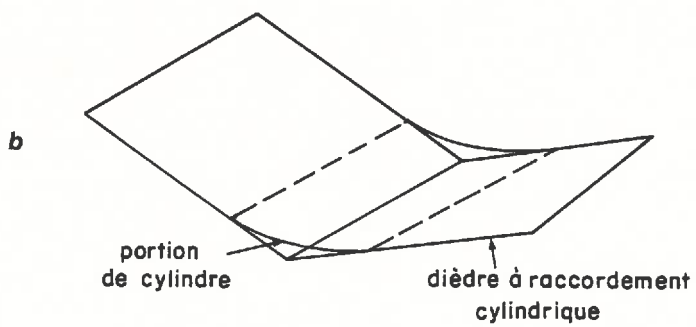
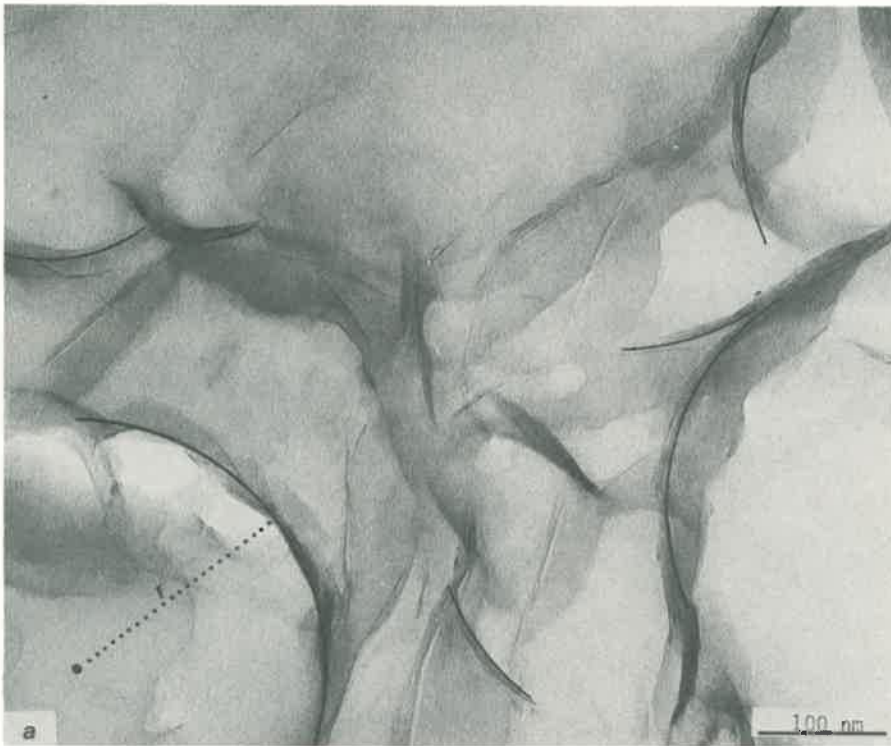


Planche V.10 - (a) Photo montrant la courbure des particules de l'hectorite Na, NaCl 10^{-3} M à P = 0,032 bar (MET) ; (b) dièdre à raccordement cylindrique

complèterons ces données dans le chapitre VII en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles sur échantillons non remaniés.

*
* *

Les données précédentes relatives à l'organisation des argiles ont été obtenues au cours de la première dessiccation. Il nous reste maintenant à examiner l'évolution de l'organisation des argiles au cours de la réhumectation : c'est ce que nous allons envisager dans le chapitre VI.

CHAPITRE VI

ÉVOLUTION DE L'ORGANISATION DES ARGILES AU COURS DE LA RÉHUMECTATION

Introduction

Au cours du chapitre précédent relatif à l'étude de l'évolution de l'organisation des argiles lors de la première dessiccation, nous avons été amené à relier un certain nombre de caractéristiques propres aux particules et à leur "structuration", au comportement hydrique du matériau.

Partant de ces résultats, il convient maintenant d'examiner comment évolue l'organisation des argiles au cours de la réhydratation, afin de voir si certaines conclusions établies précédemment continuent à être valables.

Rappelons que l'étude de la réhydratation des argiles (cf. chapitre IV) nous a conduit à distinguer trois grands types de comportements :

- celui des smectites Na et K préparées avec une solution saline diluée ($10^{-3}M$). Dans ce cas, les propriétés d'hydratation sont largement réversibles ;

- celui des smectites Ca et Mg ainsi que des smectites Na préparées avec une forte concentration en NaCl (1M). Pour ces argiles, la contrainte maximale de dessiccation conditionne largement les propriétés de réhydratation ;

- enfin celui des autres argiles : illite, kaolinite et halloysite qui révèlent, dans leur ensemble, des propriétés de réhydratation beaucoup plus faibles.

Nous allons passer successivement en revue les organisations de ces trois groupes d'argiles, en nous appuyant essentiellement sur les photos obtenues avec le MEB. On a vu en effet que la méthode d'inclusion, que nous avons mise au point en vue de l'observation avec le MET, n'est pas adaptée, dans la plupart des cas, à l'observation d'échantillons préalablement séchés.

I.- EVOLUTION DE L'ORGANISATION DES SMECTITES Na et K PREPAREES EN PRESENCE D'UNE SOLUTION DILUEE ($10^{-3}M$)

1) Description de l'organisation

Les photos a et b de la planche VI.1 permettent de suivre l'évolution de l'organisation de la montmorillonite du Wyoming Na, $NaCl\ 10^{-3}M$, séchée au départ à pF 6 ($P/P_0 = 0,48$), puis réhydratée respectivement à $P = 1$ bar et $P = 0,032$ bar.

Nous pouvons d'abord remarquer que nous retrouvons au cours de la réhydratation, l'organisation générale de l'argile à base de réseau, telle que nous l'avons mise en évidence au MEB lors de la dessiccation :

- Pour pF 6 → 1 bar (pF 3), nous remarquons que les particules restent fortement orientées. On peut aussi vérifier que les pores présentent grossièrement la forme de lentilles analogues à celles obtenues au cours de la première dessiccation. En outre, la distance maximale entre les particules avoisine $1\ \mu m$.

- Pour pF 6 → 0,032 bar (pF 1,5), l'organisation de l'argile tend à redevenir isotrope. Nous retrouvons aussi les sortes de cages, que nous avons identifiées à la même contrainte ($P = 0,032$ bar) lors de la première dessiccation. On constate en outre que leur taille avoisine $1,5\ \mu m$ après congélation.

La photo c de la planche VI.1 correspond à la montmorillonite K réhydratée avec une solution de $KCl\ 10^{-3}M$. Comme pour l'argile Na préparée avec une solution diluée, il s'agit encore ici d'un réseau isotrope délimitant des pores ayant la forme de cages.

2) Discussion

Ainsi, lors de la réhydratation des smectites Na et K en présence d'une concentration saline du chlorure correspondant à $10^{-3}M$, l'organisation telle qu'elle peut être observée au MEB après congélation-lyophilisation,

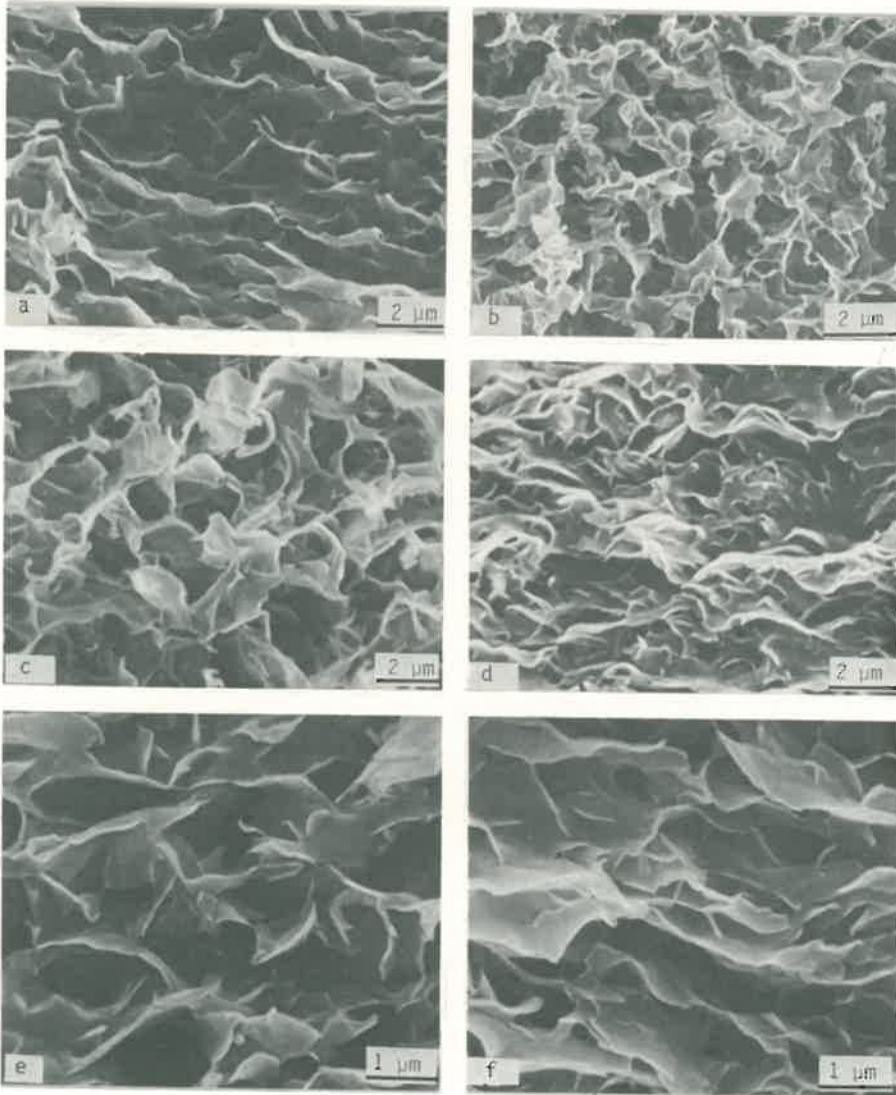


Planche V 1 - Evolution de l'organisation des smectites au cours de la réhumectation (MEB, congélation-lyophilisation) (a) Wyoming Na, NaCl 10^{-3} M pF 6 \rightarrow 3 ; (b) Wyoming Na, NaCl 10^{-3} M pF 6 \rightarrow 1,5 ; (c) Wyoming K, KCl 10^{-3} M pF 6 \rightarrow 1,5 ; (d) Wyoming Na pF 6 réhumectée avec NaCl 1M à P = 0,032 bar ; (e) Wyoming Ca, CaCl₂ 10^{-3} M pF 4 \rightarrow 1,5 ; (f) Wyoming Ca, CaCl₂ 10^{-3} M pF 6 \rightarrow 1,5

apparaît tout à fait comparable à celle obtenue lors de la première dessiccation :

- La phase solide se présente sous la forme d'un *réseau continu* ; mais indiquons encore une fois qu'avec cette méthode d'observation, il est impossible de distinguer les particules constitutives.

- Les pores délimités par le réseau sont, à une valeur donnée de P, de *forme et de dimension comparables* et ce, pour Na ou K, que l'on soit en dessiccation ou en humectation. Il est à remarquer ici, que l'observation par la méthode de congélation a posé moins de problèmes que lors de la première dessiccation.

Au demeurant, il est bon de souligner que les teneurs en eau mesurées lors de la réhydratation sont inférieures à celles correspondant à la première dessiccation. Par voie de conséquence, si le système apparaît largement réversible au niveau de la taille des pores observés avec le MEB, il ne doit pas en être de même au niveau du *nombre de feuillets* constituant le réseau solide.

II.- EVOLUTION DE L'ORGANISATION DES SMECTITES Na, NaCl 1M, Ca et Mg 10^{-3} M

1) Montmorillonite du Wyoming Na, NaCl 1M

Les résultats présentés antérieurement (cf. page 105) ont montré que la réhydratation de la smectite du Wyoming Na, NaCl 10^{-3} M préparée à pF 6 par une solution saline 1M conduisait à un indice d'eau θ de 7,2 à P = 0,032 bar au lieu de 16,5 pour la préparation Na, NaCl 10^{-3} M réhydratée à la même valeur de P.

La photo d de la planche VI.1 confirme cet état de chose et montre qu'*on ne revient pas à l'organisation isotrope de départ*, telle qu'on a pu la mettre en évidence pour les argiles Na NaCl 10^{-3} M. Le réseau reste donc largement orienté et la distance entre les parois des pores du réseau n'excède pas 1 μ m.

2) Smeclites Ca et Mg 10^{-3} M

Nous examinerons successivement les organisations de la montmorillonite du Wyoming et de la smectite de Béthonvilliers, qui sont respectivement des smectites de basse charge ($z = 0,35$) et de haute charge ($z = 0,58$).

a) *Montmorillonite du Wyoming*

- Nous allons comparer tout d'abord les organisations de l'argile Ca obtenues à $P = 0,032$ bar (pF 1,5) depuis $P = 10$ bars (pF 4) et $P = 1000$ bars (pF 6). Les photos e et f de la planche VI.1 permettent de caractériser l'organisation générale de cette argile Ca : dans les deux cas, celle-ci se présente sous la forme d'un *réseau orienté* :

. pour $P = 10$ bars (pF 4) \rightarrow $P = 0,032$ bar (pF 1,5) (photo e et figure VI.1 a), la distance maximale entre les parois avoisine $1 \mu\text{m}$; on remarque en outre que les particules présentent un *aspect courbé clairement visible* ;

. pour $P = 1000$ bars (pF 6) \rightarrow $P = 0,032$ bar (pF 1,5) (photo f et figure VI.1 b), l'organisation apparaît dans son ensemble beaucoup plus agrégée. En outre, les particules sont nettement plus *rectilignes* et la distance entre les parois des pores diminue, puisqu'elle est évaluée à $0,75 \mu\text{m}$.

- Les photos a et b de la planche VI.2 permettent de suivre l'évolution de la montmorillonite du Wyoming Mg de pF 6 à pF 3 (a) et pF 6 à pF 3, puis à pF 1,5 (b) :

. Nous constatons tout d'abord que l'organisation générale de l'argile Mg pF 6 \rightarrow 3 \rightarrow 1,5, se rapproche fortement de la même argile Ca (photo VI.1 f) ; la distance entre les parois du réseau semble comparable.

. Nous observons ensuite que l'évolution de l'organisation depuis pF 6 \rightarrow 3 à pF 6 \rightarrow 3 \rightarrow 1,5 est assez faible : seule la distance moyenne entre les parois semble nettement augmenter ; l'estimation que nous avons réalisée montre en effet que celle-ci passe de $0,2-0,5 \mu\text{m}$ pour pF 6 \rightarrow 3 à $0,5-0,8 \mu\text{m}$ pour pF 6 \rightarrow 3 \rightarrow 1,5.

b) *Smectite de Béthonvilliers*

Les photos c, d, e et f de la planche VI.2 regroupent les clichés provenant de cette argile après évolution : Ca pF 4 \rightarrow 1,5 (photo c), Ca pF 6 \rightarrow 1,5 (photo d), et Mg pF 6 \rightarrow 1,5 (photos e et f).

Comme pour les préparations à partir de l'échantillon du Wyoming Ca et Mg, on constate qu'on ne revient en aucun cas à l'organisation isotrope initiale, c'est-à-dire à celle correspondant à la pâte de départ en équilibre avec $P = 0,032$ bar (pF 1,5). Quant à l'influence de la dessiccation, elle apparaît nettement lorsqu'on compare les photos 2c et 2d de la smectite Ca :

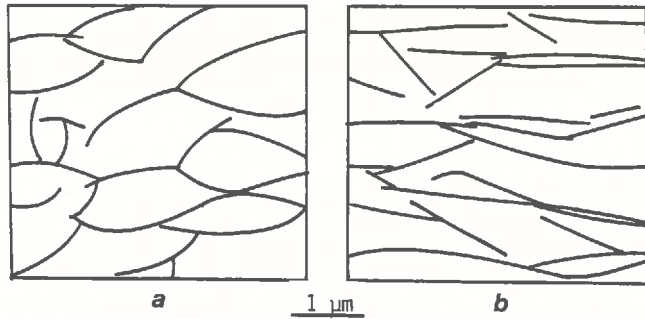


Fig.VI.1 - Représentation schématique de l'organisation de la montmorillonite du Wyoming Ca : (a) pF 4 \rightarrow 1,5 ; (b) pF 6 \rightarrow 1,5

. De pF 4 à pF 1,5 (photo c et fig.VI.2 a), le réseau mis en évidence délimite des pores, dont la taille maximale (distance entre les parois) se situe au voisinage de 1 μm . Il convient de souligner que les parois sont relativement minces, aussi minces en tout cas que celles observées avec le MEB lors de la première dessiccation pour les smectites Ca.

. En revanche, de pF 6 à pF 1,5 (photo d et fig.VI.2 b), les parois du réseau solide sont constituées par l'association face à face de plusieurs particules, le plus souvent 4 ou 5. Au demeurant, la distance maximale entre les parois correspondant à pF 1,5 est encore de l'ordre de 1 μm .

Dans le cas de la smectite Mg pF 6 \rightarrow 1,5 (photo e), nous retrouvons une organisation comparable à celle de la même argile Ca préparée dans les mêmes conditions ; les parois des pores sont constituées par des agrégats de particules et leur distance maximale est proche de 1 μm .

3) Discussion des résultats

Il nous faut faire tout d'abord un certain nombre de remarques méthodologiques, après quoi nous envisagerons successivement le cas de la montmorillonite du Wyoming (basse charge) et de la smectite de Béthonvilliers (haute charge).

a) Remarques méthodologiques

En premier lieu, il convient de noter la similitude des résultats obtenus au MEB après déshydratation par la technique du point critique et par congélation-lyophilisation. Bien que difficiles à réaliser sur l'échan-

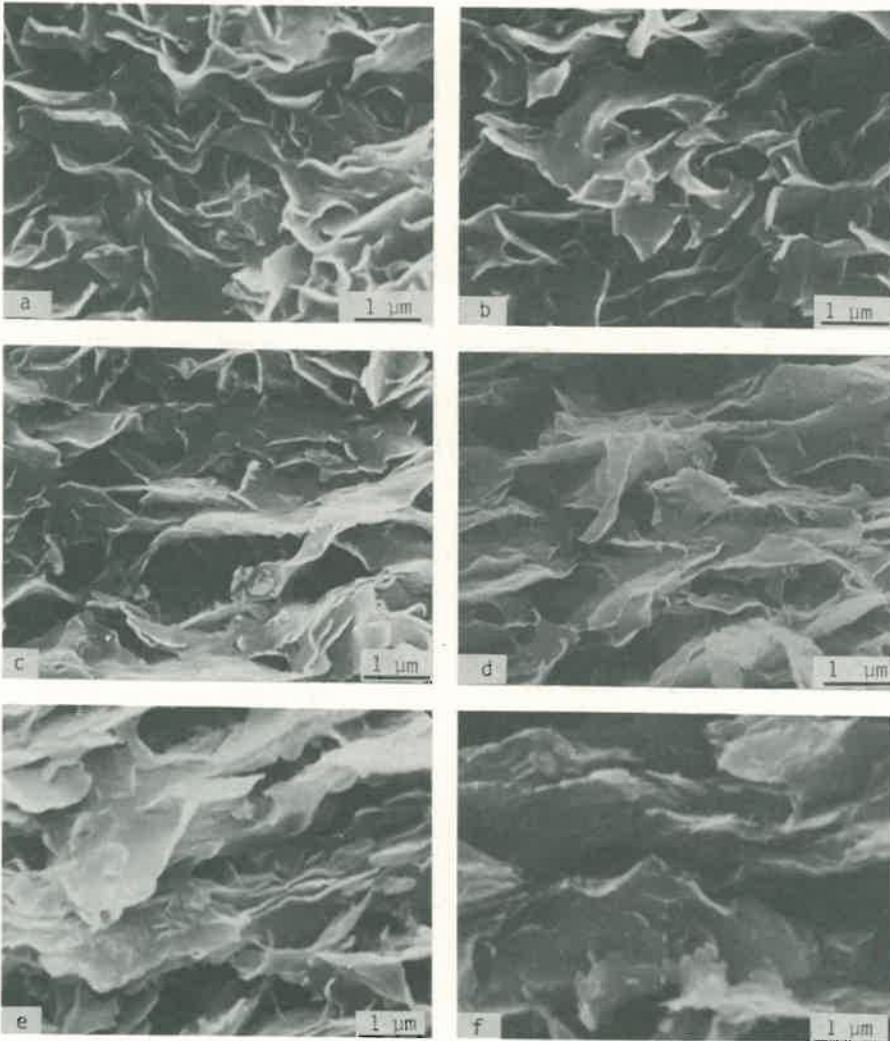


Planche VI.2 - Evolution de l'organisation des smectites au cours de la réhumectation MEB : (a) Wyoming Mg pF 6 → 3 ; (b) Wyoming Mg pF 6 → 1,5 ; (c) Béthonvilliers Ca pF 4 → 1,5 ; (d) Béthonvilliers Ca pF 6 → 1,5 ; (e) Béthonvilliers Mg pF 6 → 1,5 (f) Béthonvilliers Mg pF 6 → 1,5 ;(a,b,c,d et e) congélation-lyophilisation ; (f) point critique

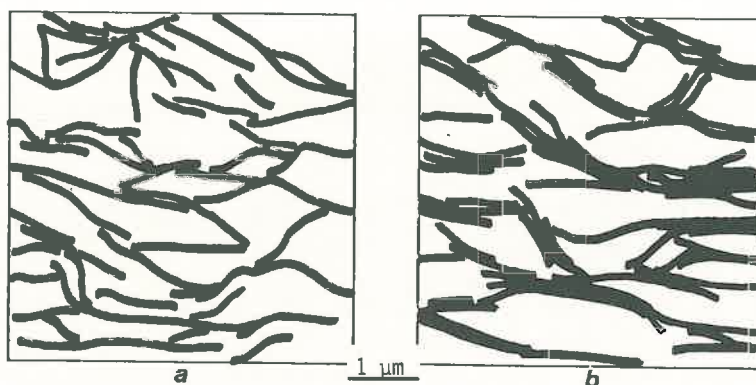


Fig.VI.2 - Représentation schématique de l'organisation de la smectite de Béthonvilliers Ca : (a) pF 4 \rightarrow 1,5 ; (b) pF 6 \rightarrow 1,5

tillon déshydraté par la méthode du point critique, les observations effectuées (photo f) avec la smectite de Béthonvilliers Ca pF 6 \rightarrow 1,5 confirment l'existence des paquets de particules identifiés précédemment et la présence de pores voisins de 1 μ m. On ne peut donc, dans ce cas, invoquer une évolution du système consécutive à la congélation des échantillons ; il est de ce fait permis de conclure que ces observations sont très proches de l'organisation des smectites, telle qu'elle existe réellement à l'état humide.

b) Cas de la montmorillonite du Wyoming (NaCl 1M et Ca)

Contrairement aux préparations Na et K en présence d'une solution diluée, on ne retrouve pas avec une solution de NaCl concentrée (1M) l'organisation isotrope telle qu'elle a été mise en évidence lors de la première dessiccation à $P = 0,032$ bar. Une conclusion analogue peut être établie dans le cas des montmorillonites Ca et Mg.

D'un autre côté, nous constatons que ce sont les préparations Ca pF 4 \rightarrow 1,5 et Na, NaCl 1M pF 6 \rightarrow 0,032 bar qui présentent les parois du réseau les moins rectilignes et les distances entre-elles les plus grandes. Nous avons schématisé (fig.VI.1 à) les organisations propres à ces argiles lorsqu'elles sont observées préférentiellement sur la tranche des parois du réseau orienté. Dans le cas des préparations Ca et Mg pF 6 \rightarrow 1,5 (fig.VI.1b), cela conduit à un système poral caractérisé par l'existence de pores légèrement plus petits et un arrangement plus parallèle.

Or, si nous rappelons que les valeurs de l'indice d'eau des argiles passe de 7,2 pour Na, NaCl 1M pF 6 \rightarrow 0,032 bar.

à 4,3 pour Ca pF 4 \rightarrow pF 1,5

à 3,3 pour Mg pF 6 \rightarrow pF 1,5

et à 3,0 pour Ca pF 6 \rightarrow pF 1,5

nous aboutissons à la conclusion que ce sont les échantillons les plus hydratés à $P = 0,032$ bar qui possèdent ici les parois des pores les plus courbes et en même temps les pores les plus grands.

c) Cas de la smectite de Béthonvilliers (Ca)

Les caractéristiques de l'organisation apparaissent légèrement différentes de celles de la montmorillonite du Wyoming :

- Les observations réalisées au MEB font clairement ressortir *l'agrégation des particules consécutivement à une forte dessiccation.*

- En revanche, *la diminution de la taille des pores qui a été envisagée dans le cas de la montmorillonite du Wyoming Ca et Mg (pF 6 \rightarrow 1,5) ne se produit pas ici.* Il apparaît donc que, s'il se manifeste une agrégation des parois du réseau au cours de la dessiccation, *la rigidité du réseau nouvellement formé n'augmente pas de façon substantielle.*

Nous reviendrons sur ce point ultérieurement, mais il convient déjà de noter que c'est tout le problème de l'empilement des particules lors de la dessiccation et de la stabilité des édifices ainsi formés qui est alors posé.

III.- EVOLUTION DE L'ORGANISATION DES ARGILES FAIBLEMENT HYDRATABLES (Illite, kaolinite et halloysite)

Nous envisagerons d'abord l'évolution de l'organisation de l'illite du Puy en Velay, avant de passer à l'étude de la kaolinite de St-Austell, puis de l'halloysite de la Guadeloupe.

1) Cas de l'illite du Puy

a) Présentation

Dans les études effectuées au MET sur l'évolution de l'organisation de l'illite du Puy au cours de la dessiccation, nous avons été amené à décrire les particules du matériau du point de vue de leur arrangement, et en même temps à déterminer leur structure interne. Nous avons ainsi pu préciser que les particules qui ont été mises en évidence dans l'illite (et la glau-

conite) ne sont pas des cristallites élémentaires, mais bien des agrégats de cristallites ou *microdomaines*. De plus, il n'apparaît pas dans cette argile d'autres niveaux d'organisation que celui correspondant à ce type de particule.

Au cours de la réhumectation, le problème est de savoir quels sont les niveaux d'organisation qui vont être susceptibles d'évoluer et ainsi de conduire à un gonflement macroscopique (cf. chapitre IX).

Or, un des problèmes importants qui subsiste concerne, dans le cas des illites, la validité des techniques de préparation en vue de l'observation et l'existence de domaines (AYLMORE et QUIRK, 1962; TESSIER et QUIRK, 1979). Comme le MEB est particulièrement bien adapté à l'étude de ce niveau d'organisation, c'est sur cet aspect des choses que nous avons consacré l'essentiel de notre étude.

b) Résultats

Au cours de la réhydratation de l'illite, les photos obtenues au MEB *après congélation* dans du fréon refroidi par de l'azote liquide montrent l'individualisation d'une *organisation à un niveau plus macroscopique*. Ainsi sur les échantillons d'illite Ca pF 6 → 4 (photo a de la planche VI.3) et pF 6 → 1,5 (photo b de la planche VI.3), il apparaît dans les deux cas des discontinuités délimitant des *paquets de particules* dont la largeur est d'ailleurs voisine de 1 μm . Il est à souligner que même en prenant la précaution de lyophiliser à une température $< -40^\circ\text{C}$, des discontinuités de largeur comparable et voisine de 1 μm se forment systématiquement, et ce, quelle que soit la valeur de la contrainte pour $P \leq 10$ bars.

Nous avons vérifié que les résultats étaient identiques avec la technique du point critique. Les photos c et d de la planche VI.3 ont été réalisées à partir de l'illite du Puy Ca pF 6 → 1,5 préparée suivant le protocole habituel, et d'autre part, à partir de pastilles comprimées de petite taille (1 cm de diamètre, ~ 1 mm d'épaisseur) suivant le protocole défini par MURRAY et QUIRK (1980). Rappelons que dans le cas de l'illite pF 6 → pF 1,5 préparée sous la forme de gâteaux de 2,5 cm de diamètre et $\sim 0,5$ cm d'épaisseur, la valeur de l'indice d'eau ν est peu différente de 1,3, alors qu'elle est de 2,3 pour la même argile réhydratée sous la forme de petites pastilles (TESSIER et QUIRK, 1979).

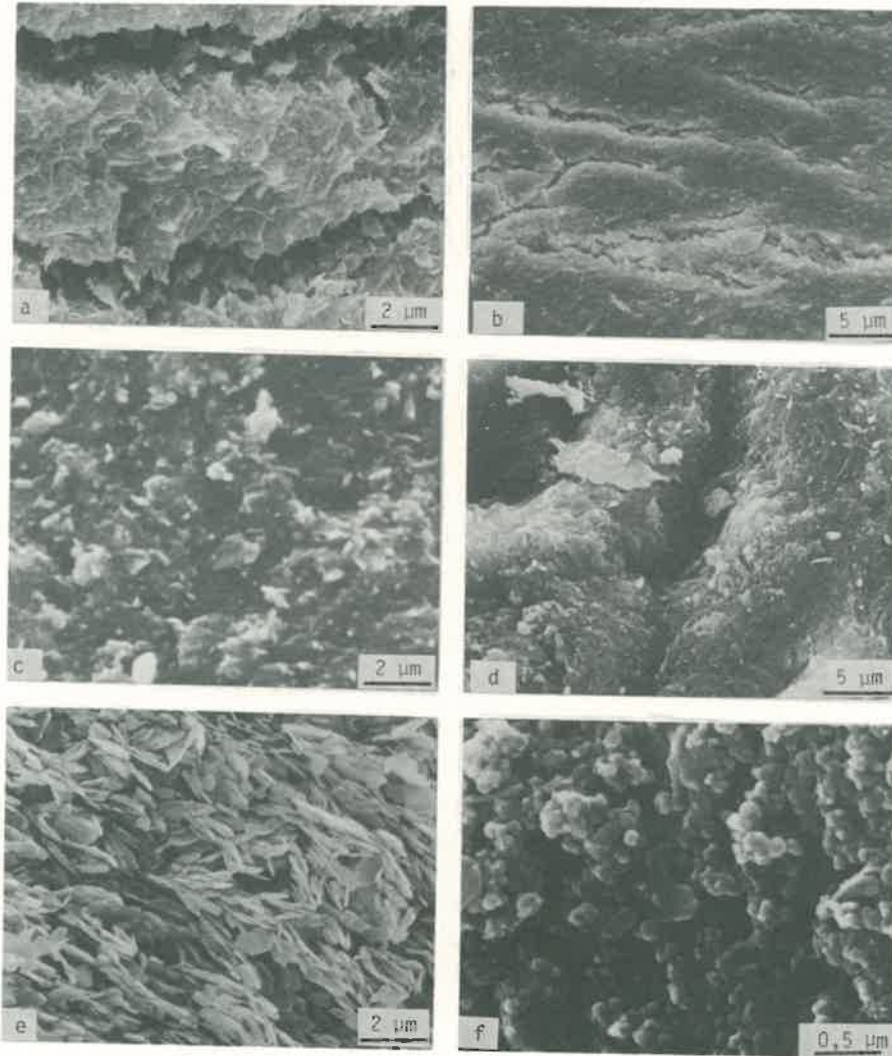


Planche VI.3 - Evolution de l'organisation de l'illite du Puy, de la kaolinite de St-Austell et de l'halloysite au cours de la réhumectation (MEB) : (a) Illite pF 6 \rightarrow 4 congélation-lyophilisation ; (b) Illite pF 6 \rightarrow 1,5, pastille comprimée congélation-lyophilisation ; (c) Illite pF 6 \rightarrow 1,5, point critique ; (d) Illite pF 6 \rightarrow 1,5 pastille comprimée, point critique ; (e) Kaolinite pF 6 \rightarrow 1,5, congélation-lyophilisation ; (f) Halloysite pF 6 \rightarrow 1,5, point critique

. Dans le cas où l'argile est préparée avec le protocole habituel (dessiccation pF 6 → réhumectation pF 1,5), l'argile ne présente aucune discontinuité correspondant à d'éventuels domaines (planche VI.3 c) : on peut donc en conclure que la technique du point critique ne conduit pas au même résultat que celle de congélation-lyophilisation.

. En revanche, quand les pastilles préalablement comprimées sont réhydratées à pF 1,5 (planche VI.3d), nous retrouvons des discontinuités internes délimitant des *paquets de particules ou domaines*. Or, ici, la largeur des discontinuités, bien que difficile à apprécier avec le MEB, apparaît extrêmement limitée ; on peut dire toutefois qu'elle n'a rien à voir avec les discontinuités provoquées par la congélation et dont la largeur est voisine de 1 μm .

c) Discussion

Elle portera, d'une part sur la signification des résultats obtenus avec le MEB en étendant notre réflexion à l'ensemble des argiles, et d'autre part sur la question de l'existence de discontinuités interdomaines dans les illites.

α) A partir des observations réalisées sur les smectites Na et les illites, nous pouvons d'ores et déjà dire que la technique de congélation-lyophilisation en vue de l'observation avec le MEB est susceptible de provoquer des changements importants chez certains systèmes eau-argile. Dans le cas des smectites Na, NaCl 10^{-3}M , rappelons que la *distance interfoliaire est modifiée* et avoisine 15 Å. Parallèlement, la taille des pores est telle qu'elle doit être attribuée à la formation de *cristaux de glace* (cf. chapitre V, paragraphe B). Après congélation, la dimension des cristaux peut en effet dépasser 2 à 3 μm , même dans le cas où l'échantillon est congelé par du fréon refroidi par l'azote liquide. En revanche, en ce qui concerne les échantillons d'illite, ce sont plutôt des *plans de fracture* qui se forment lors de la congélation-lyophilisation.

β) D'un autre côté, si l'on se réfère aux échantillons de smectites préparés avec la méthode du point critique, on sait que l'échange eau-acétone provoque une diminution des espaces interfeuillet comparable à la congélation-lyophilisation ($d_{001} \sim 15 \text{ Å}$). Mais il faut souligner que les conditions de préparation des échantillons sont alors très différentes :

- l'échange eau-acétone est réalisé *très progressivement*,

- la congélation doit au contraire être la plus rapide possible pour éviter la formation de gros cristaux de glace. Au cours de l'expérimentation, la congélation est réalisée au mieux par la trempe des échantillons dans du fréon refroidi par de l'azote liquide. Or, il est important de rappeler que la congélation provoque une modification très brutale de l'état énergétique de l'eau dans les systèmes eau-argile. On passe en effet, en une fraction de seconde, de $a_w \neq 0,999$ aux fortes teneurs en eau à $a_w \neq 0,5$ pour -100°C (cf. chapitre I).

γ) Remarquons que les smectites Ca, Mg et Na, NaCl 1M ainsi que les kaolinites grossières (St-Austell) supportent *sans modification* sensible de leur organisation, le choc thermique de la congélation :

- en ce qui concerne les smectites Ca, Mg et Na, NaCl 1M, les variations de l'espace interfoliaire sont faibles, voire nulles et donc la migration de l'eau dans le système limitée ; mais en outre, les particules peuvent être considérées comme relativement *flexibles* ;
- dans le cas des kaolinites, compte tenu de la charge électrique du feuillet ($\neq 0$), il est probable que les liaisons interparticulaires réalisées par l'intermédiaire de cations sont peu nombreuses : le système peut alors se réajuster aisément.

Au contraire, dans les illites, les particules sont rigides et la présence de nombreux cations sur les surfaces externes assure à l'organisation une grande rigidité d'ensemble.

De ce fait, le système eau-illite ne serait pas suffisamment *flexible* pour supporter le choc de la congélation sans rupture. On peut d'autre part souligner que la congélation est aussi accompagnée d'une *migration de l'eau* des espaces intermicrodomaines vers les plans de fracture créés de la sorte puisque la distance entre plans est voisine de $1 \mu\text{m}$. Ajoutons enfin que les observations que nous avons réalisées sont en parfait accord avec les données de MURRAY et QUIRK (1980), qui ont montré que la méthode de congélation conduit systématiquement sur l'illite de Willalooka à ce type d'artéfact. Selon ces mêmes auteurs, tel n'est pas le cas de la méthode de *déshydratation par le point critique*. Celle-ci constitue donc la méthode qui perturbe le moins les systèmes eau-argiles correspondant à l'état humide.

On soulignera d'un autre côté que la méthode de préparation en vue de

la microscopie électronique à transmission étant au départ basée sur le même protocole de préparation (échange eau-acétone), celle-ci présente les mêmes avantages que la méthode du point critique.

γ) A partir des observations réalisées par la méthode du point critique, nous en déduisons que *des domaines peuvent se former au cours de la réhumectation de l'illite*. Mais, pour ce faire, il faut alors que la réhumectation soit suffisante : c'est le cas lorsque l'on prépare les échantillons sous la forme de pastilles comprimées, c'est-à-dire d'échantillons de très petite taille (1 cm de diamètre et ~ 1 mm d'épaisseur). Il semble donc que l'apparition de discontinuités interdomaines (ou discontinuités intrinsèques - TESSIER et QUIRK, 1979) est en particulier liée au réarrangement des microdomaines lors de la réhumectation et qu'elle n'est possible, dans le cas de l'illite du Puy, que si les échantillons sont de très petite taille. Notons enfin que si l'on voulait réaliser une étude complète du mécanisme de l'hydratation (et du gonflement) de l'illite, il faudrait alors prendre en compte l'organisation du système à ses différents niveaux (cristallites, microdomaines et domaines), ainsi que considérer l'effet taille, ce qui n'a pu vraiment être réalisé dans le cadre de cette étude.

2) Cas de la kaolinite de St-Austell et de l'hallowysite

Nous ne prendrons en compte qu'un exemple de chaque type d'argile, à savoir la kaolinite de St-Austell et l'hallowysite de la Guadeloupe.

a) Résultats

α) La photo e de la planche VI.3 illustre l'organisation des particules dans le cas de la kaolinite de St-Austell Ca, réhydratée de pF 6 à pF 1,5.

Les particules constitutives de l'argile paraissent alors largement disposées face à face. Dans leur majorité, celles-ci sont constituées par des particules élémentaires (cristallites), ou bien par des paquets de quelques cristallites seulement.

L'argile ainsi réhydratée ne présente *aucune discontinuité* autre que celle correspondant aux particules décrites précédemment. En outre, on constate que le contact face à face est toujours réalisé de façon aussi étroite qu'au cours de la première dessiccation, par exemple à pF 3 (cf. planche V.9d).

β) D'après la photo f (planche VI.3) qui a été prise sur l'hallow-site réhydratée de pF 6 à pF 1,5, on note que les particules constitutives de cette argile sont des cristallites de très petite taille (0,1-0,3 μm) qui restent pratiquement au contact. Ceux-ci ressemblent d'ailleurs plus à des ovoïdes qu'à des particules planaires pseudo-hexagonales, comme c'est souvent le cas dans les kaolinites.

b) Discussion

L'ensemble des observations effectuées lors de la réhydratation des kaolinites et de l'hallow-site tend à montrer que le processus de réhydratation de ces argiles est largement limité à un remplissage des espaces interparticulaires, qui sont aussi dans ce cas généralement des espaces inter-cristallites. On ne note en effet, ni une séparation visible des cristallites, ni une individualisation de discontinuités interdomaines comme pour l'illite du Puy préparée sous la forme de pastilles.

Rappelons aussi que dans la gamme des contraintes comprises entre 10 bars et 0,010 bar, *l'hallow-site ne reprend pas d'eau*. Or, du point de vue morphologique, cette argile se distingue de la kaolinite de St-Austell par deux traits essentiels :

- les particules sont de très petite taille (0,150 μm au lieu de 1 μm) ;
- l'hallow-site est la seule des argiles étudiées qui possède des particules dont le caractère planaire n'est pas affirmé.

Il faut ajouter que, dans le cas de l'hallow-site examinée, la perte d'eau consécutive à la dessiccation de pF 4 à pF 6 correspond exactement à la quantité d'eau qui est nécessaire pour recouvrir l'ensemble des espaces interfeuillet. En effet, en supposant que ceux-ci soient entièrement remplis par une couche d'eau monomoléculaire, la perte théorique est de $\mathcal{V} = 0,52$. Or on trouve $\Delta \mathcal{V} = 0,53$ ($\Delta_w = 0,17$). Ceci est d'ailleurs en accord avec les données de diffraction des rayons X qui montrent que la dessiccation à pF 6 provoque une évolution *irréversible* de la distance interfeuillet (d001 passe de 10 à 7,5 Å environ) et donc de la structure cristalline des particules.

IV.- CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats relatifs à l'évolution de l'organisation des

argiles au cours de la réhydratation conduit à faire ressortir un certain nombre de points :

a) Les résultats présentés ont tous été obtenus grâce à des observations réalisées au MEB à partir d'échantillons qui ont été au départ laissés en équilibre à une contrainte déterminée, puis réhydratés jusqu'à atteindre un nouvel équilibre correspondant à une contrainte plus faible. L'organisation ainsi obtenue a été ensuite figée, soit par la méthode de congélation avec du fréon refroidi par N_2 liquide, soit en utilisant la technique du point critique par échange de l'eau d'abord par de l'acétone, puis par du CO_2 liquide.

Ces deux techniques utilisées conjointement montrent que la technique de congélation conduit dans certains cas, et notamment pour les argiles dont les particules sont à base de microdomaines, à des artefacts. En revanche, il apparaît que la technique du point critique conserve largement l'organisation correspondant à l'état humide.

b) A la lumière des observations réalisées, on constate la mise en place, lors de la réhydratation, d'une organisation analogue à celle correspondant à la dessiccation et qui apparaît notamment :

- à base de cristallites isolés ou de petits agrégats de cristallites dans le cas des kaolinites et de l'halloysite ;
- sous la forme d'un *assemblage à plusieurs niveaux* dans l'illite.

On a en effet :

- . les cristallites élémentaires,
- . les microdomaines,

et éventuellement si la réhydratation est suffisante :

- . les domaines

- à base de réseau dans le cas des smectites, l'organisation mise en évidence lors de la dessiccation subsistant au cours de la réhumectation. Cela a pu être vérifié, quelles que soient les conditions de préparation et pour les valeurs extrêmes de la charge (z) du feuillet que nous avons prises en compte (0,29 à 0,58). Mais, c'est au niveau du nombre de feuillets constituant le réseau (les parois des pores) et, dans une moindre mesure, de la taille des pores (distance entre les parois) que des différences importantes apparaissent dans ce type d'argile.

c) Dans le cas de l'illite, si l'évolution de l'organisation à l'échelle des microdomaines et des cristallites élémentaires permet le gonflement macroscopique et l'apparition de domaines (cf. chapitre IX), il est certain que notre étude est encore trop grossière pour rendre compte exactement de la contribution de chacun des niveaux d'organisation précédents dans l'évolution du système.

Inversement, pour les smectites à partir de nos observations, il est possible de dire que la réhydratation est essentiellement un *phénomène de création de pores dont la taille peut aller jusqu'à 1 μm* . Il faut ajouter aussi que cet accroissement se produit toujours entre des particules dont l'extension dans le plan a b peut être considérable ($> 5 \mu\text{m}$) et que la taille des pores dans les smectites réhumectées à $P = 0,032$ bar peut atteindre des valeurs de l'ordre du μm .

*

Ces différentes données font apparaître avant tout le caractère *interparticulaire de l'hydratation des smectites*. Il est certain qu'il s'agit là d'un phénomène important ; il ne faut pas oublier toutefois que les smectites sont aussi caractérisées par une hydratation interfoliaire. Il reste donc à examiner cet aspect du phénomène en utilisant la diffraction des rayons X, ce qui permettra d'établir la part qui revient à l'eau située entre les particules et celle qui résulte de l'hydratation des espaces interfeuilletés.

CHAPITRE VII

UTILISATION DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

DANS L'ÉTUDE DE L'ORGANISATION DES ARGILES

Introduction

La diffraction des rayons X a depuis longtemps joué un rôle important pour l'étude des matériaux argileux. Dans son utilisation la plus classique, elle a permis en particulier de déterminer la structure cristalline du feuillet élémentaire ; elle a conduit ensuite à préciser le mode d'empilement des feuillets, ainsi que le *gonflement intracristallin*. Il faut remarquer toutefois que, de ce dernier point de vue, les études ont été très généralement réalisées dans le domaine des faibles états d'hydratation. Or, la caractérisation des systèmes eau-smectites dans le domaine des fortes hydratations passe aussi, ainsi que cela a été mis en évidence précédemment, par une connaissance approfondie des "particules" argileuses. C'est donc tout le problème de la caractérisation des particules argileuses, de leur extension et de leur association qui est posé à ce niveau ; il a d'ailleurs fait l'objet d'études très poussées ces dernières années, parmi lesquelles on doit citer en particulier les travaux de PONS *et al.* (1981 et 1982) et surtout le mémoire de thèse de PONS (1980).

Les résultats qui vont être présentés dans ce mémoire sont le fruit d'un travail, qui a été réalisé en collaboration avec C.H.PONS et A.BEN RAHÏEM dans le cadre du Laboratoire de Cristallographie de l'U.E.R. de Sciences fondamentales de l'Université d'Orléans (E.R.A. n°841).

A. ASPECTS METHODOLOGIQUES

1) Principe de la méthode

Il ne s'agit pas de présenter ici les expressions permettant de procéder à l'analyse des diagrammes de rayons X, car celles-ci ont été exposées en détail dans les mémoires de PONS (1980) et Ben RAHIEM (1983). Rappelons que les informations obtenues se situent :

- au niveau des *feuillets élémentaires*, avec la caractérisation du motif cristallin (nature, position et nombre d'atomes) ;

- au niveau de la *particule*, avec l'étude de la succession des feuillets disposés face à face à partir d'informations portant sur les translations de feuillets parallèlement à leur plan ou bien perpendiculairement (espaces interfoliaires).

Mais ce qui fait l'originalité du travail de PONS, c'est qu'il traite de l'analyse du diagramme des rayons X d'un échantillon argileux composé d'une multitude de particules, en prenant en compte *l'ensemble du spectre de rayons X, c'est-à-dire aussi bien le domaine de la diffusion centrale que celui de la diffraction de BRAGG*. Ce mode d'analyse permet d'appréhender le passage depuis la structure cristalline jusqu'à l'organisation des particules.

2) Hypothèses de base - modèle d'empilement

La méthode utilisée pour interpréter quantitativement les diagrammes de rayons X caractéristiques des systèmes argileux lamellaires a consisté à comparer les courbes enregistrées expérimentalement aux courbes théoriques calculées à partir de modèles appropriés. Le modèle choisi doit en effet nécessairement rendre compte de l'ensemble de la courbe de diffusion, car il n'existe aucune discontinuité d'intensité qui autorise le traitement de la partie centrale de la courbe indépendamment du pic 001.

Le modèle de PONS, qui permet de satisfaire à de telles conditions est basé sur *la notion de particule(*)* et sur celle de *structure interne de la particule* :

- une *particule* est un empilement de M feuillets identiques disposés face à face, quel que soit le degré d'ordre de la répartition des feuillets à l'intérieur de l'empilement, M pouvant aller de 1 à ∞ . Le cas limite (M=1) est représenté par le feuillet isolé

(*) le mot particule est pris dans son sens le plus général (cf. chapitre II)

- la structure interne d'une particule argileuse repose sur le degré d'ordre dans la succession des feuillets constituant l'empilement :

. la structure est dite *ordonnée* si, pour l'ensemble des feuillets de l'empilement, le passage d'un feuillet à son voisin immédiat est défini par une translation *unique* d , dirigée perpendiculairement à leur plan.

. la structure est dite *désordonnée*, si le passage du $m^{\text{ème}}$ ($m + 1$)^{ème} feuillet peut se faire à l'aide de i translations d_1, d_2, d_i intervenant avec des probabilités p_1, p_2, p_i . Ainsi, la succession des feuillets d'un empilement désordonné est définie par un ensemble de translations d_i affectées de probabilités p_i

3) Influence des différents paramètres sur la fonction de modulation et sur l'intensité observée ; analyse des diagrammes

Pour donner un aperçu des différents paramètres intervenant sur le profil résultant de la diffusion aux petits angles, nous allons comparer les fonctions de modulation et les intensités calculées à partir de deux modèles théoriques différents, dont les caractéristiques sont indiquées ci-après :

a) Modèle 1 correspondant à des particules à structure ordonnée

Il s'agit d'un ensemble de particules non interférentes entre elles, dont le nombre de feuillets par particule varie de 10 à 30 avec une distribution pondérale α (M), choisie gaussienne, et centrée sur la valeur $\bar{M} = 20$.

b) Modèle 2 correspondant à des particules à structure désordonnée

On conserve la même distribution α (M) que le modèle 1, mais on introduit un désordre dans la structure interne des particules. Toutes les distances entre feuillets premiers voisins ne sont plus égales mais peuvent prendre par exemple 3 valeurs distinctes : $d_1 = 12,4 \text{ \AA}$, $d_2 = 15,4 \text{ \AA}$, $d_3 = 18,4 \text{ \AA}$, avec les probabilités respectives : $p_1 = 0,2$, $p_2 = 0,6$ et $p_3 = 0,2$.

Les intensités théoriques, calculées à partir des expressions permettant de procéder à l'analyse des diagrammes de rayons X (PONS, 1980) et relatives aux modèles 1 et 2 précédents, sont reportées sur la figure VII.1.

Elles montrent que :

a) La forme de la courbe aux petits angles est indépendante du modèle choisi ; elle ne dépend que du nombre de feuillets constituant les particules ;

b) Le pic 001 est par contre fortement modifié en fonction de la structure interne des particules.

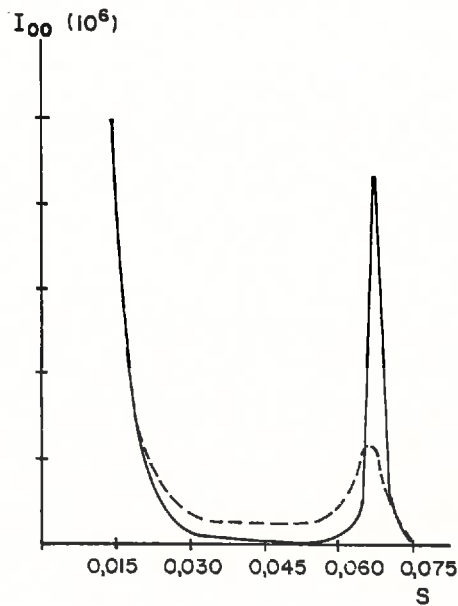


Fig.VII.1 - Intensités théoriques exprimées en unités électroniques correspondant au modèle 1 (—) et au modèle 2 (-----) (PONS, 1980)

Sur la figure VII.2, sont reportées les courbes calculées pour deux autres modèles qui se distinguent, non plus par le désordre structural, mais par l'épaisseur des particules. Le désordre a été pris identique au modèle 2, mais le nombre de feuillettes \bar{M} est respectivement de 20 et de 400.

La comparaison des courbes théoriques calculées, telle qu'elle est présentée sur les figures VII.1 et VII.2, montre alors que la partie centrale du diagramme de rayons X est sensible au nombre de feuillettes constituant les particules, alors que la réflexion 001 est sensible à la fois au désordre au sein des particules et au nombre de feuillettes de ces particules.

D'un point de vue pratique, la comparaison entre courbe expérimentale et courbe théorique sur l'ensemble du diagramme compris entre le domaine central et la première réflexion 001 doit permettre de déterminer dans chaque cas le nombre de feuillettes des particules et le taux de défauts corres-

pendant à des fautes de translation dans la direction perpendiculaire aux feuillets. Lorsque des défauts de ce type seront mis en évidence, les particules seront alors décrites comme étant constituées par la superposition de sous-empilements ordonnés, séparés par des zones de défauts composés de feuillets espacés par des distances différentes.

Il faut indiquer enfin que, lorsque dans l'échantillon la taille des particules diminue et que le désordre interne augmente, les deux pics (central et 001) deviennent de plus en plus diffus et ne peuvent de ce fait être considérés séparément. Le traitement du diagramme exige alors la prise en compte du facteur de structure, si l'on désire appréhender la forme exacte des modulations (PONS, 1980).

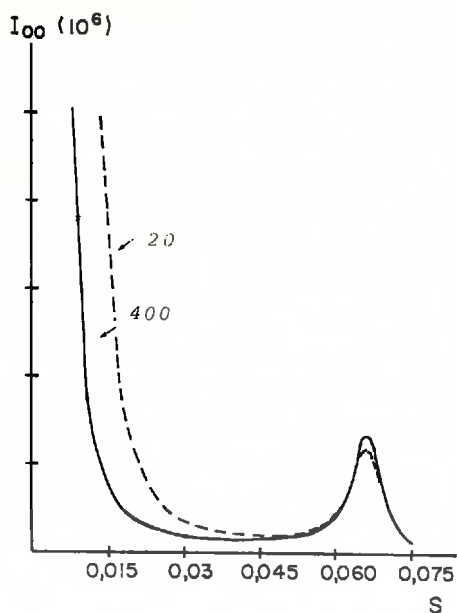


Fig.VII.2 - Intensités théoriques exprimées en unités électroniques correspondant à des particules désordonnées mais constituées de 20 feuillets et de 400 feuillets (PONS,1980)

4) Utilisation du rayonnement X synchrotron de LURE (Orsay)

Toutes les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées en utilisant le rayonnement X synchrotron émis par l'anneau de stockage D.C.I. de LURE, dont les conditions d'utilisation ont été précisées par PONS (1980).

- Pour l'étude des systèmes eau-argile, ce type de rayonnement présente beaucoup d'avantages :

. Tout d'abord, le faisceau possède une très faible divergence dans le plan vertical. Avec un monochromateur à simple courbure, il est donc possible d'obtenir une image quasi ponctuelle de la source et d'éliminer ainsi toute déformation instrumentale liée à la forme du faisceau (GUINIER et FOURNET, 1955 ; PONS, 1980).

. En second lieu grâce à la très forte intensité du rayonnement, les temps d'enregistrement sont environ 200 fois plus brefs qu'une source de rayons X classique.

Les diagrammes de rayons X qui ont été réalisés permettent d'étudier des distances interfeuillet allant de 150 Å à 10 Å environ. Les particules dont il s'agit correspondent à des empilements de feuillets dont le nombre peut aller de 1 jusqu'à 400, c'est-à-dire que les mesures réalisées doivent nous permettre de caractériser les parois des pores. Dans ce cas, pour des smectites hydratées à 3 couches d'eau, cela permettra d'étudier des parois dont l'épaisseur est de l'ordre de 5000 Å.

B. PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le nombre d'essais pouvant être réalisé à LURE étant réduit et le dépouillement des diagrammes exigeant un travail de calcul particulièrement lourd, nous avons limité notre étude à deux grands types d'expériences :

- Dans la première, il s'agit tout d'abord d'étudier pour une montmorillonite donnée, le rôle du cation, de la concentration de la solution et de la contrainte externe sur la structure et les caractéristiques générales des particules du système. Ceci sera abordé par l'intermédiaire de la montmorillonite grecque aux très faibles contraintes ($P = 0,032$ bar et 1 bar) et durant la première dessiccation.

- Nous passerons ensuite à l'examen du rôle des contraintes sur l'évolution des systèmes eau-montmorillonite au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Nous examinerons successivement le comportement des systèmes eau-montmorillonite Ca, puis eau-montmorillonite Na préparées avec une solution diluée 10^{-3} M.

I. - INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION, DE LA CONCENTRATION SALINE ET DE LA PRESSION ($P \leq 1$ bar) SUR L'ORGANISATION DES PARTICULES DE LA MONTMORILLONITE GRECQUE

1) Présentation des résultats

Cette étude fait partie d'une série d'expériences réalisées dans le cadre du travail de PONS, TESSIER, Ben RAHIËM et TCHOUBAR (1981). Les échantillons Na, NaCl 10^{-3} M, Na, NaCl 1M et Ca, CaCl₂ 10^{-3} M ont été examinés. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau VII.1 où :

- \bar{M} désigne le nombre de feuillets par particule,
- M inférieur et M supérieur sont les nombres de feuillets correspondant aux bornes inférieures et supérieures de la distribution du nombre de feuillets constituant les particules,
- \bar{d} est la distance moyenne entre les feuillets.

a) Montmorillonite grecque Ca, CaCl₂ 10^{-3} M

- A P = 0,032 bar (pF 1,5), les résultats obtenus montrent que l'échantillon est constitué de particules comprenant en moyenne 30 feuillets, mais dont la structure interne est très désordonnée, puisqu'on trouve des valeurs de d autour de 30 et 40 Å. Chaque particule est alors formée de *sous-empilements*, comprenant en moyenne 7 feuillets hydratés à trois couches d'eau (18,6 Å) séparés les uns des autres par des espaces interfeuillets à deux et à quatre couches d'eau ou encore par *des espacements de 30-40 Å*.

- A P = 1 bar (pF 3), les paramètres obtenus sont identiques à ceux correspondant à l'échantillon précédent.

b) Montmorillonite grecque Na, NaCl 1M

Comme pour la montmorillonite Ca, on constate que le nombre de feuillets constituant les particules ainsi que la structure interne de ces dernières restent les mêmes de P = 0,032 à P = 1 bar.

En revanche, on obtient : $\bar{M} = 20$ feuillets et $\bar{d} = 18,3$ Å (tableau VIII et fig.VII.3).

c) Montmorillonite grecque Na, NaCl 10^{-3} M

- A P = 0,032 bar (pF 1,5), l'échantillon est constitué par des particules contenant en moyenne 11 feuillets. Mais d'après la distribution du nombre de feuillets, on est conduit à admettre qu'il peut même exister des feuillets isolés au sein des échantillons.

TABLEAU VII.1

Résultats obtenus en diffusion aux petits angles des rayons X sur la montmorillonite grecque $\text{Ca}, \text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $\text{Na}, \text{NaCl} \text{ 1M}$ et $\text{Na}, \text{NaCl} \cdot 10^{-3}\text{M}$ à $P = 0,032 \text{ bar}$ et $P = 1 \text{ bar}$

Echantillons	P(bar)	Résultats
Mont. grecque $\text{Ca}, \text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,032	$\bar{M} = 30$ feuillets, M varie selon une gaussienne $M_{\text{inf}} = 17$ $M_{\text{sup}} = 43$ $\bar{d} = 18,6 \text{ \AA}$ avec des distances allant de 30 et à 40 \AA
	1,0	Mêmes conclusions à l'échelle des rayons X que l'échantillon à 0,032 bar
Mont. grecque $\text{Na}, \text{NaCl} \text{ 1M}$	0,032	$\bar{M} = 20$ feuillets, M varie selon une gaussienne $M_{\text{inf}} = 7$ $M_{\text{sup}} = 33$ $\bar{d} = 18,3 \text{ \AA}$ avec des distances allant jusqu'à 40 \AA
	1,0	Mêmes conclusions à l'échelle des rayons X que l'échantillon à 0,032 bar
Mont. grecque $\text{Na}, \text{NaCl} \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,032	$\bar{M} = 11$ feuillets M varie de $M_{\text{inf}} = 1$ à $M_{\text{sup}} = 21$ La distribution des distances est dissymétrique, large et $\bar{d} = 57 \text{ \AA}$
	1,0	$\bar{M} = 16$ feuillets M varie de $M_{\text{inf}} = 1$ à $M_{\text{sup}} = 21$ La distribution des distances est plus symétrique, plus étroite que l'échantillon à 0,032 bar, et centrée sur $\bar{d} = 52 \text{ \AA}$

Quant à la distance moyenne interfeuillets, elle est de 57 \AA . La distribution des distances entre feuillets adjacents est très large (20 à 150 \AA) et très dissymétrique. Cette distribution est caractéristique des échantillons gonflants soumis à de faibles contraintes (PONS, 1980 ; SAEZ *et al.*, 1983). L'ensemble de ces résultats montre qu'on a en fait des particules très désordonnées.

- A $P = 1 \text{ bar}$ (pF 3), l'échantillon est constitué d'un nombre de feuillets plus important ($\bar{M} = 16$), les feuillets isolés ne pouvant plus alors être mis en évidence. La distribution (fig.VII.3) devient plus symétrique et cen-

trée sur une valeur légèrement plus faible qu'à pression plus basse.

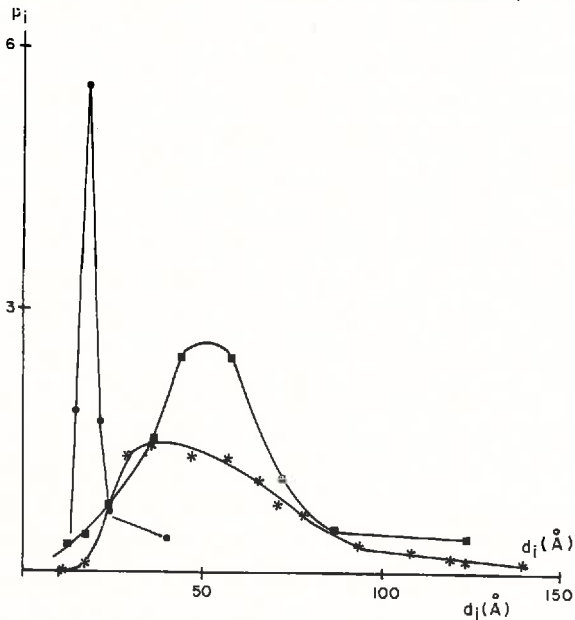


Fig.VII.3 - Distribution des distances dans le cas de la montmorillonite grecque Na, NaCl 1M, $P = 0,032$ et 1 bar (●); NaCl 10^{-3} M, $P = 0,32$ bar (*); NaCl 10^{-3} M, $P = 1$ bar (■). On rappelle que la somme des p_i est égale à 1

2) Discussion

Elle portera sur la signification des résultats obtenus en diffusion aux petits angles des rayons X et sur l'analyse de l'évolution du nombre moyen de feuillets constituant les particules (\bar{M}) et de leur structure interne (distances interfoliaires).

a) Les résultats relatifs au nombre moyen de feuillets constituant les particules, que nous avons obtenus en diffusion des rayons X aux petits angles, apparaissent en tout point comparables à ceux provenant des photos de MET et caractérisant les parois des pores. Ceci est valable, quelles que soient la nature du cation saturant la CEC, la concentration en sels et la valeur de la contrainte.

Or, il s'agit là d'une conclusion méthodologique importante ; cela signifie en effet, d'une part, que la méthode de préparation en vue de l'observation au MET (échange de l'eau par des solvants, puis par une résine)

conserve largement le nombre de feuillets des particules caractéristiques du système. D'autre part, la méthode utilisée par PONS, qui consiste à comparer les courbes théoriques aux courbes expérimentales, conduit à des résultats similaires au MET ; cela permet aussi de souligner *la validité des paramètres pris en compte dans l'analyse des courbes de diffusion des rayons X* lors de l'étude d'un échantillon argileux hydraté. Il convient d'ajouter que la diffusion des rayons X aux petits angles, du fait qu'elle fournit en outre des informations quantitatives sur la distribution des distances et du nombre de feuillets constituant les particules, va nous permettre de faire un bilan très détaillé de la répartition de l'eau et de la taille des particules dans ces systèmes.

b) A partir des données obtenues en diffusion des rayons X sur les échantillons de montmorillonite grecque Na, on peut déjà conclure que *le passage d'une solution diluée ($10^{-3}M$) à une solution concentrée (1M) produit un rapprochement des feuillets dont la distance devient analogue à celle qui existe dans la montmorillonite Ca*. On passe en effet de d001 voisin de 50-60 Å pour NaCl $10^{-3}M$ à des espaces interfeuillets respectivement à 18,3 et 18,6 Å pour NaCl 1M et Ca (ce qui correspond à un espace interfeuillelet séparé par trois couches d'eau).

On notera alors que *l'augmentation de la concentration saline produit aussi un regroupement des particules initiales* de l'argile préparée avec une solution diluée, puisqu'on passe de $\bar{M} = 11$ à $\bar{M} = 20$. Ceci est parfaitement conforme aux données obtenues au MET.

c) Dans le cas où d001 correspond à des espaces interfeuillets séparés en moyenne par 3 couches d'eau, les particules gardent leur complète identité de $P = 0,032$ à $P = 1$ bar. Il n'apparaît alors, ni une modification de la quantité d'eau interfeuillets, ni une évolution du nombre de feuillets. Or, cela signifie que *l'augmentation de la contrainte, qui va de pair avec une diminution de la teneur en eau totale, a seulement pour effet de réduire la quantité d'eau interparticulaire*.

Au contraire, pour Na, NaCl $10^{-3}M$ d001 avoisine 50 à 60 Å, les particules mises en évidence ne sont plus alors des entités stables. En outre, dans ce cas, la distance entre les feuillets au sein de ces particules diminue légèrement entre 0,032 et 1 bar, alors que le nombre de feuillets augmente. Ces résultats confirment que la structure interne des particules et leur taille évoluent simultanément. Soulignons qu'une telle évolution ne se

produit pour les valeurs de $P \leq 1$ bar que lorsque les distances inter-feuillets avoisinent 50 Å. Pour la montmorillonite grecque Na préparée à une faible concentration saline ($\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$), les conditions sont alors réunies pour que l'hydratation interfoliaire soit liée à l'existence d'une double couche diffuse de type GOUY-CHAPMAN (NORRISH, 1954 ; CHAUSSIDON, 1961 ; van OLPHEN, 1963 ; QUIRK, 1968).

3) Conclusion

Il apparaît d'abord que les préparations Ca et Na de la montmorillonite grecque sont différentes à la fois par *la structure interne des particules* mises en évidence (on passe en effet de $d_{001} \approx 50 \text{ Å}$ à $d_{001} = 18,6 \text{ Å}$) ; mais elles sont aussi différentes *par la taille des particules* que nous avons analysée en se référant au nombre de feuillets constituant les particules.

Il est à noter que les particules définies grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles sont constituées d'un nombre de feuillets comparable à celui constituant les parois des pores et observée au MET. Ceci doit donc permettre, dans une phase ultérieure, de faire le lien entre la structure interne des parois des pores (distances interfoliaires et inter-sous-empilements, taille des sous-empilements) et l'organisation générale du matériau.

*
* * *

Cette étude de la montmorillonite grecque Na et Ca a permis de montrer les possibilités de la méthode de diffusion aux petits angles des rayons X et de situer les résultats obtenus par rapport aux méthodes d'observation. Nous allons maintenant suivre l'évolution des systèmes eau-montmorillonite au cours de la dessiccation et de la réhumectation en affinant encore les interprétations des courbes de diffusion des rayons X.

II.- ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES EN DESSICCATION ET EN REHUMECTATION*

Au cours du chapitre IV, nous avons été amené à distinguer deux grands types de systèmes dans le comportement hydrique des smectites :

- Dans le premier, le phénomène d'hystérésis observé lors de la réhumectation dépend étroitement de la contrainte maximale de dessiccation : le meilleur exemple est celui de la montmorillonite Ca pour laquelle la dessic-

(*) Ce travail a été réalisé en coopération avec C.H.PONS et A.Ben RAHEM et a fait l'objet du mémoire de A.Ben RAHEM (1983)

cation provoque une diminution très importante de la teneur en eau obtenue à $P = 0,010$ bar.

- Dans le second type, après une première dessiccation, la teneur en eau redevient très forte à $P = 0,010$ bar : ce comportement est caractéristique des smectites Na préparées avec une solution diluée ($10^{-3}M$). Ces deux types de systèmes vont être examinés successivement par l'intermédiaire des montmorillonites grecque et Wyoming Ca et Na.

1) Etude de l'évolution des montmorillonites Ca

Nous allons comparer l'évolution de deux montmorillonites : l'une de charge $z = 0,4$ (grecque) ; l'autre de charge $z = 0,35$ (Wyoming). Rappelons que l'analyse des courbes de diffusion aux petits angles des rayons X a été réalisée en comparant des courbes expérimentales à des courbes théoriques conçues à partir de modèles basés sur la notion de particule et de structure interne de la particule. Pour caractériser le désordre au sein d'un gel ou d'une pâte argile, C.H.PONS et A.Ben RAHÏEM ont été amenés à définir trois paramètres d'ordre :

- 1) la distance moyenne \bar{d} qui caractérise l'évolution moyenne de la distance interfoliaire,
- 2) le rapport $\frac{\delta^2}{(\bar{d})^2}$ qui permet d'apprécier le désordre dans la distribution des distances interfeuilletts,
- 3) le rapport \bar{d}/d_{\max} qui caractérise la dissymétrie de la courbe de distribution des distances interfeuilletts.

Nous présenterons d'abord les résultats obtenus au cours de la dessiccation, puis ceux de la réhumectation avant de discuter de l'ensemble des données.

a) Etude au cours de la dessiccation

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau VII.2. Nous présentons dans la fig.VII.4 les courbes expérimentales de diffusion des rayons X correspondant à la montmorillonite du Wyoming Ca obtenues au cours de la dessiccation.

Indiquons de plus que dans ce paragraphe, nous passerons d'abord en revue l'évolution de la distance interfeuilletts, puis nous analyserons plus finement l'évolution de la taille et de la structure interne des particules.

(*) $\delta = d - \bar{d}$ est l'écart de la distance d par rapport à la moyenne \bar{d}

TABLEAU VII.2

Résultats obtenus au cours de la première dessiccation dans le cas des échantillons de montmorillonite grecque et du Wyoming $\text{Ca, CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$

Echantillons	pF	\bar{M}	m *	d001 (A)	d_{max}^{**} (A)	$\frac{d}{d_{\text{max}}}$	$\frac{\delta^2}{d^2}$	Teneur en eau (g'eau par g argile)
Montmorillonite du Wyoming Ca (10^{-3}M CaCl_2)	1,5	55	7,7	20,09	18,6	1,080	0,046	4,90
	3	55	7,7	20,09	18,6	1,080	0,046	1,28
	4	225	8,5	19,97	18,6	1,074	0,058	0,60
	6	400	11	15,36	15,6	0,985	0,010	0,23
Montmorillonite grecque Ca (10^{-3}M CaCl_2)	1,5	30	6,80	19,73	18,6	1,061	0,050	2,51
	3	30	6,80	19,73	18,6	1,061	0,050	0,90
	4	70	7,40	20,15	18,6	1,084	0,067	0,53
	6	320	8,70	14,97	15,6	0,960	0,011	0,24

* nombre de feuillets constituant les sous empilements

** distance qui a la probabilité maximale

α) Si on se réfère aux courbes de diffusion des rayons X (fig.VII.4) et à la représentation synthétique des résultats (fig.VII.5), on constate que la distance interfeuillets des deux montmorillonites n'est modifiée, au cours de la dessiccation, que pour des pressions supérieures à 10 bars. En d'autres termes, *la structure interne des particules apparaît largement conservée dans ce domaine de pression.* Ce n'est que pour la valeur de P correspondant à pF 6, que l'on observe un déplacement vers une distance interfeuillet plus faible et donc une modification de la structure interne de la particule.

Ces résultats sont tout à fait en accord avec de nombreux travaux, parmi lesquels on peut citer MERING (1949), EMERSON (1962) POSNER et QUIRK (1964), TESSIER (1975) : pour les pressions < 50 bars ($a_w \leq 0,96$), l'épaisseur de l'espace interfeuillet correspond toujours à environ trois couches

d'eau (18,6 Å), alors qu'à pF 6 elle est caractéristique d'un espace inter-feuillet à deux couches d'eau (15,6 Å).

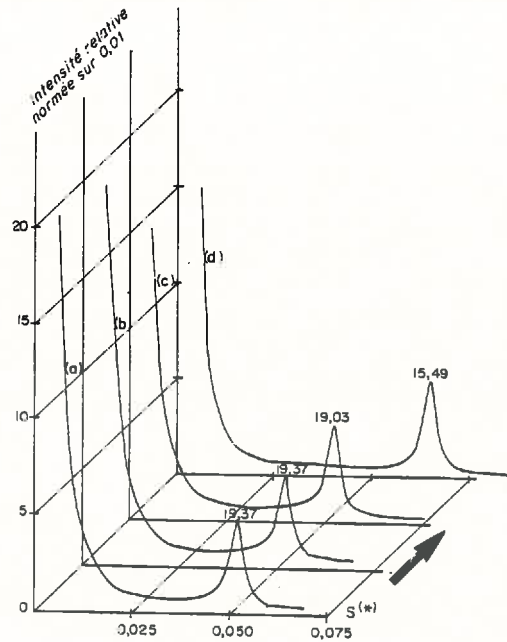


Fig.VII.4 - Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles obtenues au cours de la dessiccation de la montmorillonite du Wyoming Ca, CaCl_2 10^{-3}M ; (a) pF 1,5 ; (b) pF 3, (c) pF 4, (d) pF 6 (*) $S = 1/d$ (Å)

β) Pour analyser plus finement l'évolution de la taille de la particule, puis la structure interne de la particule, nous nous référerons aux figures VII.7 et VII.8.

- On constate d'abord (fig.VII.6), que pour les valeurs de $P \ll 1$ bar (pF 3) le nombre de feuillets par particule ne varie pas (alors que la teneur en eau diminue fortement). Dans cette gamme de contrainte, l'état d'hydratation des feuillets comme la structure interne des particules ne sont pas modifiés sous l'effet de la pression (fig.VII.7 et fig.VII.8). Ceci signifie qu'il y a simplement un départ d'eau avec rapprochement des particules. Dans ce domaine de pression, les particules restent donc pour les deux montmorillonites Ca identiques à elles-mêmes.

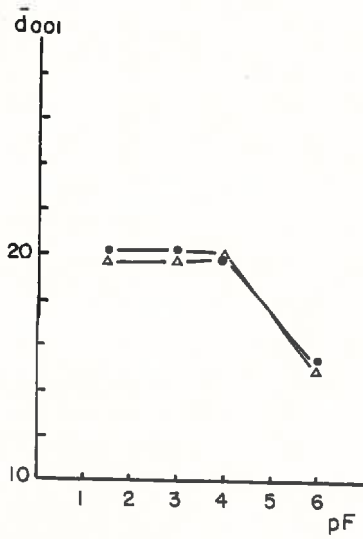


Fig.VII.5 - Evolution de la distance moyenne d001 au cours de la première dessiccation dans le cas des échantillons de montmorillonite du Wyoming-Ca (\bullet) et grecque(Δ)

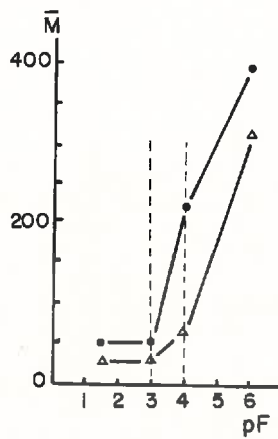


Fig.VII.6 - Evolution du nombre moyen de feuillets constitutifs des parois des pores en fonction du pF au cours de la première dessiccation dans le cas des échantillons de montmorillonite du Wyoming-Ca (\bullet) et grecque-Ca(Δ)

- En revanche, à partir de $P = 10$ bars (pF 4), le nombre de feuillets par particule augmente fortement (fig.VII.6). Nous en concluons qu'il n'y a pas seulement réorientation et rapprochement des particules au cours de la dessiccation, mais aussi regroupement des particules pour former des particules plus épaisses.

Au demeurant, on note aussi une légère augmentation du nombre de feuillets des sous-empilements pour les deux argiles (*) (fig.VII.7) et simultanément, il se produit un désordre plus grand dans l'empilement des feuillets (fig.VII.8).

Il en découle donc que si l'état d'hydratation des feuillets n'est pas modifié, l'application de la pression tend à désorganiser la structure interne de la particule.

- A pF 6, le nombre de feuillets par particule continue à augmenter, alors que l'état d'hydratation passe de 3 à 2 couches d'eau en moyenne. On constate alors que la structure interne de la particule devient beaucoup mieux organisée (fig.VII.8) ($\frac{\delta^2}{d^2}$ diminue).

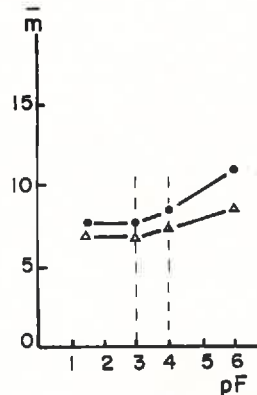


Fig.VII.7 - Evolution du nombre de feuillets des sous-empilements homogènes en fonction du pF au cours de la première dessiccation ; Wyoming-Ca (●●) Grecque-Ca(△△)

(*)Ceci rejoint les conclusions de BLACKMORE et MILLER (1961) qui montrent que le nombre de feuillets constituant les "particules" de la montmorillonite Ca passe de 5 à 8 au cours de la dessiccation. Les particules décrites par BLACKMORE et MILLER seraient en fait les sous-empilements mis en évidence dans les parois des pores (quasi-cristaux).

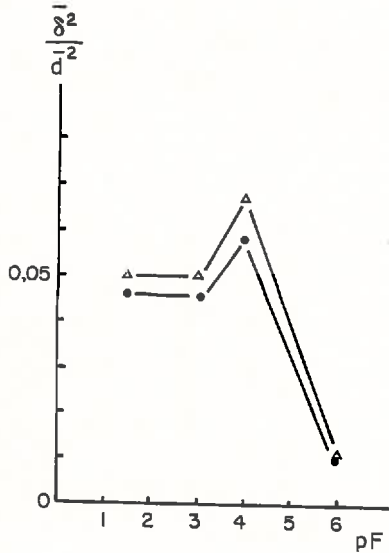


Fig.VII.8 - Evolution du paramètre d'ordre δ^2/\bar{d}^2 en fonction du pF au cours de la première dessiccation dans le cas des échantillons de montmorillonite Wyoming-Ca (● ●) et grecque-Ca (△ △)

b) Etude au cours de la réhumectation

Cette étude a été réalisée sur la montmorillonite du Wyoming-Ca depuis pF 6 et pF 4 jusqu'à pF 1,5.

Dans le tableau VII.3, nous avons regroupé l'ensemble de données obtenues pour les réhumectations depuis pF 6 et pF 4. La fig.VII.9 rassemble les courbes expérimentales de diffusion aux petits angles des rayons X correspondant à pF 6 → pF 1,5.

α) Les données du tableau VII.3 montrent d'abord que l'argile séchée à pF 4 reprend de l'eau sans que la distance interfeuillelet n'évolue. Les espaces interfeuillelets restent donc à une distance correspondant à 3 couches d'eau (18,6 Å). Pour la pâte deshydratée à pF 6, le système reprend de l'eau en retrouvant dès pF 4 des espaces interfeuillelets correspondant à 3 couches d'eau en moyenne.

β) Pour quantifier le système au niveau du nombre de feuillelets constituant les particules, nous avons reporté les valeurs correspondant à

TABLEAU VII.3

Résultats obtenus au cours de la réhumectation de la montmorillonite du Wyoming Ca, CaCl_2 10^{-3}M , depuis pF 4 et pF 6

Contrainte	M	m_c	\bar{d}_{001} (A)	d_{\max}	$\frac{d}{d_{\max}}$	$\frac{\delta^2}{d^2}$	Teneur en eau (g d'eau par g d'argile)
pF 4 → pF 1,5	65	6,85	19,15	18,6	1,03	0,066	1,6
pF 4 → pF 3	65	7,5	20,67	18,6	1,11	0,084	0,92
pF 6 → pF 1,5	90	8,20	20,15	18,6	1,08	0,066	1,10
pF 6 → pF 3	170	8,40	20,15	18,6	1,08	0,066	0,60
pF 6 → pF 4	250	8,10	20,30	18,6	1,09	0,052	0,44

La courbe de première dessiccation et aux réhumectations depuis pF 6 et 4 (fig.VII.10).

En comparant les courbes de réhumectation à la courbe de première dessiccation, on constate que l'on ne retrouve pas au cours de la réhumectation des particules de taille initiale. Ainsi, on ne revient pas par exemple à la valeur de 55 feuillets obtenue en dessiccation à $P = 0,032$ bar. On enregistre donc une hystérésis, qui est d'autant plus marquée que la dessiccation a été au départ plus forte.

2) Première interprétation des résultats : cas des montmorillonites calciques

L'analyse complète de la dessiccation, puis de la réhumectation des montmorillonites calciques permet de faire ressortir les éléments suivants :

a) Evolution de la taille et de la structure des particules

Sur le plan de l'hydratation interfeuille, les résultats montrent que, depuis pF 6, d_{001} revient à ~ 19 A dès $P = 10$ bars (pF 4). La distance

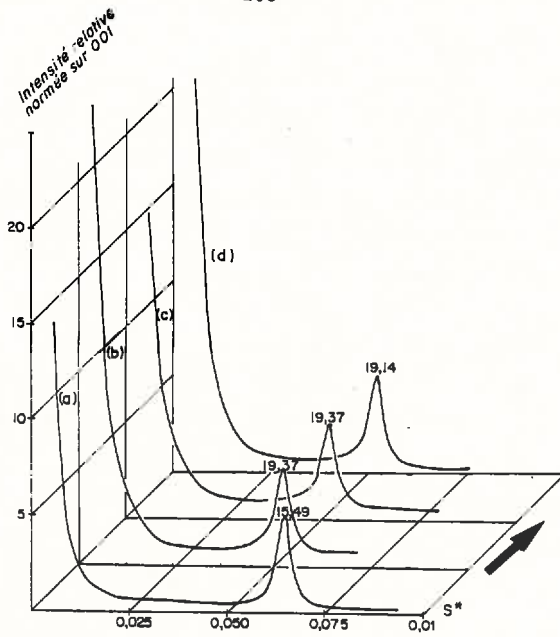


Fig.VII.9 - Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles obtenues au cours de la réhydratation de la montmorillonite Ca, CaCl_2 10^{-3}M , pF6 \rightarrow 1,5; (a) pF6, (b) pF6 + 4, (c) pF6 + 3, (d) pF6 + 1,5 (*) $S = 1/d$ (Å)

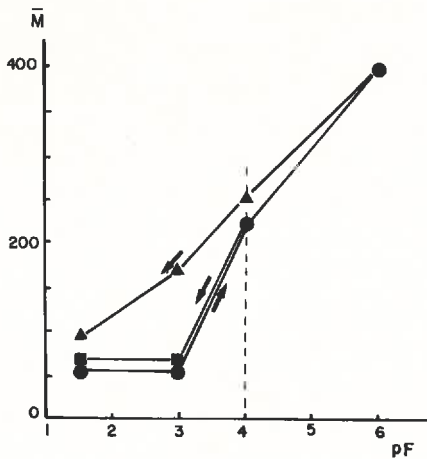


Fig.VII.10 - Evolution au cours de la première dessiccation (\blacktriangle) et au cours de la réhumectation depuis pF4 (\blacksquare) et pF6 (\blacktriangle) du nombre de feuillets constituant les parois des pores (quasi-cristaux) de la montmorillonite du Wyoming Ca, CaCl_2 10^{-3}M

interfeuillet observée pouvant être considérée comme largement analogue à celle de la première dessiccation, il en résulte que le phénomène d'hydratation interfeuillet apparaît parfaitement réversible.

En ce qui concerne le phénomène de dessiccation et de réhumectation, on constate qu'il procède dans la gamme des contraintes $P < 10$ bars (pF 4), essentiellement à une évolution de la taille des particules : la dessiccation entraîne un regroupement des particules initiales, la réhumectation une division des particules. On peut noter en même temps que si la dessiccation joue un rôle essentiel, c'est elle qui entraîne une agrégation irréversible des particules, d'autant plus importante d'ailleurs que celle-ci a été au départ plus marquée.

b) Evolution de la répartition de l'eau dans le système

A partir de la montmorillonite du Wyoming Ca, il est aisé de faire un bilan de la répartition de l'eau dans l'argile. En effet, en admettant que les parois des pores (quasi-cristaux) sont saturées d'eau (ce qui est le cas pour $P < 10$ bars), il est possible, à partir des valeurs de d_{001} et connaissant la teneur en eau totale d'un échantillon, d'évaluer la quantité d'eau située au sein des parois des pores (intraquasicristaux) et celle située entre les parois des pores (interquasicristaux).

Dans le tableau VII.4 est reporté l'ensemble des résultats obtenus. Le calcul a été réalisé sur la base de $772 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1(*)}$. La surface externe des parois des pores a été déduite du nombre moyen \bar{M} par la relation $\frac{STB}{\bar{M}}$ (cf. chapitre II). On remarque d'abord que l'eau interparois (l'eau contenu dans les pores) représente l'essentiel de l'eau du système aux faibles contraintes ($P < 1$ bar). On constate ensuite que de $P = 0,032$ bar (pF 1,5) à $P = 1$ bar (pF 3), on vide progressivement l'espace interparois des pores (interquasicristaux). Comme on ne vide pas l'espace intraparois, cela signifie qu'il est plus aisé d'extraire l'eau des pores que celle contenue dans les parois de ces pores (intraquasicristaux).

D'un autre côté, lors de la réhumectation, l'espace interparticulaire ne se reconstitue que partiellement de pF 4 à 1,5 à pF 6 à 1,5. Mais, il faut alors souligner que si l'on rapporte la quantité d'eau externe interparois des pores (interquasicristaux) à la surface externe des parois, on met en évidence que l'épaisseur du film d'eau calculée est assez constante et comprise entre 0,06 et 0,10 μm au cours de la dessiccation (à pF 3) et

(*) qui correspond à la surface totale basale spécifique (STBs) de cette argile

de la réhumectation (pF 4 → 1,5 et 6 → 1,5), sauf pour pF 1,5 au cours de la première dessiccation.

Ainsi, comme la quantité d'eau associée à la surface externe inter-parois est relativement constante, cela suggère que l'eau est liée à l'argile par un mécanisme qui est directement en relation avec les caractéristiques de la surface externe des parois des pores (quasicristaux). En outre, au cours de la dessiccation et de la réhumectation, les caractéristiques de cette surface externe ne seraient pas modifiées.

TABLEAU VII.4

Evolution de la répartition de l'eau au cours de la dessiccation et de la réhumectation de la montmorillonite du Wyoming $\text{Ca, CaCl}_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ aux faibles contraintes (pF 1,5 et 3,0)

Expériences	Dessiccation		Réhumectation	
	1,5 (0,032 bar)	3,0 (1 bar)	4 → 1,5	6 → 1,5
Valeurs de pF				
Teneur en eau totale	4,90	1,28	1,60	1,10
Eau interne (intraparois ou intraquasicristaux) (*)	0,40	0,40	0,37	0,41
Eau externe (interparois ou interquasicristaux) (*)	4,50	0,88	1,23	0,69
Epaisseur du film d'eau (μm)	0,32	0,06	0,10	0,08
Eau interparois (interquasicristaux) par rapport à l'eau totale (%)	92	69	77	63

(*) On peut dire encore eau intraparticulaire

(*) On peut dire encore eau interparticulaire

Signalons enfin qu'une mesure de la surface externe a été réalisée à partir des isothermes d'adsorption d'azote (méthode BET) sur un échantillon déshydraté par la méthode du point critique. Elle donne pour pF 1,5 (0,032 bar), $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ceci correspondrait à un empilement de 37 feuillets. En admettant que l'azote est accessible à une partie de la surface interne des quasicristaux (pores inter-sous-empilements) et que celle-ci subsiste après l'échange eau-acétone et la mise sous vide, les données de la surface ex-

terne BET apparaissent en bon accord avec les données de diffusion des rayons X aux petits angles puisqu'on trouve avec cette dernière méthode 55 feuillets (*)(14 m².g⁻¹).

Cela confirme, encore une fois, l'existence d'une surface externe des quasi-cristaux réduite (même dans le cas où l'on se réfère à une molécule de petite dimension comme celle de l'azote) et renforce nos conclusions sur la présence de pores dans les systèmes eau-smectite Ca fortement hydratés.

3) Etude de l'évolution de la montmorillonite du Wyoming Na au cours de la dessiccation et de la réhumectation

Dans le paragraphe B.I de ce chapitre consacré en particulier à l'étude de la montmorillonite grecque Na, NaCl 10⁻³M et soumise à pF 1,5 et 3,0, nous avons vérifié que la montmorillonite préparée avec une solution diluée était constituée de particules comportant un nombre réduit de feuillets, dont la distance est compatible avec l'existence d'une double couche diffuse.

Cette étude n'ayant été réalisée qu'aux faibles valeurs de la pression externe, nous n'avons pu mettre en évidence la transition : gel → solide hydraté comme cela ressort des travaux de NORRISH (1954) et de PONS (1980). Ces auteurs montrent en effet qu'il n'est pas possible de détecter d'état intermédiaire entre un état de gel qui serait caractéristique d'une argile dont les feuillets sont séparés par une couche diffuse (d 001 > 35 Å) et un état correspondant à celui d'un solide hydraté (d 001 < 21,6 Å). Or, ceci est très important dans l'étude de l'hydratation macroscopique des smectites Na, car un des problèmes qui se pose est, rappelons-le, de faire la part de l'eau qui se trouve entre les feuillets de celle qui est située entre les particules. Il nous faut donc, dans le cas de la montmorillonite Na, étudier l'évolution simultanée de l'espace interfeuille (qui ici peut être considérable) et de l'espace interparticule au cours de la dessiccation et de la réhumectation. C'est ce que nous allons envisager successivement.

a) Etude de la dessiccation-Présentation des diagrammes de rayons X

- Nous avons reporté (fig.VII.11) le diagramme aux petits angles obtenu à P = 1 bar (pF 3) à partir de la montmorillonite du Wyoming Na NaCl 10⁻³M.

(*) On obtient 17 m².g⁻¹ pour la montmorillonite grecque Ca, à P = 0,032 bar, soit des empilements de 45 feuillets.

On peut remarquer sur cette figure que la courbe de diffusion fait apparaître un maximum diffus aux très petits angles (présence d'une modulation au voisinage de 100 Å). Comme le souligne PONS (1980), ce diagramme est caractéristique d'un échantillon de montmorillonite Na se présentant à l'état de gel.

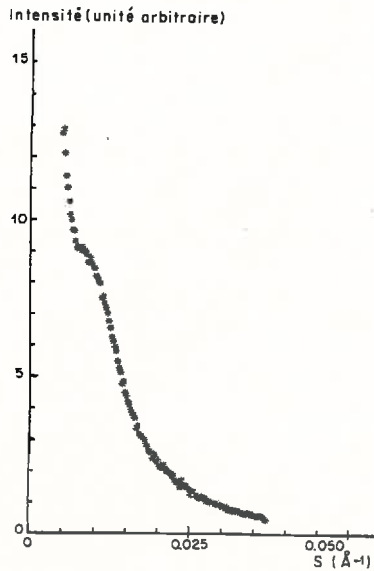


Fig.VII.11 - Diagramme expérimental de diffusion aux petits angles obtenu dans le cas de l'échantillon de montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl $10^{-3}M$ à pF = 3 (P = 1 bar)
* S = 1/d

-La même argile a été étudiée à pF 4 et 4,5 (fig.VII.12). On peut alors constater qu'au cours de la dessiccation, la position des maxima d'intensité ne change pas, mais que l'on a une augmentation relative de l'intensité du deuxième maximum au détriment du premier.

Un tel résultat est important, car il signifie que dans l'échantillon coexistent deux phases, dont l'une serait à l'état de gel (présence de la modulation à 35 Å) et l'autre correspondrait au solide hydraté (modulation, puis pic à environ 20 Å). Or, ceci est caractéristique de la transition gel → solide hydraté (NORRISH, 1954 ; PONS, 1980).

En interprétant les diagrammes de manière qualitative, il est donc intéressant de noter que le passage de l'état de gel à l'état de solide hydraté ne s'effectue pas de manière progressive, mais par un saut entre un

état de gel dont la distance limite inférieure interfeuillets serait de l'ordre de 35 Å et un autre où la distance limite supérieure entre les feuillets correspondrait à 4 couches d'eau (cf. NORRISH, 1954 et PONS, 1980).

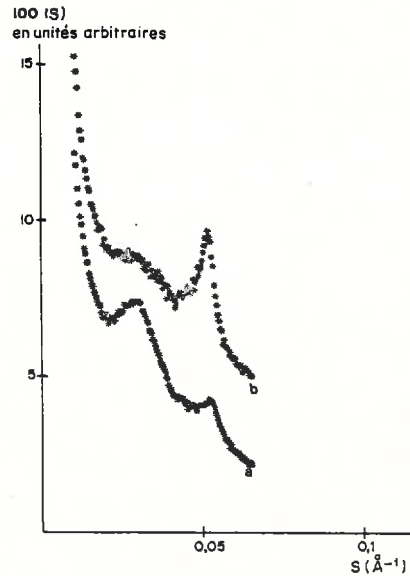


Fig.VII.12 - Diagrammes expérimentaux de diffusion aux petits angles obtenus dans le cas des échantillons de montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl $10^{-3}M$ à pF = 4 (a) et pF = 4,5 (b)

b) Analyse des courbes obtenues à pF 4 et 4,5 (P = 10 et 25 bars) - Caractérisation de la transition gel → solide hydraté (dessiccation)

A partir des courbes de diffusion aux petits angles, deux possibilités d'interprétation des diagrammes, et par conséquent de la structure du minéral, étaient possibles :

- 1) une structure correspondant à la démixtion pure entre les deux phases : la phase "gel" et la phase "solide hydraté" ;
- 2) une structure correspondant à une interstratification entre les deux phases (fig.VII.13).

Il n'a pas été possible en utilisant le modèle (1) de rendre compte de l'ensemble des modulations en profil et en position des courbes expérimentales obtenues à pF 4 et pF 4,5 (Ben RAHËM, 1983).

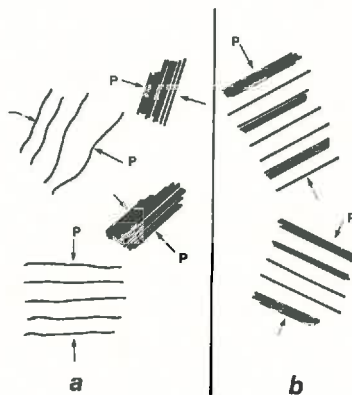


Fig.VII.13 - Représentation schématique de la structure interne des particules (P) de la montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl $10^{-3}M$ lors de la transition gel \rightarrow solide hydraté dans le cas d'une démixtion pure (a) et dans le cas d'une interstratification (b) (Ben RAHIEM, 1983)

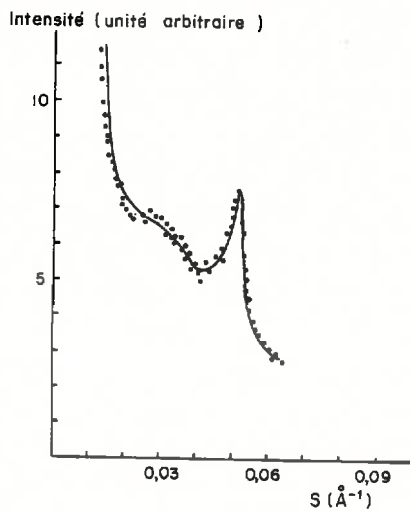


Fig.VII.14 - Comparaison entre la courbe expérimentale (●●●) et la courbe théorique (—) dans une échelle relative pour le modèle retenu dans le cas de l'échantillon de montmorillonite du Wyoming-Na $10^{-3}M$ NaCl à pF = 4,5

En revanche, comme le montre la figure VII.14 relative à l'argile préparée à pF 4,5, les accords sont très satisfaisants sur l'ensemble de la courbe pour le modèle (2).

Ainsi, à partir des données de diffusion aux petits angles des rayons X, il a été possible de rendre compte du nombre moyen de feuillets par particule qui est alors respectivement de 20 à pF 4 et 30 pour pF 4,5 (fig.VII.15) et de la distribution des distances entre feuillets (fig.VII.16). Sur cette dernière figure, il est important de souligner que la transition gel → solide hydraté a déjà commencé à pF 4 et on note alors que l'augmentation de la pression se traduit par une extraction préférentielle de l'eau dans la phase gel, puisque l'espacement à 35 Å tombe à 21,6 Å (4 couches d'eau). D'ailleurs, il semble en particulier que l'échantillon doive passer à un état correspondant à 4 couches d'eau avant qu'il n'évolue vers d'autres états d'hydratation (par exemple à 3 couches d'eau).

c) Répartition de l'eau au cours de la dessiccation

Dans le cas de la montmorillonite Ca, il était relativement simple d'étudier la relation entre la teneur en eau et l'évolution de la taille des particules, car l'espace interfoliaire est pratiquement constant au cours de la dessiccation.

Dans le cas de la montmorillonite Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, il est nécessaire de tenir compte à chaque valeur de P de la variation de la quantité d'eau interfoliaire.

Le tableau VII.5 rassemble les quantités d'eau contenues dans les pores et les espaces interfoliaires. Le calcul du contenu en eau dans les espaces interfoliaires a été réalisé sur la base d'une surface externe de $772 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($2083 \times 10^4 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$).

La première constatation que l'on peut faire, dans le cas de la montmorillonite du Wyoming-Na, est que *la quantité d'eau contenue dans l'espace interfoliaire est toujours supérieure à celle contenue dans les pores*. Si l'on calcule maintenant les rapports entre les quantités d'eau pour deux pF successifs, et ceci pour les espaces interfoliaires et pour les pores (tableau VII.5), on constate que jusqu'à pF 4 on extrait beaucoup plus d'eau dans les espaces interfoliaires que dans les pores.

En revanche, les quantités d'eau prélevées sont inversées à pF 4,5. On extrait alors beaucoup plus d'eau dans les pores que dans les espaces interfoliaires.

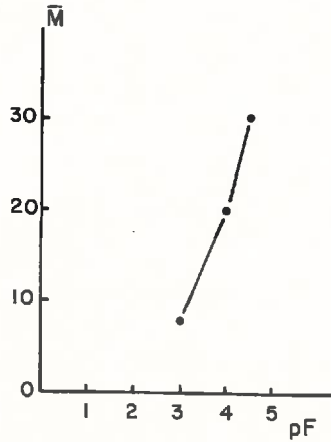


Fig.VII.15 - Evolution du nombre moyen de feuillets par particule en fonction du pF au cours de la première dessiccation pour les échantillons de montmorillonite du Wyoming-Na,NaCl $10^{-3}M$

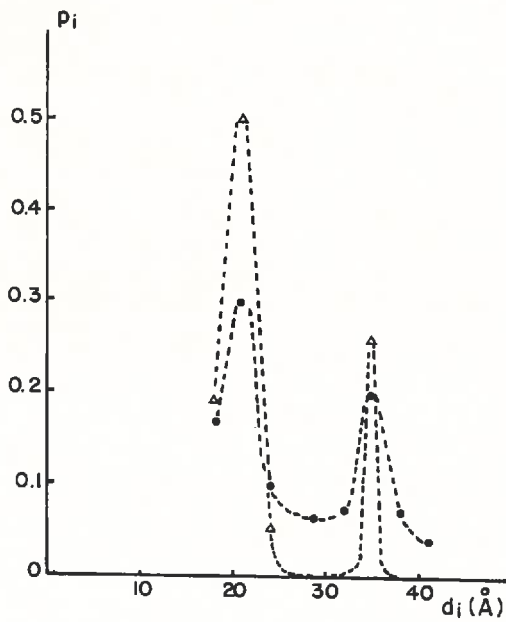


Fig.VII.16 - Distribution des distances déterminées dans le cas des échantillons de montmorillonite du Wyoming-Na,NaCl $10^{-3}M$ à pF = 4 (●●) et pF = 4,5 (△△)

Cette évolution de la quantité d'eau présente respectivement dans les pores et les espaces interfoliaires signifierait que pour les pF < 4, l'eau des espaces interfoliaires est liée plus faiblement au système que l'eau des pores. C'est l'inverse qui se produit à pF 4,5, car l'eau organisée en couche monomoléculaire est, à cette contrainte, plus fortement liée que l'eau contenue dans les pores.

TABLEAU VII.5

Quantité d'eau contenue dans les pores et dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl $10^{-3}M$ au cours de la première dessiccation (Ben RAHIEM, 1983)

	Teneur en eau (w)	Eau interfoliaire (w)	Eau dans les pores (w)	% eau interfoliaire	% eau dans les pores	Rapport des quantités d'eau interfoliaire	Rapport des quantités d'eau dans les pores
pF 3	3,70	2,70	1,0	73 %	27 %	3,53	2,29
pF 4	1,20	*0,63 Δ 0,13 0,76	0,44	64 %	36 %	1,46	3,38
pF 4,5	0,65	* 0,24 Δ 0,29 0,53	0,12	81 %	19 %		

* eau dans les espaces à 35 Å ; Δ eau dans les espaces à 20 Å

d) Etude de la réhumectation

Sur les figures VII.17 et VII.18, nous avons reporté les courbes expérimentales de diffusion aux petits angles des rayons X pour la montmorillonite Na, NaCl $10^{-3}M$, réhumectée respectivement à pF 4 (fig.VII.17 et pF 3 (fig.VII.18), ainsi que les courbes correspondantes obtenues lors de la première dessiccation. Le tableau VII.6 rassemble l'ensemble des paramètres déterminés à partir des courbes de diffusion aux petits angles pour pF 3.

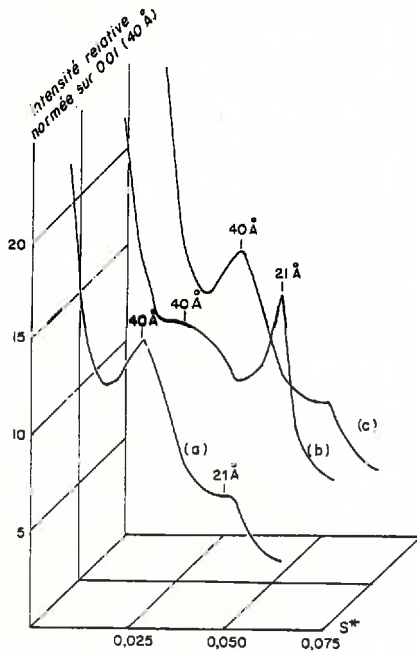


Fig.VII.17 - Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles de la montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl $10^{-3}M$;
 (a) pF 4, (b) pF 4,5, (c) pF 6 \rightarrow 4 (*) $S = 1/d$ (Å)

α) Analyse de la courbe pF 6 \rightarrow pF 4

Comme on peut le constater sur la figure VII.17, on retrouve lors de la réhumectation à pF 4 depuis pF 6 les mêmes maxima d'intensité que ceux obtenus à pF 4 lors de la première dessiccation. On peut donc dire qu'à ce niveau (celui des espaces interfeuillet), le système est parfaitement réversible, ce qui d'ailleurs est conforme à la théorie de la couche diffuse (QUIRK, 1968). Il faut néanmoins noter qu'à cette valeur de P, la couche diffuse n'est pas encore formée dans tous les espaces interfeuillet. D'un autre côté, Ben RAHÏEM (1983) a pu vérifier que le nombre de feuillet par particule est en légère augmentation de pF 6 \rightarrow 4 par rapport à pF 4.

Ceci confirme donc les conclusions qui ont été émises pour les échantillons de montmorillonite Ca au cours de la réhumectation. La contrainte α , là encore, pour effet de réduire la porosité interparticulaire et le phénomène d'hystérésis ne concerne ici, à ce niveau de contrainte, que le nombre de feuillets des particules et non l'espace interfeuille.

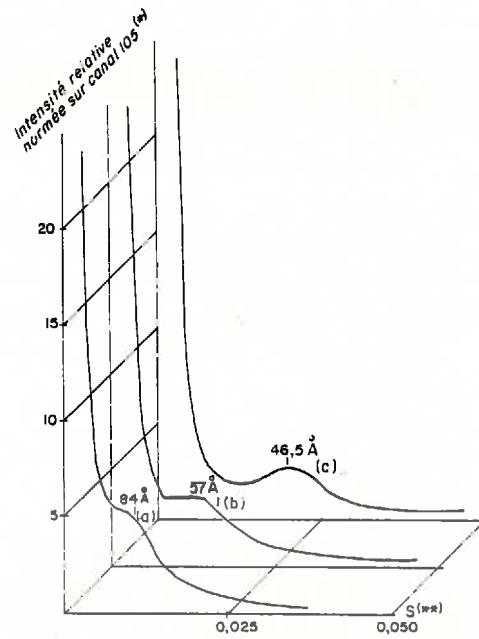


Fig.VII.18 - Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles de la montmorillonite du Wyoming Na, NaCl $10^{-3}M$;
 (a) pF 3 ; (b) pF 4 → 3 ; (c) pF 6 → 3

TABLEAU VII.6

Paramètres structuraux déterminés pour les échantillons de montmorillonite Na, NaCl $10^{-3}M$ à pF 3, pF 4 → 3 et pF 6 → 3

pF	\bar{M}	\bar{d}_{001} (Å)	d_{max} (Å)	$\frac{\bar{d}}{d_{max}}$	$\frac{\bar{\delta}^2}{\bar{d}^2}$	Teneur en eau (g d'eau par g d'argile)
pF 3	8	84,73	70,00	1,21	0,101	3,70
pF 4 → 3	15	57,93	50,00	1,16	0,120	2,60
pF 6 → 3	20	46,55	40,00	1,16	0,085	2,34

β) Analyse des courbes obtenues à pF 3

En se référant à la figure VII.18, on peut remarquer que les courbes sont caractéristiques de l'état de gel, car toutes les distances interfeuillets sont $> 35 \text{ \AA}$.

Il y a donc lieu de souligner le rôle du sodium dans le gonflement intraparticulaire et le fait que dans ce domaine de contrainte la couche diffuse peut se former dans tous les espaces interfeuillets.

Néanmoins, si on se réfère à la figure VII.19, on constate que les courbes de distribution des distances interfeuillets obtenues sont plus ou moins dissymétriques d'une préparation à l'autre. Or, on sait que les états de départ des échantillons sont très différents : pour pF 6 \rightarrow pF 3, il s'agit de la réhumectation d'un échantillon sec et cohérent dont le volume est très réduit pour pF 4 \rightarrow 3, on a affaire à un solide plastique pour pF 3 l'état de départ est le matériau préalablement dispersé. On remarque que c'est l'argile la plus fortement séchée qui présente la distribution des distances la plus étroite et la plus faible valeur de \bar{d} , alors que pour pF 4 et pF 3, les distributions sont de plus en plus dissymétriques. De telles courbes de distributions sont, d'après SAEZ *et al.* (1983), caractéristiques d'argiles dans lesquelles les contraintes internes tendent à empêcher le développement maximal de la couche diffuse.

III.- CONCLUSIONS

La discussion envisagée ici portera essentiellement sur deux points :

- Elle concernera d'abord le comportement des montmorillonites étudiées au regard de l'*hydratation interfeuillet*, et traitera notamment du problème de la *formation d'une couche diffuse* entre les feuillets.
- En second lieu, elle abordera la question de l'évolution de la taille des particules du matériau, c'est-à-dire essentiellement du nombre de feuillets constituant la particule et de ses conséquences sur la quantité d'eau présente dans les pores.

1) Hydratation interfeuillet - Présence d'une couche diffuse

Pour toutes les argiles étudiées, nous avons mis l'accent sur le domaine d'hydratation correspondant à des contraintes faibles (P généralement < 25 bars). Nous nous sommes alors placés dans les conditions qui permettent de caractériser au mieux les forts états d'hydratation interfeuillets.

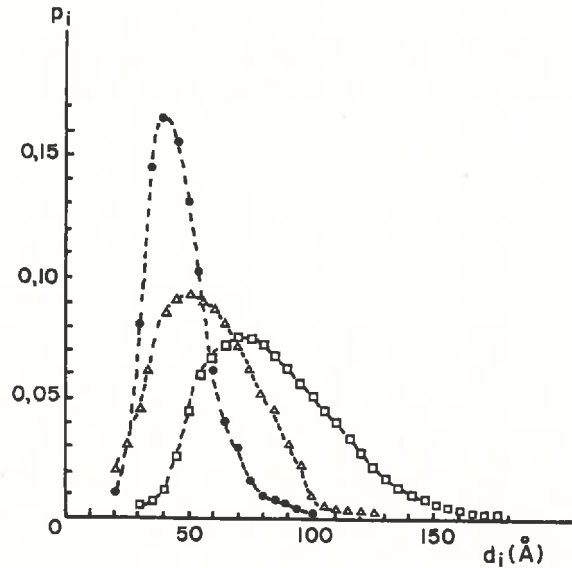


Fig.VII.19 - Distributions des distances obtenues dans le cas des échantillons de montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl $10^{-3}M$ pF = 3 ($\square\square$), à pF = 3 après contrainte à pF = 4 ($\Delta\Delta$) et à pF = 3 après contrainte à pF = 6 ($\bullet\bullet$)

D'après les résultats obtenus, et si on se réfère à nos travaux antérieurs (TESSIER, 1975), on peut dire que dans le cas des montmorillonites Ca, l'hydratation à 3 couches d'eau est la règle dans la gamme des contraintes < 50 bars ($a_w < 0,96$), aussi bien en dessiccation qu'en réhumectation. On observera néanmoins que les empilements de feuillets séparés par 3 couches d'eau sont d'extension limitée suivant la normale au plan a b des feuillets. La présence de sous-empilements composés de 7 ou 8 feuillets séparés par des espaces pouvant aller jusqu'à 30 Å ($d_{001} = 40$ Å) apparaît donc caractéristique de la structure de la paroi du pore de la montmorillonite Ca.

Dans le cas de la montmorillonite Na, pour une concentration $10^{-3}M$ en NaCl, la transition gel \leftrightarrow solide hydraté se produit plus spécialement entre $P = 10$ et 25 bars. On peut alors noter que cette transition ne s'effectue pas de manière continue, mais par un saut entre l'état de gel qui correspond à la présence d'une couche diffuse entre les feuillets et un état d'hydratation quasi défini à 4 couches d'eau.

Il est alors important de souligner que la dessiccation ne se fait pas sur l'ensemble des espaces interfeuilletés, mais préférentiellement sur les espaces séparés par une couche diffuse. Cela signifie que le passage d'un état d'hydratation à un état plus faiblement hydraté nécessite une énergie beaucoup plus grande que celle nécessaire pour extraire des molécules d'eau d'une double couche diffuse même comprimée à l'extrême.

2) Evolution de la taille des particules - Conséquences sur la quantité d'eau présente dans les pores

Il apparaît au total que si la dessiccation des smectites procède largement d'une augmentation de la taille des particules (paroi des pores), la réhydratation est plutôt un processus de division de ces mêmes particules. Dans le cas de la montmorillonite Ca, les résultats de diffusion aux petits angles nous amènent à la conclusion que les espaces interfeuilletés créés par regroupement face à face des particules, ne sont pas différents des autres espaces interfeuilletés. Inversement, lors de la réhumectation, les espaces interfeuilletés du matériau réhumecté ne sont pas différents des espaces interfeuilletés du matériau de départ (pâte).

De ce point de vue, tout se passe comme si la dessiccation était un véritable accolement structural qui serait en quelque sorte un *phénomène de "croissance cristalline"*, alors que l'humectation correspondrait plutôt à un *phénomène de "clivage" de cristaux*.

En définitive, compte tenu des données de la diffusion des rayons X aux petits angles, on arrive à la conclusion que, dans le domaine des faibles contraintes ($P \ll 1$ bar), la part de l'eau externe par rapport à l'eau du matériau est très différente suivant les argiles :

. Dans le cas des montmorillonites Ca et NaCl 1M, l'eau externe représente environ 60 à 90 % de l'eau totale du matériau, que l'on soit en dessiccation ou en réhumectation.

. En ce qui concerne les montmorillonites Na NaCl 10^{-3} M, on a environ 27 % d'eau externe dans le cas de la montmorillonite du Wyoming à pF 3, alors qu'en appliquant le même calcul à la montmorillonite grecque on aboutit à environ 80 % à pF 1 et 50 % à pF 3. Des différences importantes apparaissent donc qu'il nous faudra tenter d'expliquer dans le chapitre suivant, traitant des modalités de l'hydratation et de la genèse d'une porosité interparticulaire dans les argiles.

A partir des résultats obtenus au cours de cette troisième partie, nous avons pu rassembler des données relatives à l'organisation générale des particules dans les argiles en MEB puis en MET, au cours de la dessiccation et de la réhumectation, en présence de différents cations et de concentrations salines variées. Grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles, nous avons pu considérablement affiner notre étude dans le cas des smectites en faisant une description précise des particules qui délimitent les pores et de la structure interne de ces particules.

Il nous faut maintenant procéder à une étude d'ensemble des systèmes eau-argile en s'appuyant sur les données des chapitres précédents, mais aussi en étendant l'étude à d'autres minéraux du sol. Mais il nous faut également passer à l'étude des niveaux d'organisation plus macroscopiques que ceux étudiés dans les chapitres précédents. C'est ce que nous allons voir dans la quatrième partie.

Q U A T R I E M E P A R T I E

INTERPRETATION GENERALE DES RESULTATS

LES DIFFERENTS NIVEAUX D'ORGANISATION CARACTERISTIQUES
DES MATERIAUX ARGILEUX ET LES MODALITES DE LEUR INTERACTION

Introduction

En partant de données globales relatives aux systèmes eau-argiles (masse, volume...), nous avons été amené à définir un cadre précis de l'expérimentation et à décrire le comportement hydrique des matériaux argileux par référence à une histoire énergétique (agitation mécanique, niveau de dessiccation).

Nous avons ensuite pu relier le comportement hydrique à différents niveaux d'organisation : c'est ainsi que nous sommes allés successivement de l'échelle la plus macroscopique à la plus microscopique.

L'une des idées majeures de ce travail a donc été de prendre en compte la gamme des échelles la plus large possible, compatible avec l'homogénéité des résultats. Il est donc maintenant possible d'envisager la continuité de la liaison entre les différents niveaux d'organisation des argiles étudiées, des plus macroscopiques aux plus microscopiques. Cet aspect du travail est relativement important, car en effet, qu'il s'agisse des sols ou bien des argiles, les aspects macroscopiques du système (gonflement, structuration, hydratation) ne peuvent vraiment être appréhendés que si le rôle des différents niveaux d'organisation dans le système et leur interrelation sont reconnus.

Au cours de cette quatrième partie, nous nous proposons donc, en nous appuyant sur l'ensemble des données rapportées auparavant, de présenter une synthèse des résultats.

Tout d'abord en nous appuyant sur les différents niveaux d'organisation et sur leur interaction et en étayant nos données sur des systèmes non argileux, nous pourrons donner une portée plus générale à nos résultats sur l'hydratation. Cette contribution doit permettre de passer en revue un mécanisme clef des systèmes eau-argiles, qui est celui de la genèse d'une porosité microstructurale dans les matériaux argileux lors de l'hydratation. C'est ce que nous envisagerons dans le chapitre VIII.

Il sera ensuite possible, en faisant intervenir d'autres paramètres et particulièrement un certain nombre de conditions qui président à l'humectation des matériaux, de mieux positionner nos résultats par rapport à la structuration macroscopique des argiles. Nous serons en outre amené à préciser la notion de limite de retrait et celle de gonflement des argiles. Nous ferons ainsi un pas vers l'étude de la structure du sol et la prévision du gonflement des argiles dans les sols. Cela fera l'objet du chapitre IX.

Enfin, dans le chapitre X, nous présenterons, en nous appuyant sur une série de schémas récapitulatifs, l'ensemble de l'évolution des différents systèmes argileux, aussi bien au cours de la dessiccation que de l'humectation.

* * *

CHAPITRE VIII

MODALITÉS DE L'HYDRATATION ET GENÈSE DE LA POROSITÉ MICROSTRUCTURALE DANS LES MATÉRIAUX ARGILEUX

Introduction

Les données précédentes relatives à l'évolution de l'organisation des smectites montrent que le phénomène d'hydratation des argiles ne peut être appréhendé dans son ensemble que si on prend en compte *les pores du système en relation avec l'évolution de la structure interne des parois des pores*. De ce point de vue, *les smectites* constituent des modèles particulièrement intéressants : ce sont en effet les seules argiles qui, en fonction des conditions du milieu (cation d'échange, concentration en sels, jeu des contraintes instantanées ou consécutives à l'histoire du matériau), sont susceptibles de voir leurs particules se modifier de façon très sensible.

D'un autre côté, il n'a été fait état jusqu'ici que des paramètres relatifs à la distance entre feuillets et au nombre de feuillets caractéristiques des particules de ces systèmes ainsi qu'à leur organisation générale, ce qui nous a permis de montrer que celle-ci se présente toujours sous la forme de réseaux tridimensionnels. Pour compléter cette étude des smectites, un des points importants qui n'a pas encore vraiment été abordé dans ce travail est celui des *relations mutuelles entre l'épaisseur et le diamètre des particules*, c'est-à-dire entre d'une part le nombre de feuillets, et d'autre part, l'extension dans le plan a b. Nous envisagerons aussi l'intérêt qu'il y a dans ce domaine, à considérer les autres minéraux du sol, plus macroscopiques, qu'ils soient phylliteux (vermiculites) ou non (quartz). C'est ce qui fera l'objet du premier volet de ce chapitre VIII.

Au cours d'un second volet, nous essayerons, en partant de modèles géométriques conçus en particulier par référence à l'organisation des smectites et des vermiculites, de faire le point sur les questions ayant trait à la géométrie des systèmes étudiés.

Enfin, au cours d'un dernier paragraphe, nous tenterons d'appréhender de plus près le mécanisme de l'hydratation des argiles en envisageant principalement le problème sous l'angle de la gênèse de la porosité et ce, en se référant aux caractéristiques respectives de l'eau et de la phase solide.

A. ETUDE DES RELATIONS PHASE LIQUIDE-PHASE SOLIDE DANS LES SYSTEMES ETUDIES

I.- ETUDE DE L'EXTENSION LATERALE DES PARTICULES DES SMECTITES

Comme le rappelait MERING (1962), le caractère argileux d'un phyllosilicate est lié à l'existence d'un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer la taille des particules, leur forme anisométrique et enfin leur charge superficielle.

Mais si les aspects faciès (lamellaire) et charge sont aisés à définir, celui relatif à la taille n'est pas sans poser de problème. En effet, dans les smectites, les particules qui sont mises en évidence après dispersion au sein d'une suspension, ne sont pas, dans la plupart des cas, celles que l'on peut observer directement au MET et par diffusion des rayons X aux petits angles. Il s'agit généralement d'ensembles constitués par la juxtaposition face à face de plusieurs particules primaires ou libres : les quasi-cristaux. Or il apparaît que l'individualisation de pores est principalement liée à l'existence de ces particules de plus grande dimension. On ne note en effet, ni dans la kaolinite (cristallites), ni dans l'illite (microdomaine), soit pour deux argiles où les particules mises en évidence sont $< 1 \mu\text{m}$, de pores d'aussi grande taille.

Il convient donc d'examiner d'entrée ce problème de l'extension des particules de la montmorillonite. A cet effet, nous envisagerons successivement l'influence de la nature du cation échangeable et de la charge du feuillet, avant de proposer une interprétation générale.

1) Influence de la nature du cation interfoliaire et de la contrainte

L'état qui se rapproche le plus dans nos recherches de la suspension, est celui correspondant aux préparations 10^{-3}M en NaCl pour les valeurs de P

égales à 0,010 ou 0,032 bar. Aussi, en se référant aux photos où l'on peut observer plus spécialement les particules suivant le plan a b des feuillets, il devient très possible de décrire les systèmes les plus proches de l'état dispersé :

- Ainsi, la photo a de la planche VIII.1 permet de voir que pour la montmorillonite grecque Na, NaCl $10^{-3}M$ à $P = 0,032$ bar, le diamètre des particules dans leur plus petite dimension est limité à 1,5 - 2 μm . Le contact entre les particules est alors réalisé face à face ; mais il se limite vraiment aux bords des particules, en sorte que le chevauchement est encore imparfait et qu'il laisse des vides entre celles-ci.

- A un grossissement identique, la photo b de la planche VIII.1 concerne la même argile à l'état Ca et à $P = 0,032$ bar. On note ici que l'extension de la particule est voisine de 8 μm et que, pour un élément de cette taille, aucun vide n'apparaît.

- Enfin, si on considère la photo réalisée à pF 6 + 3 de la montmorillonite du Wyoming Na, NaCl $10^{-3}M$ (photo VIII.1 c), on note que certaines particules présentent une extension de l'ordre de 3 μm , c'est-à-dire que leur dimension est *intermédiaire* entre les deux échantillons précédents.

Ainsi, comme lors de l'échange Na par Ca, on constate que l'augmentation de la valeur de P, ainsi qu'une dessiccation préalable, se traduisent non seulement par un accroissement du nombre de feuillets constituant les particules, mais aussi *par une extension de leur taille dans le plan a b*.

2) Influence de la charge électrique du feuillet

La smectite de plus basse charge que nous ayons étudiée dans ce travail est l'hectorite. Lorsque celle-ci est préparée sous forme Na avec une concentration $10^{-3}M$ et à $P = 0,010$ bar, nous obtenons le matériau le plus hydraté de tous les systèmes envisagés ($\nu = 45$). La photo VIII d montre alors, lorsque l'argile est déshydratée avec la technique du point critique, que nous obtenons des pores et des particules de *très petite dimension* dans le plan a b ($\# 0,5 \mu m$).

Compte tenu des observations que nous avons effectuées précédemment avec le MEB et le MET, il apparaît donc que la taille des pores et des particules mise en évidence par ces méthodes est très voisine de l'extension des feuillets dans le plan a b. Nous pouvons donc conclure que, dans ce cas,

on obtient le réseau solide contenant les plus petites particules, en sorte que, les pores doivent avoir les tailles les plus basses possibles (selon a b).

3) Interprétation et discussion

La discussion sera abordée par l'intermédiaire des points suivants :

- extension latérale des particules dans les smectites en relation avec leur structure cristalline (charge du feuillet),
- extension latérale des particules dans les smectites en relation avec le cation saturant la CEC et la composition de la solution,
- discussion sur l'existence de pores interparticulaires,
- considérations sur la maille du réseau déduite des méthodes d'observations,
- rôle de l'humectation dessiccation sur la porosité des systèmes eau-argiles.

a) Extension latérale des particules en relation avec leur structure cristalline - rôle de la charge du feuillet

α) A partir des données obtenues au MEB et au MET sur les smectites Na, NaCl 10^{-3} M préparées à P = 0,032 bar, on peut dire qu'il existe une relation étroite entre l'extension latérale des particules mises en évidence et le nombre de feuillets :

. Dans le cas de l'hectorite, la dimension des particules selon a b apparaît être de l'ordre de 0,5 μm , alors que le nombre de feuillets est voisin de 5 (cf. chapitre V, planche V.3, photo a).

. Dans la montmorillonite grecque Na, la dimension est comprise entre 1 et 2 μm , alors que le nombre moyen de feuillets est voisin de 11 (cf. planche V.4, photo b et données de diffusion des rayons X, chapitre VII).

Nous constatons donc bien que non seulement le nombre de feuillets constituant les particules augmente avec la charge électrique du feuillet comme cela a été montré dans le chapitre V (§ B.II), mais aussi que l'extension des particules dans le plan a b augmente elle aussi.

β) Toutefois, à ce niveau, il convient de s'interroger sur *l'origine du nombre de feuillets constituant les particules des smectites Na,*

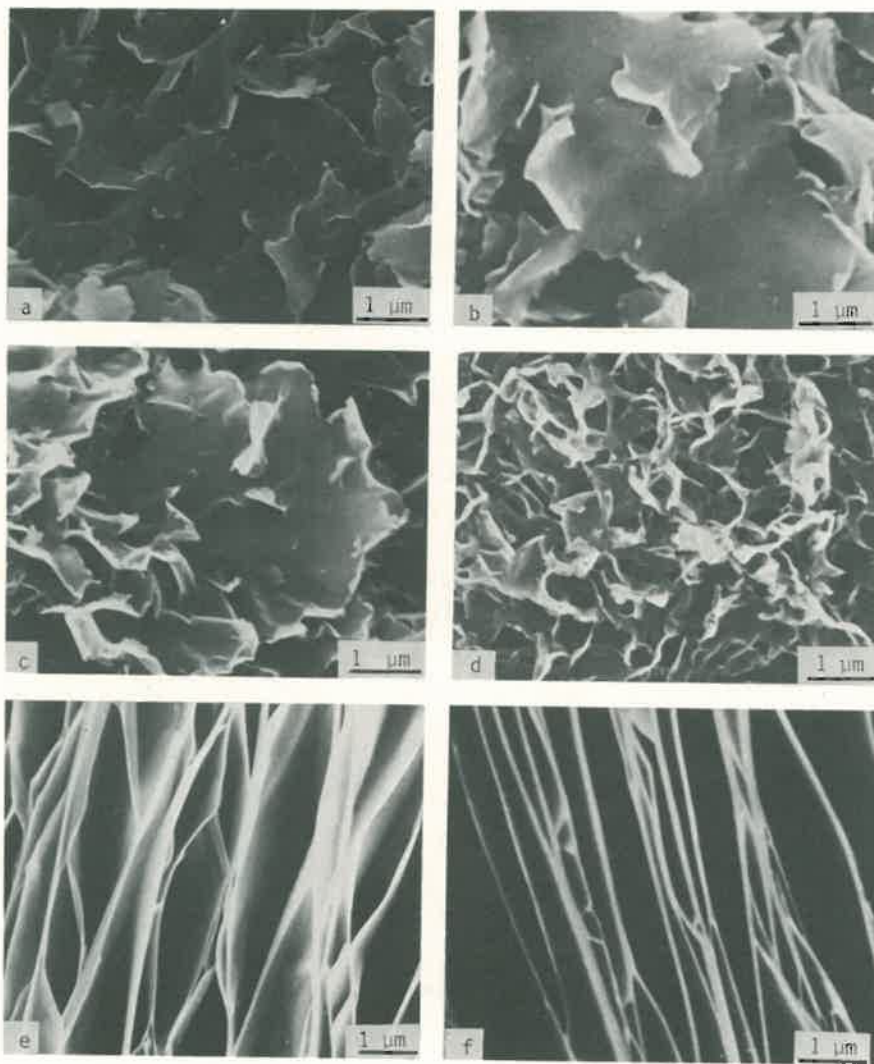


Planche VIII.1 - Caractéristiques des particules des smectites et organisation de la vermiculite de Palabora ; (a) Grecque Na, NaCl $10^{-3}M$ P = 0,032 bar ; (b) grecque Ca, CaCl₂ $10^{-3}M$, P = 0,032 bar ; (c) Wyoming Na, NaCl $10^{-3}M$ pF 6² → pF 3 ; (d) Hectorite Na, NaCl $10^{-3}M$, P = 0,032 bar ; (e) Interstratifié de départ, de l'échantillon de Palabora P = 0,1 bar ; (f) Vermiculite Na, H₂O, P = 0,1 bar.

NaCl $10^{-3}M$ préparées à $P = 0,032$ bar. Deux hypothèses peuvent être émises :

- Dans le cas des argiles de charge assez élevée ($z = 0,4$) comme c'est le cas de la montmorillonite grecque, les entités mises en évidence peuvent ne pas être constituées des plus petites particules qui sont susceptibles d'être isolées de l'argile. Autrement dit, compte tenu de la charge du feuillet, de la concentration saline et de la valeur de la contrainte, l'argile ne serait pas dispersée au maximum. Il faudrait donc de meilleures conditions de dispersion (plus faible concentration saline, dispersion dans un grand volume d'eau) pour que l'on puisse mettre en évidence les particules primaires. Les entités caractéristiques du matériau seraient donc déjà des *quasi-cristaux* résultant de l'accolement *face à face* de particules primaires.

- Mais une autre hypothèse peut-être envisagée : c'est celle de l'existence dans l'argile dispersée au maximum, de particules qui ne sont pas des *particules primaires* résultant de l'empilement *face à face* d'un nombre limité de feuillets (fig.VIII 1 a), mais qui sont des agrégats de cristallites comme ceux qui ont été décrits pour la montmorillonite du Camp Bertheau par MERING et OBERLIN (1971) sous le nom de *particule libre* (fig.VIII.1b). Rappelons que lorsque les particules libres sont observées de face, elles présentent une structure caractéristique de *type mosaïque* (cf.chapitre II).

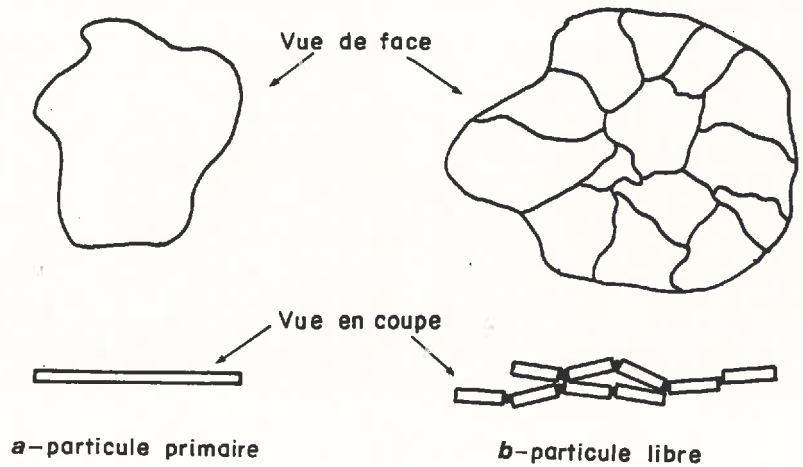


Fig.VIII.1 - Représentation schématique des deux grands types de particules rencontrés dans les montmorillonites dispersées dans l'eau.

γ) Il convient de se rappeler que l'on trouve, dans la montmorillonite de Belle Fourche, une proportion d'environ 20 % de particules composées d'un grand nombre de feuillets. Dans le détail, et pour *les cas extrêmes*, (fig.VIII.2) les particules libres apparaissent constituées par l'empilement et la juxtaposition de cristallites plus ou moins courbes. L'épaisseur observée des cristallites élémentaires varie de 0,05 à 0,15 μm , tandis que l'extension dans le plan a b est de l'ordre de 0,2 μm .

L'assemblage des cristallites semble aussi se réaliser préférentiellement *bord à bord* et surtout par l'intermédiaire de joints qui sont visibles au niveau des flèches (fig.VIII.2). Ce type d'assemblage est caractéristique des particules libres constituées d'un grand nombre de feuillets que nous avons mises en évidence dans l'échantillon de montmorillonite de Belle Fourche Na, NaCl 10^{-3}M à P = 0,032 bar.



Fig.VIII.2 - Organisation interne des particules libres les plus grossières de la montmorillonite de Belle Fourche Na, NaCl 10^{-3}M , P = 0,032 bar. L'observation a été réalisée préférentiellement suivant la tranche des feuillets (MET)

δ) A partir des considérations précédentes relatives aux particules primaires et aux particules libres, il est possible de tirer quelques conclusions sur l'extension latérale et la structure cristalline des smectites Na préparées avec une solution diluée aux très fortes teneurs en eau ($w < \sim 100$) :

- Dans l'état le plus hydraté, on peut avoir des *particules primaires**

(*) on a aussi des feuillets isolés, mais ceux-ci semblent peu nombreux

(empilement face à face de quelques feuillets), soit des particules libres (agrégats de particules primaires).

- Si les conditions optimales d'hydratation ne sont pas réunies (la charge électrique du feuillet, la concentration de la solution et la valeur de la contrainte jouent à ce niveau un rôle prépondérant), les particules observées sont déjà des associations face à face de particules primaires, ou libres, c'est-à-dire des quasi-cristaux. Il en est ainsi de la montmorillonite grecque Na, NaCl $10^{-3}M$ à $P = 0,032$ où nos observations montrent qu'il s'agit plutôt d'associations de particules primaires que de particules libres.

- Dans le cas de particules libres isolées (ou éventuellement d'agrégats de particules libres), on peut mettre en évidence sur certaines particules la présence de joints (cf. montmorillonite de Belle Fourche). Il est à noter que la nature des joints n'est pas connue, ni leur origine, ni leur rôle exact. Il serait notamment important de savoir, dans quelle mesure ils empêchent l'éloignement des feuillets, c'est-à-dire l'expansion de l'espace interfeuillet. En tout état de cause, le glissement des feuillets les uns sur les autres apparaît extrêmement difficile compte tenu de la présence des joints.

- On constate aussi, en se rapportant aux photos réalisées sur une particule libre très grossière de l'échantillon de Belle Fourche, et si on les compare aux clichés relatifs à l'hectorite et à la montmorillonite grecque, que la taille des feuillets est beaucoup plus faible pour cet échantillon que dans les deux autres argiles ($0,2 \mu m$ au lieu $0,5 \mu m$ environ). En revanche, si l'on examine l'extension des particules primaires et des particules libres, ce sont les particules libres qui sont les plus grandes (fig. VIII.1).

- Enfin, la structure type "particule libre" est à rapprocher de la structure du "microdomaine", dans lequel la taille des feuillets n'est que de l'ordre de 500 \AA (TESSIER, 1975). Ainsi, au fur et à mesure que l'on se rapprocherait dans les argiles 2/1 du pôle illite, la structure de type mosaïque commune aux microdomaines (illite) et aux particules libres des smectites deviendrait la règle générale, l'une et l'autre faisant d'ailleurs partie d'un continuum allant de la particule primaire (pour les plus basses charges) jusqu'aux particules libres et aux microdomaines (cas des plus hautes charges - argiles micacées).

b) Extension latérale des particules dans les smectites en relation avec le cation saturant la CEC et la composition de la solution

Il s'agit de discuter ici de l'extension des particules des smectites Ca et Mg par rapport aux mêmes argiles Na et de montrer le rôle de la concentration saline dans le cas des smectites Na préparées avec une solution de NaCl 1M. Les résultats que nous avons obtenus sur ces argiles montrent que la dimension des particules dans le plan a b des feuillets ne correspond jamais à celle des particules primaires, ni à celle des particules libres.

Le passage de Na, NaCl dilué à un cation divalent (Ca ou Mg), l'augmentation de la concentration saline (NaCl $10^{-3}M \rightarrow 1M$) provoquent, non seulement un accroissement du nombre de feuillets (cf. chapitre V.C et chapitre VII.B) mais, par suite d'un accollement face à face, une augmentation de la taille dans le plan a b des feuillets (fig.VIII.3).

Tout se passe comme si, à partir de particules libres ou primaires, l'empilement conduisait à des édifices d'autant plus grands que le nombre de particules initiales était plus important. Ainsi apparaît-il en définitive que *la probabilité d'obtenir une entité de grande dimension est d'autant plus forte que le nombre de particules de départ empilées est plus élevé.*

Tous ces résultats sont en accord avec les données d'AYLMORE et QUIRK (1971) et de QUIRK (1978), qui montrent que l'une des caractéristiques fondamentales des systèmes eau-smectites Ca réside dans le fait que les particules s'associent *face à face* pour constituer par chevauchement (*long range order*) des édifices de grande extension latérale appelés *quasi-cristaux*.

c) Discussion sur l'existence de pores interparticulaires

L'organisation des smectites, telle qu'elle apparaît au MEB ou MET après déshydratation avec la méthode d'échange de l'eau par l'acétone-point critique CO₂ ou induration par une résine ou encore par congélation-lyophilisation, ne donne pas dans tous les cas la taille réelle des pores, car ces méthodes provoquent un rapprochement des feuillets (cf. chapitre V et fig.VIII.4 a). Dans ces conditions, et si l'on veut obtenir la taille réelle des pores, il faut tenir compte en outre du gonflement interfeuille. Ainsi, comme nous l'avons vu précédemment, la porosité interparticulaire peut alors ne représenter que 30 % de la porosité du matériau (fig.VIII.4 b).

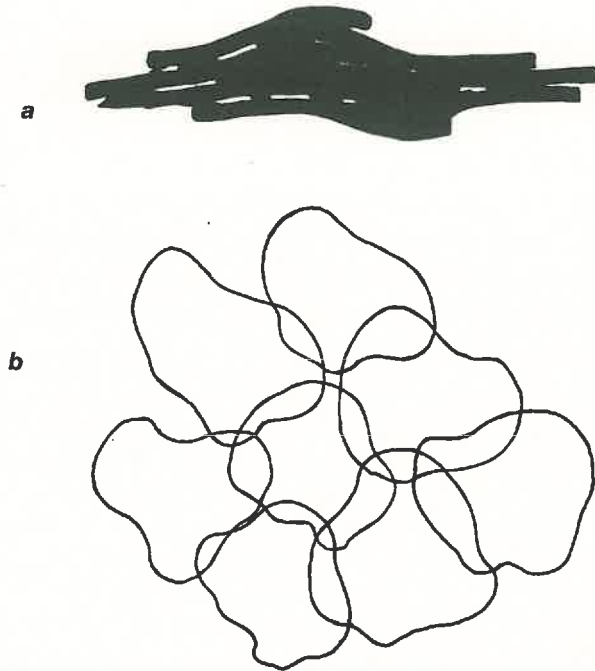


Fig.VIII.3 - Représentation schématique d'un quasi-cristal de montmorillonite vue en coupe (a) et de face (b)

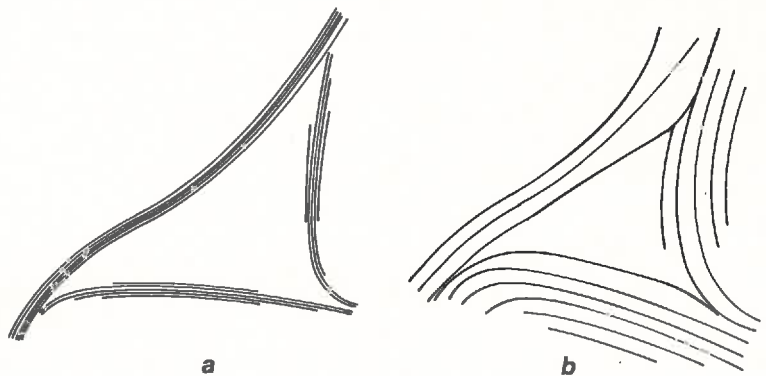


Fig.VIII.4 - Représentation schématique de l'organisation d'une montmorillonite Na, préparée avec une solution diluée ($10^{-3}M$) et à une faible valeur de $P (< 1 \text{ bar})$
 (a) maille du réseau observée au MET
 (b) organisation réelle

Le cas extrême que l'on a à envisager est celui d'un système eau-smectite Li ou Na préparé avec une solution diluée ($10^{-3}M$) et à une très faible contrainte (quelques millibars), au sein duquel l'entité particule n'aurait plus d'existence : c'est le cas limite qui correspond à une argile où tous les feuillets seraient dispersés (*), ou ce qui revient au même, dans laquelle la distance entre feuillets est telle qu'il n'y a pratiquement plus d'espace interparticulaire. Dans ce dernier cas, c'est la notion même de particule et donc de pores interparticulaires qui doit être remise en cause, avec comme conséquence que le rôle de ceux-ci dans les propriétés d'hydratation du système ne doit plus être majeur.

En fait, cette manière de voir est conforme aux travaux qui font référence à l'intervention de la seule couche diffuse dans le mécanisme de l'hydratation des argiles. Mais ce qui fait la particularité des systèmes eau-smectites Na préparés avec une solution diluée, c'est que la distribution des distances interfeuillets est très étalée (chapitre VII, fig.VII.18). Contrairement aux smectites Ca où le parallélisme est pratiquement parfait dans les sous-empilements de 7 à 8 feuillets, *un non parallélisme relatif est la règle dans le cas de la montmorillonite sodique*. C'est la raison pour laquelle la porosité interparticulaire est très faible.

On remarquera aussi que lorsque l'argile de départ est constituée de particules de plus grande extension dans le plan a b que les particules primaires (accolement face à face de plusieurs particules primaires, cf. montmorillonite grecque), la teneur en eau interparticulaire ne représente plus à $P = 0,032$ bar qu'environ 50 % de l'eau du matériau, c'est-à-dire qu'elle est encore augmentée par rapport à la montmorillonite du Wyoming (30 %).

En tout état de cause, si l'on se réfère aux travaux de FINK (1977), il ressort qu'il faut soumettre l'argile à une agitation mécanique (vibration) pour éviter qu'une porosité interparticulaire ne se reforme spontanément, même dans la montmorillonite Na. Ajoutons que lors de la réhydratation, les travaux de NORRISH et RAUSSEL-COLOM (1963) montrent que l'argile d'abord

(*) Les résultats obtenus à partir des mesures de transmission de la lumière (EDWARDS et QUIRK, 1962 ; DUFÉY et BANIN (1979) ; SCHRAM et KWAK, 1982) montrent d'ailleurs que les particules mises en évidence dans les argiles en suspension ($w \neq 1000$) sont, dans le cas des smectites Na, constituées d'un nombre réduit de feuillets (1 à 1,5). Le nombre de feuillets augmente dans l'ordre suivant $Li < Na < K < Mg < Ca$ pour atteindre 7 à 10 feuillets pour ce dernier cation. On retrouve ainsi l'épaisseur des sous-empilements mis en évidence par diffusion des rayons X aux petits angles.

fortement orientée se désoriente : ceci confirme nos résultats et conduit à envisager systématiquement une organisation isotrope analogue à celle que nous avons schématisée précédemment dans les smectites, ce qui implique un parallélisme relatif dans l'empilement des feuillets.

d) Considérations sur la maille du réseau des smectites déduite de l'observation

Lorsqu'on envisage la question de l'observation des argiles expansibles à l'échelle de l'arrangement des particules, il est clair que l'on n'observe pas toujours avec le MEB et MET la taille réelle des pores du système (cf. chapitre V). Néanmoins, les parois des pores gardant dans la plupart des cas (comme l'ont montré les rayons X) le même nombre de feuillets (cf. chapitre VII), il s'avère possible d'observer grâce aux méthodes du point critique et d'inclusion par la résine de Spurr, *la maille du réseau de l'argile* (fig. VIII.4). Il apparaît alors au MET et MEB que seules les particules présentant une extension suffisante dans le plan a b peuvent constituer des édifices caractérisés par une maille, dont la dimension avoisine par exemple le μm . En effet, lors de la déshydratation progressive d'une suspension, au fur à mesure que l'on passe à l'état de gel ou de pâte, les particules qui au départ peuvent se mouvoir librement les unes par rapport aux autres entrent en contact : on conçoit alors aisément que les préparations qui possèdent les particules de dimensions les plus faibles suivant le plan a b des feuillets soient aussi celles qui délimitent, lorsqu'elles viennent au contact, la maille la plus petite du réseau (c'est le cas de l'hectorite). En revanche, dès qu'on a affaire à des particules libres ou à des associations face à face de particules primaires qui sont d'extension plus importante suivant le plan a b des feuillets, la maille du réseau devient plus grande (montmorillonite du Wyoming et montmorillonite grecque).

Au demeurant si on envisage le problème des montmorillonites Ca, Mg et Na, NaCl 1M, on se souvient qu'on a affaire à *des associations de particules primaires et/ou de particules libres* dont l'extension dans le plan a b peut être considérable (de l'ordre de $10 \mu\text{m}$). On constate en fait que dans ce cas, la taille des pores du réseau ne dépasse jamais $2 \mu\text{m}$ sans que l'on suspecte un artéfact de préparation (agrandissement de la taille des pores par congélation). Aussi est-on amené à en conclure que si la maille du réseau la plus petite est en relation avec l'extension des particules dans le plan a b, *la maille du réseau la plus grande observée n'est pas seulement liée à cette caractéristique stérique.*

e) Evolution et réversibilité des systèmes au cours de la dessiccation et de la réhumectation

Il faut envisager deux cas : celui des smectites Na préparées avec une solution diluée et celui des autres smectites (Ca, Mg, Na, NaCl 1M).

α) Dans le cas des smectites Na, NaCl $10^{-3}M$, l'ensemble des données obtenues dans ce mémoire sur les smectites fait apparaître que la dessiccation conduit, dès les très faibles contraintes d'origine externe ($P = 1$ bar), à un regroupement des particules, c'est-à-dire à une *augmentation du nombre de feuilletts de ces mêmes particules et à une réduction du nombre de particules*. Globalement, l'effet est alors identique à celui d'une modification du milieu physicochimique par augmentation de la concentration saline, mais avec cette différence que la pression d'origine externe n'est pas suffisante, dans le cas de solutions diluées, pour comprimer la couche diffuse jusqu'à un espace interfeuillet correspondant à 4 couches d'eau quand $P < 10$ bars (*). Cependant, l'intensité de la contrainte est suffisante pour agir *largement sur la taille des particules de l'argile, c'est-à-dire pour former des quasi-cristaux*. On aboutit alors à une modification de la *taille des particules dans le plan a b avec une légère évolution de la structure interne* pour $P < 10$ bars (compression limitée de la couche diffuse). Mais, la réhydratation conduit ici à une réversibilité assez parfaite du système, en sorte que le processus de réhumectation est assez analogue à celui de la dessiccation.

β) Dans le cas des smectites Na, NaCl 1M et Ca, il faut en revanche atteindre des pressions de l'ordre de 10 bars pour que les quasi-cristaux se regroupent au cours de la dessiccation. Les photos obtenues avec le MEB et les données sur la répartition de l'eau, nous permettent de dire que les parois des pores (quasi-cristaux) sont alors beaucoup moins *déformables et qu'il faut dépenser beaucoup plus d'énergie* pour les regrouper. On note d'ailleurs que cette déformation du système, repérée par les mesures d'orientation et visible au MEB, va de pair avec une réorganisation interne du quasi-cristal. Cela se traduit par un plus grand désordre interne et par une modification du nombre des feuilletts des sous-empilements (cf. Chapitre VII - fig.VII.7 et 8).

(*) Remarquons que a_w reste alors $\neq 0,99$

δ) On voit ainsi se dessiner, lorsqu'elle existe, le rôle particulier de la couche diffuse développée entre les feuillets ou bien entre les particules (libres ou élémentaires) : celle-ci permet en effet au système de se réorganiser, c'est-à-dire aux particules initiales de glisser les unes sur les autres et ainsi de se rapprocher à une distance comparable à celle de l'espace interfeuille. C'est effectivement lorsque la couche diffuse est la mieux développée que la porosité interparticulaire est la plus faible. Tout se passe comme si le glissement pratiquement idéal des feuillets les uns sur les autres empêchait la formation de pores.

De fait, c'est dans les smectites Ca et Mg et Na NaCl 1M que les pores interparticulaires se forment le mieux. Il faut donc envisager un mécanisme de formation des pores interparticulaires dans les systèmes eau-argiles ; c'est d'ailleurs ce que nous allons tenter d'envisager au travers de l'étude de l'hydratation de la vermiculite macrocristalline et d'autres minéraux.

*
* *

Au cours de ce paragraphe, nous avons été amené à donner une signification générale aux mesures et aux observations réalisées sur les smectites. Nous avons pu, pour ce type d'argile, proposer un certain nombre de modèles d'organisations et préciser le mécanisme de l'hydratation. Au vu des résultats, il apparaît donc que la formation des pores dans les systèmes eau-argiles est un phénomène tout à fait général et d'une importance primordiale, si l'on veut comprendre le mécanisme de l'hydratation et du gonflement. Il s'agit maintenant de poursuivre l'analyse de l'hydratation des constituants et de passer à l'étape suivante, celle de la genèse et de l'évolution de la microporosité. A cet effet, nous nous appuyerons sur des observations et des mesures réalisées sur des matériaux *non argileux* comme une vermiculite macrocristalline et d'autres matériaux phyllosilicatés : c'est ce qui fera l'objet des prochains chapitres.

II.- PROPRIETES D'HYDRATATION ET TYPES D'ORGANISATION DE LA VERMICULITE MACROCRISTALLINE

Introduction

Les résultats qui sont présentés dans ce paragraphe s'inscrivent dans le cadre d'une étude, qui a été réalisée en collaboration avec R.LEDRED (Laboratoire de Chimie Minérale - Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse).

Au cours de travaux antérieurs, LE DRED et WEY (1978 a et b), SAEHR, LE DRED et WEY (1978) ont montré que dans les vermiculites macrocristallines préparées sous la forme de paillettes de quelques mm^2 , la teneur en eau pouvait atteindre une valeur de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de solide. Or avec la vermiculite de Palabora hydratée par exemple en présence d'eau distillée, la périodicité d001 à 14,5 Å est maintenue. Compte tenu de la teneur en eau totale, la quantité d'eau se trouvant entre les feuillets ne représenterait donc que 2 % de l'eau totale. Les auteurs en ont alors conclu que "le système est constitué d'épais espaces interfeuillets remplis d'eau" (*).

A la lumière des résultats acquis dans ce mémoire, il a paru particulièrement intéressant d'examiner cette vermiculite au MEB, du fait qu'elle représente le cas d'un phyllosilicate :

- 1) de charge élevée,
- 2) constitué de feuillets de dimension infinie par rapport à l'échelle d'observation envisagée (ce qui est le cas au MEB).

1) Présentation des résultats

La même vermiculite a été préparée à partir d'un interstratifié mica-vermiculite, dont la photo e de la planche VIII.1, permet de voir l'organisation à $P = 0,032$ bar.

On observe ainsi une organisation extrêmement régulière se présentant sous la forme d'un réseau orienté délimitant des pores dont la longueur peut atteindre 10 μm . Quant à la distance maximale entre les parois, elle est voisine de 2 μm . On note aussi que les angles entre les parois sont de l'ordre de 30°.

Sur la photo VIII.1 f, on peut observer la vermiculite rendue entièrement Na et préparée à $P = 0,032$ bar en présence d'eau distillée. On constate que la taille et la forme des pores est tout à fait analogue à l'interstratifié de départ et que l'angle de raccordement des parois est encore voisin de 30°. En revanche, comme le montre le tableau VIII.1, l'indice d'eau passe de $\mathcal{S} = 104$ à $\mathcal{S} = 27$ ($w = 3,57$ à $w = 9,30$).

Cette vermiculite Na a été ensuite rendue calcique (photo VIII.2 a)

(*) C'est-à-dire que l'essentiel de l'eau est présent dans des espaces beaucoup plus grands que les espaces interfeuillets

et potassique (photo VIII.2 b). Dans les deux cas, l'organisation reste sous la forme d'un réseau. Mais, il apparaît alors que les particules constituant les parois du réseau de la vermiculite Ca sont formées par des agrégats de plusieurs entités cristallines initiales du minéral Na. Celles-ci semblent en outre d'épaisseur moins uniforme que celle observée dans les préparations précédentes. Dans l'échantillon K, on observe aussi un regroupement des entités cristallines initiales par 2 ou 3. Au total, on se trouve en face d'un *phénomène d'agrégation* analogue à ce que nous avons observé chez les smectites. D'un autre côté, comme pour les smectites, on vérifie que *la courbure des particules est plus importante avec les cations monovalents qu'avec les cations divalents.*

2) Interprétation et discussion

La discussion sera abordée à travers le problème de l'évolution de la teneur en eau en fonction des conditions du milieu, avant d'envisager le cas des vermiculites macrocristallines.

a) Evolution de la teneur en eau

Le tableau VIII.1 permet de suivre l'évolution de la teneur en eau à $P = 0,032$ et $0,10$ bar, suivant la nature du cation échangeable et la concentration en sels du liquide interstitiel.

- A $P = 0,032$ bar, on peut constater tout d'abord que le passage de l'interstratifié de départ à la vermiculite Na se traduit par une augmentation considérable de la teneur en eau. Nous remarquons ainsi que *les teneurs en eau* obtenues sont tout à fait *comparables à celles de gels de montmorillonites de basse charge Na, NaCl $10^{-3}M$* , telles que les échantillons de Grèce ou du Wyoming.

En outre, il est intéressant de noter que la teneur en eau varie dans le même sens que pour les smectites, puisque $V_{Na} \neq V_K \neq V_{Ca}$. Quant au rapport des teneurs en eau, il est pratiquement identique : à $0,032$ bar, $V_{Na} H_2O / V_{Ca} = 1,60$ dans la vermiculite, alors qu'il est légèrement supérieur à 2 pour la montmorillonite grecque Na/Ca ou pour la montmorillonite du Wyoming Na/Ca.

- En revanche, à $P = 0,10$ bar, la chute du contenu en eau est spectaculaire, puisqu'on ne retrouve plus que $1/5$ de l'eau initiale dans le cas des vermiculites les plus hydratées. Cette chute de la teneur en eau ne peut s'expliquer qu'en considérant les caractéristiques spécifiques du système

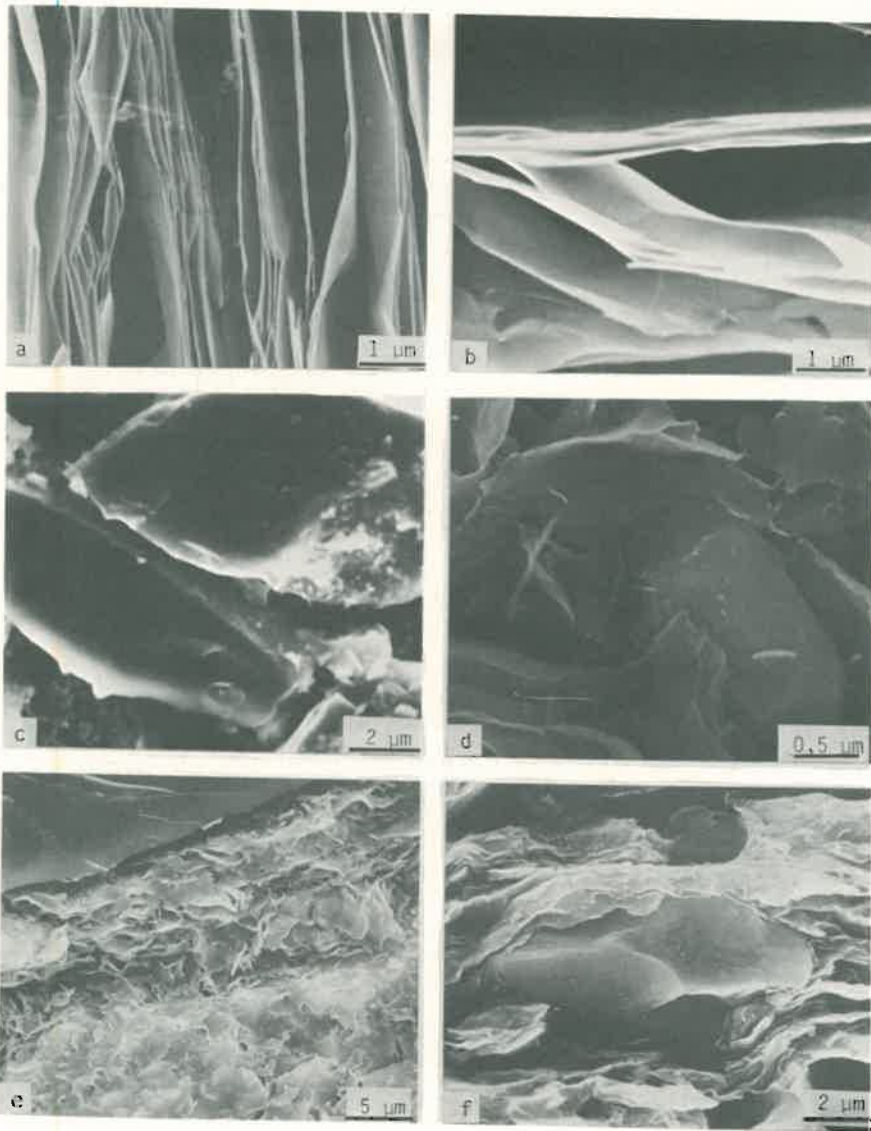


Planche VIII.2 - Organisation de la vermiculite de Palabora préparée à $P = 0,1$ bar ; (a) échantillon Ca ; (b) échantillon K. Contact entre deux grains de quartz (c), entre un grain de limon et la smectite de Béthonvilliers (d) et entre un grain de sable et la smectite (e) à $P = 0,032$ bar. A pF 6, contact entre un grain de quartz et la smectite(f)

TABLEAU VIII.1

Evolution de la teneur en eau des échantillons de vermiculite de Palabora macrocristalline

Echantillon	P = 0,032 bar		P = 0,10 bar	
	δ	w	δ	w
V Na H ₂ O	27	9,30	3,6	8,15
V Na 0,05 N	26,8	9,25	7,3	2,53
V K 0,05 N	23,4	8,08	7,0	2,40
V K 0,10 N	21,8	7,50	6,1	2,10
V Ca 0,033 N	17,0	5,85	4,9	1,25
Interstratifié de départ	10,4	3,57	3,0	2,18

eau-vermiculite macrocristalline. En effet, la formation des pores ne paraît pas devoir se réaliser sans une certaine réorganisation interne de la structure des paillettes. Il faut par exemple envisager, dans le cas de la vermiculite, une structure interne des parois délimitant les pores, de type polycristalline, comparable à celle mise en évidence pour les particules libres de la montmorillonite de Belle Fourche ou de Camp Berteaux (MERING et OBERLIN, 1971).

En fait, cette structure polycristalline jouerait un rôle important dans le comportement hydrique de la vermiculite macrocristalline, car elle permettrait au système de se réajuster dans certaines régions, de telle sorte que l'ensemble arrive à se déformer. C'est probablement aussi une structure polycristalline analogue qui permet à la smectite de Béthonvilliers de former des grands pores lors de la réhydratation, alors que ce n'est pas le cas dans la montmorillonite du Wyoming (cf. chapitre VI, p.169). Au demeurant, en ce qui concerne la vermiculite de Palabora, on peut penser que la taille des cristallites élémentaires est très probablement considérable par rapport aux argiles précédentes. On conçoit alors aisément que la déformation du système est moins aisée et que, dès P = 0,10 bars, l'ensemble libère une grande quantité d'eau.

b) Comparaison vermiculite macrocristalline-vermiculite $< 2 \mu\text{m}$ - smectites

On doit noter tout d'abord que la teneur en eau de la vermiculite de Palabora se présentant sous la forme de paillettes de quelques mm^2 est beaucoup plus importante que celle de Santa Ollala lorsqu'elle est broyée et séparée $< 2 \mu\text{m}$: on obtient respectivement 27 et 3 cm^3 d'eau. cm^{-3} de solide à $P = 0,032$ bar. D'ailleurs, les observations antérieures obtenues au MEB montrent très clairement la différence d'organisation des deux vermiculites :

- dans le cas du minéral de Palabora, nous avons vu que la taille des pores est voisine de $1 \mu\text{m}$;

- pour l'échantillon de Santa Ollala Na, NaCl 10^{-3}M séparé $< 2 \mu\text{m}$ en revanche, les particules sont groupées en amas de particules qui délimitent des pores de beaucoup plus petite taille ($\sim 0,2 \mu\text{m}$), même quand le matériau est préparé à $P = 0,032$ bar (planche V.2), en sorte que l'hydratation et l'organisation sont tout à fait comparables alors à celles d'une illite (exemple de l'illite du Puy en Velay).

Ainsi, pour les phyllosilicates étudiés, il apparaît clairement que l'individualisation de pores de l'ordre du μm et, par voie de conséquence, les fortes hydratations des systèmes "eau-argile" ne présentant pas de gonflement à l'échelle du cristal important (smectites Ca, Mg, NaCl 1M, vermiculites), sont liées avant tout à l'existence d'édifices de grande dimension dans le plan a b des feuillettes :

- dans les smectites pour lesquelles le gonflement interfoliaire est limité, les quasi-cristaux sont obtenus par suite du chevauchement face à face de particules primaires ou de particules libres de petite dimension ;

- pour les vermiculites, il s'agit d'ensembles polycristallins et/ou de feuillettes de grande dimension. L'apparition des pores dont la taille est de l'ordre du μm nécessite probablement, outre le glissement des feuillettes les uns sur les autres, un certain réajustement au niveau des joints intercristaux et une certaine déformabilité du feuillet lui-même. Mais celle-ci ne peut qu'être limitée, sinon il se produit une rupture des feuillettes et/ou des joints intercristallites qui peut probablement aller jusqu'à la création de nouvelles particules. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés d'hydratation et de gonflement des matériaux micacés - vermiculitiques restent considérables (au niveau de certains sites), tant

que les ensembles polycristallins gardent une grande extension suivant ab^(*).

A la lumière des résultats précédents, il apparaît donc bien que les fortes hydratations de certains systèmes phylliteux étudiés sont liées avant tout à l'apparition de pores dont la taille est de l'ordre du μm . Arrivé à ce point, il convient maintenant d'étendre la réflexion à d'autres constituants silicatés du sol et en particulier de s'intéresser à la phase quartzreuse.

III.- PROBLEME DE L'INTERACTION DE MINERAUX NON PHYLLITEUX AVEC L'EAU

Le problème qui se pose à ce niveau est celui de l'interaction de la phase solide d'un constituant non phylliteux avec une solution et même, dans un second temps, celui de l'interaction entre deux phases solides au contact d'une phase liquide. Ce type d'étude pourrait être étendu à de nombreux minéraux du sol, et même à des constituants organiques. Dans ce travail, nous nous limiterons à l'étude de l'interaction "quartz-argile-solution" et à quelques données obtenues à partir de lamelles de verre.

1) Présentation des résultats

Les études d'absorption et de désorption de l'eau sur des matériaux quartzeux ou riches en quartz comme la plupart des sols sableux révèlent un comportement très proche d'un matériau rigide typique, telle que la pierre ponce par exemple (cf. 1ère partie). Le problème qui nous intéresse ici est de savoir si au cours des phénomènes d'absorption-désorption, notamment lorsque l'état de l'eau est proche de celui correspondant à l'eau libre, on observe ou non un *éloignement des particules* comparable à celui mis en évidence dans les argiles.

Pour ce faire, nous allons étudier le contact entre grains de quartz seuls, puis entre grains de quartz et une smectite au sein d'échantillons de sol *non remaniés*, secs et humides. Les résultats obtenus se présentent ainsi :

- La photo VIII.2.c montre tout d'abord que dans un massif de grains de quartz, *les grains ne sont jamais au contact le plus étroit* quand le matériau est préparé à une faible contrainte comme ici à $P = 0,10$ bar et observé avec le MEB par la méthode de congélation-lyophilisation.

^(*) En fait, c'est toute la question de la transformation des minéraux micacés et de leur argilification au cours de la pédogénèse qui est posée à travers ces données.

- Il en est de même (photos VIII.2 d et e), lorsque le quartz est présent au sein d'une masse argileuse smectitique : c'est le cas ici d'une motte non séchée, amenée à $P = 0,032$ bar (pF 1,5), du sol de Béthonvilliers :

. lorsqu'il s'agit de particules de la taille des limons (photo VIII.d), on constate que la phase argileuse épouse la forme de la particule mais que le contact direct solide-solide est limité à quelques zones d'extension très limitée ;

. quand on a affaire à des grains de la taille des sables (photo VIII.e), les particules argileuses s'orientent plutôt parallèlement à la surface des grains ; mais, encore une fois, le contact se fait *par l'intermédiaire d'un film d'eau* dont l'épaisseur avoisine $1 \mu\text{m}$;

. enfin, si une motte est examinée à pF 6, on vérifie que les particules argileuses entre-elles d'une part, le quartz et l'argile d'autre part, sont à ce moment-là en contact très étroit.

2) Discussion

Ainsi que le minéral étudié soit du quartz ou un phyllosilicate 2/1, c'est-à-dire qu'il soit lamellaire ou non, *l'absorption d'eau semble s'accompagner toujours d'un éloignement des particules constitutives du matériau envisagé* (*).

Il faut souligner aussi que la distance entre les parois se rapproche de la valeur d'un micron, quand les particules sont de taille suffisante, soit au moins égale à $3 - 4 \mu\text{m}$. Enfin, il est bon de signaler que des résultats analogues ont été obtenus en mesurant l'éloignement d'une série de lamelles de verre immergées dans de l'eau. Dans ce cas, la distance entre les parois évaluée au pied à coulisse apparaît comparable à celle du quartz, puisqu'elle est comprise entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$. Ceci est d'ailleurs en accord avec les conclusions déjà fort anciennes de VIOLLE (1884).

*
* * *

En définitive, à la lumière de cet ensemble de données, il apparaît clairement que la mise en oeuvre du gonflement interparticulaire est un fait tout à fait général et en même temps essentiel à la compréhension et à la

(*) On peut donc dire d'une certaine façon qu'un massif de grains de quartz est susceptible de gonfler. Selon J. CHRETIEN (communication personnelle), l'augmentation du volume peut d'ailleurs être de l'ordre de 10 %.

prévision du comportement hydrique des solides divisés, puisqu'il affecte à la fois les constituants phyllosilicatés et un autre type de silicate comme le quartz.

Il nous reste maintenant à voir si les résultats obtenus ici sur les argiles peuvent être interprétés en termes géométriques et à appréhender ensuite le mécanisme qui préside de façon générale à la formation des pores.

B. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION D'ENSEMBLE

Les considérations présentées ici se feront à deux niveaux : d'abord l'aspect géométrique de l'organisation et en second lieu, l'analyse du mécanisme de l'hydratation.

I.- ASPECTS GÉOMÉTRIQUES DE L'ORGANISATION : UTILISATION DE MODÈLES

Les observations réalisées au MEB et MET ainsi que les données de diffusion des rayons X aux petits angles, nous ont permis de rendre compte des différents aspects de l'organisation des smectites et des vermiculites macrocristallines.

Les principales particularités de ces systèmes sont les suivantes :

- des particules de morphologie planaire pouvant avoir une dimension et une épaisseur variable ;
- des arrangements délimitant des pores de forme lenticulaire ou grossièrement sphérique ;
- des angles de raccordement dans la gamme des valeurs de $P < 1$ bar très proches de 30° ;
- enfin, des particules dont la principale caractéristique est de se déformer plus ou moins suivant la charge du feuillet, le cation d'échange, la concentration en sels du liquide interstitiel, l'histoire du matériau...

A partir de là, il serait hautement souhaitable de pouvoir disposer d'un ou de plusieurs modèles géométriques qui tiennent compte de l'organisation générale des systèmes et qui permettent ainsi d'explicitier les propriétés hydriques de ces argiles. C'est là une opération qui paraît, à première vue, difficile ; mais nous allons, pour tenter d'avancer dans ce domaine, aborder néanmoins la question. A cet effet, il est possible de concevoir deux modèles :

- le premier, que nous avons été amené à analyser lors d'un travail antérieur (TESSIER, 1975), correspond à un modèle *cubique* ;

- le second type est plus particulièrement adapté aux argiles phylliteuses constituées par des particules anisométriques qui sont orientées préférentiellement suivant leurs faces basales, il s'agit d'un modèle à base de *cônes*.

1) Utilisation d'un modèle cubique

L'organisation des smectites telle qu'elle a été mise en évidence, en particulier *lors de la première dessiccation* aux fortes teneurs en eau ($P = 0,10$ bar), se présente au MEB sous la forme d'un *réseau isotrope* délimitant des sortes de cages.

Connaissant alors la teneur en eau et la surface externe de l'argile déduite des observations au MET ou de la diffusion aux petits angles, nous pouvons d'abord calculer l'épaisseur du film d'eau uniformément réparti sur la surface externe. A partir de là, il est possible de concevoir un modèle géométrique qui rende compte de l'organisation générale du matériau *telle qu'elle se présente en microscopie, notamment au cours de la première dessiccation et aux très fortes teneurs en eau* ($P \sim 0,032$ bar).

Admettons par exemple que l'arrangement tridimensionnel considéré délimite des pores de section cubique, dont l'arête c est de taille égale à la maille du réseau définie précédemment. Si w est la teneur en eau et S la surface externe, l'épaisseur du film d'eau uniformément réparti sur toute la surface s'écrit : $\frac{w}{S} = e$

Examinons maintenant les relations entre c et e ; en négligeant le volume de la matière solide et en considérant des feuilletés anhydres, le volume du pore unitaire pour une teneur en eau w doit être égale à $6 c^2 \times e = c^3$. On en déduit que $c = 6 e = \frac{6 w}{S}$.

Les données obtenues, pour une contrainte $P = 0,032$, suivant la valeur de l'indice d'eau et de la surface externe, sont reportées sur le tableau VIII.2 (abaque).

A partir de là, il devient possible de situer les argiles et ainsi de montrer que les diverses considérations que nous avons formulées à propos de la *maille du réseau* des smectites ont un sens vis-à-vis du comportement hydrique des différentes argiles. Le tableau VIII.2 regroupe en surcharge

les résultats qui ont été obtenus pour plusieurs argiles sodiques et calciques à une contrainte $P = 0,032$ bar. L'examen de ce tableau conduit alors à faire deux remarques :

- Il apparaît tout d'abord que pour toutes les smectites $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, la maille du réseau compatible avec les teneurs en eau obtenues à $P = 0,032$ bar est voisine de $0,6 - 0,7 \mu\text{m}$.

- En revanche, pour les montmorillonites calciques et sodiques $\text{NaCl } 1\text{M}$, la maille envisagée se rapproche de $2 \mu\text{m}$.

TABLEAU VIII.2

Dimension de la maille du réseau déduite de la surface externe des parois des pores (quasi-cristaux) pour différentes valeurs de l'indice d'eau des smectites préparées à $P = 0,032$ bar en adoptant le modèle cubique. Les résultats sont donnés en μm

\mathcal{D}	Surface externe des parois des pores ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4$)				
	480 (4f)	240 (9f)	120 (17f)	60 (35f)	30 (69f)
48	0,6	1,2	2,4	4,8	-
24	0,3	0,6	1,2	2,4	4,8
12	0,15	0,3	0,6	1,2	2,4
6	0,75	0,15	0,3	0,6	1,2
3	0,37	0,75	0,15	0,3	0,6

Ces données viennent donc, dans leur ensemble, confirmer les observations au MEB et MET. Il est à noter toutefois que les différences observées dans la dimension de la maille du réseau des diverses smectites $\text{Na,NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à $P = 0,032$ bar, entre les échantillons de montmorillonite grecque et du Wyoming ou encore l'hectorite, ne ressortent pas de cette analyse. Aussi est-il important de souligner que l'utilisation d'un tel modèle aux faibles contraintes et au cours de la première dessiccation, s'il nous aide à situer les grands types de comportements des smectites, ne permet pas du fait probablement des hypothèses qui ont été admises quant à la forme des pores, une description très précise de ces systèmes. C'est la raison pour laquelle il apparaît nécessaire, quand ces argiles sont soumises à des con-

traintes plus fortes, c'est-à-dire lorsque les particules sont préférentiellement orientées face à face, de prendre en compte un autre type de modèle.

2. Utilisation d'un modèle à base de cônes

a) Présentation générale

Les observations que nous avons réalisées au MEB et au MET ont montré que la plupart des organisations des argiles de la famille des smectites se présentaient sous la forme d'ensembles de particules plus ou moins orientés délimitant des sortes de lentilles, dans lesquelles (fig.VIII.5 a):

- les contacts sont toujours réalisés de préférence face à face ;
- les angles de raccordements sont grossièrement voisins de 30° .

A partir de là, il est possible de concevoir un autre modèle qui soit plus près de la réalité, dans le cas notamment des systèmes soumis au cours de la lière dessiccation à une contrainte ≥ 1 bar ou encore réhydratés à différentes contraintes au cours de la réhumectation. Ce modèle est à base de cônes droits dont l'angle au sommet est toujours de 150° . Deux cônes disposés face à face constituent ainsi une sorte de lentille (fig.VIII.5 b).

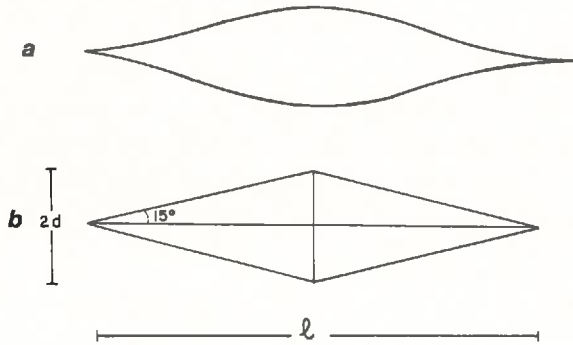


Fig.VIII.5 - Représentation schématique d'une lentille vue en coupe (a) ; cônes disposés face à face délimitant une lentille (b).

L'épaisseur du film d'eau uniformément réparti sur toute la surface (e) étant connu, il est possible, comme pour le modèle cubique, d'établir la relation entre e et les paramètres du cône.

On sait en effet que la surface latérale d'un cône est égale à $\pi r a$ et le volume $\pi r^2 \frac{d}{3}$, d'où :

$$\frac{V}{S} = \frac{\pi r^2 d}{3 \pi r a} = \frac{rd}{3a}$$

Ceci étant, si on considère un système constitué de cônes réguliers homothétiques, il est aisé de trouver, quelle que soit la taille du cône, une relation entre d et les autres paramètres du cône. En effet l'angle de base étant de 15° , on a :

$$r \operatorname{tg} 15^\circ = d$$

$$a \sin 15^\circ = d$$

donc :

$$\frac{V}{S} = \frac{d \times \frac{d}{\operatorname{tg} 15^\circ}}{3 \times \frac{d}{\sin 15^\circ}} = \frac{d}{3} \cdot \cos 15^\circ$$

ce qui donne $\frac{V}{S} = 0,322 d$. Comme on sait par ailleurs que $e = \frac{W}{S}$, on peut alors établir la relation entre e , qui est l'épaisseur du film d'eau réparti uniformément sur la surface externe, et d la hauteur du cône.

$$e = \frac{rd}{3a} = 0,322 d$$

d'où $d = 3,106 e$

Ainsi, pour deux cônes disposés face à face, la distance maximale $2d$ est donc égale à $6,21 e$. Remarquons aussi, en nous appuyant sur l'équation $a \sin 15^\circ = d$, qu'il existe une relation entre la longueur du pore $l (= 2r)$ et la distance maximale entre les parois $2d$ puisque $l = 3,73 \times 2d$.

b) Utilisation du modèle

Elle sera envisagée notamment à propos de la vermiculite de Palabora et de la montmorillonite de Wyoming Ca. Nous ferons d'ailleurs l'hypothèse dans les deux cas que les systèmes sont composés de pores de dimension identique et que l'empilement est réalisé de telle façon que la porosité intercônes soit négligeable.

α) Vermiculite de Palabora

Ce minéral semble répondre le mieux à l'utilisation du modèle dont il est question, car les pores sont de forme assez régulière. Si on se ré-

fère à l'échantillon Na, la surface externe calculée compte tenu des mesures réalisées par SAEHR, LE DRED et HOFFNER (1978) grâce à la méthode au bleu de méthylène (*), est évaluée à $298 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\approx 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En prenant une distance $2d = 1 \mu\text{m}$, on trouve un indice d'eau de $48 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$, alors que pour des pores avec $2d = 0,5 \mu\text{m}$, on obtient $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$. Ces deux valeurs encadrent en fait la teneur en eau du matériau qui est de $34 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$. On peut donc dire que ce modèle est en accord avec une épaisseur des pores intermédiaire entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$ (on trouve $0,7 \mu\text{m}$). Celle-ci est inférieure à la distance maximale entre les parois des pores, mais apparaît bien être de l'ordre de grandeur de la taille moyenne des pores observée au MEB.

β) Smectites Ca, Mg et NaCl 1M

Il est possible, connaissant la surface externe déduite des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles et en tenant compte de l'eau interfeuille, de déduire l'épaisseur du pore $2d$ telle que nous l'avons évaluée dans le cas de la vermiculite. Le tableau VIII.3 regroupe les valeurs calculées pour différentes valeurs de la pression en dessiccation et en réhumectation aux fortes teneurs en eau de la montmorillonite du Wyoming Ca. On trouve une distance $2d$ qui se situe entre $0,39$ et $0,62 \mu\text{m}$ pour les différentes conditions expérimentales.

Il est à remarquer que pour $P = 1 \text{ bar}$ (pF 3) en dessiccation ainsi que pF 6 \rightarrow 1,5 et pF 4 \rightarrow 1,5 en réhumectation, la distance entre les parois est très proche ; cela confirme, d'une part nos données au MEB (cf. planches V.8a, VI.1 e et f, VI.2c et d et figures VI.1 et 2), c'est-à-dire l'existence de pores relativement grands et de taille assez constante dans les montmorillonites Ca, Mg et NaCl 1M pour le domaine des faibles contraintes ($P < 1 \text{ bar}$), et d'autre part notre interprétation sur la répartition de l'eau dans la montmorillonite Ca à partir des données de diffusion des rayons X aux petits angles.

c) Extension au cas des argiles non expansibles

Les modèles précédents apparaissent d'abord difficilement transposables au cas des illites et des kaolinites.

- dans les *illites*, on sait que la porosité du système recouvre à la fois la présence de pores *intramicrodomaines* et de pores *intermicrodomaines*. D'autre part la question qui se pose est de caractériser la géo-
 (*) On sait que le bleu de méthylène ne pénètre pas dans les espaces interfeuillets de la vermiculite (PHAM THI HANG et BRINDLEY, 1970)

métrie réelle du système après dessiccation, puis réhumectation : celle-ci n'a pu être observée au MET ;

- dans les kaolinites, la forme des pores résultant de l'empilement des plaquettes est difficile à cerner.

TABLEAU VIII.3

Evaluation de la distance maximale interparticules à partir du paramètre $2d$ d'un modèle à base de cônes pour la montmorillonite du Wyoming Ca, CaCl_2 10^{-3}M

pF	Nombre de feuillets $\frac{M}{M}$	Surface externe des parois des pores		Eau interparois des pores		2 d (μm)
		$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4$	w	ν	
3,0	55	14	38	0,88	2,38	0,39
4 → 1,5	62	12,4	33,6	1,23	3,33	0,62
6 → 1,5	90	8,6	23,2	0,69	1,87	0,50

Ceci étant, si l'on considère la surface externe de la kaolinite de St-Austell ($37 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4 - 14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ou encore la surface externe des microdomaines de l'illite du Puy (celle-ci a été évaluée à $42 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4 - 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), on peut dire qu'elle est dans les deux cas proche de celle de la montmorillonite du Wyoming Ca à pF 3, pF 4 → 1,5 et pF 6 → 1,5. (23 à $38 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4$). En revanche, suivant les argiles, les *teneurs en eau interparticulaires* sont très différentes. On a en effet, ν interparticulaire = 3,33 pour Wca pF 4 → 1,5, alors qu'elle est de 1,31 pour l'illite et 1,60 pour la kaolinite de St-Austell. Si l'on part de l'hypothèse que dans l'illite l'eau est entièrement située entre les microdomaines, il est possible de calculer la taille des pores théoriques compatible avec le modèle à base de cônes (en tenant compte de la surface externe des microdomaines et de la teneur en eau). On trouve $2d = 0,19 \mu\text{m}$ pour l'illite et $0,27 \mu\text{m}$ pour la kaolinite : ces deux valeurs sont très inférieures à celles de la montmorillonite Ca pF 4 → 1,5, puisqu'on a dans ce cas $0,62 \mu\text{m}$. Il est aussi à noter que la longueur des pores qui peut être calculée évolue de la même façon, puisqu'elle est de $1,4 \mu\text{m}$ pour l'illite, $2 \mu\text{m}$ pour la kaolinite et $4,65 \mu\text{m}$ pour la montmorillonite. On voit donc que lorsque l'illite et la kaolinite sont réhydratées au maximum après une première dessiccation, les pores (*) dans ces argiles sont néces-
(*) mais aussi les particules (microdomaines et cristallites)

sairement de plus petite dimension que ceux des smectites Ca (quasi-cristaux).

d) Conclusion

L'utilisation de modèles géométriques nous a permis, d'une part de situer la maille du réseau des smectites Na, NaCl $10^{-3}M$ aux très fortes teneurs en eau ($P = 0,32$ bar), et d'autre part, de montrer que les modèles répondent correctement à l'ensemble de la description de la porosité des autres argiles.

Nous constatons ainsi une grande constance dans la maille du réseau des smectites Na, NaCl $10^{-3}M$. En outre, la taille des pores inter-quasi-cristaux de la montmorillonite Ca et interparois de la vermiculite, aussi bien au cours de la dessiccation que de la réhumectation, apparaît toujours être comprise entre 0,4 et 0,6 μm .

Dans le cas de la montmorillonite Ca, il est utile de rappeler que cette taille des pores est pratiquement indépendante de la surface externe au cours de la réhumectation à pF 1,5. Au demeurant, la surface externe ne doit pas être considérée comme le seul paramètre essentiel de l'hydratation interparticulaire des argiles; une grande extension des parois des pores dans le plan a b des feuillettes est aussi une des conditions indispensables à l'obtention de fortes teneurs en eau interparticulaire. Or, celle-ci peut être obtenue de deux façons différentes :

- par chevauchement face à face de particules primaires ou libres pour constituer des quasi-cristaux chez les smectites ;
- grâce à la présence de feuillettes (et/ou éventuellement d'ensembles polycristallins) de grande extension latérale dans les vermiculites. Mais dans ce cas, compte tenu des données du chapitre IV, l'organisation sous la forme d'un réseau ne se reformerait pas spontanément lorsque le matériau est fortement divisé au départ. L'organisation à base de microdomaines serait alors celle qui correspond à l'état stable du matériau.

*
* *

A partir des données précédentes relatives à la prise en compte de facteurs géométriques, nous confirmons encore une fois l'importance de la porosité interparticulaire dans les systèmes eau-argile. Il est clair que la genèse de la porosité au cours du gonflement constitue un des faits

majeurs qui caractérise ces systèmes. Nous allons essayer au cours d'un dernier paragraphe de cerner de plus près le mécanisme de formation de cette porosité.

II.- ANALYSE DU MECANISME DE L'HYDRATATION DES ARGILES

En se référant aux données précédentes relatives à l'arrangement des argiles, il devient possible maintenant, d'une part de mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques spécifiques de l'organisation des systèmes étudiés, et d'autre part de faire apparaître des constantes relatives à la phase liquide et aux interfaces solide-liquide au sein de ces systèmes. Ce sont ces différents aspects que nous allons passer en revue, avant de discuter du mécanisme de la formation des pores.

1) Réorganisation des systèmes eau-argile au cours de la première dessiccation et de la réhumectation

Nous envisageons successivement le problème des smectites, puis celui des autres argiles (kaolinites et illites).

a) Cas des smectites

- *Au cours de la première dessiccation*, à partir d'une organisation qui au départ est isotrope, il se produit une orientation des particules qui viennent se disposer préférentiellement face à face. Quelles que soient la nature du cation échangeable et la concentration de la solution, *les espaces interparticulaires deviennent ainsi progressivement des espaces interfeuilletés* (chapitre VII). L'évolution de l'organisation recouvre donc essentiellement deux aspects :

- une réduction de la taille des pores,
- une diminution du nombre de pores.

En d'autres termes, la dessiccation procède essentiellement de la disparition de l'eau emmagasinée dans les pores.

- *Au cours de la réhumectation*, le processus inverse se produit et on note que la distance entre les parois des pores augmente jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 1 μm .

b) Cas de l'illite et des kaolinites

Les observations que nous avons réalisées montrent que la dessiccation provoque, comme chez les smectites, une réorganisation des particules

qui tendent à se disposer face à face. Mais, dans ce cas, les particules restent rectilignes au cours de la dessiccation, en sorte que l'organisation du matériau sec se présente sous l'aspect d'une association qui correspond à un empilement tridimensionnel de briques (chapitre V).

Au cours de la réhumectation, on constate alors que la prise d'eau est faible dans le domaine de contrainte ≤ 10 bars. Néanmoins cette prise d'eau (et comme nous le verrons l'augmentation du volume apparent) n'est pas négligeable. Aussi apparaît-il que les illites et kaolinites se réorganisent, elles aussi, lors de la réhumectation, mais plus faiblement que les smectites. Le phénomène de réhumectation implique donc, même dans ce genre d'argiles, une réorganisation de la phase solide.

2) Présentation des différents types d'eau dans les argiles

Il faut distinguer le cas des smectites de celui des autres argiles.

- Dans les smectites, au cours de la dessiccation et de la réhumectation, l'évolution de l'hydratation interfeuillelet est très largement réversible. Deux cas se présentent toutefois :

. avec les argiles Na, préparées avec une solution diluée, on a formation d'espaces interfeuillelets $> 35 \text{ \AA}$ pour $P < 10$ bars ; une hydratation interparticulaire subsiste cependant.

. dans le cas des argiles Ca, Mg, Na préparées avec une solution concentrée ou encore Na avec une solution diluée ($10^{-3}M$) pour $P > 10$ bars, la distance interfeuillelet est limitée à 3 ou 4 couches d'eau. Compte tenu des teneurs en eau obtenues, l'hydratation interfeuillelet ne représente alors au maximum que 30 % de l'eau totale, lorsque les argiles sont réhydratées au maximum ($P = 0,010$ bar).

En se référant à ces deux grands groupes de comportements, trois types d'eau peuvent être distingués dans les systèmes eau-smectite (fig.VIII.6) :

1) une eau en couches monomoléculaires qui, selon de nombreux auteurs (HENDRIKS *et al.* 1940 ; MERING, 1946 ; MOONEY *et al.* 1952 ; BARSHAD, 1953 ; MAMY, 1968 ; CALVET, 1972 ; PROST, 1975 ; PONS, 1980 ; FRIPIAT *et al.* 1981 ; CASES *et al.* 1982) est organisée et liée aux feuillelets et aux cations compensateurs. La structure de l'ensemble cation-eau-feuillelet peut alors être clairement définie (*) ; par ailleurs, le nombre de couches d'eau organisées de la sorte ne dépasse jamais quatre.

(*) Dans le cas où la double couche diffuse est formée, cela correspond probablement à la couche de STERN.

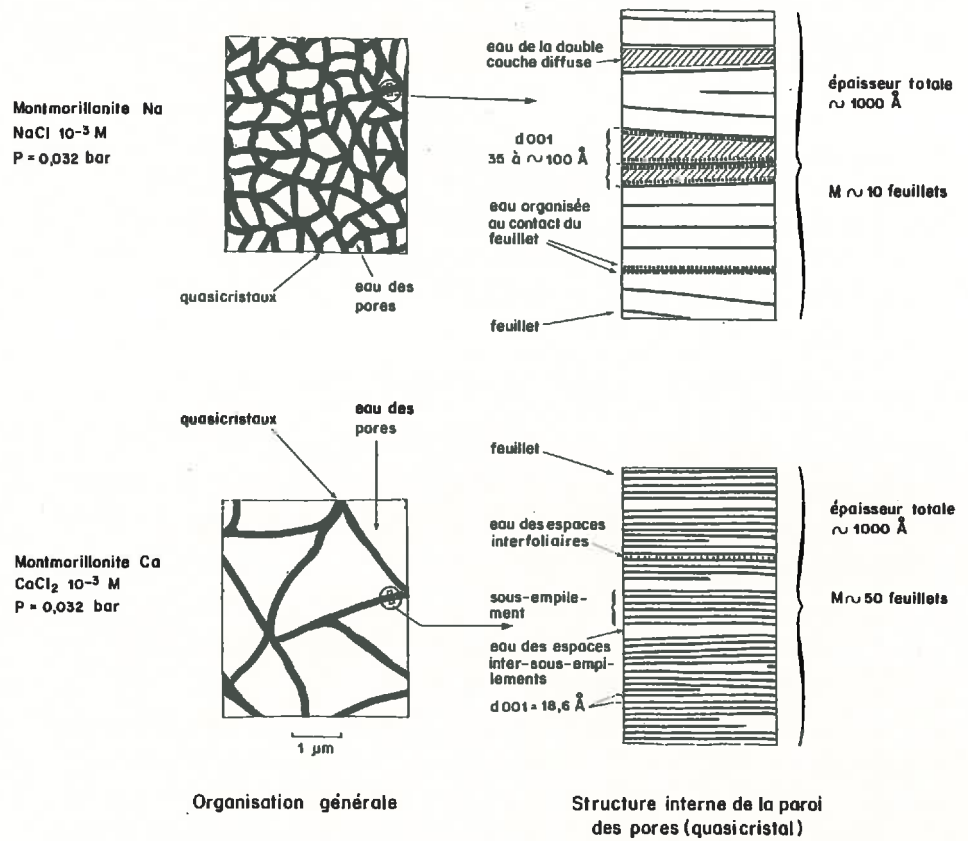


Fig.VIII.6 - Représentation schématique des types d'eau au sein de l'organisation des smectites Na, NaCl 10^{-3} M et Ca, CaCl₂ 10^{-3} M préparées à P = 0,032 bar (pF 1,5). L'organisation et le nombre de feuillets de la montmorillonite Na, NaCl 10^{-3} M correspondrait à une charge z du feuillet voisine de 0,4 (cf. montmorillonite grecque)

2) Une eau qui, compte tenu des distances interfeuillets, peut être attribuée à la formation d'une double couche diffuse (NORRISH, 1954 ; van OLPHEN, 1962 ; QUIRK, 1968 ; PONS, 1980).

3) Une eau inter-quasi-cristaux ou eau des pores qui remplit les espaces laissés libres entre les parois du réseau et qui n'est ni en couches monomoléculaires, ni l'eau de la couche diffuse (fig.VIII.6).

- Pour les autres argiles (illite-kaolinite), il est certain que, même s'il se forme une couche diffuse à la surface externe des particules, l'hydratation interparticulaire représente l'essentiel de l'eau du matériau.

Ainsi, nous voyons que toutes les argiles se caractérisent par la présence d'eau interparticulaire, et par voie de conséquence, que *l'étude du mécanisme de la formation des pores apparaît essentiel à la compréhension du comportement hydrique des argiles.*

3) Approche du mécanisme de l'évolution de la taille des pores

Il est bon de ce point de vue de dissocier le cas de la dessiccation de celui de la réhumectation.

a) Au cours de la dessiccation

α) Présentation

Une des caractéristiques principales des systèmes eau-argile est de perdre de l'eau dans une très large gamme de contrainte, *tout en restant saturé par ce liquide dans leur masse* (cf. chapitres I et IX). Pour un matériau argileux, on peut donc considérer que dans un domaine de contrainte très étendu, il n'existe au sein de *la masse du matériau que l'interface solide-liquide*. On se retrouve ainsi en présence d'un *système biphasique*.

En revanche, si l'on considère la périphérie de l'échantillon (dont la masse est saturée d'eau), celle-ci est au contact de l'atmosphère avec mise en jeu d'*interfaces solide-liquide-gaz*. Or, d'après ce que nous avons vu dans le chapitre I, il doit alors se former pour ce type d'interface à trois phases (solide-liquide-gaz) *des ménisques*, dont l'angle de raccordement aux parois du solide et le rayon de courbure dépendent des caractéristiques des phases en présence.

Si l'on admet que le potentiel de l'eau dans l'air (μ_a) est inférieur à celui du potentiel de l'eau dans le solide hydraté (μ_w), un transfert d'eau va se produire du solide hydraté vers l'atmosphère jusqu'à ce que $\mu_w = \mu_a$. La mise à l'équilibre du potentiel de l'eau de l'échantillon avec celui de l'atmosphère passe donc par un abaissement du potentiel de l'eau dans l'argile. Or, si on se réfère à nos données antérieures sur la pression interstitielle, l'abaissement du potentiel de l'eau se traduit par

une diminution de la pression interstitielle dans le solide (*). Or, c'est effectivement cet abaissement de la pression interstitielle qui entraîne un rapprochement des parois des pores et provoque donc, au cours de la dessiccation, une évolution de l'organisation telle que nous l'avons mise en évidence dans ce travail.

Ainsi, comme le souligne HENIN (1962, 1977), les contraintes dues à la tension superficielle qui s'exercent à l'interface solide-liquide-gaz et à la périphérie de l'échantillon d'argile, jouent un rôle essentiel dans tous les phénomènes en rapport avec le retrait des argiles.

β) Interprétation des résultats et discussion

Elle se fera à partir de deux éléments :

- D'un côté, nous disposons en vertu de la loi de LAPLACE de la courbe théorique donnant *la taille maximale des pores* remplis d'eau pour des matériaux dont les surfaces sont parfaitement mouillables (ce qui est le cas des argiles non recouvertes par des oxydes ou de la matière organique; cf. plus loin). Celle-ci est reportée fig.VIII.7 (pointillés).

- Nous avons aussi construit en se référant à nos observations en microscopie électronique à balayage et aux données de diffusion aux petits angles des rayons X, la courbe synthétique de la taille des pores dans les argiles. Celle-ci est représentée fig.VIII.7 (trait continu).

A partir de là, la comparaison des deux courbes conduit à distinguer trois domaines :

a) Dans le premier (A), *la distance maximale entre deux parois planes observée en microscopie électronique à balayage n'est jamais supérieure à 2 μm pour les argiles, même à P = 0,010 bar*. Cette taille des pores est donc très inférieure à ce que prévoit la loi de LAPLACE (150 μm). En outre, elle reste pratiquement constante et voisine de un μm pour les argiles de la famille des smectites lorsque P = 1 bar (*).

b) Dans le second (B), qui correspond d'ailleurs à une gamme de contrainte variable avec le type d'argile, la taille des pores resterait inférieure ou égale à la *taille maximale* des pores remplis d'eau qui est prévue par la loi de LAPLACE.

(*) Notons que la pression interstitielle reste alors plus basse que celle de la pression de référence, qui est la pression atmosphérique.

(*) mais rappelons que le nombre de pores évolue.

c) Enfin, dans le troisième (C), la taille maximale des pores devient supérieure à ce que prévoit la loi de LAPLACE (cf. chapitre IX).

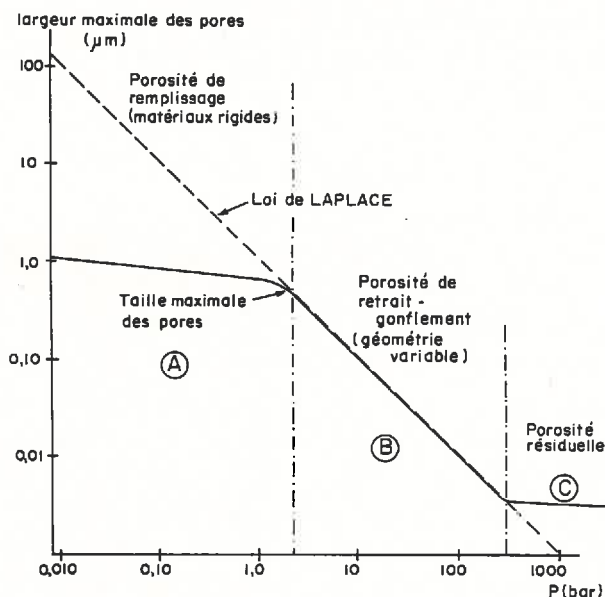


Fig.VIII.7 - Largeur maximale des pores remplis d'eau telle que la prévoit la loi de LAPLACE (---) et représentation schématique de la taille maximale des pores d'un système eau-argile (—)

Cela étant, il devient possible de tenter une interprétation générale des trois domaines ainsi délimités :

a) Dans le premier (A) ($P < 1$ bar) si des pores $\sim > 2 \mu\text{m}$ du matériau sont remplis d'eau, cela signifie que de tels vides ne font pas partie de la porosité d'arrangement des particules (cristallites, microdomaines et quasi-cristaux) constituant le système eau-argile. Il s'agit donc, soit de pores qui résultent de l'empilement de particules plus grossières que les argiles (sables, limons), soit de pores correspondant à une organisation à un niveau plus macroscopique (porosité interagrégats par exemple) : ces pores constituent ce qu'on peut appeler la porosité de remplissage du système.

b) Dans le second domaine (B), depuis $P \sim > 1$ bar jusqu'à une limite variable suivant les argiles (cf. chapitre IX), la taille des pores

peut être considérée comme faisant essentiellement partie de la *porosité d'arrangement des particules argileuses*. Or, celle-ci est évolutive et diminue ainsi progressivement au fur et à mesure que le potentiel de l'eau s'abaisse (système typique à géométrie variable). Ce type de porosité, qui se trouve être à l'échelle du μm et qui est caractéristique des systèmes eau-argile (*), constitue la *porosité de retrait-gonflement du système*.

c) Enfin dans le troisième domaine (C), même s'il reste des molécules d'eau fixées sur les surfaces solides, les particules peuvent être considérées comme étant au contact ou bien ne se déforment plus suffisamment pour que la taille des pores suive la loi de LAPLACE; de l'air entre alors dans l'échantillon. Cette porosité est désignée habituellement sous le nom de *porosité résiduelle du système*.

Ainsi, on peut dire que la taille des pores au niveau de l'arrangement des particules argileuses évolue entre deux valeurs extrêmes : la plus grande taille est obtenue aux faibles contraintes ($P < 1$ bar) ; en revanche, la plus petite taille dépend de la possibilité qu'ont les particules de se rapprocher, c'est-à-dire en définitive d'acquiescer un certain *parallélisme* lors de l'arrangement des feuillets et des particules ; nous reviendrons ultérieurement sur ce point au cours du chapitre IX.

b) Au cours de la réhumectation

En fait, une des questions les plus importantes qui se pose dans l'étude de l'organisation des argiles reste le mécanisme de la formation des pores lors de la réhumectation. En effet, le mécanisme du gonflement ne peut être relié que partiellement à des modifications des distances interfeuillets dans le cas des smectites et vermiculites ; en outre, pour les autres argiles, celui-ci n'intervient même pas. Il faut donc à partir d'un matériau de départ sec (dont on sait qu'il n'est pas saturé d'eau, cf. chapitres I et IX) concevoir un *mécanisme de remplissage et d'accroissement de la taille et du nombre des pores* au fur et à mesure que l'activité de l'eau augmente. Au début, par exemple à partir d'une pression partielle de vapeur d'eau de 0,48 (pF6), les espaces interfeuillets des smectites et les surfaces externes des argiles sont déjà, à ce niveau d'énergie, au moins partiellement recouverts par des molécules d'eau (PROST, 1975 ; PONS, 1980). A partir de là, lorsque l'activité de l'eau s'élève, on constate, dans le cas des argiles expansibles, que (*) cela doit correspondre en microscopie optique à la porosité du plasma.

le nombre de couches d'eau monomoléculaires plus spécialement liées aux cations augmente. Parallèlement, quelle que soit l'argile, si la taille des espaces laissés vides d'eau est inférieure à ce que prévoit la loi de KELVIN (chapitre I), la vapeur d'eau se condense et progressivement le matériau devient saturé d'eau. Pourtant, lorsque les pores résultant de l'empilement des particules (kaolinites et illites), ou lorsque l'ensemble des vides des smectites sont remplis d'eau (P se rapprochant de 0), le matériau continue à fixer de l'eau ; on constate alors que *la taille, et éventuellement le nombre de pores*, augmentent : le matériau gonfle macroscopiquement. Mais, en aucun cas, la distance maximale entre les parois des pores de la phase solide ne dépasse 2 μm . Il en résulte que *le schéma général de l'hydratation* correspondant à la figure VIII.7 *est valable aussi bien en dessiccation qu'en réhumectation*. A ce point de l'analyse, la seule question qui reste posée est de savoir par quel mécanisme se produit cet éloignement des particules qui fait apparaître des pores. Nous pouvons à ce sujet envisager deux mécanismes complémentaires : l'un consiste en une relaxation mécanique ; l'autre mettrait en oeuvre des forces responsables de l'éloignement des particules. Ces deux aspects vont être envisagés successivement.

4) Intervention d'un phénomène de relaxation dans les systèmes eau-argiles

On doit à TERZAGHI (1927) et surtout ensuite à QUIRK (1968) d'avoir émis l'hypothèse que, lors de la consolidation ou de la dessiccation, les particules d'un sol et notamment des argiles doivent plus ou moins se déformer pour réaliser le contact le plus étroit. Ensuite, au cours de la réhumectation, les particules retrouvent en partie leur forme *initiale* grâce à un phénomène de relaxation mécanique, en tendant à redevenir rectilignes. Cela se traduit alors par une réorganisation du système avec individualisation de pores.

Cette analyse de la réhumectation apparaît tout à fait plausible, si on se réfère aux mesures d'orientation, aux photos réalisées en microscopie électronique à balayage à $P = 10$ bars et à l'évolution de la structure interne des particules (évolution de la taille des sous-empilements).

A ce propos, trois cas peuvent être distingués suivant les argiles :

- Argiles formant un réseau normal : smectites Ca-Mg-Na, NaCl solution concentrée ;

- Argiles ne formant pas de réseau : kaolinites et illites ;
- Argiles formant un réseau un peu spécial, par suite du manque de cohésion entre feuillets : smectites Na, milieu dilué.

• Le premier cas concerne les argiles qui présentent l'hydratation interparticulaire, au moins en valeur relative, la plus importante ; ce sont aussi les argiles dont les particules se chiffonnent le plus. En fait, il faut, pour que le mécanisme de relaxation puisse intervenir, que la réorganisation de feuillet à feuillet lors de la dessiccation soit limitée. Si tel est le cas, le système se déforme à la manière d'un *treillis*. Mais, d'un autre côté, si on se réfère à nos données obtenues à pF 4 et pF 6 et à celles de SUQUET (1978), on constate que plus la dessiccation est poussée, plus les réajustements de feuillet à feuillet seront importants et, par conséquent, plus la relaxation sera faible lors de la réhumectation. On note en outre que plus le matériau a été séché, moins il se réhydrate(*) : le *phénomène d'hystérésis*, ou ce qu'il est convenu d'appeler *l'histoire des matériaux*, est donc dans ce cas à relier à une réorganisation partiellement réversible des feuillets des smectites au niveau le plus fin.

• Au contraire, dans le second cas (kaolinites et illites), les cristallites ou les microdomaines se déforment peu au cours de la dessiccation (cf. chapitre V, p.161). En conséquence, la relaxation du système est faible, l'argile ne doit pas gonfler fortement d'un point de vue macroscopique et le niveau de dessiccation joue un rôle plus négligeable dans le comportement du système.

• Enfin dans le cas exceptionnel des smectites Na préparées avec une solution diluée, les particules (et même probablement les feuillets quand on a des particules primaires) pouvant glisser sans véritable obstacle les unes sur les autres, il ne doit pas y avoir de relaxation mécanique. L'essentiel du gonflement doit être attribué ici à la présence d'une double couche diffuse entre les feuillets. On notera cependant que lorsqu'il existe des particules libres (cf. montmorillonite de Belle Fourche), le développement d'une forte porosité interparticulaire qui serait due à une relaxation du système suppose alors la présence de *points d'ancrage* ou *d'obstacles* au glissement des feuillets et, éventuellement, des particules. Ceci peut par exemple être relié à la distribution des charges du feuillet ou encore à la

(*) Cette évolution partiellement réversible des propriétés d'hydratation correspond en mécanique des sols à la surconsolidation.

structure interne de la particule libre qui empêche tout glissement des feuillets les uns sur les autres.

Au total, il est tout à fait vraisemblable qu'en l'absence de couche diffuse un phénomène de relaxation mécanique, tel que l'ont envisagé TERZAGHI et ultérieurement QUIRK, se produit effectivement. Mais ce phénomène ne permet pas toutefois d'expliquer une certaine constance dans la taille des pores telle qu'elle a été mise en évidence lors de la réhumectation des smectites, surtout en l'absence de couche diffuse ($d_{001} < 21 \text{ \AA}$). Il faut donc envisager, en plus de l'intervention de la relaxation mécanique, la mise en jeu d'un phénomène plus actif : la mise en oeuvre de forces qui seraient à l'origine de l'écartement des parois, et donc de la formation des pores dans les smectites. C'est ce que nous allons examiner maintenant.

5) Hypothèses sur le mécanisme de formation de pores inter-particulaires

L'étude de l'organisation des argiles, telle qu'elle a été réalisée sur des systèmes préparés à partir de faibles contraintes ($P \leq 25$ bars) aussi bien en dessiccation qu'en réhumectation, permet de faire ressortir deux faits qui nous semblent fondamentaux quant aux caractéristiques et aux propriétés de ce genre de systèmes :

- Tout d'abord l'existence de pores, dont la taille avoisine $1 \mu\text{m}$; c'est-à-dire mettant en jeu des phénomènes qui se produisent à une distance beaucoup plus grande que celle que l'on a coutume de considérer dans les argiles lors de la prise en compte d'un mécanisme de type couche diffuse.

- La forme des pores est tout à fait particulière : elle peut, dans un premier temps et pour des matériaux n'ayant pas subi de dessiccation postérieurement à leur séparation $< 2 \mu\text{m}$, prendre la forme de cages qui délimitent des volumes se rapprochant de la forme d'une sphère. Mais, dans un deuxième temps, l'organisation délimite généralement des pores ayant l'aspect de véritables lentilles.

Nous allons examiner au cours de ce paragraphe les deux aspects de la question : forces mises en jeu et forme des pores, en commençant par ce dernier aspect et bien que les deux soient naturellement liés.

a) Problème de la forme des pores

Nous envisagerons ce problème en considérant successivement des

matériaux engendrés en l'absence, puis en présence de contraintes.

- Tout d'abord, il nous paraît important de partir de systèmes particuliers (eau-illite et eau-smectite), dont on sait qu'ils ont été engendrés, d'une part *en l'absence de pression mécanique* et d'autre part, sans que la pression interstitielle ait été négative : c'est le cas par exemple de certaines argiles sédimentaires de néoformation qui ont cristallisé dans les pores intergrains d'un grès ou au sein d'une roche volcanique telle qu'une ponce (argiles authigènes). Les travaux de GALL, GAMERMANN et MILLOT (1978), ROBERTSON, TESSIER et WHITE (1982) par exemple tendent à prouver que l'organisation d'argiles ayant cristallisé dans de telles conditions prend la forme d'un réseau isotrope tout à fait analogue à celui mis en évidence chez les smectites lors de la première dessiccation à $P = 0,032$ bar. Tout se passe donc comme si, lorsque les contraintes sont largement absentes (pression mécanique et succion), l'arrangement prenait une configuration tout à fait spécifique qui est d'ailleurs imposée par les caractéristiques de la phase solide et de la solution.

- Mais, dans le cas où la contrainte externe n'est pas nulle, nous avons vu que l'organisation des smectites délimite aux faibles contraintes ($1 \text{ bar} \leq P < 25 \text{ bars}$) des sortes de *lentilles*, tandis qu'aux fortes contraintes ($P \geq 6$) on aboutit à un assemblage de plans dont la disposition est grossièrement parallèle.

A partir de là, on est donc tenté de présenter la lentille comme un *COMPROMIS* entre une sphère parfaite et un plan. En effet, la configuration de type sphère serait imposée par les caractéristiques des phases en présence notamment celles de l'interface solution-phase solide, alors que des contraintes stériques seraient dues à la forme plane des particules.

En adoptant un tel modèle, on arrive à la conclusion que l'organisation du type lentille est absolument nécessaire si l'on veut obtenir le meilleur équilibre énergétique entre la phase liquide et la phase solide, compte tenu des contraintes externes.

b) Problèmes des forces mises en jeu - hypothèses sur le mécanisme de la formation des pores

Un des points les plus importants de ce travail concerne l'évolution de la taille des particules des matériaux argileux au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Nous avons vu précédemment que la

dessiccation peut être interprétée comme étant un phénomène de "croissance" de cristaux, l'humectation se rapprochant d'une opération de "clivage".

Or, si on se réfère au travail de GOUJON (1975) portant sur le clivage de la calcite, il faut rappeler ici que celui-ci fait intervenir précisément dans le mécanisme du clivage l'énergie interfaciale solide-liquide. En effet, après avoir repris les travaux de GILMAN (1960), cet auteur considère que c'est bien la tension interfaciale caractéristique de l'interface solide-liquide, qui est à l'origine de la force (F) s'exerçant sur les parois du cristal (fig.VIII.8) ; d'autre part, il envisage en particulier la force limite nécessaire à la propagation d'une amorce de clivage à l'intérieur du cristal considéré. Quand cette force limite est atteinte, le cristal se divise, ce qui entraîne une augmentation de l'aire de la surface externe du matériau en contact avec la solution. Nous allons discuter pour les différents types d'argiles de l'intervention d'un tel mécanisme sur l'évolution de la taille des particules et la formation de la porosité microstructurale.

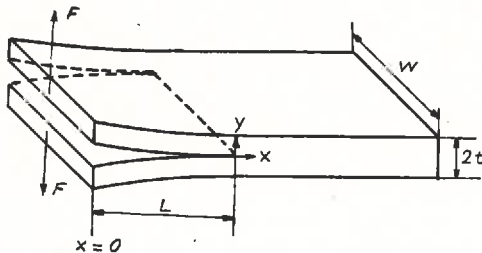


Fig.VIII.8 - Schéma du processus de clivage d'un cristal de calcite (d'après GOUJON,1975)

6) Discussion générale

Cette discussion finale portera d'abord sur la forme des pores caractéristiques de ces systèmes et en second lieu, sur l'épaisseur des parois (quasi-cristaux) de ces pores ainsi que sur quelques données relatives à l'énergie de surface des minéraux du sol.

a) Il faut d'abord rappeler le rôle de la tension interfaciale dans la genèse et l'évolution d'une porosité intertactoides avait été envisagé par BERNAL et FRANKUCHEN dès 1941 dans l'étude des gels de virus. Ces auteurs avaient même montré que les pores pouvaient prendre une forme tout à

fait analogue à celle des lentilles décrites ici dans le cas des smectites et vermiculites macrocristallines. En admettant, comme le suggère la description proposée par GOUJON à propos de la calcite, qu'un mécanisme dû à la tension superficielle intervienne dans la formation des pores et joue un rôle dans l'évolution de la taille des particules des matériaux argileux (*), on est alors conduit à faire plusieurs remarques :

- Dans les argiles, le processus de "clivage" se produit toujours au niveau de l'espace interfoliaire *hydraté*. Il ne semble pas se développer aussi facilement dans les illites et les kaolinites : la cohésion de l'espace interfoliaire serait alors trop forte pour que le phénomène puisse se produire (GIESE, 1978). De même, l'extension des édifices dans le plan a b des feuilletés serait aussi trop limitée (*) ($< 1 \mu\text{m}$).

- Par ailleurs dans les smectites Ca, le processus de clivage ne semble pouvoir se produire que lorsque l'espace interfoliaire est hydraté au moins à trois couches d'eau ; mais il faut aussi noter la présence au sein des quasi-cristaux de sous-empilements. Or, ceux-ci ne peuvent que favoriser la division du matériau. En ce qui concerne les smectites Na, l'espace interfoliaire correspond à un *film d'eau* beaucoup plus épais lorsque la couche diffuse est formée (smectites Na, solution diluée). Mais dans ce dernier cas comme l'a montré PONS (1980) "seule une couche de molécules d'eau est rigidement liée au feuillet, la majorité de l'eau se comportant comme de l'eau liquide (**). La cohésion de l'espace interfoliaire devient alors extrêmement faible et le processus peut aller jusqu'à la particule la plus petite susceptible d'être isolée dans le système, c'est-à-dire la particule libre ou bien primaire. Ceci est en accord avec les conclusions de FRIPIAT *et al.* (1981) et celles de CASES *et al.* (1982) qui considèrent que le champ de surface n'influence jamais plus de 4 couches d'eau. *Il y a donc une différence fondamentale entre l'espace interfeuilletés des smectites Na lorsque la couche diffuse est formée et les espaces interfeuilletés séparés par des couches d'eau organisées (≤ 4 couches).*

- Si on se réfère aux données que nous avons obtenues avec les smectites et les vermiculites, on remarque que la forme (lentille) et la taille

(*) Nous avons vu chapitre I que la variation d'énergie libre du système eau-argile peut être attribuée à une variation d'aire de la surface interfaciale solide hydraté-eau

(*) le moment de la force F serait alors trop faible pour provoquer le clivage (fig.VIII.8)

(**) il s'agit en fait dans ce travail d'une solution d'électrolytes

des pores sont grosso-modo les mêmes dans tous les cas : tout se passe donc comme si, dans ces conditions, la charge du feuillet, le cation d'échange et la concentration de la solution n'avaient qu'une influence limitée sur la forme et la taille des pores. Cela tend à prouver que les caractéristiques de l'interface solution-minéral recouvert d'eau organisée pour des minéraux aussi différents qu'une vermiculite Na et Ca et une montmorillonite de basse charge, ne sont pas très différents : cela signifierait donc que l'énergie interfaciale serait comparable dans ces argiles si l'on considère l'interface solution-surface externe des parois des pores. Cette interprétation est conforme aux conclusions de BOURRIE, TESSIER et PEDRO (1984) ; elle pourrait rejoindre les indications de CHAN *et al.*, (1983) qui ont montré par des mesures d'exclusion de co-ions que les potentiels de surface sont toujours faibles dans les argiles (voisin de 100 mV) et enfin qu'ils varient peu avec la concentration de l'électrolyte.

b) En revanche, en ce qui concerne l'épaisseur des parois des pores, celle-ci varie considérablement d'une argile à l'autre. De ce fait, si l'on voulait, dans une phase ultérieure, établir un bilan énergétique des systèmes argileux, il faudrait prendre en compte un certain nombre de paramètres, tels que par exemple les forces de cohésion de l'espace interfeuillet, les contraintes externes mécaniques (pression) et hydrique (succion), mais aussi les caractéristiques mécaniques du feuillet et des ensembles de feuillets (particules).

c) Nous n'avons jusqu'ici considéré que des argiles ou des phyllosilicates de type vermiculites. Or, si on se réfère aux données de DEXTER *et al.* (1978), on sait que, dans le cas des smectites et des minéraux silicatés tels que le quartz, les énergies de liaisons de l'eau au feuillet sont de l'ordre de 130 KJ mole^{-1} d'eau. D'un autre côté, pour les oxydes, celles-ci seraient beaucoup plus faibles (75 à 88 KJ mole^{-1}). Le problème qui reste en suspens est donc de savoir comment se structure un matériau argileux, lorsque l'énergie de la surface externe des parois des pores recouverte d'eau et en contact avec l'eau des pores est fortement abaissée par suite de la présence de matière organique ou encore d'oxydes.

7) Conclusion

A partir des données qui viennent d'être exposées relatives à la géométrie des systèmes eau-argiles et au mécanisme de la formation d'une porosité, il apparaît qu'en faisant intervenir une certaine relaxation mécanique

(par exemple pour les smectites Ca), mais en envisageant un mécanisme en relation avec *la tension interfaciale solide hydraté-liquide*, des pores peuvent se former lors de la réhumectation des argiles. Dans ces conditions, *il n'est pas nécessaire de faire intervenir des forces à grandes distances dans les systèmes pour expliquer l'éloignement des particules.*

En revanche, l'individualisation de pores implique que les parois délimitant ces pores soient *d'extension suffisante dans le plan a b et aient une certaine flexibilité*. Cela est possible pour les smectites, et en particulier lorsque celles-ci sont calciques ou magnésiennes ou Na préparées avec une solution concentrée, grâce à un chevauchement face à face des particules élémentaires ou libres. Il se forme alors des édifices à extension latérale pratiquement illimitée (quasi-cristaux), dont la stabilité est suffisante pour que le matériau se structure à l'échelle du micromètre.

Ces assemblages à grande extension latérale ne peuvent se former si le déficit de charge du feuillet est nul (kaolinites) ou bien dans le cas où les feuillets sont chargés mais les particules sont rigides (illites). Ils se forment aussi difficilement dans les smectites Na préparées avec une solution diluée ($\sim 10^{-2}M$), car les feuillets sont séparés par une double couche diffuse : la cohésion de feuillet à feuillet ne serait ici plus suffisante pour former des édifices à grande extension latérale.

*
* *

Notre démarche nous a amené à examiner les systèmes eau-argiles en allant de la caractérisation la plus macroscopique (teneur en eau) aux niveaux d'organisations les plus microscopiques. Il nous faut maintenant revenir aux aspects macroscopiques et aborder les questions relatives au gonflement et à la structuration macroscopique.

CHAPITRE IX

PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES SYSTÈMES EAU-ARGILES

Introduction

Au cours des chapitres précédents relatifs à l'étude du comportement hydrique et de l'organisation des argiles, l'accent a été mis sur l'évolution simultanée des *volumes* respectifs de la phase aqueuse et de la phase solide et sur ses implications au niveau de l'organisation.

Or, comme nous l'avons précisé lors de la première partie, il est important de souligner encore ici, que *l'évolution de la teneur en eau des argiles n'implique pas nécessairement une évolution concomitante du volume apparent des échantillons*. Dans ces conditions, si l'on veut accéder aux propriétés macroscopiques des systèmes eau-argiles, on est amené à prendre en compte le volume de l'ensemble des phases, et en particulier *le volume de la phase gazeuse*.

D'un autre côté, nous avons vu au cours de ce travail que les argiles étaient des matériaux organisés à *différents niveaux*. Ainsi, la référence aux seules données relatives au volume (et à la masse) des différentes phases ainsi qu'aux contraintes, aussi précises soient-elles, n'est donc pas suffisante pour comprendre et prévoir le comportement d'un matériau argileux, quelqu'il soit. Il semble donc nécessaire de faire intervenir tous les niveaux d'organisation, et spécialement celui qui correspond au niveau le plus macroscopique pris en compte dans ce travail, à savoir celui allant de *l'échelle millimétrique à centimétrique*.

Au demeurant, pour aborder le problème du comportement macroscopique des systèmes eau-argiles, il faut considérer plusieurs aspects, dont le plus important paraît être au premier abord celui lié aux propriétés de gonflement ^(*) ; et à ce stade du travail, il convient de bien préciser ce que nous entendons par gonflement des argiles :

Le gonflement des argiles apparaît au cours de l'humectation, lorsque partant d'un volume V_1 on aboutit à un volume $V_2 > V_1$.

En fait, une telle définition implique que l'on connaisse avec précision le volume initial et le volume final des différents échantillons. Au cours de ce chapitre, nous serons d'abord amené à définir le volume final (donc maximal) d'un échantillon d'argile ; à cet effet, nous envisagerons à la fois les problèmes d'équilibre à une contrainte donnée et celui de l'influence de la taille de l'échantillon sur le volume final, ainsi que sur le développement de contraintes différentielles. Nous passerons ensuite en revue la question du volume initial des argiles que l'on se propose de réhumecter. Dans le cas de systèmes eau-argiles, la détermination du volume de départ constitue d'ailleurs un point délicat, car il pose le problème d'une limite volumique inférieure ou *limite de retrait*.

A partir de là, au cours d'une seconde partie, nous envisagerons les questions relatives au *gonflement macroscopique* sous ses divers aspects (ce qui permettra de comparer les différents matériaux entre-eux), et à la *structuration macroscopique des argiles*, telle qu'elle apparaît aujourd'hui en se référant aux résultats qui ont été obtenus à différentes échelles au cours de ce travail.

A. EVOLUTION DU VOLUME AU COURS DE LA REHUMECTATION D'ECHANTILLONS ARGILEUX - DEFINITION D'UNE LIMITE SUPERIEURE ET INFERIEURE

I.- MODALITES DE LA REHUMECTATION D'ECHANTILLONS MACROSCOPIQUES

Lorsqu'on se propose de réhumecter des échantillons argileux, une des premières questions qu'on doit se poser concerne le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre à une contrainte donnée. Mais de tels essais de cinétique d'humectation doivent aussi prendre en compte *l'influence de la taille de l'échantillon et du mode de réhumectation*. C'est donc pour répondre à ces diverses questions que nous avons été amenés à ce stade de l'étude

^(*) qui est défini ici au sens physique par opposition au gonflement cristallin qui concerne l'évolution des seuls espaces interfeuilletés dans le cas des argiles expansibles.

à réaliser plusieurs expériences simples ; nous allons en présenter les résultats, avant de procéder à une discussion plus générale.

1) Présentation des résultats expérimentaux

Elle a trait aux trois types d'expériences très simples qui vont être rapportées ci-dessous et qui concernent successivement le rôle de la cinétique de la réhumectation, de la taille des échantillons et du mode de réhumectation.

a) Eléments sur la cinétique de réhumectation

L'expérimentation dont il va être question maintenant a été réalisée à partir d'échantillons remaniés du sol de Béthonvilliers, dont la teneur en smectite est de 70 %. Le matériau préparé au départ sous la forme d'une pâte homogène a d'abord été placé dans des cylindres de 2,5 cm de diamètre et 1 cm d'épaisseur. Les gâteaux ainsi réalisés ont été soumis directement à une pression de 10 bars dans la presse à membrane (cf.1ère partie), puis séchés à l'air (humidité relative ambiante voisine de 50 %, pF 6). Ils ont ensuite été réhumectés suivant le protocole décrit auparavant (cf.chapitre III), en les laissant d'abord en équilibre avec une pression de 1 bar pendant 24 heures, puis ultérieurement à la valeur de P choisie, allant de 1 bar à 0,010 bar (fig.IX.1).

La mise en équilibre a été suivie en évaluant la teneur en eau sur des échantillons prélevés, quotidiennement ou après un intervalle de temps plus long, selon les besoins de l'expérimentation (temps de mise à l'équilibre variable suivant les échantillons).

Les résultats obtenus (fig.IX.1) montrent immédiatement que *plus la contrainte P est faible, plus les temps de mise à l'équilibre sont courts*. On passe ainsi de 3 jours environ pour $P = 0,10$ bar à plus de 10 jours pour $P = 1$ bar, sur un échantillon de même taille. Ajoutons aussi que, dans le cas présent, la surface basale du gâteau argileux est entièrement au contact avec une pâte de kaolin, c'est-à-dire que les conditions de réhumectation paraissent optimales.

b) Influence de la taille des échantillons

Des gâteaux présentant les dimensions suivantes ont été préparés:

- 3 cm de diamètre, 1,5 cm d'épaisseur : échantillons "gros"
- 3 cm de diamètre, 0,5 cm d'épaisseur : échantillons "moyens"

- 1,5 cm de diamètre, 0,15 cm d'épaisseur : échantillons "petits"

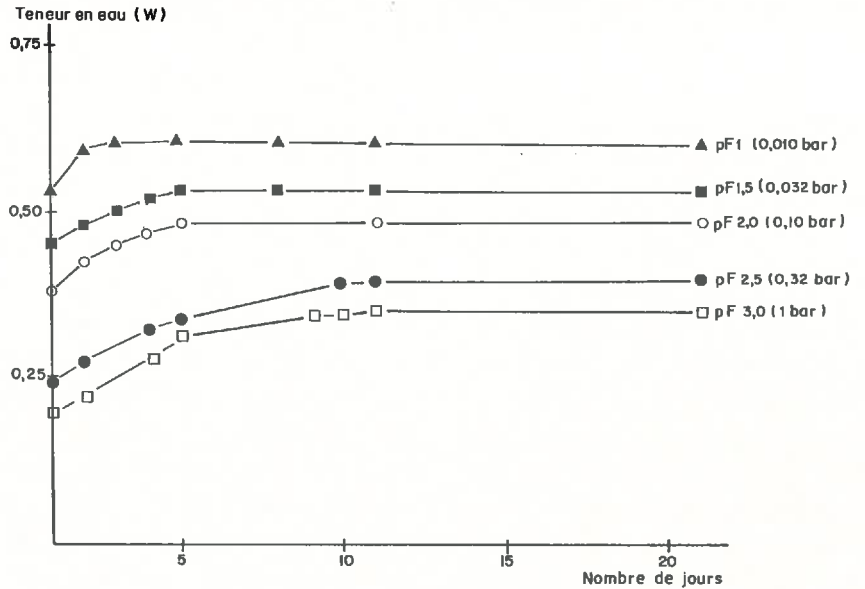


Fig. IX.1 - Evolution au cours du temps de la teneur en eau de gâteaux de l'argile de Béthonvilliers séchés à l'air puis réhydratés à $P = 1$ bar pendant 24 h, et soumis ensuite à différentes valeurs de P .

Ces échantillons ont d'abord été réhumectés depuis pF 6 jusqu'à pF 3, puis ils ont été laissés en équilibre avec une valeur de P allant de 1 à 0,010 bar, à savoir pF 3 à pF 1. On a mesuré alors les teneurs en eau obtenues à l'équilibre, qui ont permis de tracer la fig. IX.2. Celle-ci montre aisément que *plus la taille de l'échantillon est réduite, plus les teneurs en eau maximales correspondant à $P = 0,01$ bar sont importantes.*

On remarque d'autre part que les points correspondant aux petits échantillons sont ici pratiquement *alignés sur une droite* entre $P = 1$ bar et $P = 0,01$ bar. En revanche, ce n'est pas le cas pour les autres échantillons. Ainsi, depuis 0,32 bar pour les plus gros échantillons, et à partir de $P = 0,10$ bar pour ceux de taille moyenne, on note un changement dans la pente de la courbe de réhumectation. Il résulte de ceci que :

- dans une première phase, *quelle que soit la taille*, les teneurs en eau sont identiques ($P = 1,0$ et 0,32 bar).

- dans une seconde phase, ces teneurs sont d'autant plus faibles que les échantillons sont plus gros.

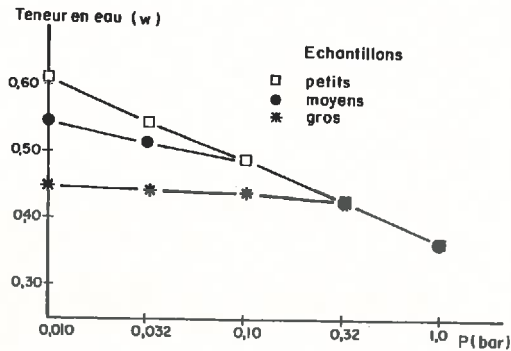


Fig. IX.2 - Influence de la taille des échantillons sur la teneur en eau du matériau argileux de Béthonvilliers obtenue au cours de la réhumectation.

c) Influence du mode de réhumectation (progressive ou directe)

Dans les expérimentations précédentes, les échantillons ont tout d'abord été réhydratés progressivement jusqu'à l'équilibre en les laissant en présence d'une succion de 1 bar, puis en présence d'une contrainte correspondant à la valeur finale désirée. Au cours de cette dernière expérience, nous allons comparer la réhumectation directe : pF 6 \rightarrow x à une réhumectation indirecte pF 6 \rightarrow 3 \rightarrow x, en considérant les seuls échantillons de grande taille (3 cm de diamètre ; 1,5 d'épaisseur).

Les résultats obtenus, qui sont reportés sur la fig. IX.3, montrent que jusqu'à P = 0,32 bar (pF 2,5) les teneurs en eau sont les mêmes. Autrement dit, que la réhumectation se fasse par paliers ou bien directement de pF 6 à pF 2,5, on obtient un résultat identique sur ce type de matériau.

En revanche, si l'on descend plus bas (notamment pF 6 \rightarrow 1 ou 1,5), les teneurs en eau deviennent beaucoup plus élevées lorsque la réhumectation est directe. De plus, dans ce dernier cas, on a pu noter que la teneur en eau de l'échantillon le plus gros devenait comparable à la teneur en eau des échantillons de plus petite dimension réhydratés par paliers (cf. fig. IX.2).

Nous avons alors été amené à examiner l'aspect macroscopique de ces divers échantillons, ce qui a conduit à mettre en évidence deux types d'organisation (fig. IX.4) :

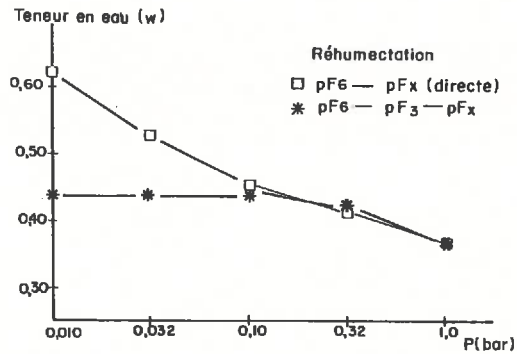


Fig.IX.3 - Evolution au cours de la réhumectation de la teneur en eau du matériau argileux de Béthonvilliers.

- pour les échantillons réhumectés *progressivement* (4 a), on observe un assemblage *compact* sans discontinuité apparente ;

- à l'opposé, dans les échantillons réhumectés brutalement depuis pF 6 jusqu'à pF 1 (4b), il se produit en quelque sorte un *délitement* avec individualisation de particules plus petites (taille voisine de 1 cm et épaisseur comprise entre 1,5 et 2 mm).

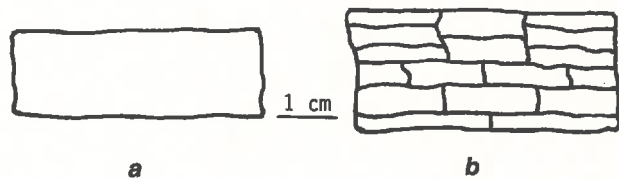


Fig.IX.4 - Représentation schématique d'un échantillon remanié du sol de Béthonvilliers (a) réhumectation par paliers (b) réhumectation directe.

2) Discussion et conséquences

En se référant aux différents résultats de ces expériences, plusieurs points méritent d'être évoqués :

a) Le premier a trait au mode de réhumectation des échantillons.

On remarque en effet que si la réhumectation est progressive ou rapide, autrement dit *si le gradient de potentiel de l'eau (ou d'énergie) est faible* (réhumectation par paliers) *ou fort* (réhumectation directe pF 6 → pF 1), *la teneur en eau du matériau argileux obtenue à une même valeur du potentiel de l'eau n'est pas du tout la même.*

Il est donc important, lorsque l'on étudie l'évolution de la teneur en eau des matériaux argileux, de considérer non seulement *l'état instantané du système, mais aussi le type de chemin énergétique emprunté par l'échantillon :*

- Dans ce domaine on sait déjà, d'après nos données du chapitre IV, qu'il faut préciser si l'on se trouve en *dessiccation* ou en *humectation*.

- En outre, il est indispensable d'avoir accès à *l'état de départ* du matériau (pour les smectites calciques par exemple la teneur en eau obtenue lors de la réhumectation est plus forte lorsque l'on a séché l'échantillon à pF 4 au lieu de pF 6).

- Mais les résultats que nous avons obtenus ci-dessus démontrent aussi que pour prévoir dans le détail le comportement hydrique des matériaux argileux, il est absolument nécessaire de maîtriser *les gradients de potentiel de l'eau lors de la réhumectation.*

A ce stade du travail, il est bon de noter que notre étude n'est naturellement pas suffisamment fine pour donner une vision générale de ce genre de question et que nous n'avons pas vraiment étudié le rôle des gradients de potentiel lors de la dessiccation. Toutefois, il semble déjà que des *forts gradients de potentiel* sont susceptibles de faire apparaître des *organisations spécifiques aux échelles les plus macroscopiques* que nous avons mises en évidence, c'est-à-dire à l'échelle millimétrique ou centimétrique.

Cette prise en compte des gradients de potentiel de l'eau est naturellement importante lors de la conduite d'une expérimentation, mais les conséquences au niveau du comportement des sols doivent aussi être considérables.

b) A partir des expériences réalisées, il semble donc que l'on puisse faire ressortir différents points concernant l'évolution des sols argileux, et ce, suivant que l'on se trouve en dessiccation ou en humectation.

α) Tout d'abord, compte tenu des données précédentes, il devient aisé de rassembler sous forme synoptique les différentes situations observées qui peuvent théoriquement apparaître dans le milieu naturel, lorsqu'on envisage les relations entre un échantillon de sol et l'eau qui arrive sur cet échantillon (tableau IX.1) ; rappelons à cet effet que :

- l'eau *contenue* dans l'échantillon peut par exemple être très proche de l'eau libre ($P \sim 0,010$ bar), liée ($P \sim > 1$ bar) ou fortement liée ($P \sim 1000$ bars, pF 6) ;
- l'eau *qui arrive* jusqu'à l'échantillon peut elle-même être très proche de l'eau libre ($P \sim 0,010$ bar), liée ($P > \sim 1$ bar) ou fortement liée ($P \sim 1000$ bars, pF 6).

L'examen attentif de ce tableau IX, relatif aux effets de l'organisation du solide, fait apparaître deux conclusions principales :

- Suivant les valeurs respectives du *potentiel de l'eau* au sein du solide et dans le réservoir d'apport d'eau (*), on se trouve, soit dans une situation où l'échantillon perd de l'eau (dessiccation), soit dans une situation où il tend à se réhydrater (humectation).

- D'après nos résultats, il semble que seuls les matériaux fortement séchés (pF 6), puis réhydratés par de l'eau proche de l'eau libre ($P \sim 0,010$ bar) peuvent subir le processus de division (délitement) tel qu'il a été envisagé auparavant, et ainsi s'hydrater rapidement.

β) Compte tenu des résultats qui précèdent, il apparaît que la réhumectation des matériaux argileux "secs" ($P \sim 1000$ bars) et se trouvant proches de la surface du sol (c'est-à-dire là où arrive de l'eau libre ou peu liée - $\sim 0,010$ bar - ou encore à proximité des fissures et des chenaux de toutes sortes), doit être extrêmement rapide et provoquer une division du matériau. Dans le cas extrême, on peut même arriver à obtenir, comme dans les conditions d'application d'un test d'instabilité à l'eau (HENIN, 1938 ; CONCARET, 1967), une désagrégation complète et même une dispersion de l'argile du matériau(‡).


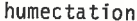

Au contraire, si l'eau qui est susceptible d'imbiber un élément structural du sol a déjà participé à l'hydratation d'une fraction du sol, celle-

(*) celui-ci peut être l'atmosphère ou encore de l'eau qui circule dans le sol à proximité de l'élément de sol considéré.

(‡) comme l'ont montré S.HENIN et J.CONCARET, il faut aussi faire intervenir dans le mécanisme de désagrégation et pour les matériaux non saturés d'eau, la compression de l'air.

TABLEAU IX.1

Relations entre un échantillon de sol et le milieu extérieur en fonction de l'état de l'eau dans chacun des systèmes :

 dessiccation
  humectation
  humectation avec division

Potentiel de l'eau susceptible d'arriver sur l'échantillon	Potentiel de l'eau dans le solide		
	très proche de l'eau libre (P ~ 0,010 bar)	liée (P ~ 1 bar)	très fortement liée (P ~ 1000 bars)
très proche de l'eau libre (P ~ 1 bar)	équilibre hydratation maximale	hydratation assez rapide pas de division	hydratation très rapide division (délitement)
liée (P ~ 1 bar)	évaporation faible dessiccation progressive	équilibre	hydratation lente pas de division
très fortement liée (P ~ 1000 bars, équilibre avec l'atmosphère)	évaporation intense dessiccation rapide	évaporation lente dessiccation progressive	équilibre état sec

ci arrivera au niveau de cet élément structural beaucoup plus fortement liée (par exemple ψ proche de - 1 bar). Les vitesses d'humectation seront donc très longues dans la masse du matériau, et cela va se traduire par l'apparition de structures macroscopiques fort différentes.

Ainsi, tout conduit à penser que les matériaux ne se structurent pas de la même façon à proximité des grands vides, là où circule essentiellement l'eau (porosité structurale) et au sein de la masse du matériau. A ce niveau, il convient toutefois de remarquer que les sites où les matériaux gonflent le plus correspondent précisément à ceux où ils ont de la place pour gonfler, c'est-à-dire à proximité des grands vides (fissures, chenaux de toutes sortes).

En dessiccation, il semble en revanche que les modalités de transfert de l'eau à l'intérieur du système ne jouent pas de façon aussi déterminante sur la structuration macroscopique. En effet, dans les argiles étudiées, aucune discontinuité macroscopique n'apparaît lors du retrait. La raison en est certainement que la dessiccation a été réalisée très lentement, et sur

des échantillons de petite taille, ce qui limite les gradients de potentiel à l'intérieur du système (*).

Ainsi, au travers de ces résultats, c'est tout le problème des contraintes différentielles pouvant apparaître au sein d'un matériau lors de l'humectation ou même de la dessiccation qui est posé.

II.- DEVELOPPEMENT DE CONTRAINTES DIFFERENTIELLES DANS UN MATERIAU ARGILEUX - ORIGINE DU GONFLEMENT

Il est clair maintenant, pour les matériaux argileux très secs sur lesquels arrive de l'eau libre, que le front humide se déplace rapidement et provoque ainsi au sein de cette zone une évolution de l'organisation de la phase argileuse, avec augmentation du volume par rapport à la zone sèche.

D'un autre côté, il ne faut pas oublier que les propriétés rhéologiques des matériaux argileux ne sont pas du tout les mêmes suivant l'état de l'eau et aussi la quantité d'eau présente (FAURE, 1978).

Il convient donc de s'interroger à la fois sur l'origine des pressions différentielles et sur leurs conséquences quant à l'organisation submacroscopique des échantillons d'argile.

Le premier point peut-être analysé en termes de contrainte effective et de contrainte totale ; nous allons l'aborder en examinant tout d'abord la répartition des contraintes au sein d'un solide hydraté, puis en appliquant la théorie aux systèmes étudiés dans ce travail.

1) Rappel sur la répartition des contraintes au sein d'un solide hydraté

Dans ce domaine, il est bon de se référer encore à la théorie de TERZAGHI (*), en se plaçant plus spécialement dans le cas où elle s'applique à des matériaux *saturés d'eau*, c'est-à-dire lorsque tout l'espace poral est occupé par de l'eau.

D'après la théorie de TERZAGHI, dans un sol saturé d'eau soumis à une contrainte totale σ (qui est du type géostatique ou mécanique), σ se décompose en deux termes : $\sigma = \sigma' + u$

(*) il n'en est pas de même lorsqu'on sèche un échantillon plus rapidement, par exemple à l'étuve.

(*) puisque celle-ci est citée par de nombreux auteurs dans les travaux les plus récents : YOUNG et WARKENTIN, 1975 ; PARCEVAUX, 1980 ; COSTET et SAUGLERAT, 1981.

- u est la pression interstitielle, c'est-à-dire la pression de l'eau à l'intérieur du solide poreux telle que nous l'avons définie dans le chapitre I en se référant à ψ_p le potentiel de pression de l'eau.

- σ' est la contrainte qui s'exerce sur la phase solide. Dans notre cas, il faut considérer au départ un élément de sol argileux ou un échantillon d'argile saturé d'eau et hydraté au maximum ; à ce stade, les particules argileuses ne sont pas au contact le plus étroit. Appliquons alors une contrainte mécanique σ . L'eau étant peu compressible et les particules solides pouvant se mouvoir et se rapprocher les unes par rapport aux autres, la contrainte σ est appliquée sur la seule phase liquide. Au temps initial $t = 0$, on a donc :

$$\begin{aligned} u &= \sigma \\ \sigma' &= 0 \end{aligned}$$

Si on permet à l'échantillon d'éliminer de l'eau (sur un support filtre par exemple), la contrainte σ s'appliquera alors à la phase solide et un nouvel équilibre va s'établir :

$$\begin{aligned} u &= 0 \\ \sigma' &= \sigma \end{aligned}$$

Supprimons maintenant la contrainte σ , le phénomène se produit en sens inverse, d'où :

$$\begin{aligned} u &= -\sigma \\ \sigma' &= \sigma \end{aligned}$$

La pression interstitielle devient alors négative et de valeur opposée à la variation de contrainte totale. Enfin, faisons arriver de l'eau sur l'échantillon, un phénomène de gonflement va se produire ; il résulte du transfert de la contrainte négative de l'eau sur la phase solide jusqu'à l'équilibre final :

$$\begin{aligned} \sigma &= 0 \\ u &= 0 \end{aligned}$$

2) Application à l'étude de la réhumectation d'échantillons de sol argileux - conséquences sur la structuration

L'étude de la répartition des contraintes, telle que nous l'avons évoquée en se référant aux données de la mécanique des sols, permet de mieux situer nos expériences par rapport aux contraintes mécaniques et aux gradients de potentiel de l'eau :

- En se référant aux données précédentes, il apparaît d'abord important de faire une première remarque: pour un état de contrainte déterminé (σ), la répartition de ses composantes agissant respectivement sur la phase solide (σ') et le liquide (u) peut être extrêmement variée et aller jusqu'à l'annulation de l'une ou de l'autre.

Néanmoins, si l'état de contrainte est globalement le même lors de la mise en jeu de contraintes mécaniques ou hydriques au sein d'un échantillon saturé d'eau, cela ne veut pas dire que l'organisation du matériau soit la même.

- D'un autre côté, il est certain que dans nos expériences, nous ne tenons pas compte de σ , c'est-à-dire de la contrainte qui résulte d'une part du poids du matériau (pression pédestatique - *overburden potential*; TOWNER, 1981) et d'autre part, des contraintes latérales s'exerçant autour de l'échantillon lui-même (potentiel d'enveloppe; ^(*)Nomenclature AISS, 1976).

Mais nos échantillons étant très minces (de l'ordre du cm), leur épaisseur peut être négligée ainsi que les contraintes dues au poids de l'échantillon. Il n'en est pas en revanche de même dans le cas des sols, car la contrainte σ' qui s'exerce à une profondeur donnée peut ne plus rester négligeable; d'ailleurs, même si le potentiel de l'eau (ou la pression interstitielle) est nul, on peut dire que le matériau n'est jamais dans le cas où la matrice est déformable (*), à l'état de référence; soit $\sigma = 0$ et $u = 0$.

En fait, le problème qui se pose dans le cas de nos expériences se situe plus au niveau du potentiel d'enveloppe. On constate en effet que l'humectation par paliers d'échantillons de taille croissante va de pair avec une diminution de la teneur en eau obtenue à $P = 0,010$ et $0,032$ bar notamment (fig.IX.3). D'un autre côté, on a pu mettre en évidence qu'un fort gradient de potentiel (1000 bars \rightarrow $\sim 0,010$ bar, ce qui correspond par exemple à l'avance d'un front humide lors de l'hydratation d'un matériau sec) est suffisant pour rompre le matériau. Nos résultats tendent donc à démontrer qu'il y aurait pratiquement annulation de la composante σ' , qui est dans ce cas réduite au seul potentiel d'enveloppe: on constate en effet que la teneur en eau devient alors légèrement supérieure à celle de la somme de petits échantillons (*).

(*) Cela peut ne pas être le cas au niveau de certains sites dans un matériau en cours d'altération où la structure de la roche-mère est conservée.

(*) La teneur en eau comprend alors l'eau *intraéchantillons* et *interéchantillons*.

(*) qu'on appelle aussi *pression d'enveloppe* ou *pression potentielle d'enveloppe*.

3) Conclusion

Ainsi, à partir de nos données sur le comportement hydrique d'échantillons de différentes tailles et en faisant varier le gradient de potentiel lors de l'humectation d'échantillons argileux, nous pouvons conclure que le gradient de potentiel de l'eau peut jouer un rôle majeur quant aux propriétés macroscopiques des matériaux argileux. Ce phénomène doit en premier lieu affecter les matériaux fortement séchés sur lesquels arrive de l'eau dont l'état est très proche de l'eau libre ($P \sim 0,01$ bar) ; il devrait donc surtout intervenir sur la structure du sol *en surface* et au voisinage des grands chenaux d'écoulement de l'eau. En revanche, *en profondeur*, dans la masse du matériau, les gradients de potentiel étant faibles, la structuration des matériaux devrait dépendre, dans le cas de sols très argileux, plus directement d'autres caractéristiques comme celles qui sont plus directement spécifiques de la microorganisation des systèmes eau-argile. Ce sont précisément de telles caractéristiques auxquelles nous ferons appel lors de l'étude du gonflement macroscopique et de la structuration des matériaux argileux (§ B). Toutefois, si l'on veut accéder au gonflement et à la structuration des matériaux argileux, il faut encore envisager un autre aspect de la question, celui qui concerne le point de départ de la réhumectation, à savoir la limite de retrait.

III.- LA LIMITE DE RETRAIT - SA SIGNIFICATION DANS LE CAS DES MATERIAUX ARGILEUX

1) Détermination de la limite de retrait des différents échantillons argileux

a) Définition de la limite de retrait

Cette question a fait l'objet de nombreux travaux, avec en arrière plan notamment l'étude de la fissuration des sols. Dans ce domaine, c'est à HAINES (1923) que l'on doit les premières recherches concernant le retrait affectant des échantillons de sol. S'agissant des argiles, il a déjà été montré (TESSIER, 1975, 1978, 1980) que le retrait pouvait se décomposer en trois phases successives (fig.IX.5) :

- dans une première phase (A), tout départ d'eau est accompagné par une diminution égale du volume des vides. Comme à l'origine les échantillons sont saturés d'eau, ceux-ci restent donc saturés ;

- au cours d'une deuxième phase (B), le retrait devient inférieur au départ d'eau, mais le volume continue à diminuer légèrement. Il en résulte

que de l'air entre dans l'échantillon ; le point singulier, où l'air entre dans l'échantillon, est d'ailleurs appelé *point d'entrée d'air*.

- enfin, dans une troisième phase (C), le volume demeure constant ; on atteint ici la **limite volumique inférieure**, qui est appelée limite de retrait : à partir de là, tout départ d'eau ne provoque plus une diminution du volume.

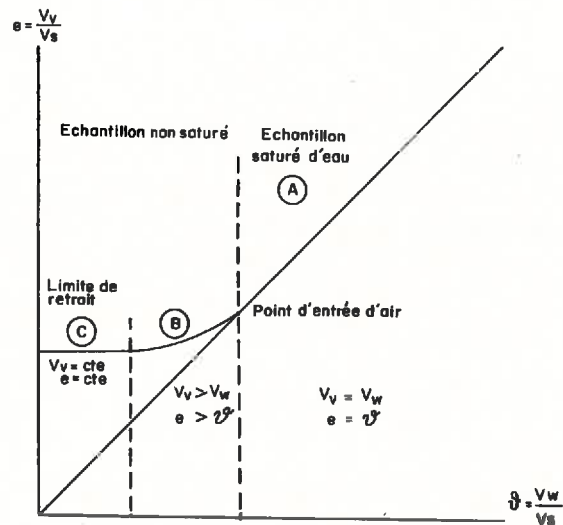


Fig.IX.5 - Représentation schématique de la courbe de retrait obtenue à partir d'une argile

A ce stade, il faut remarquer tout d'abord, comme l'a rappelé FAURE (1981), que le volume des vides (ou le volume total de l'échantillon) peut dans la première phase (A) être évalué directement par calcul, puisque précisément $V_v = V_w$. D'autre part, on doit signaler que, pour une teneur en eau donnée, V_w correspond à la valeur minimale de l'indice des vides, telle qu'on peut la déduire directement de la mesure de la teneur en eau.

Ceci étant, il convient de rappeler que l'étude de l'évolution simultanée du volume des vides et du volume d'eau a été réalisée dans le cadre de notre expérimentation, en faisant intervenir une pression pneumatique (P), ou encore en laissant l'échantillon en équilibre avec une pression partielle

de vapeur d'eau. Mais, dans le cas de l'application d'une contrainte mécanique, par exemple de type oedométrique, les résultats seraient naturellement différents (en particulier l'échantillon resterait saturé d'eau).

b) Résultats obtenus lors de la dessiccation des différentes argiles

L'expression des résultats en volume massique (volume de matériau ou volume de vides rapporté à la masse de solide) ne permettant pas une présentation rigoureuse des résultats (cf. 1ère partie), ceux-ci sont indiqués ici en indice des vides $e = \frac{V_v}{V_s}$, tandis que le contenu en eau est rapporté au volume de solide $w = \frac{V_w}{V_s}$.

Nous avons regroupé fig. IX.6 l'ensemble des données obtenues sur l'illite du Puy, la montmorillonite du Wyoming, les kaolinites de St-Austell et de Provins, et correspondant à des valeurs de l'indice d'eau $w < 1,5$.

On remarque ainsi que, pour la kaolinite de St-Austell, la limite de retrait apparaît dès que les valeurs atteignent 1,11 ; pour l'illite, elle se situe au voisinage de 0,82 et pour la kaolinite de Provins autour de 0,75 ; enfin, en ce qui concerne la montmorillonite, le volume des vides diminue continuellement jusqu'à des valeurs voisines de 0,35 pour l'échantillon séché à l'étuve à 150°C.

Ce graphique permet donc de faire ressortir une évolution progressive de l'indice des vides minimal des argiles depuis la kaolinite de St-Austell jusqu'à la montmorillonite, la kaolinite de Provins étant plus compacte que l'illite du Puy.

2) Interprétation

Elle se fera en distinguant trois grands cas :

- . celui des matériaux granulométriquement hétérogènes
- . celui des argiles non expansibles
- . enfin, celui des argiles expansibles

a) Considérations préliminaires - Différences de comportement entre matériaux homogènes et hétérogènes

La difficulté majeure, lorsque l'on veut interpréter les courbes de retrait, tient principalement à l'hétérogénéité granulométrique du matériau (FIES, 1978). En effet, à une valeur de la contrainte de type succion donnée, les pores les plus grands du système peuvent en vertu de la loi de

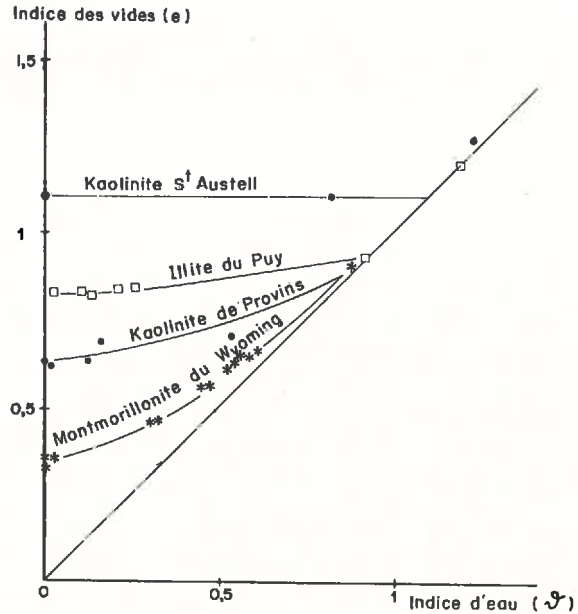


Fig.IX.6 - Courbes de retrait obtenues à partir des différentes argiles

LAPLACE se vider partiellement dès lors que des particules grossières et suffisamment rigides, par exemple des sables et des limons, entrent en contact ou donnent au système une rigidité suffisante. Mais au même moment, les pores les plus fins, par exemple ceux correspondant à la porosité d'arrangement des particules argileuses, peuvent continuer à se fermer. Dans ces conditions, les particules argileuses n'étant pas encore au contact le plus étroit, la fermeture des pores de l'argile va entraîner sa rétraction, puis la rupture du matériau. Celle-ci va se produire préférentiellement au niveau des pores qui ont été préalablement vidés, leur taille pouvant alors être à une valeur de P déterminée, supérieure à ce que prévoit la loi de LAPLACE. Ce cas de figure peut se présenter, soit au contact de l'argile et des particules rigides et grossières (sables et limons), soit dans la masse de l'argile elle-même, notamment au niveau des pores résultant de l'empilement des particules argileuses les plus rigides et les plus grossières. Remarquons aussi que s'il existe des gradients de potentiel importants dans un matériau saturé d'eau, la cohésion du matériau doit être plus forte là où la teneur en eau est plus faible, c'est-à-dire là où les pores sont les

plus petits : la rupture du matériau doit pouvoir se produire préférentiellement dans la zone humide. Ce type de rupture consécutif à la dessiccation est caractéristique de la *fissuration* (*). Autrement dit, une macroporosité de fissure peut s'individualiser grâce à l'évolution de la microporosité du système.

Toutes ces interprétations sont confortées par les recherches de GRIMALDI (1981) ; celui-ci a montré en effet que sur un matériau de granulométrie hétérogène (échantillons de sol limoneux), l'évolution de l'organisation de l'argile au niveau le plus fin tend, lors de la dessiccation (*), à créer une macroporosité.

Dans ce travail sur des échantillons argileux homogènes et si l'on se réfère aux courbes expérimentales obtenues, on constate que, pour les conditions de préparation et de dessiccation des échantillons (séparation $< 2 \mu\text{m}$, contact direct avec un support filtre et dessiccation progressive), cette porosité macroscopique n'apparaît pas à l'échelle de l'échantillon étudié ; ce qui a d'ailleurs été confirmé lors de l'observation en microscopie électronique à balayage.

On se trouve donc ici dans la situation où toutes les particules peuvent arriver au contact le plus étroit, en sorte que la taille des pores doit être voisine de celle de une ou deux particules coincées entre deux autres. Un tel modèle devrait particulièrement bien s'appliquer au cas des argiles à particules rigides comme les illites et kaolinites. En revanche, pour les smectites, il sera vraiment nécessaire comme nous allons le voir, de prendre en compte la déformabilité des particules et l'hydratation interfeuillet.

b) Etude du retrait dans le cas des argiles non expansibles

Les courbes de retrait établies en fonction de la contrainte et relatives à la kaolinite de St Austell et l'illite du Puy ont été reportées fig.IX.7 et IX.8.

- Dans la kaolinite de St-Austell (fig.IX.7), on peut remarquer que l'air entre dans l'échantillon au voisinage de $P = 10 \text{ bar}$ ($pF 4,0$) ; le palier correspondant à la limite de retrait coïncidant ainsi pratiquement avec le point d'entrée d'air.

(*) il est à signaler que celle-ci se produit toujours en traction
 (*) dessiccation sur une presse à membrane. Une contrainte mécanique ou une pression pédestatique tend au contraire à faire disparaître les pores les plus grands : tassement (GRIMALDI, 1981 ; van OORT, 1984).

Le problème consiste alors à tenter d'évaluer la dimension des pores en appliquant la loi de LAPLACE ou de KELVIN. En considérant les surfaces comme parfaitement mouillables, on peut calculer pour des pores en forme de coin, la taille maximale des pores remplis d'eau pour une valeur de P déterminée (cf. chapitre I). On trouve $0,15 \mu\text{m}$ pour $P = 10 \text{ bar}$ et $\sim 0,05 \mu\text{m}$ pour $P = 25 \text{ bars}$.

Or, si l'on se réfère à l'épaisseur des cristallites de la kaolinite de St-Austell, on peut noter que celle-ci est voisine de $0,15 \mu\text{m}$, c'est-à-dire qu'elle est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'un cristallite coincée entre deux autres.

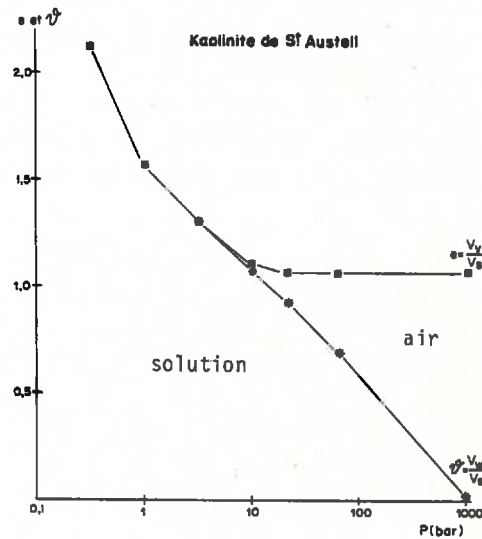


Fig. IX.7 - Evolution de l'indice des vides et de l'indice d'eau au cours de la dessiccation de la kaolinite de St-Austell

- Dans le cas de l'illite du Puy (fig. IX.8), le point d'entrée d'air se situe au voisinage de pF 4 (entre 4 et 4,2) et la limite de retrait à environ pF 5,4, ce qui correspond respectivement à des pores de $0,15$ et $0,006 \mu\text{m}$. Ici, les valeurs de contraintes auxquelles le point d'entrée d'air et la limite de retrait apparaissent, sont donc très différentes. Or, un tel résultat prouve encore une fois que la particule qui joue un rôle stérique primordial (point d'entrée d'air) dans un échantillon d'illite,

n'est pas le cristallite élémentaire, mais bien une particule plus grossière qui se trouve être le microdomaine. Quant à la limite à 0,006 μm , elle correspondrait effectivement à l'arrangement le plus serré des cristallites élémentaires, dont l'épaisseur, compte tenu de la surface externe a été estimée à environ 5 nm, c'est-à-dire à 5 feuillets (cf. chapitre II).

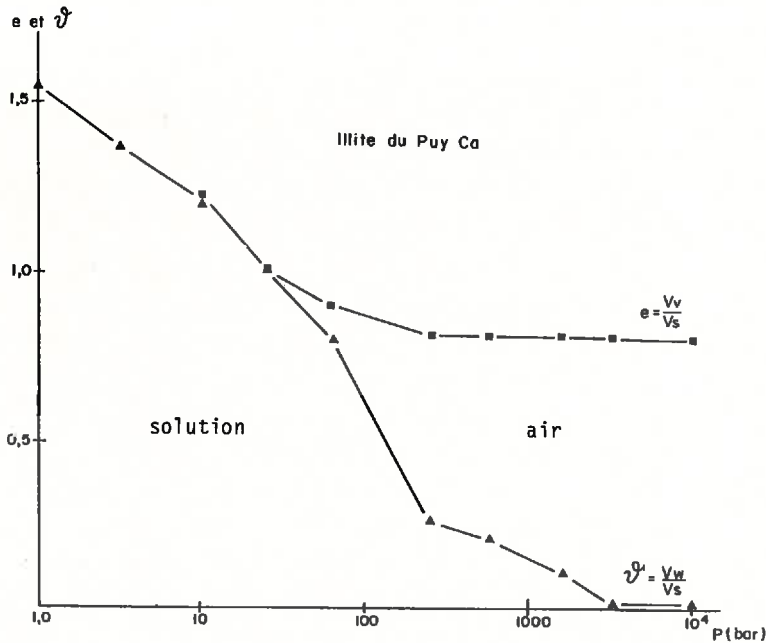


Fig.IX.8 - Evolution au cours de la dessiccation de l'indice des vides et de l'indice d'eau (v) de l'illite du Puy Ca d'après TESSIER (1975)

- En conclusion, ces résultats montrent bien que l'apparition du point d'entrée d'air est largement liée à la taille des particules les plus grossières, alors que la limite de retrait est obtenue lorsque les particules les plus fines se trouvent être au contact. Mais, si le matériau a une granulométrie homogène, comme c'est normalement le cas dans la kaolinite de St-Austell (cf. Fig.IX.6), les deux points singuliers sont pratiquement confondus (TESSIER, 1980 ; PROST *et al.*, 1983). Insistons néanmoins sur le fait que tous ces éléments ne sont valables que dans le cas où les particules peuvent être considérées comme rigides (illites et kaolinites).

c) Etude du retrait pour les matériaux smectitiques

α) Présentation du cadre de l'étude

Par rapport aux illites et aux kaolinites, les argiles de la famille des smectites se distinguent en raison de la présence d'eau en position interfoliaire. Le problème se complique donc, et il convient d'examiner dans ce cas l'évolution concomitante du volume apparent et de l'espace interfeuillelet.

A ce sujet, les données obtenues grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles montrent que les particules sont constituées d'un très grand nombre de feuillettes empilés les uns au-dessus des autres et séparés pour la plus grande partie d'entre-eux par une distance qui correspond à 1, 2, 3 ou 4 couches d'eau (*) aux fortes contraintes ($P > 25$ bars).

A partir de là, il devient possible par calcul de préciser *le volume des vides minimal théorique* de l'argile en fonction de d_{001} . Les résultats des évaluations montrent alors (fig. IX.9) que la valeur de l'indice des vides interfeuillelet (e) est respectivement de 0,31 - 0,62 - 0,94 et 1,25 pour un espace correspondant à une, deux, trois et quatre couches d'eau (‡) et que, pour un espace interfeuillelet supérieur à 4 couches d'eau, on suit la bissectrice (**). En se basant sur les distances interfoliaires déduites des données de diffraction des rayons X, on peut donc connaître *le volume des vides théorique minimal qui correspond au parallélisme parfait des feuillettes*. Dans le cas où on obtient une valeur de e supérieure à la valeur théorique déduite de la diffraction des rayons X, cela signifie qu'il existe des pores en dehors de l'espace strictement interfoliaire. Il s'agit, soit de la porosité inter-sous-empilements des quasi-cristaux (smectites), soit des espaces intercristallites ou microdomaines (kaolinites et illites). Le fait que la valeur de e soit plus ou moins éloignée de la valeur théorique apparaît en quelque sorte comme un facteur de désordre dans l'arrangement des feuillettes et des particules de l'argile (le désordre pris en compte est celui lié du *parallélisme des feuillettes et des particules* suivant leur plan a b et non le désordre turbostratique dû à une rotation des feuillettes les uns par rapport aux autres).

(*) l'épaisseur prise en compte a été de 3 Å par couche d'eau

(‡) ce qui correspond grosso modo à respectivement 5,10,15 et 20 molécules d'eau par maille cristalline dans le cas d'une smectite dioctaédrique

(**) rappelons que d_{001} est toujours ≥ 35 Å ou $\leq 21,6$ Å dans les smectites Na et qu'une valeur de l'indice des vides intermédiaire entre $e = 1,26$ et $e \sim 2,60$ correspondrait à un interstratifié 21,6 - 35 Å.

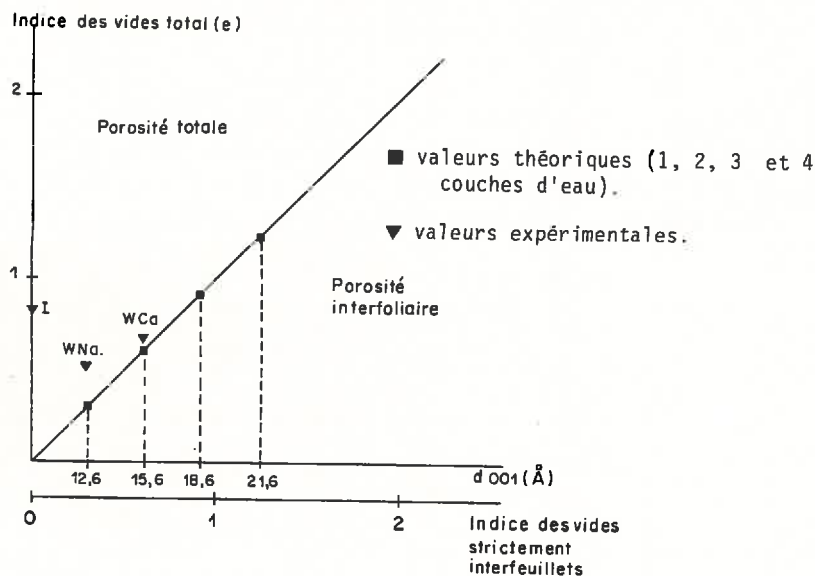


Fig.IX.9 - Evolution de la porosité totale (indice des vides total) et de la porosité interfoliaire (indice des vides strictement interfoliaire) et valeurs obtenues pour différentes argiles 2/1 à pF 6

β) Résultats obtenus et leur signification

Nous ne traiterons que du cas de la montmorillonite du Wyoming Na et Ca, en équilibre avec une solution diluée ($10^{-3}M$ du sel correspondant à chaque cation) et amenée à pF 6 ($a_w = 0,48$) :

- Le tableau IX.2 résume l'ensemble des résultats obtenus à partir des mesures du volume apparent et de la teneur en eau ; les données correspondant à chaque argile ayant été reportée figure IX.9.

- Pour la montmorillonite Ca, on obtient à pF 6 un indice des vides (e) de 0,72, alors que $\gamma = 0,64$.

- Pour la montmorillonite Na, $e = 0,52$ et $\gamma = 0,37$ dans les mêmes conditions. On constate ainsi tout d'abord, que le volume des vides obtenu à pF 6 est plus faible pour la montmorillonite Na que pour l'échantillon existe donc bien un certain rapport entre l'évolution de la teneur en eau et celle du volume des vides.

Nous remarquons d'autre part que les deux argiles ne sont pas saturées d'eau, puisque $e - \nu$ n'est pas nul. Mais, au même pF, $e - \nu$ passe de 0,08 à 0,155 respectivement pour les échantillons Ca et Na.

Enfin, on peut utiliser les valeurs de d_{001} évaluées en diffraction des rayons X, qui sont de 15,6 Å pour Ca et 12,6 Å pour Na. A partir de là, il est aisé de calculer les valeurs de l'indice des vides théoriques en supposant un parallélisme strict et des distances interfoliaires parfaitement homogènes ; celles-ci sont respectivement de 0,62 (Ca) et 0,31 (Na).

TABLEAU IX.2

Valeurs de l'indice des vides (e) et de l'indice d'eau (ν) des smectites obtenues à pF 6

Echantillons	Cation	e	ν	$e - \nu$
Montmorillonite	Ca	0,72 *	0,64	0,08
du Wyoming	Na	0,52 **	0,37	0,15
Béthonvilliers Ca	Ca	0,48	0,38	0,10

* Avec un parallélisme parfait, on aurait $e = 0,62$

** Avec un parallélisme parfait, on aurait $e = 0,31$

3) Discussion générale

Cette discussion portera sur la répartition de l'eau dans les montmorillonites Na et Ca pour le domaine des faibles états d'hydratation (pF6), ainsi que sur la signification de la limite de retrait dans les smectites et les autres types d'argiles.

a) Les données que nous avons obtenues montrent que les smectites ne sont pas saturées d'eau à pF 6 et qu'il existe, même dans une smectite de basse charge comme celle du Wyoming Na, une porosité interparticulaire (non strictement interfoliaire) qui représente une fraction importante de celle délimitée par les seuls espaces interfeuilletés (tableau IX.2). Le problème est alors de savoir où se situe l'eau et, plus précisément, quelle est la proportion d'eau qui se trouve respectivement dans l'espace interfoliaire et dans la porosité interparticulaire (non strictement interfoliaire).

Nos mesures globales de volume et de teneur en eau ne nous permettent pas de répondre à cette question. Mais si l'on se réfère aux résultats de PROST (1975) portant sur la répartition de l'eau dans l'hectorite Na, il y aurait pour $a_w = 0,5$, environ 40 % de l'eau de l'argile dans l'espace interparticulaire. Compte tenu des valeurs de e et ρ , l'espace interparticulaire, c'est-à-dire essentiellement *l'espace inter-sous-empilements serait donc à $a_w = 0,5$, encore saturé d'eau*. En revanche, comme l'a montré PROST, il n'en est pas de même de l'espace interfeuillelet.

b) On constate que la valeur minimale de l'indice des vides qui permet d'appréhender le volume minimal que peuvent acquérir les différentes argiles à leur dessiccation maximale (pF 6) de 0,52 et 0,72 pour la montmorillonite du Wyoming Na et Ca (fig.IX.9 et tableau IX.2). Mais il faut alors noter que la porosité interparticulaire est extrêmement faible aussi bien pour l'échantillon Ca ($e = 0,08$) que pour l'argile Na ($e = 0,15$). Si l'on compare cette porosité interparticulaire à celle des kaolinites et de l'illite, on passe de $e = 1,1$ à $e = 0,08$, c'est-à-dire qu'il existe un facteur de 1 à 100 environ entre les argiles extrêmes. Il apparaît donc que *la montmorillonite est de loin l'argile qui peut acquérir l'empilement le plus parfait*. Cela est dû au fait qu'on arrive en pratique à un parallélisme strict entre les feuillettes et entre les particules. Il est d'ailleurs à noter que le parallélisme est encore bien conservé si le matériau contient une certaine proportion de feuillettes micacés. C'est le cas de la smectite de Béthonvilliers à pF 6 pour laquelle $e = 0,48$ (cf.fig.IX.2, CAMARA,1982). Cette smectite contient en effet environ 30 % de feuillettes micacés. Si l'on admet en effet que les autres espaces interfeuillelets sont à une distance moyenne correspondant à deux couches d'eau, la part de e due à l'espace strictement interfoliaire est estimée à 0,42 et e interparticulaire à 0,06. Nous en concluons alors que *les smectites présentant un certain taux d'interstratification sont aussi celles dont les porosités minimales sont les plus faibles*. En revanche, dès que l'argile ne contient plus de feuillettes hydratés (kaolinite de St-Austell, illite), on constate que la porosité (exprimée ici en indice des vides) obtenue à pF 6 augmente très fortement (fig.IX.9).

c) A la lumière des résultats précédents, il apparaît donc que la valeur minimale de l'indice des vides d'une argile est d'autant plus basse que l'argile contient plus de feuillettes expansibles. Ces feuillettes per-

mettant un réajustement du système par glissement et déformation (cf. chapitre précédent), on peut en effet aboutir à un parallélisme quasi parfait des particules lorsque le matériau contient une certaine proportion de feuillets expansibles (*). En revanche, quand les feuillets ne peuvent pas se réajuster (espaces interfeuillets vides ou remplis de cations secs), on arriverait au total à un arrangement d'autant plus lâche que la granulométrie du matériau est plus grossière. De ce fait, comme nous l'avons signalé antérieurement (cf. chapitre IV), *le contact entre les particules doit se limiter, dans les kaolinites en particulier, à des points de contact, alors que dans ces smectites il intéresse, par l'intermédiaire des couches d'eau interfeuillets, la plus grande partie de la surface développée par les feuillets.*

Ajoutons pour terminer que dans ce travail nous n'avons pris en compte, ni les matériaux à granulométrie fortement hétérogène, ni les mélanges d'argiles. Or, on sait, d'après les travaux de SILLS, AYLMOORE et QUIRK (1973), que la porosité d'un mélange d'argile de type kaolinite-illite à l'état complètement déshydraté passe par une valeur minimale pour une proportion donnée de chaque argile au sein du mélange. D'un autre côté, si on se réfère au travail de CAMARA (1982) sur des mélanges d'argiles, on note que dans la gamme des pF élevés (4 à 6), la valeur de l'indice des vides obtenue à un pF donné à partir d'un mélange d'argile (illite-kaolinite, kaolinite-smectite, smectite-illite), est égale à la somme des indices des vides de chaque argile prise séparément : dans cette gamme de pF, on ne peut donc mettre en évidence, ni un effet spécifique de la taille des particules, ni une influence de la smectite sur une réduction de la porosité du matériau.

*

* *

A partir des résultats concernant aussi bien l'apparition d'une limite de retrait que la détermination du volume maximum relatif à une argile donnée et préparée dans différentes conditions, nous sommes à même dorénavant de préciser les limites volumiques *inférieures et supérieures* d'un échantillon argileux. Nous avons donc tous les éléments pour aborder maintenant le der-

(*) Il est bon de signaler ici que de tels résultats peuvent avoir de nombreuses conséquences pour les sols. En effet, si le premier stade de l'altération d'un mica en vermiculite se traduit à l'échelle de l'arrangement des feuillets par un éloignement des feuillets (donc une augmentation de la porosité), la transformation en un édifice expansible peut faciliter le réarrangement des particules, c'est-à-dire la réorganisation des matériaux à d'autres niveaux du sol (évolution de la porosité au niveau microstructural, puis éventuellement structural).

nier volet de ce chapitre, à savoir le *gonflement macroscopique* et aussi la structuration macroscopique des argiles.

B. GONFLEMENT MACROSCOPIQUE ET STRUCTURATION DES MATERIAUX ARGILEUX

Ces deux aspects seront abordés successivement .

I.- ETUDE DU GONFLEMENT MACROSCOPIQUE D'ECHANTILLONS ARGILEUX

Les résultats que nous avons obtenus au cours de la dessiccation et de la réhumectation des argiles montrent la nécessité de prendre en compte deux limites volumiques :

- *la limite volumique inférieure*, qui dépend en particulier des contraintes que l'échantillon a mémorisées, soit à l'occasion d'une dessiccation, soit par suite d'un abaissement de température, soit enfin, en raison du poids des couches géologiques (pression lithostatique) (cf. chapitre I - Dans la plupart des cas, on peut d'ailleurs considérer que cette limite volumique inférieure n'est pas atteinte dans les conditions climatiques habituelles du fonctionnement du sol).

- *la limite volumique supérieure*, quant à elle, dépend non seulement des modalités d'hydratation, mais aussi de deux paramètres que nous avons négligés jusqu'alors dans notre expérimentation et qui sont :

. Le volume *disponible* permettant une augmentation de volume de l'élément de sol considéré : par exemple la présence de fissures qui peuvent se refermer lors du gonflement ;

. Le poids du sol situé au-dessus de l'élément considéré, qui est fonction de la localisation en profondeur de l'échantillon et de la masse volumique du matériau.

Dans le cas des sols, il est certain que ces paramètres doivent être pris en compte car, comme l'ont montré CONCARET *et al.* (1980), le domaine de variation des contraintes et, par voie de conséquence, du volume apparent des sols est extrêmement variable.

En ce qui concerne l'étude réalisée ici sur des échantillons d'argile pure, il s'agira de donner des éléments qui permettront d'abord d'évaluer le *gonflement maximal* des argiles, puis de préciser les variations de volume à l'aide d'un paramètre, tel le module de gonflement, qui tient compte des différents états du matériau. Auparavant, il apparaît essentiel de

s'arrêter quelque peu sur un élément capital, celui du mode d'expression des résultats.

1) Mode d'expression des résultats

Tous les résultats de ce travail concernant la variation des proportions des différentes phases ont été rapportés au *volume de solide*. Mais à partir de là, trois possibilités s'offrent à nous :

- soit on se réfère à la variation de l'indice des vides Δe obtenue entre deux valeurs de la contrainte P_1 et P_2 , avec $P_1 > P_2$;
- soit on prend en compte le rapport $\frac{\Delta e}{e}$ entre P_1 et P_2 , avec e correspondant à P_1 ;
- soit enfin on établit le rapport $\frac{\Delta e}{1+e}$, qui est la variation du volume apparent de l'échantillon considéré en valeur relative entre P_1 et P_2 .

Chaque mode de présentation des résultats présente des avantages d'un certain point de vue :

- Ainsi, Δe est le paramètre immédiatement disponible (en revanche, il ne tient pas compte de la valeur de e initial) ;
- $\frac{\Delta e}{e}$ permet de caractériser l'évolution relative du volume des vides par rapport à e initial (état sec) ;
- quant à $\frac{\Delta e}{1+e}$, il constitue véritablement le paramètre du gonflement directement accessible au pédologue ou au physicien du sol, car il a le gros avantage de tenir compte du *volume initial* du matériau.

Ceci étant, les différents modes de présentation des résultats du gonflement des argiles ont tous l'inconvénient de ne pas tenir compte des états de contrainte initiaux et finaux du matériau. Or, l'indice de compression utilisé en mécanique des sols est un des moyens les plus commodes pour caractériser les propriétés de gonflement des argiles et comparer ainsi les matériaux entre eux. (COSTET et SANGLERAT, 1981). Rappelons que l'*indice de compression* C_c est défini par la formule :

$$C_c = \frac{\Delta e}{\Delta \log \sigma}$$

D'un autre côté, pour le domaine de contrainte considéré $\Delta \sigma$, (qui est dans notre cas ΔP), et pour une valeur de l'indice des vides déterminée, il est aussi possible de calculer un *module de compression* unidimensionnel comparable au module de compression oedométrique E' :

$$\text{avec } E' = \frac{-\frac{\Delta \sigma}{\Delta e}}{1+e}$$

e étant dans le cas de l'application d'une pression mécanique d'intensité croissante, la valeur de l'indice des vides caractérisant l'état *initial*. Mais, au cours des études sur le gonflement, on se trouve à l'opposé dans une situation analogue à celle d'un "déchargement", c'est-à-dire correspondant à l'application d'une pression d'intensité décroissante. Aussi, pour être homogène avec les données de la mécanique des sols, e doit correspondre ici à e final (P_2).

L'utilisation d'un tel module de compression présente beaucoup d'intérêt car, à côté de Δe et $\Delta \sigma$ (il s'agit ici de ΔP) qui interviennent dans C_c , on tient aussi compte de la valeur finale de l'indice des vides obtenue. C'est donc ce qui va être réalisé ici à partir des différents matériaux argileux étudiés. Notons cependant que dans nos recherches, il est plus juste d'appeler E' le module de gonflement, puisque notre expérimentation est réalisée en absorption d'eau.

2) Présentation des résultats

L'ensemble des résultats concernant respectivement la montmorillonite du Wyoming, la smectite de Béthonvilliers, l'illite du Puy et les minéraux 1/1 utilisés dans ce travail sont reportés dans les tableaux IX.3-4-5-6. Nous allons les analyser successivement.

a) Montmorillonite du Wyoming

Plusieurs points ressortent de l'examen du tableau IX.3.

- Il apparaît tout d'abord que les variations de l'indice des vides (Δe) obtenues au cours de la réhumectation sont extrêmement différentes suivant la nature du cation et la concentration en sels du liquide interstitiel :

. celles-ci sont très fortes pour les argiles K et Na, à faible concentration en sels (Δe compris entre 14 et 24).

. elles sont beaucoup plus réduites pour les préparations Ca et Mg et NaCl 1M (Δe compris entre 2,6 et 7,4).

Ces données sont naturellement en parfaite concordance avec les résultats antérieurs relatifs à l'hydratation de cette montmorillonite (cf. 2ème partie).

- Si on examine ensuite l'évolution de l'indice des vides en fonction de la contrainte de dessiccation, on constate que l'augmentation de e (Δe) au cours de la réhumectation est à peu près constante pour un cation de nature donnée. Ceci étant, d'un point de vue macroscopique, on aboutit toutefois à des situations extrêmement différentes : en effet les rapports $\frac{\Delta e}{e}$ et $\frac{\Delta e}{1+e}$ augmentent d'autant plus que le matériau a été plus fortement séché. Or, ceci signifie que la valeur de l'indice des vides (ou le volume apparent) obtenu à la dessiccation maximale constitue la variable la plus adaptée à la caractérisation du gonflement des argiles.

Ainsi plus une smectite est séchée, plus elle gonfle macroscopiquement en valeur relative, et ceci résulte principalement du fait qu'elle occupe un volume sec plus réduit, même si les volumes maximaux correspondant aux faibles contraintes, sont légèrement ou notablement inférieurs.

- Ces données sont encore confirmées lorsqu'on prend en compte C_c et E' dans la gamme des contraintes comprises entre $P = 1,0$ bar et $P = 0,010$ bar. C_c est d'autant plus grand, mais en revanche le module de compression est d'autant plus faible, que l'argile est plus hydratée. Autrement dit, il faut dépenser d'autant moins d'énergie pour faire évoluer une fraction donnée de l'indice des vides que l'argile est plus hydratée.

TABLEAU IX.3

Caractérisation du gonflement de la smectite du Wyoming

Echantillons		Δe	$\frac{\Delta e}{e}$	$\frac{\Delta e}{1+e}$	C_c pF3 \rightarrow 1	E' pF3 \rightarrow 1
W Ca	2 \rightarrow 1	2,80	0,32	0,29	-	-
	3 \rightarrow 1	2,59	0,75	0,58	1,28	2,74
	4 \rightarrow 1	3,24	2,00	1,23	1,24	2,46
	6 \rightarrow 1	2,70	4,15	1,63	0,51	4,25
W Mg	4 \rightarrow 1	4,21	3,00	1,75	1,13	2,92
	6 \rightarrow 1	4,97	7,64	3,01	1,38	5,97
W Na	4 \rightarrow 1	22,78	7,05	5,37	9,76	1,42
W Na	6 \rightarrow 1	24,24	74,81	18,36	9,05	1,40
W NaCl 1 M	6 \rightarrow ^{0,01} bar	7,40	23,12	5,60	2,80	4,09
W K	4 \rightarrow 1	18,47	7,13	5,14	8,30	1,32
W K	6 \rightarrow 1	14,36	41,09	10,63	6,00	1,31

b) Smectite de Bêthonvilliers

Les résultats obtenus (tableau IX.4) vont dans le même sens que précédemment :

- les préparations Ca et Mg se distinguent des préparations Na et K ;
- plus les matériaux ont été préalablement séchés, plus l'accroissement de l'indice des vides est important, que celui-ci soit exprimé en valeur absolue ou en valeur relative (sauf pour la préparation pF 6 → 1).

- D'un autre côté, on constate que les variations sont environ deux fois plus faibles ici que pour la montmorillonite du Wyoming et ce, quelle que soit la nature du cation et les conditions de dessiccation et d'humectation. Ainsi, lorsqu'on passe d'une charge interfoliaire de 0,35 à 0,58, on peut noter une évolution considérable de la réactivité hydrique et, par la même, des paramètres du volume.

TABLEAU IX.4

Caractérisation des propriétés de gonflement de la smectite de Bêthonvilliers(*)

Echantillons	Δe	$\frac{\Delta e}{e}$	$\frac{\Delta e}{1+e}$	Cc pF 3 → 1	E' pF 3 → 1
Ca	4 → 1	1,66	1,19	0,66	3,95
	6 → 1	1,90	3,97	1,28	4,45
Mg	4 → 1	1,32	0,71	0,49	4,62
	6 → 1	1,77	3,68	1,19	7,67
K	4 → 1	6,21	4,16	2,49	1,88
	6 → 1	5,59	12,42	3,85	1,99
Na	4 → 1	12,05	5,36	3,71	1,55
	6 → 1	13,65	30,33	9,41	1,54

(*) calcul réalisé à partir d'une masse volumique de $2,80 \text{ g.cm}^{-3}$.

c) Illite du Puy

Les résultats du tableau IX.5 montrent que les variations de l'indice des vides sont beaucoup plus limitées que dans les smectites ($0,25 < \Delta e < 0,44$) ; la plus faible étant observée pour l'illite K pF 6 → 1.

- Le système "smectites" pour lequel des gonflements $\frac{\Delta e}{1+e}$ peuvent aller de 0,5 à 20.

Dans ce dernier cas, la concentration en sels, la nature du cation d'échange, mais surtout les *conditions climatiques* qui fixent le domaine de contraintes au sein duquel le matériau va évoluer, sont autant de paramètres à prendre en compte, si l'on veut prévoir le comportement macroscopique des argiles.

b) Si on se réfère ensuite aux données de CAMARA (1982), il est certain que la présence de smectites dans un mélange d'argiles joue un rôle considérable sur les propriétés de gonflement macroscopique. Ainsi, il suffit de 25 % de smectite pour passer de $\frac{\Delta e}{1+e} = 0,20$ (illite pure) à une valeur de 0,46 dans la gamme des contraintes pF 6 → 1.

c) En définitive, on peut s'attendre à des comportements très différenciés des sols en place en fonction de la nature des argiles et des conditions climatiques, mais aussi *suivant la profondeur à laquelle un élément de sol se trouve au sein d'un profil pédologique* :

- pour les illites et les kaolinites (*), on aura le plus souvent un comportement extrêmement *uniforme*, et ce, quelles que soient les conditions pédoclimatiques et physicochimiques ;

- pour les smectites à l'opposé, tous les paramètres seront à prendre en compte, mais il y a lieu de bien insister sur *l'effet des contraintes climatiques*, car elles sont en quelque sorte *le révélateur du gonflement macroscopique* des smectites : de l'intensité de la dessiccation dépend en effet le volume minimal obtenu et, par voie de conséquence, la possibilité pour un matériau de faire apparaître des discontinuités à différentes échelles. Compte tenu de ce qui précède, il est clair que suivant les argiles et les conditions qui président à l'évolution de leur volume, nous pouvons nous attendre à des structurations macroscopiques très diversifiées. C'est ce que nous allons envisager dans la dernière partie de ce chapitre.

II.- RELATION AVEC LA STRUCTURATION MACROSCOPIQUE DES ARGILES

Dans les sols argileux, le développement d'une structure macroscopique est surtout visible durant la saison sèche. C'est en effet à ce moment que les éléments structuraux sont nettement identifiables, étant séparés

(*) dans le cas où en particulier le fer et la matière organique ne jouent pas un rôle prépondérant.

Les uns des autres par des discontinuités de taille macroscopique (discontinuités structurales). Or, il est aisé de constater que ces discontinuités ne sont pas réparties uniformément dans toutes les directions de l'espace et que, de ce fait, la forme des éléments structuraux n'est pas du tout quelconque.

Dans ces conditions, pour caractériser un tel matériau, il ne suffit pas de se référer à une donnée globale comme le volume des vides (et son évolution), il faut encore prendre en compte *la forme et la dimension des éléments structuraux* composant le volume analysé.

C'est d'ailleurs ce que nous allons faire, mais comme lors de l'étude du comportement hydrique, on opérera en deux étapes, en envisageant d'abord la dessiccation, puis la réhumectation.

1) Etude de l'évolution du volume en dessiccation

Les résultats antérieurs obtenus au cours de la dessiccation ont montré qu'à l'échelle de la caractérisation retenue dans ce travail (de l'ordre du cm), aucune discontinuité interne autre que celle correspondant à l'arrangement des particules n'apparaissait.

Ce ne serait pas le cas si nous avions affaire à des échantillons plus macroscopiques. On noterait alors, consécutivement à la dessiccation de l'argile, l'apparition des fentes de retrait délimitant des sortes de polygones, comme cela s'observe par exemple dans une vase en cours d'assèchement.

Ceci étant, en partant d'un échantillon se présentant au départ sous la forme d'un cylindre (et dans lequel on n'observe pas de fente de retrait), il a été montré (TESSIER, 1975), que l'analyse des unités structurales composant le volume au cours de la dessiccation permettrait d'obtenir des informations sur l'organisation des argiles. Nous avons donc repris ces expériences avec les montmorillonites Ca et Na.

a) Evolution des paramètres du volume de la montmorillonite Ca et Na

- Avec la montmorillonite Ca préparée au départ à l'état de pâte sous la forme d'un gâteau cylindrique, on observe dans un premier temps un retrait *quasi isotrope* (fig.IX.10) ; puis, dans un deuxième temps, on note une déformation considérable de l'échantillon qui prend l'aspect d'un "bol". La partie centrale est alors beaucoup plus mince que les bords.

- En revanche dans le cas de la montmorillonite Na,NaCl $10^{-3}M$, l'évolution du volume n'affecte pratiquement que l'épaisseur de l'échantillon ; il y a alors aplatissement sans apparition de déformations comparables à celle du gâteau Ca.

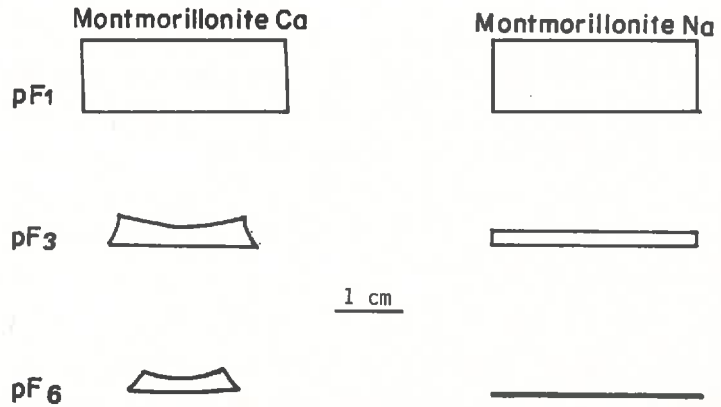


Fig.IX.10 - Evolution de la forme d'un échantillon de montmorillonite au cours de la dessiccation

b) Interprétation

Ces données doivent être interprétées à la lumière des résultats obtenus quant à l'organisation des particules. Elles révèlent encore une fois l'importance de la plus ou moins grande stabilité des associations entre les particules constitutives du matériau.

En effet, la montmorillonite Na,NaCl $10^{-3}M$ se comporte comme un système dans lequel les particules et même les feuillets peuvent en pratique glisser idéalement les uns sur les autres. Il y a ainsi une réorganisation continue de la phase solide au fur et à mesure de la dessiccation.

En revanche, pour la montmorillonite Ca, la phase solide constitue une trame, certes déformable, mais où les possibilités de glissement de feuillet à feuillet et de particule à particule sont beaucoup plus limitées. C'est la raison pour laquelle le retrait procède alors plus de la déformation d'un treillis que d'une véritable réorganisation de la phase solide.

Toutes ces données viennent à l'appui des résultats reportés antérieurement (TESSIER, 1975). Elles montrent en outre le caractère *anisotrope* de

la répartition des forces qui s'opposent à la déformation au sein d'une masse argileuse.

2) Etude de la structuration des argiles au cours du gonflement consécutif à la réhumectation

Les données précédentes relatives à l'évolution du volume durant la dessiccation, nous montrent l'importance primordiale que prend la nature des particules ainsi que leur mode d'association pour comprendre le comportement macroscopique des matériaux. Leur déformabilité et leur possibilité de glissement sont en effet très variées. De plus, suivant les argiles, les gonflements observés peuvent conduire à des volumes complètement différents. Ce sont donc ces paramètres que nous allons prendre plus spécialement en compte maintenant pour analyser la structuration macroscopique des argiles.

a) *Cas des smectites sodiques Na, NaCl $10^{-3}M$ (planche IX.a)*

La photo a de la planche IX réalisée au MEB permet de constater que l'organisation de la montmorillonite du Wyoming ne présente *aucune discontinuité macroscopique* lors de la réhumectation de pF 6 → 1,5. Il en est de même pour toutes les smectites Na, NaCl $10^{-3}M$, quelles que soient la contrainte appliquée et la charge du feuillet.

b) *Cas des montmorillonites de Wyoming Na, NaCl 1M (planche IX.b)*

Rappelons que l'humectation progressive (cf. chapitre III) de la montmorillonite Na, NaCl $10^{-3}M$, pF 6 réhydratée avec une solution de NaCl 1 M à P = 0,032 bar conduit à une augmentation du volume $\frac{\Delta e}{1+e} = 5,6$. Lorsque celle-ci est observée au MEB (photo b), on voit alors apparaître au sein de l'échantillon des discontinuités comparables à des *plans de cisaillement*. On note en effet que les particules situées de chaque côté de la discontinuité sont *recourbées* à la suite d'un glissement.

c) *Cas de la montmorillonite du Wyoming Ca et Mg (planche IX.c)*

La photo c de la planche IX a été obtenue à partir de la montmorillonite Mg pF 6 → 1,5, dont le gonflement macroscopique est $\frac{\Delta e}{1+e} = 3,01$. Dans ce cas, contrairement à la montmorillonite NaCl 1M, *aucune discontinuité* comparable à un plan de cisaillement n'est identifiable à notre échelle d'observation. On observe simplement quelques discontinuités internes parallèles au plan d'orientation préférentiel des particules. Il en est de même des échantillons pF 4 → 1,5 Ca et Mg, ainsi que pF 6 → 1,5 de la préparation Ca.

d) Cas de la smectite de Béthonvilliers Ca (planche IX.d et e)

Au cours de la réhumectation de pF 4 + 1,5, des discontinuités perpendiculaires à l'orientation des particules apparaissent (photo d). En revanche de pF 6 + 1,5 (photo e), les discontinuités font un angle différent qui se situe au voisinage de 45° par rapport au plan d'orientation principal des particules.

e) Cas de l'illite (planche IX.f)

Une structuration analogue se produit avec l'illite préparée sous la forme de petites pastilles comprimées et réhumectées à $P = 0,032$ bar (cf. chapitre VI). Il est bon de noter que dans ce cas l'augmentation du volume est particulièrement forte, puisque $\frac{\Delta e}{1+e} = 1,25$. Rappelons qu'avec des échantillons préparés sous forme de gâteaux beaucoup plus gros (III^e partie, cf. chapitre VI), aucune discontinuité macroscopique n'apparaît, et qu'en même temps $\frac{\Delta e}{1+e}$ est voisin de 0,20. On voit donc que dans l'illite, l'apparition des plans de cisaillement n'est possible que si le gonflement est suffisant. On remarquera aussi que les angles faits par les plans de cisaillement semblent dans ce cas plus aigus ($\neq 30^\circ$).

3) Discussion

En se référant aux données obtenues lors du retrait et au cours du gonflement des argiles, on est conduit à faire ressortir différents points quant à la structuration macroscopique des argiles.

a) D'après les données antérieures relatives à l'organisation des argiles pures au cours de la première dessiccation, il apparaît tout d'abord qu'il n'existe pas d'autre niveau d'organisation que celui correspondant à l'échelle de l'arrangement des particules dans les argiles (telles que nous les avons préparées). Il n'en serait pas de même si les échantillons étaient de taille plus macroscopique, car on verrait alors apparaître lors du retrait, des fentes de retrait, et probablement dans certains cas, si la dessiccation était plus rapide, la présence de fissures. Il est important de souligner que ces deux phénomènes (fissuration et présence de fentes de retrait) se produisant au cours de la réduction du volume apparent, correspondent surtout à une rupture du matériau *en traction*.

b) Lors de la réhumectation, compte tenu de l'organisation des argiles à l'état de départ (organisation à l'échelle des particules sans autre discontinuité plus macroscopique), on peut dire que les plans de

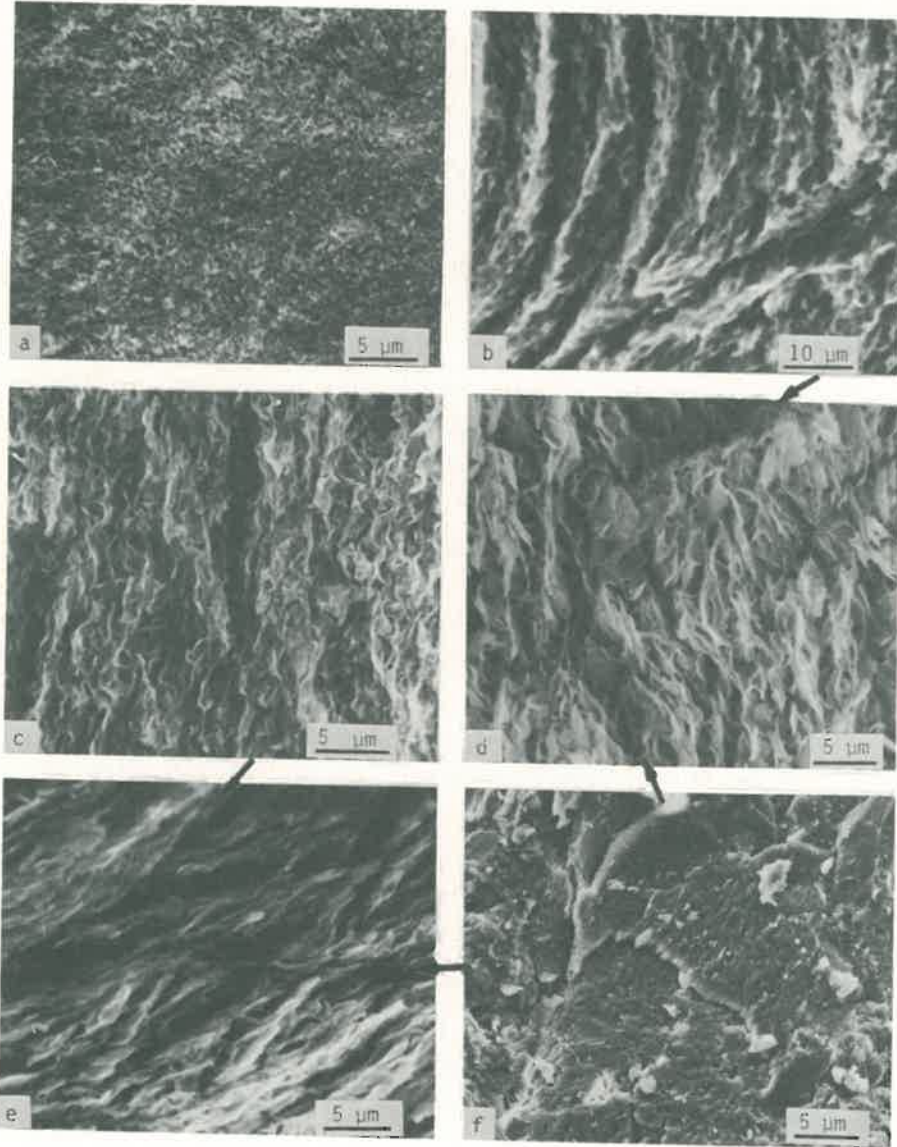


Planche IX - Organisation submacroscopique des argiles : (a) Wyoming Na, NaCl 10^{-3} M pF 6 \rightarrow 1,5 ; (b) Wyoming Na pF 6 \rightarrow 0,032 bar NaCl 1M ; (c) Wyoming Mg pF 6 \rightarrow 1,5 ; (d) Béthonvilliers Ca pF 4 \rightarrow 1,5 ; (e) Béthonvilliers pF 6 \rightarrow 1,5 ; (f) Illite du Puy Ca pastille \rightarrow 0,032 bar (point critique).

cisaillement qui apparaissent lors du gonflement recourent des organisations qui n'existaient pas à l'état initial. Nous pouvons donc en conclure que la réhumectation joue un rôle très actif et spécifique dans la structuration macroscopique ou submacroscopique des argiles.

c) Le gonflement étant lié à l'évolution de l'organisation du matériau argileux au niveau le plus fin et en particulier à l'éloignement de particules et de feuillets, il en résulte que c'est tout l'ensemble de ces petits déplacements se produisant à l'échelle de l'assemblage des particules qui entraîne réellement le *cisaillement* du matériau au niveau macroscopique ou submacroscopique. Ceci est d'ailleurs en parfait accord avec les données de QUIRK (1978).

Mais l'ampleur de l'augmentation du volume apparent et la présence de particules plus ou moins rigides pouvant glisser plus ou moins facilement les unes sur les autres, jouent un rôle essentiel dans la formation et la direction des plans de cisaillement :

- ainsi, plus les particules sont rigides (illite, argiles micacées, certaines smectites comme par exemple celle de Béthonvilliers pF 6 → 1,5 qui contient une forte proportion de K non échangeable entre les feuillets), plus les plans de cisaillement font un angle petit avec le plan d'orientation maximal des particules ;

- au contraire, plus les particules sont déformables, plus les angles des plans de cisaillement sont grands (cas des smectites pures : W Na, NaCl 1M, B Ca pF 4 → 1,5).

d) Il est à noter encore que suivant les niveaux de dessiccation, les plans de cisaillement délimitent par exemple dans la smectite de Béthonvilliers des domaines de forme différente :

- ils se rapprochent de parallélépipèdes pour pF 4 → 1,5
- ils sont plus anguleux pour pF 6 → 1,5

Au total, on note que c'est tout le problème du rôle des contraintes dans la structuration macroscopique des argiles en réhumectation qui est posé à ce stade. Pour aborder cette question, il faudrait naturellement prendre en compte les constituants non phylliteux des sols et d'autre part, entreprendre une étude complète sur le mécanisme du cisaillement.

e) Enfin, on peut souligner que dans les smectites Na préparées avec une solution diluée, *les plans de cisaillement ne se forment pas*. Le gonflement se produit alors entre des particules et éventuellement des feuillets qui peuvent glisser aisément les uns sur les autres.

III.- CONCLUSIONS

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre démontrent incontestablement que *la phase de réhumectation constitue une phase très active du comportement macroscopique des systèmes eau-argile*. C'est en effet lors de la réhumectation qu'apparaissent différentes discontinuités macroscopiques à l'échelle millimétrique et/ou centimétrique. Ces discontinuités ne se produisent pas lors de la dessiccation, et celles qui apparaissent alors (fissures, fentes de retrait) sont de tout autre nature : elles se forment *en traction*, alors que les premières résultent de *compressions*.

Les résultats montrent aussi que l'ensemble des paramètres que nous pouvons relier à "l'histoire des matériaux" joue un rôle considérable dans les propriétés de gonflement et de structuration :

- Ainsi, il est d'abord nécessaire de prendre en compte *les contraintes maximales qu'a subi un matériau à un moment donné de son histoire* : ceci rejoint nos conclusions à propos du comportement hydrique.

- Pour comprendre le comportement macroscopique du sol, il faut avoir en outre des données précises sur les modalités de réhydratation du matériau, c'est-à-dire sur le régime hydrique du sol et les conditions climatiques. Il ne s'agit certes pas d'une donnée nouvelle, mais il est incontestable que l'accent devra plus être mis dorénavant sur *les gradients de potentiel de l'eau* qui peuvent se développer lors de la réhumectation des matériaux.

Enfin, il y a lieu de faire ressortir l'importance des plans de cisaillement qui se développent lors de la réhumectation. On n'a pas affaire ici à un processus analogue au délitement résultant de l'effet d'un gradient de potentiel de l'eau, mais à un phénomène directement lié à l'ampleur du gonflement et aux caractéristiques des particules et des feuillets eux-mêmes, c'est-à-dire en définitive, à l'organisation à l'échelle du micron et à la structure interne des particules.

Il est certain que ces données ne constituent qu'un premier aperçu des conditions qui président à l'évolution de la structure macroscopique. Nous n'avons pas envisagé par exemple l'intervention d'un phénomène climatique tel que le gel, ni la mise en jeu d'autres actions résultant de l'activité de l'homme ou encore des êtres vivants. Cela sera envisagé ultérieurement et constituera le thème des recherches futures.

*

* * *

Ce chapitre, ainsi que le chapitre précédent a été consacré à une présentation complète des résultats par secteur : nous avons d'abord été amené à préciser les modalités de l'hydratation et de la genèse de la porosité microstructurale, puis à envisager l'évolution de l'organisation en relation avec les propriétés macroscopiques des matériaux argileux.

Afin de donner une vision plus globale du comportement hydrique et de l'organisation des matériaux argileux, nous allons maintenant, en nous appuyant sur quelques schémas récapitulatifs, proposer une synthèse de l'ensemble des données obtenues au cours des recherches aussi bien en dessiccation qu'en réhumectation. C'est ce qui fera l'objet du chapitre X.

CHAPITRE X

ASPECT SYNTHÉTIQUE DE L'ÉVOLUTION DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX ARGILEUX AU COURS DE LA DESSICCATION ET DE LA RÉHUMECTATION

Introduction

A ce niveau de la discussion, il ne s'agit pas de résumer les divers résultats rapportés dans ce mémoire, mais bien de donner une vision d'ensemble de l'évolution des matériaux, en considérant plus particulièrement les grands paramètres qui nous ont servi au cours de l'étude.

A cet effet, nous avons rassemblé sous forme de schémas et pour chacun des grands types de matériaux argileux, l'évolution du système en fonction de l'intensité des contraintes qui lui sont appliquées. Cette évolution concerne :

- les différents niveaux d'organisation de la phase solide depuis l'empilement des feuillets (cristallites) jusqu'à l'évolution microstructurale (assemblage des particules) ;

- le volume apparent ;

- et enfin la teneur en eau.

Le bilan des résultats sera envisagé, d'abord au cours de la première dessiccation, puis lors de la réhumectation.

I.- EVOLUTION GENERALE DES MATERIAUX ARGILEUX AU COURS DE LA PREMIERE DESSICCATION

1) Evolution du volume respectif des différentes phases (solide, solution, air) en fonction de la contrainte P à laquelle le matériau est soumis

La fig.X.1 rassemble à cet effet pour les grands types d'argiles les données relatives à l'évolution du volume apparent des échantillons, en rapportant le volume total à une constante du système qui est le volume du solide, soit :

$$\frac{V_s + V_w + V_a}{V_s} = \frac{V_s + V_v}{V_s} = 1 + e$$

A partir de là, pour des volumes de solide identiques, il devient possible de comparer l'évolution du volume des deux autres phases (air et eau) au sein des différentes argiles.

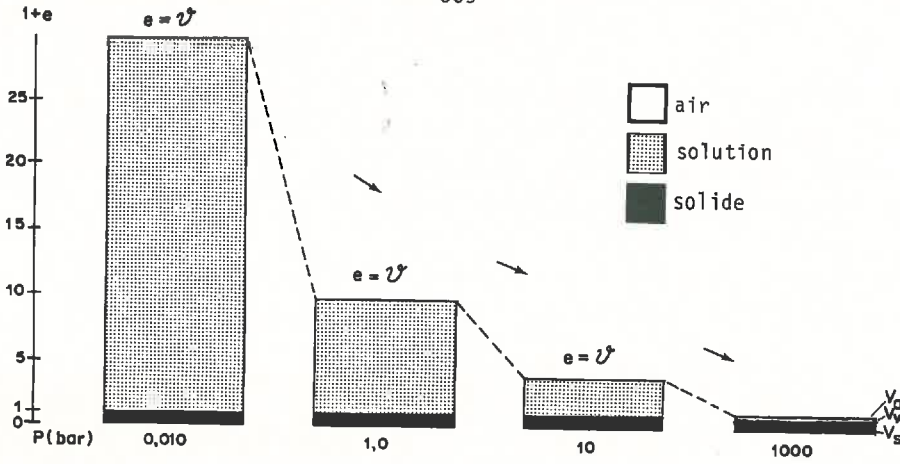
L'examen de cette figure montre tout d'abord qu'au cours de la première dessiccation, les volumes correspondant à $P = 0,010$ bar (pF 1) vont de $1 + e \sim 4$ à $1 + e \sim 30$ quand on passe d'une kaolinite ou d'une illite à une smectite Ca, puis à une smectite Na de basse charge ($z \sim 0,35$) préparée avec une solution saline de NaCl très diluée ($10^{-3}M$).

Ensuite, lorsque la valeur de P augmente, les volumes apparents diminuent progressivement et on remarque que les volumes finaux obtenus à $P = 1000$ bars (pF 6) sont d'autant plus faibles que l'argile est au départ plus hydratée : on obtient par exemple $1 + e \approx 1,4$ pour une montmorillonite Na, alors que le volume final $1 + e$ avoisine 2,1 pour la kaolinite de St-Austell.

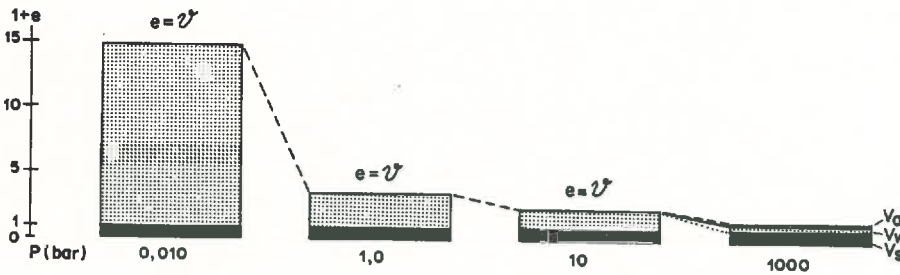
Par ailleurs, si on examine l'entrée de l'air au sein d'un matériau argileux, on constate que celle-ci se situe à une valeur de P d'autant plus faible que l'échantillon est moins hydratée : pour la kaolinite, le point d'entrée de l'air se trouve au voisinage de $P = 1$ bar ; pour l'illite, il est proche de $P = 10$ bars ; alors que pour les smectites, il n'apparaît qu'à environ $P = 1000$ bars.

2) Evolution concomitante de l'organisation des matériaux

L'évolution obtenue est reportée sur la fig.X.2, où l'on peut suivre en même temps la diminution du volume apparent ($1 + e$) et la transformation



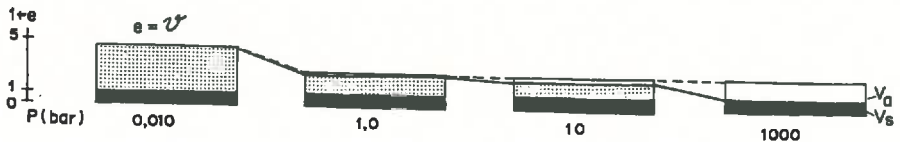
Smectites Na, NaCl 10^{-3} M et K, KCl 10^{-3} M



Smectites Ca, CaCl $_2$ 10^{-3} M et Mg, MgCl $_2$ 10^{-3} M



Illites Ca, Mg, K et Na



Kaolinites (S! Austell)

Fig.X.1 - Représentation schématique de l'évolution du volume apparent ($1 + e$) et des composantes du volume (solide-solution-air) des grands types de matériaux argileux au cours de la première dessiccation depuis $P = 0,010$ bar (pF 1) jusqu'à $P = 1000$ bars (pF 6)

de l'organisation du matériau argileux. La représentation schématique de l'organisation a été réalisée de façon que, d'une part les particules apparaissent préférentiellement sur la tranche, et d'autre part, que la hauteur des schémas soit proportionnelle au volume apparent des échantillons. Les organisations internes sont en outre présentées à la même échelle. Nous examinerons successivement l'organisation pour $P = 0,010$ bar, puis l'évolution de $P = 0,010$ à $P = 1000$ bars.

a) A $P = 0,010$ bar, il est aisé de distinguer deux grands types de matériaux argileux :

. les smectites dont la microorganisation se présente sous la forme d'un réseau continu, sans que l'on puisse distinguer les particules constitutives.

. les autres argiles (kaolinites et illites en particulier), dans lesquelles il est possible de mettre en évidence des *particules* dont l'extension suivant le plan a b peut être aisément définie. Rappelons que ces particules sont des *crystallites* pour la kaolinite et des *microdomaines*, c'est-à-dire des agrégats de cristallites pour l'illite (fig.X.3).

Revenons maintenant au cas des smectites où les parois des pores du réseau sont des quasi-cristaux constitués dans tous les cas par l'association de feuillets disposés face à face et séparés par des couches d'eau organisée ou bien par un film d'eau : *l'organisation générale du système est donc pour les smectites liée à la présence d'une phase solide hydratée*. En outre, suivant la nature du cation saturant la capacité d'échange (mais aussi en fonction de la composition de la solution), deux grands types de systèmes eau-smectites doivent être distingués (fig.X.3 et X.4).

- Smectites Na préparées avec une solution diluée ($10^{-3}M$) et aux faibles valeurs de P ($\sim 0,1$ bar) : la distance interfoliaire est ici > 35 Å et compatible avec l'existence d'une double couche diffuse. L'épaisseur de la paroi est voisine de 1000 Å, mais le nombre de feuillets constituant celle-ci est limité (~ 10). Quant à l'organisation générale du système, elle correspond, dans le cas extrême, à un assemblage de particules primaires ($\emptyset < 0,5$ μm) : d'où les petits pores du réseau. Remarquons ici que l'eau interfoliaire de la double couche diffuse peut, pour les smectites de très basse charge ($z \sim 0,30$), représenter la plus grande partie de l'eau du matériau.

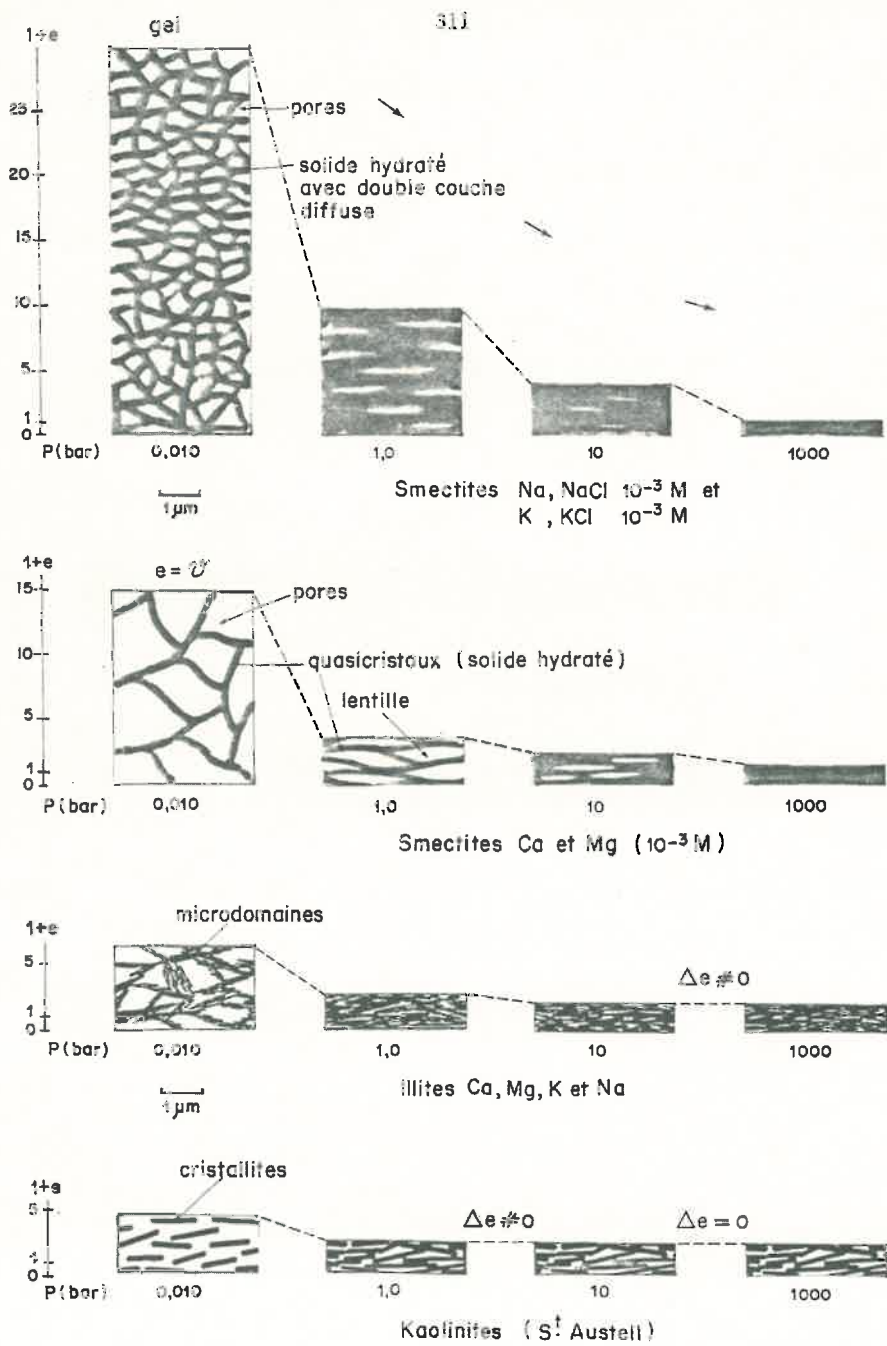


Fig.X.2 - Représentation schématique de l'évolution du volume apparent $(1 + e)$ et de l'organisation générale des grands types de matériaux argileux au cours de la première dessiccation depuis $P = 0,010$ bar (pF 1) jusqu'à $P = 1000$ bars (pF 6)

- Smectites Ca : l'épaisseur de la paroi (quasi-cristal) est comparable à celle de la smectite Na (1000 Å), mais c'est au niveau de la structure interne et de l'extension suivant le plan a b que celle-ci est différente (fig.X.3 et X.4) :

- la distance interfoliaire est réduite (3 couches d'eau)
- le nombre de feuillets est > 50 environ
- l'extension suivant a b peut conduire, par chevauchement des particules primaires ou libres, à des édifices à extension latérale considérable.

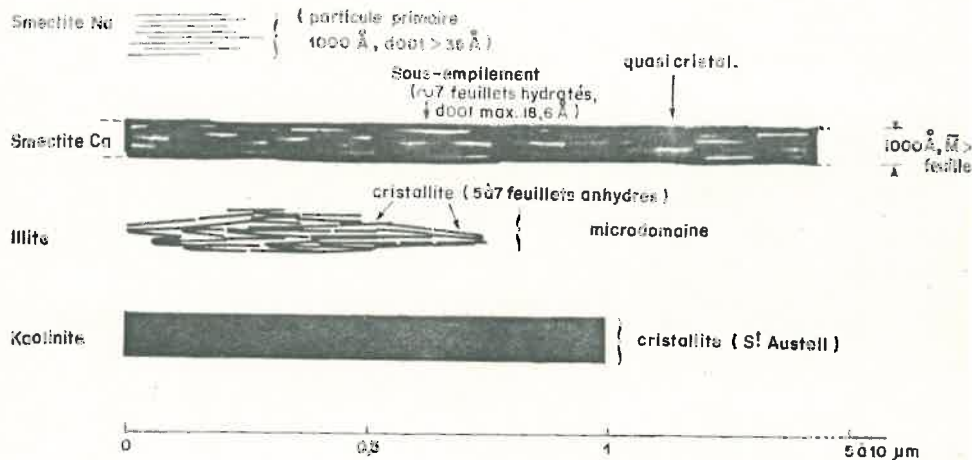


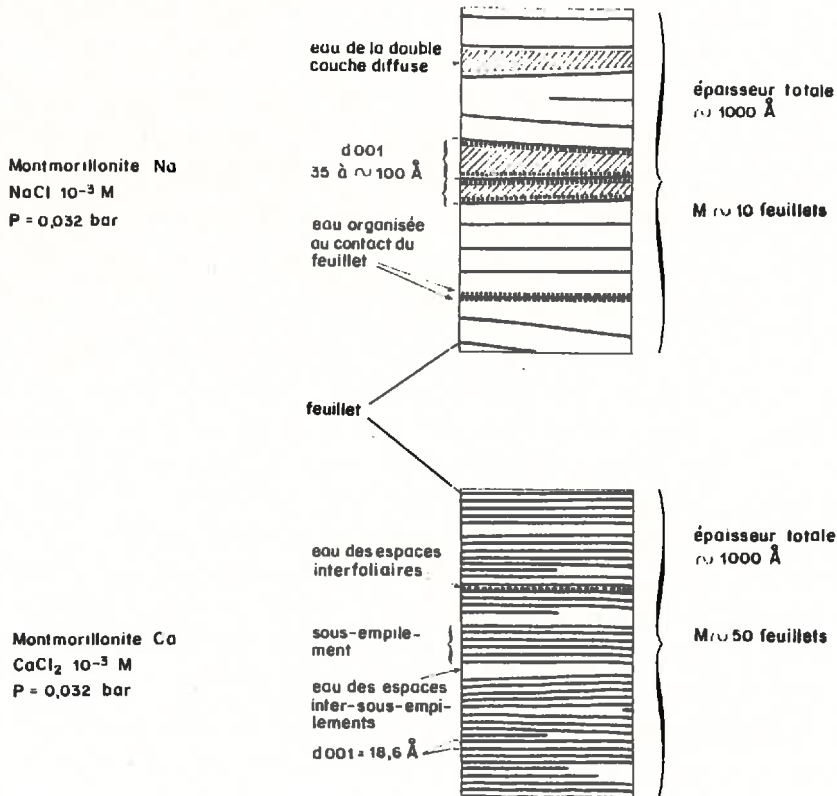
Fig.X.3 - Représentation schématique des grands types de particules des argiles aux faibles contraintes ($P < \sim 1$ bar)

Ce type d'organisation est caractéristique des smectites Ca, Mg, Na, NaCl solution concentrée (~ 1 M). Il se distingue du système eau-smectite Na solution diluée par la présence de pores de plus grande dimension, celle-ci pouvant être de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ à $P = 0,010$ bar (au cours de la première dessiccation, fig.X.2).

b) Au cours de la dessiccation de $P = 0,010$ bar à $P = 1000$ bars, l'étude de l'évolution parallèle de l'organisation et du volume apparent (fig.X.2) conduit aux observations suivantes :

. pour les illites et kaolinites, il s'agit d'un réarrangement des particules jusqu'à l'obtention d'un contact qui se fait *grosso modo* face à face. A ce propos, il est bon de noter que dans la kaolinite, les cristallites sont largement au contact le plus étroit à $P = 1$ bar, alors qu'il faut dépasser 10 bars pour l'illite.

. dans le cas des smectites, les pores du système disparaissent *progressivement* au cours de la dessiccation. Il faut signaler en outre qu'aux fortes valeurs de P (~ 1000 bars), un parallélisme strict entre les feuillets est pratiquement réalisé, c'est-à-dire qu'à partir de là, le volume apparent n'est pas très éloigné du volume minimal idéal.



Structure interne de la paroi des pores (quasicristal)

Fig.X.4 - Représentation schématique de la structure interne de la paroi des pores (quasi-cristal) des montmorillonites Na et Ca aux fortes teneurs en eau ($P \leq \sim 1$ bar)

II.- EVOLUTION DES MATERIAUX ARGILEUX AU COURS DE LA REHUMECTATION (Fig.X.5 et X.6)

1) Evolution du volume (Fig.X.5)

Les matériaux étudiés au cours de ce travail ont été laissés en équilibre avec une pression de 10 bars ou de 1000 bars. Comme cela a été indiqué dans la fig.X.1, le volume poral peut être alors, soit saturé d'eau (smectites à $P = 10$ bars), soit largement rempli d'air (kaolinites et illites à $P = 1000$ bars).

A la réhumectation maximale ($P = 0,010$ bar), on constate que les échantillons sont toujours saturés d'eau et que l'évolution du volume apparent est très faible pour les illites et les kaolinites, forte pour les smectites Ca et très forte pour les smectites Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$.

Parallèlement, même si l'évolution de la teneur en eau passe essentiellement par un remplissage de l'espace *interparticulaire* disponible, l'évolution du volume apparent n'est pas du tout négligeable ($\sim 20\%$) : il en résulte que *les illites et kaolinites gonflent d'un point de vue macroscopique*.

2) Evolution de l'organisation (Fig.X.6)

Les données rassemblées dans la fig.X.6 montrent aisément que l'évolution du volume apparent des illites et des kaolinites est liée à une réorganisation limitée de la phase solide. En revanche, chez les smectites Ca, le gonflement est essentiellement réalisé grâce à la création de pores. On ne revient pas toutefois à l'organisation isotrope et donc à la teneur en eau des argiles obtenues lors de la première dessiccation. En outre, contrairement aux kaolinites et aux illites, la dessiccation joue un rôle important sur l'évolution de l'organisation des argiles obtenue lors de la réhumectation. C'est ainsi que plus la smectite Ca a été séchée au préalable, plus les parois des pores restent épaisses et moins l'argile se réhydrate.

Un tel phénomène ne se produit pas, au moins en valeur relative et avec une aussi grande ampleur, chez les smectites Na : l'évolution de la distance interfoliaire (présence d'une double couche diffuse) est alors suffisante pour aboutir à un système pratiquement *analogue* (à tous les niveaux d'organisation) à celui correspondant à la première dessiccation (cf.fig.X.3 et X.4).

* * *

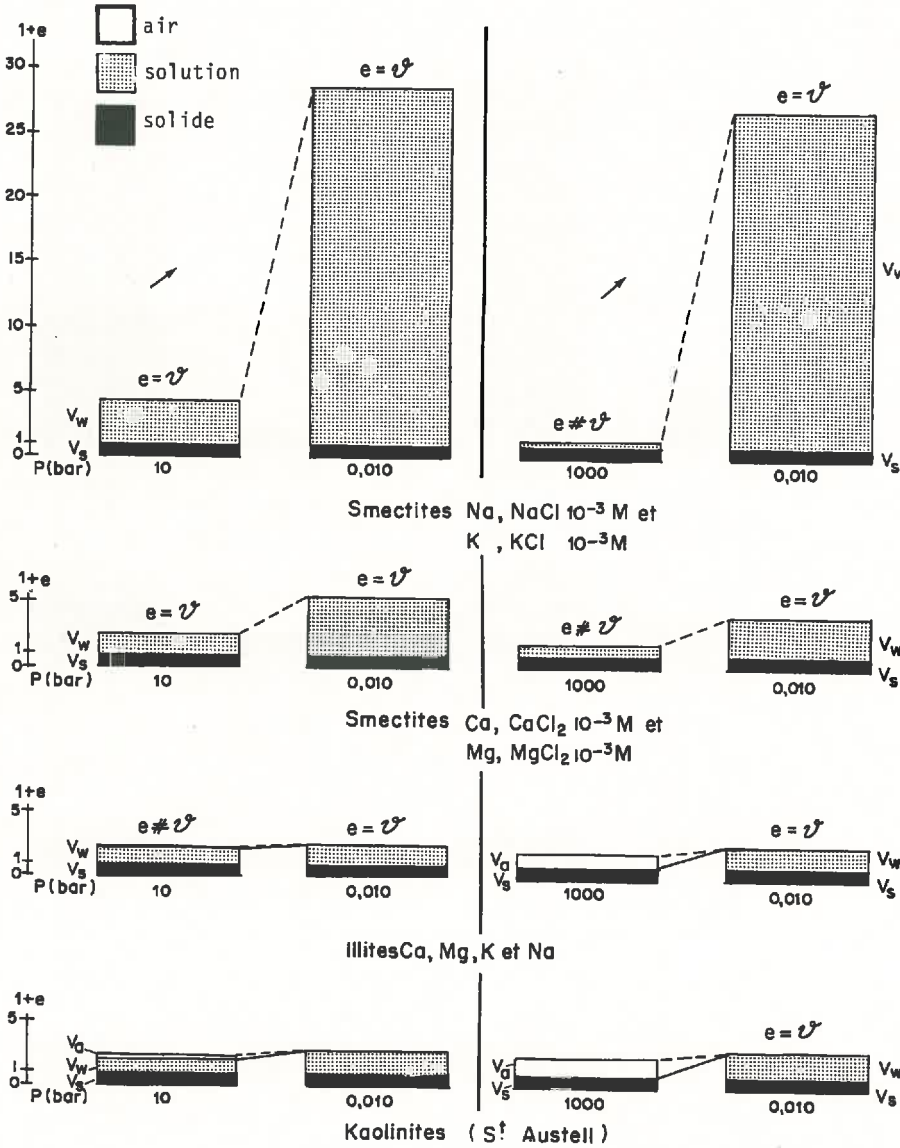


Fig.X.5 - Représentation schématique de l'évolution du volume apparent ($1 + e$) et des composantes du volume (solide, solution, air) au cours de la réhumectation depuis $P = 10$ bars ($pF 4$) et $P = 1000$ bars ($pF 6$) des grands types de matériaux argileux.

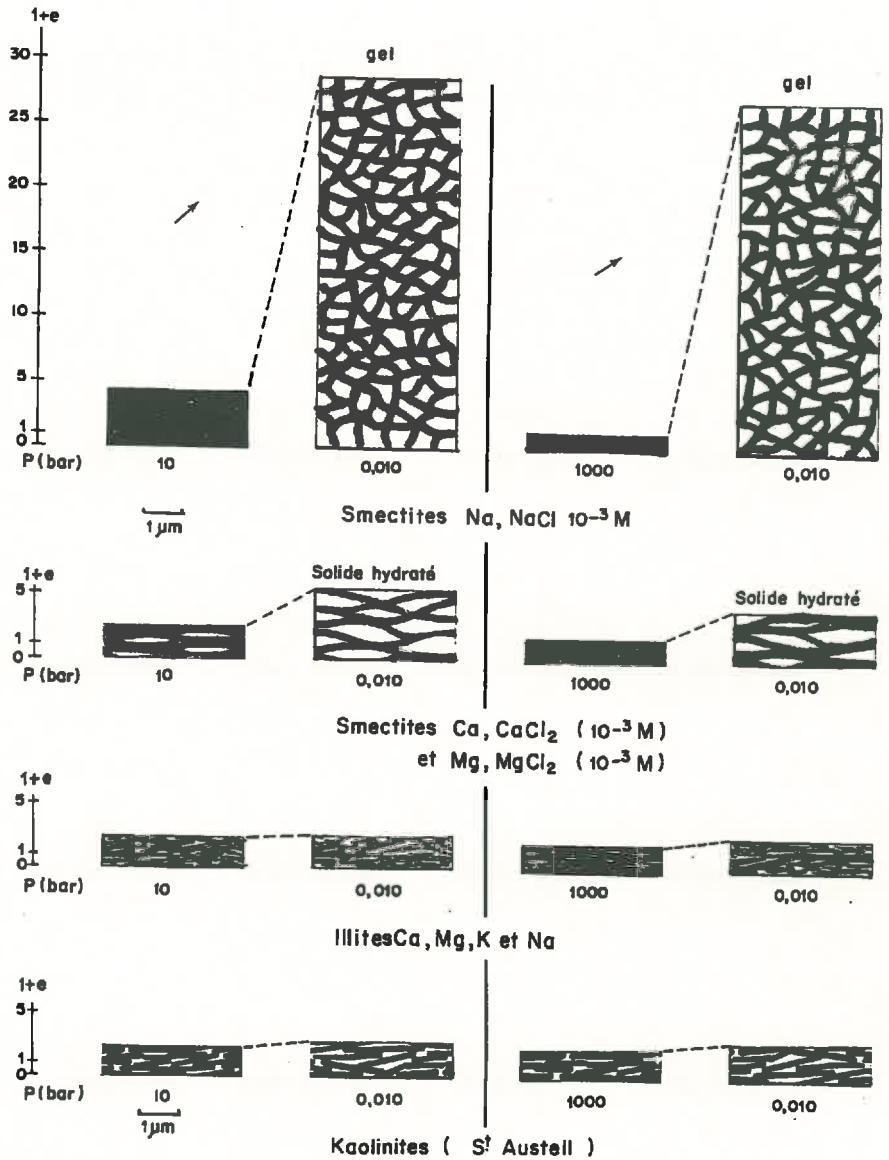


Fig.X.6 - Représentation schématique de l'évolution du volume apparent ($1 + e$) et de l'organisation générale des grands types de matériaux argileux au cours de la réhumectation depuis $P = 10$ bars (pF 4) et $P = 1000$ bars (pF 6).

En définitive, il apparaît que l'évolution du volume apparent des argiles résulte de l'individualisation d'organisations, qui sont par ailleurs spécifiques de chaque niveau de contrainte :

- Dans les smectites, la phase gel est caractéristique du domaine de formation de la double couche diffuse. Celle-ci ne se développe, avec des échantillons Na, NaCl $10^{-3}M$, que pour des pressions inférieures à 10 bars environ. Avec d'autres cations (Ca, Mg), les espaces interfoliaires sont constitués par des couches d'eau organisées (3 couches pour $P < 50$ bars). Le quasi-cristal correspond alors à un *solide hydraté stable* qui délimite, grâce à la courbure des parois (quasi-cristaux), des pores dont la taille devient maximale lorsque la pression externe est pratiquement nulle.

- Dans le cas des autres argiles, même si les cations fixés sur la surface sont hydratés, l'essentiel de l'hydratation est réalisé dans les pores délimités par *des particules quasi-rigides*. Le remplissage et la vidange de ceux-ci obéit à un phénomène de type *capillaire*, en sorte que la taille des pores remplis d'eau peut être calculée à partir de la loi de LAPLACE-KELVIN.

Ainsi les grands types d'évolution semblent bien être parfaitement caractéristiques des principales espèces argileuses présentes dans les sols.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le but essentiel de ce travail consistait à analyser et à interpréter le comportement hydrique, ainsi que la genèse et l'évolution de la structure des matériaux argileux dans les sols. A cet effet, la méthode utilisée a reposé sur deux grands types d'investigations :

- 1) Etude de l'évolution simultanée de caractéristiques globales, telles que la teneur en eau et le volume poral, en fonction de paramètres énergétiques (contraintes) ;
- 2) Analyse des systèmes aux différents niveaux d'organisation de la phase solide en relation avec l'évolution des phases fluides (solution et air), c'est-à-dire depuis le niveau d'organisation correspondant à l'unité structurale (feuillet) jusqu'à ceux de l'ordre centimétrique.

Ceci étant, les recherches entreprises ont comporté principalement :

- d'une part, une étude de matériaux argileux *fortement hydratés*, donc situés dans le domaine énergétique normal du fonctionnement des sols ;
- d'autre part, une caractérisation de l'évolution simultanée de l'organisation de la phase solide par des méthodes d'observation (M.E.B. et M.E.T.) et de mesure (diffusion des rayons X aux petits angles).

Les résultats obtenus, même s'ils ne concernent que des matériaux argileux purs, permettent d'ores et déjà de fixer le cadre et les modalités de l'évolution de l'organisation des matériaux argileux dans les sols.

CARACTÉRISATION DES MINÉRAUX ARGILEUX : IMPORTANCE DE LA NOTION DE PARTICULE

Il ressort tout d'abord des résultats de ce mémoire, que les feuillets des argiles ne se présentent jamais de façon indépendante au sein d'un *matériau* argileux, même lorsque celui-ci contient une très forte quantité d'eau. Il s'agit très généralement d'assemblages plus macroscopiques, des "particules", qui peuvent être en fait de trois types (cf. fig.X.3) :

- 1) *des cristallites isolés* : c'est le cas des minéraux de type kaolinite ; ils se présentent ainsi sous la forme de plaquettes, dont la taille varie suivant l'origine génétique du minéral.
- 2) *des microdomaines*, qui sont caractéristiques des argiles micacées (illites). Il s'agit là de l'assemblage d'un nombre plus ou moins important de cristallites élémentaires.
- 3) *les quasi-cristaux*, qui constituent les particules spécifiques des smectites.

Dans le cas des cristallites et des microdomaines, la taille n'est modifiée, ni par la composition de la solution, ni par la nature du cation échangeable utilisé lors de la préparation des échantillons.

En revanche, chez les smectites, *la taille* des quasi-cristaux est essentiellement variable : le nombre de feuillets disposés face à face, ainsi que l'extension des quasi-cristaux suivant le plan a b est modifiée en fonction des différents paramètres du milieu.

Si l'on s'en tient au nombre de feuillets, il apparaît que :

- l'augmentation de la charge du feuillet ($0,29 < z < 0,6$) ;
 - le passage d'un cation monovalent (Na, K) à un élément divalent (Mg, Ca) ;
 - l'élévation de la concentration saline ($\text{NaCl } 10^{-3}\text{M} \rightarrow \text{NaCl } 1\text{M}$) ;
- c'est-à-dire tout ce qui renforce la cohésion entre les surfaces basales, tend à augmenter à la fois *le nombre de feuillets* constituant les quasi-cristaux et leur extension suivant le plan a b.

Il en est de même de l'application d'une contrainte externe qui peut, elle aussi, entraîner au cours de la dessiccation une augmentation du nombre de feuillets au sein des quasi-cristaux.

Ainsi, contrairement aux illites et aux kaolinites, il apparaît impossible dans les smectites de définir une particule stable qui soit caractéristique du minéral ; la taille des quasi-cristaux est éminemment variable et il en résulte un certain nombre de conséquences sur l'organisation du système eau-smectite, qu'on peut résumer ainsi :

- dès que les conditions optimales de dispersion ne sont pas réunies, les particules libres ou primaires, c'est-à-dire les plus petites particules qui peuvent être séparées, ne jouent plus un rôle en tant qu'individu, mais font partie d'un ensemble plus macroscopique : le quasi-cristal.

- le terme quasi-cristal est tout à fait adapté, car il s'agit d'un véritable accollement structural réalisé par l'intermédiaire des faces basales : il n'est pratiquement pas possible en effet de distinguer les particules initiales au sein des quasi-cristaux.

- l'évolution de la géométrie du quasi-cristal implique une organisation d'ensemble tout à fait spécifique. Les quasi-cristaux forment à la suite d'accolements face à face des entités à extension latérale considérable, qui conduisent à l'individualisation d'un réseau tridimensionnel.

En définitive, il résulte de tout cela que la caractérisation des minéraux argileux implique la connaissance de tous les niveaux d'organisation, et pas seulement de l'unité structurale (feuillets et espaces interfoliaires) comme on avait tendance à le faire jusqu'ici.

COMPORTEMENT HYDRIQUE EN RELATION AVEC LES NIVEAUX D'ORGANISATION

L'évolution de la teneur en eau des matériaux argileux traduit en fait, aussi bien au cours de la première dessiccation que lors des cycles d'humectation et de dessiccation ultérieurs, des changements dans l'organisation qui peuvent se manifester à trois niveaux :

- arrangement des particules (orientation-désorientation),
- taille des particules (suivant le plan basal et l'épaisseur),
- structure interne des particules (évolution de d001 dans le cas des smectites).

En se référant alors à l'évolution de ces trois niveaux d'organisation, il devient possible de donner une signification générale aux courbes d'absorption et de désorption d'eau dans le domaine des activités de l'eau (a_w)

allant notamment de 0,5 à 0,9999, c'est-à-dire pour des valeurs du pF allant de 6 à ~ 1 ($1000 < P < 0,010$ bar) :

- dans le cas des *illites* et *kaolinites*, seul l'arrangement est susceptible d'évoluer. L'hystérésis observée au cours de la réhumectation par rapport à la première dessiccation doit avant tout être reliée à l'évolution quasi irréversible de la seule orientation des particules. Dans ce cas :

- . les espaces interfoliaires sont anhydres ;
- . les particules sont rigides ou quasi-rigides ;
- . l'extension suivant le plan a b des feuilletts est limitée ($\sim < 1 \mu\text{m}$).

L'eau se trouve alors localisée dans les vides ménagés entre les cristallites, ou bien entre les microdomaines disposés grossièrement face à face. En outre, l'évolution de l'organisation au cours de cycles de dessiccation et d'humectation reste très limitée.

- pour les *smectites*, l'évolution du système affecte l'ensemble des niveaux d'organisation, car les espaces interfoliaires sont alors hydratés. Mais il y a lieu de souligner en fait l'existence de deux grands types de systèmes eau-smectite :

1) Les systèmes eau-smectites Na préparés avec une solution diluée. L'évolution se produit, même aux plus faibles contraintes, à la fois au niveau de l'arrangement, de la taille et de la structure interne des particules. Les données de diffusion des rayons X aux petits angles font apparaître deux grands domaines d'évolution du système :

- $P > \sim 25$ bars, les espaces interfoliaires sont séparés par des couches d'eau organisées ($\sim \leq 4$) ;
- $P \leq \sim 10$ bars, les espaces interfoliaires sont compatibles avec l'existence d'une double couche diffuse. Dans ce dernier cas, l'eau interfoliaire peut devenir considérable et représenter l'essentiel de l'eau retenue dans le matériau. En outre, l'évolution du système au niveau interfoliaire peut, en pratique, être considérée comme parfaitement réversible au cours de la dessiccation comme lors de l'humectation : il n'y a donc pas vraiment de phénomène d'hystérésis pour les smectites Na préparées en présence d'une solution diluée.

2) Pour tous les autres systèmes (Ca-Mg ou Na solution concentrée), il faut dépasser une pression de ~ 50 bars pour toucher à l'eau interfoliaire. Ces smectites sont donc, dans une très large gamme de contrainte, des édifices cristallins hydratés très stables. Mais, l'arrangement et la dimension des quasi-cristaux (nombre de feuillet) sont en revanche essentiellement variables. L'évolution du système procède donc à la fois d'une modification de la *taille* des pores et, par regroupement ou division des quasi-cristaux, du *nombre* de pores.

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent d'ailleurs que les pores inter-quasi-cristaux représentent alors l'essentiel de l'eau du matériau et qu'ils atteignent leur taille maximale lorsque plusieurs conditions sont réunies :

- grande extension latérale ($\emptyset > 5 \mu\text{m}$)
- espace interfoliaire stable avec des couches d'eau organisées (absence de couche diffuse)
- grande flexibilité.

Pour ces types de préparations, on constate aux faibles valeurs de la contrainte ($P < \sim 1$ bar) que les pores prennent la forme de "cages" proches de *sphères* ou encore de *lentilles* de forme très régulière. Ceci suggère un mécanisme de formation des pores, qui est en relation avec l'énergie interfaciale solution-surface externe des quasi-cristaux.

PASSAGE AUX PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES

Les résultats de ce mémoire ont été obtenus, soit au cours de la première dessiccation ce qui implique initialement la mise en oeuvre d'une *agitation mécanique*, soit au cours de la réhumectation c'est-à-dire lors d'une phase faisant essentiellement intervenir *les forces d'hydratation*. Le premier cas correspond à l'individualisation d'une formation argileuse, le second au fonctionnement d'un matériau dans des conditions "normales" au sein d'une structure pédologique.

Ceci étant, le problème majeur lorsqu'on envisage les propriétés macroscopiques des matériaux argileux, concerne la mise en évidence des paramètres qui jouent un rôle important sur les caractéristiques du système et qui, de ce fait, doivent être pris en compte pour comparer les matériaux entre-eux :

- Le premier type de paramètre a trait à la définition de la meilleure référence possible permettant de rapporter l'ensemble des résultats et en particulier les données globales, telles que la teneur en eau et le volume poral des échantillons. Pour des échantillons de sol, argileux ou non, c'est *le volume de solide* qui paraît être la meilleure référence, car il permet de comparer entre-eux des matériaux de masse volumique différente. De cette manière, les données relatives au volume poral (indice des vides) et au contenu en eau (indice d'eau) se présentent ainsi comme des valeurs additives.

- D'un autre côté, à partir des données relatives au volume respectif des différentes phases (solide, solution, air), il ne s'agit pas seulement de rapporter les propriétés de gonflement du matériau au niveau cristallin, mais bien de définir *le gonflement au sens physique*. A cet effet, il devient nécessaire de faire intervenir les volumes initiaux et finaux des matériaux.

. Les résultats obtenus montrent que le volume minimal dépend avant tout de la possibilité d'acquies lors de la dessiccation un certain *parallelisme* au niveau de l'arrangement de particules. De ce fait, ce sont les argiles qui possèdent les particules les plus grossières et les plus rigides (espaces interfoliaires anhydres) qui présentent le désordre le plus important, et donc le volume minimal le plus élevé ($e \sim 1,1$) : c'est le cas extrême des kaolinites grossières. En revanche, dans les smectites, le *parallelisme* acquis lors de la dessiccation est tel qu'on arrive pratiquement au volume théorique minimal, compte tenu de l'espace interfoliaire ($e \sim 0,5$). Ceci provoque la disparition quasi-complète des pores mis en évidence aux fortes teneurs en eau.

. En ce qui concerne le volume maximal, celui-ci n'est obtenu, soulignons-le, qu'à des contraintes extrêmement faibles, ce qui correspond à des activités de l'eau voisines de 0,99999. A ce sujet, nous avons montré que la seule prise en compte d'une contrainte, c'est-à-dire d'un paramètre d'ordre énergétique, est tout à fait insuffisante pour déterminer le comportement hydrique et l'organisation du matériau, à quelque niveau d'organisation que ce soit.

1) un matériau qui a subi une agitation mécanique, c'est-à-dire un remaniement ne peut être comparé à un échantillon qui aura été affecté par une dessiccation préalable ;

2) le niveau de dessiccation peut aussi, en l'absence d'agitation mécanique, provoquer une évolution irréversible du système ;

3) enfin, suivant que l'échantillon est humecté brutalement, c'est-à-dire soumis à de forts gradients de potentiel de l'eau (humectation d'un échantillon fortement séché au contact d'eau proche de l'eau libre) ou encore que l'humectation est réalisée très progressivement, on aboutit à un matériau dont les caractéristiques peuvent être totalement différentes.

En fait, ce sont ces paramètres qui conduisent à définir ce qu'il est convenu d'appeler l'"histoire des matériaux" ; ils doivent donc nécessairement être pris en compte lors de l'étude de tout matériau argileux. Ainsi, en ce qui concerne les sols, il est clair que les éléments du climat jouent un rôle majeur et notamment :

- par l'intermédiaire de la variation du potentiel de l'eau saisonnier : l'accent doit être mis alors sur les gradients de potentiel développés lors de la réhumectation ;

- et par l'intermédiaire des contraintes maximales qu'a subies le matériau à un moment donné de son histoire. Il s'agit là d'un état de référence analogue à celui que l'on peut mettre en évidence en mécanique des sols par l'intermédiaire de la "surconsolidation", et qui est comparable à la notion de "contrainte équivalente" (CONCARET *et al.* 1981).

. A partir de là, les volumes finaux et initiaux étant définis, il est particulièrement intéressant de rapporter les résultats du gonflement en considérant la variation relative du volume $\frac{\Delta e}{1+e}$. On constate alors que, même les matériaux argileux non expansibles, gonflent macroscopiquement.

Ainsi est-on amené, en se référant au gonflement maximal, à distinguer différentes argiles :

- . argiles extrêmement gonflantes (smectites Na et K, solution diluée)
- . argiles très gonflantes (smectites Ca, Mg et Na solution concentrée)
- . argiles peu gonflantes (illites et kaolinites, quel que soit le cation échangeable)
- . argiles non gonflantes (échantillon d'hallowysite étudié)

Il est à remarquer que le niveau de dessiccation intervient aussi et de manière très prononcée sur l'ensemble des propriétés du système :

- Ce sont les matériaux argileux qui sont les plus susceptibles de

réduire très fortement leur volume apparent au cours de la dessiccation et qui sont les plus fortement desséchés, qui en valeur relative gonflent systématiquement le plus.

- Lors de la réhumectation, du fait des contraintes développées au sein du matériau, il peut apparaître des plans de cisaillement délimitant des ensembles de particules appelés *domaines*. L'orientation et la fréquence de ces plans n'est d'ailleurs pas quelconque ; elle est à rattacher à la rigidité des particules et à la possibilité d'interactions entre-elles (en relation avec la présence de cations sur des surfaces basales chargées). Il faut indiquer en outre que ces plans de cisaillement ne se forment pas dans les kaolinites grossières et qu'ils ne se développent pas non plus dans les smectites Na : la double couche diffuse joue un rôle fondamental, car elle permet au système de se réorganiser sans cesse au niveau même des unités structurales (feuillet).

*
* *

Ainsi, en considérant l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude, il apparaît que le comportement macroscopique des argiles est incontestablement à relier à leur organisation au niveau le plus fin : la dynamique du système dépend avant tout des interactions entre feuillets (qui sont réalisées dans les argiles expansibles par l'intermédiaire de cations hydratés) et des interactions entre particules en relation avec l'interface au niveau des pores.

Le travail présenté dans ce mémoire montre que l'étude d'un matériau argileux exige la prise en compte *simultanée* de tous les niveaux d'organisation, depuis l'échelle correspondant à l'unité cristallographique jusqu'aux structures les plus macroscopiques. Mais, il fait aussi apparaître l'importance des paramètres d'ordre essentiellement physique (potentiel de l'eau et gradients de potentiel), quant à la connaissance du comportement hydrique et plus généralement de la genèse et du fonctionnement de la structure des matériaux argileux et, par voie de conséquence, des sols.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A.I.S.S. (Association Internationale de Science du Sol) (1976) - Soil Physics terminology. Bull. A.I.S.S. (48) 16-22.
- AYLMORE L.A.G. and QUIRK J.P. (1959) - Swelling of clay-water systems . Nature (183) 1752-1753
- AYLMORE L.A.G. and QUIRK J.P. (1960) - Domain or turbostratic structure of clays . Nature (187) 1046-1048
- AYLMORE L.A.G. and QUIRK J.P. (1962) - The structural status of clay systems. Clays and clay Minerals (9) 104-130
- AYLMORE L.A.G. and QUIRK J.P. (1971) - Domains and quasicrystalline regions in clay systems. Soil.Sc.Soc.Amer.Proc. (35) 652-654
- BARSHAD I. (1953) - Adsorptive and swelling properties of clay water system. Clays and clay Technology, Bull.169, 70-77
- BARON J. et SAEHR D. (1983) - Contribution à l'étude thermodynamique de l'échange de cations entre une vermiculite et des solutions aqueuses d'ions minéraux et organiques. Thèse Université Haute-Alsace, Mulhouse, 255 p.
- BAVER L.D., GARDNER W.H. and GARDNER W.R. (1972) - Soil physics, Wiley, 498 p.
- Ben RAHIEM H. (1983) - Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté-gel. Thèse Univ. Orléans, 136 p.
- BERNAL J.D. and FANKUCHEN I. (1941) - X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations. J. Gen. Physiol. (25) 111-146
- BETREMIEUX R. (1975) - Réflexions à propos de la capacité au champ et de sa mesure. C.R. 22è Réunion G.E.P.P.A.- I.N.R.A. Départ. Sc.Sol, 41 p.
- BLACKMORE A.V. and MILLER R.D. (1961) - Tactoid size and osmotic swelling in calcium montmorillonite. Soil Science Soc. 169-173
- BOLT G.H. (1956) - Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays . Geotechnique (6) 86-93
- BOLT G.H. and MILLER R.D. (1955) - Compression studies of illite suspensions. Soil Sci. Soc.Amer.Proc. (19) 285-288
- 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 (4) 293-304

- BOURRIE G. et PEDRO G. (1979) - La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. I- Signification physicochimique. Relations entre le pF et l'activité de l'eau. Science du Sol (4) 313-322
- BOURRIE G., TESSIER D. et PEDRO G. (1984) - Considérations sur les phénomènes d'altération dans les systèmes à eau liée ($a_w < 1$). Int. Coll. CNRS, Petrology of weathering and soils-Paris (sous presse)
- BREWER R. (1964) - Fabric and Mineral Analysis of Soils. John Wiley and Sons, New-York, 470 p.
- BRINDLEY G.W. and ERTEM G. (1971) - Preparation and solvation properties of some variable charge montmorillonites. Clays and clay minerals (19) 399-404
- BRINDLEY G.W. et PEDRO G. (1972) - Rapport du comité international de nomenclature (A.I.P.E.A.). Bull. Groupe Français Argiles XXV, 37-41
- BRINDLEY G.W., SUZUKI T. and THIRY M. (1983) - Interstratified kaolinite-smectites from the Paris Basin ; correlations of layer proportions, chemical compositions and other data, Bull. Mineral (106) 403-410
- BROWN G. (1961) - The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society London, 544 p.
- BROWN J.L. and JACKSON M.L. (1973) - Chlorite examination by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy. Clays and clay Minerals (21) 1-7
- BUCKINGHAM E. (1907) - Studies on the movement of soil moisture. U.S. Dept. of Agr. Bur. of soils. Bull. 38
- BULLOCK P., THOMASSON A.J. (1979) - Rothamsted studies of soil structure II. Measurement and characterization of macroporosity by image analysis and comparison with data from water retention measurements. J. Soil Sci. (30) 391-413
- CAILLERE S. et HENIN S. (1963) - Minéralogie des argiles, Masson, Paris, 356 p.
- CAILLERE S., HENIN S. et RAUTUREAU M. (1982) - Minéralogie des argiles, Masson éd., tomes 1 et 2, 184 et 189 p.
- CALLE C. (1977) - Structure des vermiculites, facteurs conditionnant les mouvements des feuillets. Thèse Univ. Paris VI, 133 p.
- CALLE C., GLAESER R. and PEZERAT H. (1978) - Effect of texture on vermiculite structure : lithium minerals. Developments in Sedimentology, Mortland and Farmer ed. International clay conference, Elsevier, 37-44
- CALVET R. (1972) - Adsorption de l'eau sur les argiles ; Etude de l'hydratation de la montmorillonite. Bull. Soc. Chimique de France (8) 3097-3104
- CAMARA L. (1982) - Comportement hydrique et propriétés de gonflement macroscopique de mélanges d'argile. Thèse Univ. Paris VI, 155 p.

- CAMBIER Ph. et PROST R. (1981) - Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique. *Agronomie*, 1 (9) 713-722
- CASES J.M. et FRANCOIS M. (1982) - Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. *Agronomie*, 2 (10) 931-938
- CASES J.M., DELON J.F., FRANCOIS M. et MEUNIER R. (1981) - Organisation de l'eau dans les milieux poreux. C.R. de fin d'étude D.G.R.S.T. - Action concertée valorisation des ressources du sous-sol, 150 p.
- CEBULA D.J., THOMAS R.K., MIDDLETON S., OTTEWILL R.H. and WHITE J.W. (1979) Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays and clay Minerals* 27 (19) 39-52
- CHAN D.Y.C., PASHLEY R.M. and QUIRK J.P. (1983) - Surface potentials derived from co-ion exclusion measurements on homoionic montmorillonite and illite. *Clays and clay Minerals* (in press)
- CHANG R.K. (1968) - Component potentials and hysteresis in water retention by compacted clay soil aggregates. *Soil Sci.*(105) 172-176
- CHANG R.K., WARKENTIN B.P. (1968) - Volume change of compacted clay soil aggregates. *Soil Sci.* (105) 106-111
- CHAUSSIDON J. (1961) - Etude de l'environnement ionique et des propriétés électrochimiques de surface de particules d'argile en suspension. Thèse Univ. Paris, 118 p.
- CHAUSSIDON J. et HENIN S. (1962) - Au sujet des différents états de l'eau dans les matériaux argileux. *C.R. Acad. Sc. Paris* (254) 1472-1475
- CHAUVEL A., PEDRO G. et TESSIER D. (1976) - Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. *Etudes expérimentales. Science du Sol* (2) 101-113
- CHEVERRY C. (1974) - Contribution à l'étude pédologique des polders du lac Tchad. O.R.S.T.O.M. Paris, 275 p.
- CHILDS E.C. (1969) - An introduction to the physical basis of soil water phenomena. Wiley-Interscience, 493 p.
- COLLINS K. (1983) - Scanning electron microscopy of engineering soils. *Geoderma* (30) 243-252
- COLLINS K. and Mc GOWN A. (1974) - The form and function of microfabric features in a variety of natural soils, *Geotechnique*, Vol.24, n°2
- COLLIS-GEORGE N. (1955) - The hydration au dehydration of Na montmorillonite (Belle Fourche). *Journal of Soil Science*, 6 (1) 99-110
- CONCARET J. (1967) - Etude des mécanismes de la destruction des agrégats de terre au contact de solutions aqueuses. *Ann. Agron.* 18 (1) 65-90 et 91-93

- CONCRET J. (1981) - Drainage agricole, théorie et pratique. Chambre Régionale d'Agriculture de Bourgogne éd., 500 p.
- COSTET J. et SANGLERAT G. (1981) - Cours pratique de mécanique des sols DUNOD, 283 p.
- de CRECY J., CONCRET J., MUNIER O., LAVEILLE G. (1979) - Assemblage structural des sols et histoire des matériaux. C.R. Acad. Agric. France 1448-1452
- CRONEY D., COLEMAN J.D. (1954) - Soil structure in relation to soil suction (pF). J. Soil Sci. (5) 75-84
- DAVITZ C.J. and LOW P.F. (1970) - Relation between-lattice configuration and swelling of montmorillonite, Clays and clay minerals (18)325-332
- DEFAY R. (1934) - Etude thermodynamique de la tension superficielle. Gauthier Villars éd., 372 p.
- DEFAY R. et PRIGOGINE I. (1951) - Tension superficielle et adsorption, Desoer éd., 295 p.
- DELAGE P., TESSIER D. and MAREIL-AUDIGUIER M. (1982) - Use of cryoscan apparatus for observation of freeze-fractured planes of a sensitive Québec clay in SEM. Canadian Geotechnical Journal, 19 (1) 111-114.
- DELMAS A.B. (1979) - Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique. Thèse Univ. Pierre et Marie Curie, Paris I.N.R.A. éd. 256 p.
- DEXTER J. (1978) - Water and surfaces, Progress in surfaces and membrane science (12) 332-345
- DIAMOND S. (1970) - Pore size distributions in clays. Clays and clay Minerals, Vol.18, 7-23
- DUDAL R. (1967) - Sols argileux foncés des régions tropicales et subtropicales. F.A.O. Cahier n°83, 172 p.
- DUFEY J.E. and BANIN A. (1979) - Particle shape and size of two sodium-calcium montmorillonite clays. Soil Sci. Soc. Am. J. (43)782-785
- EBERHART J.P. (1981) - High resolution electron microscopy applied to clay minerals. Advanced techniques for clay mineral analysis J.J. FRIPIAT éd. Elsevier, 31-76
- EBERHART J.P., TRIKI R. (1972) - Description d'une technique permettant d'obtenir des coupes minces de minéraux argileux par ultramicrotomie. J. Microsc. (F), (15) 111-120
- EDWARDS and QUIRK (1962) - Repulsion of chloride by montmorillonite. J. Colloid Sci. (17) 872-882
- EMERSON W.W. (1962) - The swelling of Ca-Montmorillonite due to water absorption. 2- water up take in the liquid phase. J. Soil Science (13) 40-45
- FAURE A. (1978) - Comportement des sols au compactage : rôle de l'argile et conséquences sur l'arrangement des grains. Thèse Univ. Scientifique et Médicale de Grenoble, 137 p.

- FAURE A. (1981) - Réflexions sur le concept d'espace poral. *Science du Sol* (2) 161-167
- FISCHESSER R. (1955)- Données des principales espèces minérales. Sennac, 660 p.
- FIES J.C. (1971) - Recherche d'une interprétation texturale de la porosité des sols. *Ann. Agron.* 22 (6) 655-685
- FIES J.C. (1978) - Porosité du sol : étude de son origine texturale. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 139 p.
- FINK D.H. (1977) - Internal surface area of Wyoming bentonite from swelling relationships. *Clays and clay Minerals* (25) 196-200
- FLEURANCE A. et NICOLAS J. (1964) - Observations sur la notion d'ordre et de désordre de certains minéraux du groupe de la kaolinite. *Bull. Gr. Français des Argiles*, Tome XIV (9) 149-166
- FOSTER M.D. (1955) - The relation between composition and swelling in clays. *Clays and clay Minerals* (3) 296-316
- FRANKS F. (1975) - Water a comprehensive treatise, water in disperse systems, Vol.5, 366 p.
- FRIPIAT J.J., CASES J.M., FRANCOIS M., LETELLIER M., DELON J.F. et ROUQUEROL J. (1981) - Comportement microdynamique et thermodynamique de l'eau dans les suspensions argileuses. Colloque Int. C.N.R.S. sur l'adsorption aux interfaces gaz-solide et liquide-solide, Aix, 21-23 sept.(sous presse)
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. et JELLI A. (1971) - Chimie - physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates. Masson, 387 p.
- FRITZ B. (1976) - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Univ. L.Pasteur et Mém. Sci. Géol. Strasbourg, 41 (1975) 152 p.
- FRITZ B. (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sci.Géol.Mém.* 65, 197 p.
- GABIS V. (1958) - Etude préliminaire des argiles oligocènes du Puy en Velay (Haute Loire). *Soc. Franç. Min. Cristal.* (81) 183-185
- GALL J.C., GAMERMANN N. et MILLOT G. (1978) - Les argiles authigènes à architecture alvéolaire des grès : morphologie, nature et genèse. *C.R. Acad. Sc. Paris, série D* (286) 587-590
- GARCIA-HERNANDEZ J.E. (1981) - Interprétation cinétique de la géochimie d'altération de la silice à basse température (25°C) I.N.R.A., Département Science du Sol, 213 p.

- GAULTIER J.P. (1978) - Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols : la réorganisation structurale de la montmorillonite. Application à la montmorillonite K-Ca. Diplôme Ing. C.N.A.M. Paris 90 p.
- GIESE R.F.Jr. (1978) - The electrostatic interlayer forces of layer structure minerals. *Clays and clay Minerals* 26, 51-57
- GILMAN J.J. (1960) - *J. Appl. Phys.* (31) 2208
- GILLARD J.P. (1977) - Micro-organisation d'une montmorillonite sodique à une concentration normale en sodium. Evolution en fonction de l'état de contrainte. Mémoire D.E.A. Pédologie - Aménagement des Soils, Laboratoire des Soils Versailles - PARIS VI-VII-I.N.A.P.G., 35 p.
- GILLOTT J.E. (1968) - *Clay in engineering geology*. Elsevier, 296 p.
- GILLOTT J.E. (1969) - "Study of the fabric of fine grained sediments with the scanning electron microscope". *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol.39, n°1, 90-105
- GLAESER R. (1954) - Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse Univ. Paris, 68 p.
- GLAESER R. et MERING J. (1968) - Domaines d'hydratation homogène des smectites. *C.R. Acad. Sc. Paris* (267) série D, 463-466
- GOUJON (1975) - Etat de surface de la calcite en solution aqueuse. Valeur de l'énergie interfaciale, Influence d'additifs. Thèse Univ. St-Jérôme, Marseille, 190 p.
- GRANDJEAN E. (1983) - Relation entre la minéralogie des fractions fines et le comportement hydrique des sols. Toposéquence développée sur cendres andésitiques, Basse-Terre, Guadeloupe. D.E.A. Pédologie - Aménagement des Soils, Paris VI-VII - I.N.A.P.G., 72 p.
- GRAS R. (1971) - Effets des éléments grossiers sur la dynamique de l'eau dans un sol sableux. Thèse Univ. de Strasbourg, 125 p.
- GREENE-KELLY R. (1974) - Shrinkage of clay soils : A statistical correlation with other soil properties. *Geoderma* (11) 243-257
- GRIM R.E. (1968) - *Clay mineralogy* - Mc Graw-Hill, 384 p.
- GRIMALDI M. (1977) - Etudes en laboratoire du comportement au tassement du sol limoneux du Rheu (Ille et Vilaine). Observations micromorphologiques. Mémoire de D.E.A. - D.A.A. Univ. et E.N.S.A. de Rennes. I.N.R.A. Rennes et Avignon, 59 p.
- GRIMALDI M. (1981) - Contribution à l'étude du tassement des sols : Evolution de la structure d'un matériau limoneux soumis à des contraintes mécanique et hydrique. Thèse E.N.S.A. Rennes, 220 p.
- GUINIER A. (1964) - Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod - Paris
- GUINIER A. (1980) - La structure de la matière du ciel bleu à la matière plastique, Hachette - C.N.R.S., 288 p.

- GUINIER A., FOURNET G. (1955) - Small-angle scattering of X-ray. John Wiley (Londres)
- GUYOT J. (1969) - Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption - Ann. Agron., 20 (4) 333-359
- GUYOT J., CONCARET J., de CRECY J. et JACQUIN M. (1979) - Aptitude des sols à l'éclatement mécanique. C.R. Acad. Agriculture France, 1370-1376
- HAINES W.B. (1923) - The volume changes associated with variation of water content in soil. J. Agric. Sci., (13) 296-310
- HALITIM A. (1984) - Contribution à la connaissance des sols de la zone aride : distribution, morphologie et influence des sels dans les sols des hautes plaines steppiques algériennes. Thèse Univ. de Rennes (à paraître)
- HELGESON H.C. (1969) - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am.J. of Sci. (267) 729-804
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (1955) - 37 éd., chem. Rubber Publishing co. Cleveland ed.
- HENDRICKS S.B., NELSON R.A. and ALEXANDER L.T. (1940) - Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. J.Am.Chem.Soc., Vol. 62, 1457-1464
- HENDRICKS S.B. and TELLER E. (1942) - X-ray interference in partially ordered lattices. J.Chem.Phys. (10) 147-167
- HENIN S. (1934) - Etat actuel de la physique du sol. Ann. Agron. 1-15
- HENIN S. (1937) - Asymétrie et orientation des micelles argileuses. C.R. Acad. Sc. (204) 1498-1501
- HENIN S. (1938) - Etude physicochimique de la stabilité structurale des terres. Thèse Univ. Paris, Imprimerie Nationale, Paris, 72 p.
- HENIN S. (1962) - La tension superficielle en pédologie. Société Hydro-technique de France. Bulles et gouttes. La tension superficielle en hydraulique, Question VI c, Rapport n°1, 4 p.
- HENIN S. (1971) - Les conceptions des agronomes concernant les états de l'eau dans les sols. Bull. Groupe Français des Argiles, t.XXIII,9-17
- HENIN S. (1977) - Cours de Physique du Sol. Tome II - O.R.S.T.O.M. - Editest, Initiations-Documentations Techniques, n°29, 222 p.
- HENIN S., CHAUSSIDON J. et CALVET R. (1969) - Surface, forme et croissance des minéraux des argiles. Bull. Groupe Français des Argiles XXI, (1) 31-45
- HENIN S. et DEPUIS J. (1947) - La Pectographie, méthode nouvelle d'identification des attapulgités. Ann. Agron. (17) 658-666

- HILLEL D. (1971) - Soil and water. Physical principles and processes. Academic Press., New-York, 288 p.
- HOFMANN U., FAHN R. and WEISS A. (1952) - Thixotropy and intracrystalline swelling. Clay Minerals Bull. 2 (10) 70-76
- HOLMES J.W. (1955) - Water sorption and swelling of clay blocks. J. Soil Sci. (6) 200-208
- HOMSHAW L.G. (1980) - L'eau et les solutés dans les milieux poreux : étude par microcalorimétrie à basse température de l'effet des surfaces et de la porosité. Thèse Univ. Paris VII, 80 p.
- HOMSHAW L.G., CHAUSSIDON J. (1978) - Pore size distribution in water saturated calcium montmorillonite using low temperature heat-flow scanning calorimetry. Proc. Vith Int. Clay Conf., Oxford 141-151
- HUMBEL F.X. (1976) - L'espace poral des sols ferrallitiques du Cameroun O.R.S.T.O.M. Paris, 310 p.
- ISAMBERT M. (1982) - Analyses et descriptions de sols développés sur matériaux cénomaniens. Carte pédologique 1/100 000è de Châteaudun I.N.R.A. Versailles
- ISRAELACHVILI J.N. and ADAMS G.E. (1977) - Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in range 0-100 nm. J. of the Chemical Soc. Faraday Trans. I 74 (4) 975-1001
- JAMAGNE M. (1973) - Contribution à l'étude pédogénétique des formations loessiques du Nord de la France - Thèse à la Faculte des Sciences Agronomiques de l'Etat (Gembloux) Belgique 445 p.
- KOHNKE H. (1968) - Soil physics, Mc Graw-Hill, 223 p.
- KOUNESTRON O., ROBERT M. et BERRIER J. (1977) - Nouvel aspect de la formation des smectites dans les vertisols. C.R. Acad. Sc. Paris série D (284) 733-737
- KRUYT H.R. (1952) - Colloid Science - Elsevier publishing Co edit. 389 p.
- KUBIENA W.L. (1938) - Micropedology. Collegiate Press Inc. Ames, Iowa
- LANDAU L. et LIFCHITZ E. (1967) - Physique statistique, Mir, Moscou, 580 p.
- LAWRENCE G.P. (1977) - Measurement of pore sizes in fine - textured soils : A review of existing techniques. J. Soil Sci., 28, 527-540
- LAWRENCE G.P. (1978) - Stability of soil pores during mercury intrusion porosimetry. J. Soil Sci., 29 299-304
- LAWRENCE G.P., PAYNE D., GREENLAND D.J. (1979) - Pore size distribution in critical point and freeze dried aggregates from clay subsoils. J. Soil Sci., 30 499-516

- LE DRED R. et WEY R. (1978) - Formation de complexes mica-vermiculite-halogenure de métal alcalin. *Clay Minerals* (13) 187-197
- LE DRED R. et WEY R. (1978) - Formation et applications de complexes mica-vermiculite-chlorure de sodium, *Clay Minerals* (13) 177-185
- LEE S.Y., JACKSON M.L., BROWN J.L. (1975 a) - Micaceous vermiculite, glauconite and mixed - layered kaolinite-montmorillonite examination by ultramicrotomy and high-resolution electron microscopy. *Proc. Soil Science Soc.Amer.* (39) 793-800
- LEE S.Y., JACKSON M.L., BROWN J.L. (1975 b) - Micaceous occlusions in kaolinite observed by ultra-microtomy and high-resolution electron microscopy. *Clays and clay Minerals* (23) 125-129
- LEONARD R.A. and LOW P.F. (1964) - Effect of gelation on the properties of water in clay systems ; *Clays and clay Minerals* (12) 311-325
- LIETARD O. (1977) - Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse Inst. National polytechnique de Lorraine, 377 p.
- LOW F.P. (1980) - The swelling of clay : II montmorillonites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (44) 667-676
- LOW F.P. and ANDERSON D.M. (1958) - Osmotic pressure equations for determining thermodynamic properties of soil water. *Soil Sci.*(86) 251-253
- MAMY J. (1968) - Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite - Propriétés diélectriques et structure du film d'eau. Thèse Univ. Paris
- MERING J. (1946) - On the hydratation of montmorillonite - *Trans. Farad. Soc.*, 42 B, 205-219 ; publié en français (1951) in *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, 36, 43
- MERING J. (1962) - Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. *Bull. Groupe Français des Argiles* (13) 115-123
- MERING J. and OBERLIN (1971) - The smectites - In the *Election-Optical investigation of Clays*, Mineralogical Society, London 135-145
- MIEDEMA R., PAPE Th., van De WALL G.J. (1974) - A method to impregnate wet soil samples, producing high quality thin sections. *Neth. Journ. Agric. Sci.*, 22, 37-39
- M'EWEN M.B. and MOULD D.L. (1957) - The gelation of montmorillonite Part 2: The nature of the interparticle forces in soils of Wyoming bentonite. *Trans. Faraday Soc.*(53) 548-564
- MILLER E.E. and MILLER R.D. (1955) - Theory of capillary flow : II. Experimental information. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 19, 271-275
- MILLER E.E. and MILLER R.D. (1956) - Physical theory for capillary flow phenomena. *J. Appl. Phys.* 27, 324-332
- MILLOT G. (1964) - *Géologie des argiles*, Masson éd. 369 p.

- MITCHELL J.K. (1976) - Fundamentals of soil behaviour, John Wiley and Sons, 422 p.
- MONNIER G., STENGEL P., FIES J.C. (1973) - Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. *Ann. Agron.* 24 (5)533-545
- MOONEY R.W., KEENAN A.C. and WOOD L.A. (1952) - Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *J. Amer. Chem. Soc.* (74) 1371-1374
- MURRAY R.S., QUIRK J.P. (1980) - Clay-water interactions and the mechanism of soil swelling. *Colloids Surf.* (1) 17-32
- MURRAY R.S., QUIRK J.P. (1980) - Freeze-dried and critical-point-dried clay - A comparison. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (44) 232-234
- NEWMAN A.C.D., THOMASSON A.J. (1979) - Rothamsted studies of soil structure III. Pore size distributions and shrinkage processes. *J. Soil Sci.* (30) 415-439
- NIELSEN D.R., JACKSON R.D., CARY J.W. and EVANS D.D. (1972) - Soil water. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 175 p.
- NORRISH K. (1954) - The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.* (18) 120-134
- NORRISH K. (1972) - Forces between clay particles. *Proc. Int. Clay Conf. Madrid*, 375-382
- NORRISH K. and RAUSELL-COLOM J.A. (1962) - Effect of freezing on the swelling of clay minerals. *Clay Minerals Bull.* 9-15
- NORRISH K. and RAUSELL-COLOM J.A. (1963) - Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals* (10) 123-149
- NORRISH K. and QUIRK J.P. (1954) - Crystalline swelling of montmorillonite. *Nature* (173) 225-256
- OBERLIN A. et MERING J. (1962) - Observations en microscopie et micro-diffraction électronique sur la montmorillonite-Na. *J. Microscopie*, 1, 107
- O'BRIEN N.R. (1971) - Fabric of kaolinite and illite floccules. *Clays and Clay Minerals* (19) 353-359
- O'BRIEN N.R. (1971) - Microstructure of a laboratory sedimented flocculated illitic sediment. *Canadian geotechnical journal* (9) 120-122
- PARCEVAUX P. (1980) - Etude microscopique et macroscopique du gonflement des sols argileux. Thèse Univ. Paris VI, 265 p.

- PASHLEY R.M. and QUIRK J.P. (1983) - The effect of cation valency on DVLO and hydration forces between macroscopic sheets of muscovite mica in relation to clay swelling. *Colloids and surfaces* (in press)
- PEDRO G. (1967) - Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux. *Bull. Groupe Français des Argiles* (19) 69-86
- PEDRO G. (1976) - Sols argileux et argiles. *Éléments généraux en vue d'une introduction à leur étude. Science du Sol* (2) 69-84
- PEDRO G. (1979) - Les conditions de formation des constituants secondaires. in Ph. DUCHAUFOR et B. SOUCHIER, *Pédologie*, tome II, 58-72
- PEDRO G. (1981) - Les grands traits de l'évolution cristalochimique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Soc. Italiana di Mineralogia e Petrologia* 37 (2) 633-666
- PEDRO G. et TESSIER D. (1984) - Importance de la prise en compte des paramètres texturaux dans la caractérisation des argiles. *C.R. Congrès Int. Européen des Argiles Prague* (à paraître)
- PHAM THI HANG and BRINDLEY G.W. (1970) - Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and clay Minerals* (18) 203-213
- PONS C.H. (1980) - Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron. *Thèse Université d'Orléans*
- PONS C.H., ROUSSEAU F. et TCHOUBAR D. (1981) - Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I : Etude du système eau - montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals* (16) 23-42
- PONS C.H., ROUSSEAU F. et TCHOUBAR D. (1982) - Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites : II - Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals* (17) 327-338
- PONS C.H. et TCHOUBAR D. (1982) - Mécanisme de dispersion des argiles dans l'eau. Organisation des feuillets dans les suspensions concentrées. Quelques aspects de l'état de l'eau. *Agronomie* (2) 939-946
- PONS C.H., TESSIER D. Ben RAHIEM H. and TCHOUBAR D. (1981) - A comparison between X-ray studies and electron microscopy observations of smectite fabric. *Int. Clay Conf., Developments in Sedimentology, Elsevier* (35) 165-186
- POPIEL W.J. (1978) - *Introduction to colloid Science*, Exposition Press, 217 p.
- POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1964) - The adsorption of water from concentrated electrolyte solutions by montmorillonite and illite. *Proc. Royal Soc. London, Série A* (278) 35-56
- POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1964) - Changes in basal spacings of montmorillonite in electrolyte solutions. *J. Colloid Sci.* (19) 798-812

- PROST R. (1975) - Etude de l'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse Doct. Etat Univ. Paris VI, in Ann. Agron. 26 (4) 401-461 et 26 (5) 463-535
- PROST R., KING C. et LEFEBVRE D'HELLENCOURT T. (1983) - Propriétés de réflexion diffuse des pâtes de kaolinite en fonction de leur teneur en eau. Clay Minerals 18 (2) 193-204
- QUIRK J.P. (1968) - Particle interaction and soil swelling. Israël Journal of chemistry 6 (3) 213-234
- QUIRK J.P. (1978) - Some physico-chemical aspects of soil structural stability, a Review. W.W. Emerson, R.D. Bond and A.R. Dexter (Editors) Modification of soil structure. Wiley-Interscience, 3-16
- RAVINA I. and LOW P.F. (1972) - Relation between swelling, water properties and b-dimension in montmorillonite-water systems. Clays and clay Minerals (20) 109-123
- RICHARDS L.A. (1941) - A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. Soil Sci. (51) 377-386
- RICHARDS L.A. (1947) - Pressure membrane apparatus - construction and use. Agric. Eng. (28) 451-454
- ROBERT M. (1970) - Etude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse Univ. Paris VI. Ann. Agro. 1970 : 777-817 ; 1971 : 43-93 et 155-181
- ROBERT M. (1972) - Transformation expérimentale de glauconite et d'illite en smectite. C.R. Acad. Sc. Paris (275) série D, 1319-1322
- ROBERT M. et TESSIER D. (1974) - Méthode de préparation des argiles des sols pour études minéralogiques. Ann. Agro. 25 (6) 859-882
- ROBERT M., ISAMBERT M. et TESSIER D. (1973) - Etude et premières interprétations de l'évolution des glauconites dans les sols. C.R. Acad.Sc. Paris (277) Série D, 1129-1139
- ROBERTSON R., TESSIER D. and WHITE J. (1982) - The texture of an english fuller's earth. Clay Minerals (17) 255-257
- ROSENQUIST I.Th. (1960) - Marine clays and quick clay slides in south and central Norway. International Géological Congress XXI session, Guide d'excursion n°C 13
- SAEHR D., Le DRED R. et HOFFNER D. (1978) - Contribution à l'étude de l'interaction vermiculite-colorants cationiques. Clay Minerals (13) 411-425
- SAEZ-AUNON J., PONS C.H., IGLESIAS J.Z. et RAUSELL-COLOM J.A. (1983) - Etude du gonflement des vermiculites-ornithines en solution saline par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Méthode d'interprétation et recherche des paramètres d'ordre; J.A.C. s.presse.
- SCHOFIELD R.K. (1934) - Soil water - C.R. Congrès International de Science du Sol, Versailles - 185-191

- SCHOFIELD R.K. (1935) - The pF of the water in soil . Trans. 3rd Int. Cong. Soil Sci. (2) 37-48
- SCHRAMM L.L. and TWAK J.C.T. (1982) - Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. Clays and clay Minerals (30) 40-48
- SCHULTZ L.G. (1969) - Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. Clays and clay Minerals (17) 115-149
- SERGEYEV Y.M., GRABOWSKA-OLSEWSKA B., OSIPOV V.I., SOKOLOV V.N. and KOLOMENSKI Y.N. (1980) - The classification of microstructures of clay soils. Journal of Microscopy (120) 237-260
- SERVANT J.M. (1975) - Contribution à l'étude pédologique des terrains halomorphes. L'exemple des sols salés du Sud et du Sud-Ouest de la France. Thèse Univ. Montpellier, 200 p.
- SERVANT J.M. (1978) - La salinité dans le sol et les eaux : caractérisation et problèmes d'irrigation-drainage. Bull. B.R.G.M., section III (2) 123-142
- SHAINBERG and KEMPER (1966) - Electrostatic forces between clay and cations as calculated and inferred from electrical conductivity. Clays and clay minerals (XIV) 117-132
- SHAINBERG I. and OTOH H. (1968) - Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na/Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements). Isr.J.Chem. 6, 251-259
- SHAINBERG I., BRESSLER E. and KLAUSNER K. (1971) - Studies on Ca/Na montmorillonites systems. 1. The swelling pressure-Soil Science, III (4) 214-219
- SHOMER I. and MINGELGRIN U. (1978) - A direct procedure for determining the number of plates in tactoids of smectites : the Na/Ca-montmorillonite case. Clays and clay minerals (26) 135-138
- SILLS I.D., AYLMOORE L.A.G. and QUIRK J.P. (1973) - An analysis of pore size in illite - kaolinite mixtures. Journal of Soil Science 24 (4) 480-490
- SPOSITO G. (1981) - The thermodynamics of soil solutions. Oxford Univ. Press, 223 p.
- SPOSITO G. and GIRALDEZ J.V. (1976) - Thermodynamic stability and the law of corresponding states in swelling soils. Soil Sci.Soc.Am. J. (40) 352-358
- SPOSITO G. and PROST R. (1982) - Structure of water adsorbed on smectites. Chemical Reviews (82) 554-572
- SPURR A.R. (1969) - A low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. Ultrastructure Research (26) 31-43

- STENGEL P. (1981) - Relations entre le retrait et le potentiel de l'eau dans des mélanges smectites-limon. C.R. Acad. Sc. Paris t.293, série II, 465-468
- STUCKI J.W. and ROTH C.B. (1977) - Oxidation-reduction mechanism for structural Iron in nontronite. Soil Sci. Am. J. (41) 808-814
- SUQUET H. (1978) - Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse Univ. Pierre et Marie Curie 269 p.
- EI SWAIFY S.A. and HENDERSON D.W. (1967) - Water retention by osmotic swelling of certain colloidal clays with varying ionic composition. Journ. of Soil Science, Vol. 18, n°2, 223-232
- TARDY Y., LESNIAK P., DUPLAY J. et PROST R. (1980) - Energies d'hydratation des argiles. Application à l'hectorite. Bull. Minéral., 103, 217-223
- TCHOUBAR C., RAUTUREAU M., CLINARD C., RAGOT J.P. (1973) - Technique d'inclusion appliquée à l'étude des silicates lamellaires et fibreux. J. Microsc. (F) (18) 147-154
- TCHOUBAR D., ROUSSEAU F., PONS C.H. et LEMONNIER M. (1978) - Small angle scattering setting at LURE : description and results. Nucl.Inst. and Methods, (152) 301-305
- TEMPERLEY H.N.V. et TREVENA D.H. (1978) - Les liquides et leurs propriétés. Technique et documentation, Paris, 240 p.
- TERZAGHI K. (1927) - Soil classification for foundation purposes. Trans. 1st Int.Cong. Soil Sci. (4) 127-157
- TESSIER D. (1975) - Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles - Thèse Ing. C.N.A.M. Paris, 230 p.
- TESSIER D. (1978) - Etude de l'organisation des argiles calciques. Evolution au cours de la dessiccation. Ann. Agron. 29 (4) 319-355
- TESSIER D. (1978) - Technique d'étude de l'orientation des particules utilisable sur des échantillons secs ou humides. Ann. Agron. 29 (2) 193-207
- TESSIER D. (1980) - Sur la signification de la limite de retrait dans les argiles. C.R. Acad. Sci., Paris, t.291, série D, 377-380
- TESSIER D. (1980) - Rôle et influence des conditions physicochimiques du milieu sur le comportement hydrique et l'organisation des argiles. C.R. IV Réunion de travail de l'industrie de la chaux, São Paulo Brésil, 60-99
- TESSIER D. and CLINARD (1984) - Preparation method for lattice imaging observations of clays corresponding to a given wet state, Agronomie (à publier)

- TESSIER D., BERRIER J. (1978) - Observations d'argiles hydratées en microscopie électronique à balayage ; importance et choix de la technique de préparation. Proc. Vth Int. Working Meeting Soil Micromorphology, Granada, 117-135
- TESSIER D. et BERRIER J. (1979) - Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observation de sols humides soumis à différents pF. Science du Sol, (1) 67-82
- TESSIER D. and ISAMBERT M. (1978) Comparison of properties et behaviour of similar clay soils developed from materials with clay minerals of highly different nature. Proc.Cong. Clay Minerals and Soil fertility improvement, Prague, 122-132
- TESSIER D. et PEDRO G. (1976) - Les modalités de l'organisation des particules dans les matériaux argileux. Evolution des diverses argiles calciques au cours des phénomènes de retrait. Science du Sol (2)85-100
- TESSIER D. et PEDRO G. (1980) - Sur les propriétés de gonflement des argiles dans les sols. C.R. Acad. Sci., Paris, t.291, série D,461-464
- TESSIER D. and PEDRO G. (1982) - Electron microscopy of Na smectite. Role of layer charge, salt concentration and suction parameters developments in sedimentology. Int. Clay Conf. Elsevier, 165-176
- 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, 1375-1378
- TESSIER D., PEDRO G., CAMARA L. (1980) - Sur le comportement hydrique et l'évolution de l'organisation des argiles (kaolinites et smectites) au cours de la dessiccation et de la réhumectation. C.R. Acad. Sci. Paris, t.290, série D, 1169-1172
- THIRY M. (1982) - Les kaolinites de Provins : géologie et cristallinité. Bull. Mineral. (105) 521-526
- TOVEY N.K. and WONG K.Y. (1973) - The preparation of soils and other geological materials for the S.E.M.. Proceedings of the International Symposium of Soil structure, Gothenburg, Sweden, 59-67
- TOWNER G.D. (1981) - The correction of in situ tensiometer readings for overburden pressures in swelling soils. J. of Soil Sc. (32)499-504
- van OLPHEN H. (1954) - Interlayer forces in bentonite . Clays and clay Minerals (2) 418-438
- van OLPHEN H. (1959) - Forces between suspended particles, Part.II : Ca bentonite . Clays and clay Minerals, (6) 196-206
- van OLPHEN H. (1962) - Unit layer interaction in hydrous montmorillonite systems . J. Colloid Sci.17, 660-667
- van OLPHEN H. (1963) - An introduction to clay colloid chemistry . Interscience, New-York

- van OLPHEN H. (1972) - Particle growth in suspensions. Organisé par The Society of chemical industry, colloïd and surface chemistry group à Brunel University, A.C. SMITH, Academic Press, (1973)
- van OORT F. (1984) - Géométrie porale, comportement hydrique et pédogenèse. Application à des sols sous prairie et alpages issus de l'altération de calcschistes sédimentaires des Alpes du Nord. Thèse I.N.A.P.G. (à paraître)
- VERWEY F.J.W. and OVERBEEK J.Th.G. (1948) - Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam, New-York, London
- VIOLLE J. (1884) - Cours de physique, Physique moléculaire. Tome I, Masson Ed. 1021 p.
- WARKENTIN B.P. and SCHOFIELD R.K. (1962) - Swelling pressure of Na-montmorillonite in NaCl solutions. J. Soil Sci. 13-98
- WARKENTIN B.P., BOLT G.H. and MILLER R.D. (1957) - Swelling pressure of montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 495-497
- WEAVER C.E. and POLLARD L.D. (1973) - The chemistry of clay minerals. 213 pages, Elsevier Ed.
- WEISS A., FAHN R. und HOFMANN U. (1952) - Nachweis der Gerüststruktur in thixotropen Gelen. Naturwissenschaften, 1-4
- WILSON M.D. and PITTMAN E.D. (1977) - Authigenic clays in sandstones : recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. J. Sedimentary Petrology 47 (1) 3-31
- YARIV S. and CROSS H. (1979) - Geochemistry of colloïd systems, Springer
- YOUNG R.N. and WARKENTIN B.P. (1975) - Soil properties and behaviour. Elsevier, 449 p.
-

ANNEXE I

CALCUL DES DIFFERENTS TYPES DE SURFACE DEVELOPPES PAR LES ARGILES

1) Surface basale totale :

- A partir d'un volume déterminé de solide V et de l'épaisseur des feuillets e, on peut calculer la surface totale basale volumique (S T B) par la relation :

$$S T B = \frac{1}{2} \frac{V}{e}$$

Comme dans le cas des minéraux dioctaédriques les dimensions de la maille peuvent être considérées comme pratiquement constantes (cf. 2^e partie chapitre III), on en déduit que pour les minéraux 2/1 ou pour la kaolinite on peut prendre une valeur unique, soit pour une épaisseur de 9,6 Å, $2083 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4$ et pour 7,14 Å, $2801 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10^4$.

- Pour obtenir la surface spécifique basale totale il faut diviser la STB par la masse volumique, soit :

$$S T B_s = \frac{V}{\frac{1}{2} e \cdot m_v} = \frac{S T B}{m_v}$$

Les résultats sont alors généralement présentés en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

2) Calcul de la surface externe basale :

Si \bar{M} est le nombre moyen de feuillets constituant les particules, la surface externe basale est obtenue par la relation :

$$\frac{S T B}{\bar{M}} = S E B$$

S T B étant rapporté au volume de solide

Si S T B est rapporté à la masse de solide, on obtient la surface externe basale spécifique

$$\frac{S T B}{\bar{M} \cdot m_v} = \frac{S T B_s}{\bar{M}} = S E B_s$$

3) Calcul de la surface latérale pour des feuillets de forme carrée

- On calcule d'abord le nombre moyen de feuillets (\bar{M}) par unité de volume (V) :

$$\frac{V}{c^2 \times e} = \bar{M} \quad (1)$$

où c est la longueur du côté et e l'épaisseur des feuillets.

- La surface latérale (S_L) est alors égale à :

$$S_L = \bar{M} \times 4c \times e$$

$$\text{d'où } S_L = \frac{V \times 4c \times e}{c^2 \times e} = \frac{4V}{c} \quad (2)$$

Si V est en cm^3 et c en cm , on obtient la surface latérale volumique ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$).

$$S_L (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{4V}{m_V \cdot c} \quad (3)$$

ANNEXE II

EVALUATION DE LA CAPACITE D'ECHANGE DES ARGILES 2/1

1) Capacité d'échange totale développée par tous les feuillets (cas d'une smectite)

La capacité d'échange volumique s'exprime par la relation suivante :

$$\text{C.E.C.} = \frac{z \cdot 10^3}{a \cdot b \cdot e \cdot N} \quad (1)$$

en m \bar{e} q. cm $^{-3}$

où : z, est le déficit de charge par demi-maille, a et b les paramètres de la maille, e l'épaisseur du feuillet, N le nombre d'AVOGADRO.

La charge z étant rapportée à la demi-maille cristalline, on divise le volume de la maille (a.b.e) par deux.

- Pour un minéral 2/1 dioctaédrique en prenant b = 9 Å ,

$$a = \frac{b}{\sqrt{3}} = 5,20 \text{ \AA} \text{ et } e = 9,6 \text{ \AA}, \text{ la capacité d'échange volumique (m\bar{e}q.cm}^{-3}\text{) est égale à : C.E.C.} = \frac{z \times 10^3}{135 \cdot 1} = 7,40 z \quad (2)$$

en m \bar{e} q. cm $^{-3}$.

- La capacité d'échange pondérale se déduit de la précédente par la relation :

$$\text{C.E.C. pondérale (m\bar{e}q.g}^{-1}\text{)} = \frac{7,40}{m_v} z \quad (3)$$

2) Capacité d'échange d'une illite

Dans le cas d'une argile micacée dioctaédrique, la C.E.C. est déduite du nombre moyen de feuillets constituant les particules. A l'intérieur d'un empilement de \bar{M} feuillets liés entre-eux par des ions K, on fait l'hypothèse que seuls les feuillets situés à l'extérieur des particules possèdent des cations échangeables. Dans ces conditions, si \bar{M} est le nombre de feuillets par particule ou nombre de feuillets fixés, on a :

$$\text{C.E.C illite (m\acute{e}q. cm}^{-3}) = \frac{7,40 z}{\bar{M}} \quad (4)$$

$$\text{C.E.C illite (m\acute{e}q.g}^{-1}) = \frac{7,40 z}{m_v \bar{M}} \quad (5)$$

Dans le cas où la surface externe est connue, en négligeant la surface latérale, \bar{M} peut être déduit de la relation suivante : $\frac{ST}{SE} = \bar{M}$. On obtient ainsi :

$$\text{C.E.C illite (m\acute{e}q.cm}^{-3}) = \frac{7,40 z}{ST/SE} \quad (6)$$

$$\text{C.E.C illite (m\acute{e}q.g}^{-1}) = \frac{7,40 z}{m_v \cdot ST/SE} \quad (7)$$

3) Relation entre le nombre de feuillets fixés, la capacité d'échange en cations et la surface externe

D'après ce qui précède (4), on sait que :

$$\bar{M} = \frac{7,40 z}{\text{C.E.C. (m\acute{e}q.cm}^{-3})}$$

Si on néglige la surface latérale, la surface externe est égale à :

$$\frac{ST}{\bar{M}} = SE$$

d'où

$$SE = \frac{ST \times \text{C.E.C. (m\acute{e}q.cm}^{-3})}{7,40 z} \quad (8)$$

Comme la surface totale (S.T.) développée par les surfaces basales peut être considérée comme constante et égale à $2083 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, (cf. p.), pour des minéraux dioctaédriques, on obtient :

$$SE \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{2083 \cdot 10^4 \times \text{C.E.C. (m\acute{e}q.cm}^{-3})}{7,40 z} \quad (9)$$

$$\text{d'où } SE \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} = \frac{2083 \times \text{C.E.C. (m\acute{e}q.g}^{-1})}{7,40 z} \quad (10)$$

ANNEXE III

Données sur le comportement hydrique des argiles au cours de la dessiccation et de la réhumectation

1. Evolution de la teneur en eau (w) des argiles au cours de la première dessiccation

pF	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	4,4	6,0
W Na	14,4	11,2	7,8	5,5	3,7	1,20	0,65	0,14
G Na	10,7	9,3	6,8	4,7	3,2	1,12	0,67	0,16
B Na	6,9	4,8	3,9	2,6	1,6	0,80	0,67	0,14
W Ca	6,6	4,9	3,2	2,10	1,28	0,60	0,50	0,23
G Ca	3,1	2,5	1,8	1,2	0,90	0,53	0,39	0,24
B Ca	2,2	1,9	1,6	1,4	0,97	0,53	0,43	0,18
W Mg	5,5	4,4	3,3	2,2	1,32	0,60	0,50	0,20
B Mg	3,0	2,5	1,8	1,40	0,98	0,52	0,43	0,17
W K	9,3	7,5	5,3	3,5	2,28	0,96	0,51	0,09
B K	4,0	3,3	2,8	2,2	1,53	0,60	0,51	0,14
GNaClIM*	4,6	3,7	2,8	2,1	1,14	0,82	-	-
I Na	1,90	1,41	1,05	0,82	0,66	0,36	0,29	0,06
I K	1,71	1,27	0,96	0,75	0,62	0,36	-	-
I Mg	1,53	1,02	0,80	0,64	0,54	0,38	-	0,05
I Ca	1,40	1,13	0,90	0,72	0,60	0,37	-	0,05
Halloy-site	1,61	1,38	1,19	1,03	0,88	0,74	0,66	0,107
K St-ANa	1,60	1,30	1,04	0,82	0,61	0,48	0,19	0,01
K P Na	2,12	1,80	1,49	0,93	0,75	0,44	0,30	0,03

* Teneurs en eau correspondant à différentes valeurs de log P (mbar)

2. Evolution de la teneur en eau (w) des argiles au cours de la réhumectation depuis pF 4 (P = 10 bars)

pF	4 → 3	4 → 2,5	4 → 2	4 → 1,5	4 → 1,0	m _v *
W Na	2,60	3,8	5,5	7,5	9,7	2,70
G Na	2,6	4,4	5,7	8,9	10,7	2,65
B Na	1,6	2,6	3,1	4,0	5,1	2,70
W Ca	0,92	1,04	1,31	1,60	1,8	2,7
G Ca	0,63	0,79	0,90	1,02	1,08	2,65
B Ca	0,75	0,85	0,96	1,05	1,12	2,70
W Mg	0,86	1,21	1,45	1,72	2,08	2,70
B Mg	0,76	0,82	0,88	0,91	1,07	2,70
W K	1,65	2,75	4,20	6,40	7,80	2,70
B K	1,09	1,52	1,9	2,5	2,7	2,70
I Na	0,39	0,43	0,45	0,51	0,52	2,80
I K	-	-	-	-	-	2,80
I Mg	0,41	0,44	0,47	0,51	0,51	2,80
I Ca	0,41	0,42	0,44	0,47	0,48	2,80
Halloy-site	0,73	0,75	0,74	0,76	0,74	2,80
KSt-ACa	0,51	0,55	0,56	0,61	0,62	2,63
K P Ca	0,44	0,49	0,53	0,59	0,64	2,65

* Valeurs obtenues après chauffage à 150°C

3. Evolution de la teneur en eau (w) des argiles au cours de la réhumectation depuis pF 6 ($a_w = 0,48$)

pF	6→4,4	6→4	6→3	6→2,5	6→2	6→1,5	6→1,0
W Na	0,47	0,88	2,34	3,6	4,77	6,10	9,1
G Na	-	0,80	2,3	3,7	4,9	7,1	8,9
B Na	0,64	0,71	1,5	2,4	3,1	3,8	5,0
W Ca	0,36	0,44	0,60	0,69	0,85	1,10	1,24
G Ca	0,38	0,45	0,54	0,67	0,75	0,81	0,87
B Ca	0,38	0,43	0,58	0,63	0,70	0,83	0,85
W Mg	0,40	0,43	0,56	0,71	1,07	1,23	1,42
B Mg	0,38	0,48	0,65	0,72	0,75	0,75	0,80
W K	-	-	1,00	1,72	3,00	5,10	5,45
B K	0,23	-	0,89	1,13	1,35	2,1	2,2
WNaCl1M*	-	-	0,79	1,05	1,96	2,66	2,86
I Na	-	0,30	0,34	0,35	0,42	0,47	0,52
I Mg	-	0,30	0,36	0,39	0,40	0,45	0,51
I Ca	-	0,29	0,34	0,38	0,41	0,43	0,44
Halloy-site	-	0,51	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
KSt-ACa	-	0,39	0,46	0,49	0,53	0,57	0,62
K P Ca	-	0,29	0,35	0,40	0,44	0,46	0,49

* Teneurs en eau correspondant à différentes valeurs de log P (mbar)

4. Evolution de l'indice d'eau (α) des argiles au cours de la première dessiccation préparées avec une solution

pF	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	4,4	6,0
W Na	38,9	30,2	20,9	14,8	9,91	3,24	1,76	0,37
G Na	28,4	24,6	18,1	12,4	8,5	2,97	1,77	0,42
B Na	18,6	12,9	10,5	7,05	4,39	2,17	1,81	0,38
W Ca	17,8	13,2	8,6	5,7	3,46	1,62	1,35	0,64
G Ca	8,24	6,65	4,74	3,15	2,38	1,40	1,03	0,61
B Ca	5,9	5,1	4,4	3,69	2,63	1,44	1,16	0,49
W Mg	14,8	11,8	8,8	5,83	3,56	1,62	1,35	0,54
B Mg	8,2	6,7	4,9	3,79	2,66	1,41	1,16	0,46
W K	25,1	20,2	14,2	9,45	6,16	2,59	-	0,24
B K	10,9	8,9	7,6	5,83	4,15	1,63	1,38	0,38
GNaCl 1M*	12,1	9,8	7,4	5,5	3,02	2,17	-	-
I Na	5,32	3,95	2,94	2,30	1,85	1,00	0,81	0,18
I K	4,78	3,55	2,68	2,10	1,73	1,00	-	-
I Mg	4,28	2,35	2,24	1,79	1,51	1,06	-	0,14
I Ca	3,92	3,16	2,52	2,01	1,68	1,03	-	0,14
Halloy-site	4,50	3,46	3,33	2,88	2,46	2,07	1,84	0,30
K St-A Na	4,21	3,42	2,73	2,16	1,60	1,26	0,50	0,03
K P Na	5,62	4,77	3,95	2,46	1,99	1,16	0,80	0,12

* correspond à différentes valeurs de log P (mbar)

5. Evolution de l'indice d'eau (λ) des argiles au cours de la réhumectation depuis pF 4 (10 bars)

pF	4 → 3	4 → 2,5	4 → 2	4 → 1,5	4 → 1
W Na	7,02	10,26	14,8	20,25	26,19
G Na	6,89	11,66	15,10	23,58	28,35
B Na	4,32	7,02	8,37	10,80	13,77
W Ca	2,48	2,80	3,53	4,32	4,86
G Ca	1,66	2,08	2,38	2,70	2,86
B Ca	2,02	2,30	2,59	2,83	3,02
W Mg	2,32	3,26	3,91	4,64	5,61
B Mg	2,05	2,21	2,38	2,46	2,89
W K	4,45	7,42	11,34	17,28	21,06
B K	2,94	4,10	5,13	6,75	7,29
I Na	1,09	1,20	1,26	1,42	1,45
I Mg	1,14	1,23	1,31	1,42	1,42
I Ca	1,14	1,17	1,23	1,31	1,34
Halloysite	2,04	2,10	2,07	2,12	2,07
K St-A Ca	1,34	1,44	1,47	1,60	1,63
K P Ca	1,16	1,30	1,40	1,56	1,69

6. Evolution de l'indice d'eau (W) des argiles au cours de la réhumectation depuis pF 6 ($a_w = 0,48$)

pF	6 → 4,4	6 → 4	6 → 3	6 → 2,5	6 → 2,0	6 → 1,5	6 → 1,0
W Na	1,27	2,38	6,31	9,72	12,88	16,45	24,57
G Na	-	2,12	6,09	9,80	12,98	18,81	23,58
B Na	1,73	1,92	4,05	6,48	8,37	10,26	13,50
W Ca	0,97	1,18	1,62	1,86	2,29	2,97	3,34
G Ca	1,00	1,19	1,43	1,77	1,98	2,14	2,30
B Ca	1,03	1,16	1,57	1,70	1,89	2,24	2,29
W Mg	1,08	1,16	1,51	1,92	2,89	3,32	3,83
B Mg	1,02	1,30	1,76	1,94	2,02	2,03	2,16
W K	-	-	2,70	4,64	8,10	13,77	14,71
B K	0,62	-	2,40	3,05	3,65	5,67	5,94
W NaCl 1M*	-	-	2,13	2,83	5,30	7,18	7,72
I Na	-	0,84	0,95	0,98	1,17	1,31	1,45
I Mg	-	0,84	1,00	1,08	1,12	1,26	1,42
I Ca	-	0,81	0,95	1,06	1,14	1,20	1,23
Halloy-site	-	1,43	1,62	1,68	1,62	1,68	1,62
K St-A Ca	-	1,02	1,20	1,28	1,39	1,50	1,63
K P Ca	-	0,76	0,92	1,06	1,16	1,21	1,29

* log de P (mbar)

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE - ELEMENTS D'INTRODUCTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DES ARGILES DANS LES SOLS	7
Chapitre I - Le sol en tant que système poreux hétérogène - Rôle de la phase aqueuse et problème des contraintes développées	11
A . Présentation générale	11
I. La phase aqueuse du sol, son potentiel et sa répartition - Aspects bibliographiques	12
1) Les différentes composantes du potentiel de l'eau dans le sol	
2) Le potentiel de pression et la géométrie du corps poreux	
II. Les phénomènes physiques impliqués dans les relations eau-argile	17
1) Interactions entre les différentes phases constituant le sol : Notion de tension interfaciale	
2) Propriétés thermodynamiques de l'interface - Définition thermodynamique de la tension interfaciale	
3) Relation avec l'angle de contact	
4) Ascension capillaire	
5) Relation entre la courbure de surface et la pression de vapeur	
6) Activité de l'eau - potentiel chimique - relation avec le potentiel total de l'eau du système	
III. Analyse des différentes composantes de ψ_t de l'eau dans les sols	23
IV. Conclusions	26
B . Le sol dans son environnement habituel - Nature et intensité des contraintes développées au sein du milieu naturel	27
I. Equilibres hydriques sol-atmosphère. Variation de l'état de l'eau dans le sol en fonction de la pression de vapeur d'eau atmosphérique	27
1) Généralités	
2) Niveaux énergétiques de l'eau dans le sol	

II. Equilibres chimiques phase solide-solution	28
III. Conclusions	31
Chapitre II - Caractérisation de la phase solide - Argiles et matériaux argileux	33
A . Caractères généraux des constituants argileux des sols	34
I. Caractérisation minéralogique des constituants argileux	34
I _A . Données de base	34
1) Types structuraux	
2) Remplissage cationique : série di et triocatédrigue	
3) Problème des substitutions isomorphiques	
4) Nature et localisation des cations compensateurs	
I _B . Choix et caractéristiques minéralogiques des argiles expérimentées	39
1) Argiles pures modèles	
2) Particularités et intérêt des argiles extraites des sols	
II. Notion de particule dans les argiles - Répercussions sur les questions de surface et de capacité d'échange des argiles	45
1) Notion de particule	
2) Relation entre l'empilement et la taille des particules - Définition de la particule primaire	
3) Association des particules primaires - Particules réelles des argiles	
4) Surfaces développées par les argiles	
5) Relation entre la surface externe et la capacité d'échange en cations - Applications aux argiles étudiées	
6) Conclusion	
B . Discussion sur le choix d'un système de référence - Approche pondérale et approche volumique	58
I. Notations utilisées	58
II. Présentation d'un système de référence volumique - Sa nécessité pour pouvoir comparer les matériaux entre eux	60
1) Présentation des résultats	
2) Relation entre la masse volumique et la composition chimique de la phase solide	
3) Constance du volume solide des argiles	

4) Détermination du volume du solide correspondant à l'état anhydre	
III. Conclusion	66
DEUXIEME PARTIE - COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES - MODALITES EXPERIMENTALES ET RESULTATS GENERAUX	69
Chapitre III - Présentation des conditions expérimentales	73
I. Définition d'un état de départ	73
1) Présentation d'ensemble	
2) Principes en vue de la préparation des argiles	
3) Préparation des argiles - Réalisation pratique	
II. Fixation de l'état hydrique et mesures globales	75
1) Fixation de l'état hydrique	
2) Mesures de la teneur en eau et du volume apparent	
3) Discussion sur la précision des mesures	
III. Présentation d'ensemble du protocole expérimental	80
1) Cas général : dessiccation et réhumectation d'un échantillon	
2) Données précises sur l'expérimentation	
Chapitre IV - Etude expérimentale du comportement hydrique - Analyse globale	83
A . Etude de la dessiccation des argiles	84
I. Comportements hydriques des argiles sodiques	84
1) Influence de la charge du feuillet des argiles 2/1	
2) Evolution au cours de la dessiccation	
3) Conclusion	
II. Rôle de la nature du cation saturant la capacité d'échange	90
1) Cas des smectites	
2) Cas des autres argiles (illite et kaolinite)	
3) Conclusion	
III. Rôle de la concentration saline	97
1) Cas des smectites	

2) Cas de l'illite	
3) Cas de la kaolinite	
IV. Discussion	100
B . Etude de la réhydratation des argiles	102
I. Réhydratation des smectites Na et K	102
1) Réhydratation des smectites sodiques	
2) Réhydratation des smectites potassiques	
II. Réhydratation des smectites calciques et magnésiennes	106
1) Etude de la première réhydratation des smectites calciques et magnésiennes	
2) Etude de la deuxième dessiccation	
3) Discussion et conclusion	
III. Réhydratation des autres types d'argiles	112
1) Réhydratation de l'illite	
2) Cas des kaolinites et de l'halloysite	
IV. Discussion et conclusion	116
TROISIEME PARTIE - L'ORGANISATION DES ARGILES ET SON EVOLUTION EN RELATION AVEC LE COMPORTEMENT HYDRIQUE	121
Chapitre V - Organisation générale des argiles au cours de la dessiccation	125
A . Approche méthodologique : utilisation de la microscopie électronique à balayage et à transmission en vue de l'étude de l'organisation des argiles	126
I. Observation des échantillons correspondant à l'état humide	126
1) Présentation	
2) Méthode congélation - lyophilisation	
3) Méthode du point critique	
II. Inclusion des échantillons en vue de l'observation au M.E.T.	129
1) Problème de l'échange du solvant par la résine	
2) Préparation des échantillons en vue de l'ultra-microtomie	
3) Réalisation des observations	
III. Conclusion	131

B . Organisation générale des argiles sodiques aux très fortes teneurs en eau ($P = 0,032$ bar) et à une concentration en $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$	131
I. Types d'organisation et rôle de la charge du feuillet (argiles 2/1)	131
1) Comparaison des organisations obtenues après congélation et point critique dans le cas des smectites de basse charge ($z < 0,35$)	
2) Organisation des autres smectites ($0,35 < z < 0,6$)	
3) Discussion sur l'organisation générale des smectites Na observées en microscopie électronique à balayage	
4) Organisation des argiles 2/1 (avec $z > 0,6$)	
5) Conclusion	
II. Nature et association des particules dans les smectites Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{ M}$	138
1) Organisation générale des smectites en microscopie électronique à transmission	
2) Etude du nombre de feuillets constituant le réseau des smectites	
3) Mode d'association des particules dans les smectites	
III. Nature et organisation des particules dans les argiles 2/1 avec $z > 0,6$ (illite, glauconite, vermiculite)	144
IV. Comparaison et discussion	145
C . Organisation des smectites préparées avec les cations K, Ca et Mg 10^{-3}M et de la montmorillonite Na, $\text{NaCl } 1\text{M}$ ($P = 0,032$ bar)	147
I. Organisation générale des argiles	148
1) Présentation	
2) Discussion	
II. Nature des particules de la montmorillonite Na, $\text{NaCl } 1\text{M}$ et $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$	150
1) Montmorillonite Na, $\text{NaCl } 1\text{M}$	
2) Montmorillonite Ca, $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$	
3) Conclusion	
D . Evolution de l'organisation des divers types d'argiles au cours de la première dessiccation	151
I. Evolution de l'organisation des smectites	152
1) Cas des smectites Na, $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à $P = 1$ bar	

	2) Cas de la montmorillonite NaCl 1M	
	3) Cas des montmorillonites Ca, Mg et K	
	4) Conclusion	
	II. Evolution de l'organisation de l'illite et de la kaolinite	158
	1) Cas de l'illite	
	2) Cas de la kaolinite	
	III. Discussion générale	162
Chapitre VI	- Evolution de l'organisation des argiles au cours de la réhumectation	167
	I. Evolution de l'organisation des smectites Na et K préparées en présence d'une solution diluée ($10^{-3}M$)	168
	1) Description de l'organisation	
	2) Discussion	
	II. Evolution de l'organisation des smectites Na, NaCl 1M, Ca et Mg $10^{-3}M$	170
	1) Montmorillonite du Wyoming Na, NaCl 1M	
	2) Smectites Ca et Mg $10^{-3}M$	
	3) Discussion des résultats	
	III. Evolution de l'organisation des argiles faiblement hydratables (illite, kaolinite et halloysite)	175
	1) Cas de l'illite du Puy	
	2) Cas de la kaolinite de St-Austell et de l'halloysite	
	IV. Conclusions	181
Chapitre VII	- Utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles dans l'étude de l'organisation des argiles	185
	A . Aspects méthodologiques	186
	1) Principe de la méthode	
	2) Hypothèses de base - modèle d'empilement	
	3) Influence des différents paramètres sur la fonction de modulation et sur l'intensité observée : analyse des diagrammes	
	4) Utilisation du rayonnement X synchrotron de L.U.R.E.(Orsay)	
	B . Présentation et interprétation des résultats expérimentaux	190
	I. Influence de la nature du cation, de la concentration	191

saline et de la pression ($P \leq 1$ bar) sur l'organisation des particules de la montmorillonite grecque

- 1) Présentation des résultats
- 2) Discussion
- 3) Conclusion

II. Etude de l'évolution des systèmes en dessiccation et en réhumectation 195

- 1) Etude de l'évolution des montmorillonites Ca
- 2) Première interprétation des résultats : cas des montmorillonites calciques
- 3) Etude de l'évolution de la montmorillonite du Wyoming Na au cours de la dessiccation et de la réhumectation

III. Conclusions 215

- 1) Hydratation interfeuillelet - Présence d'une couche diffuse
- 2) Evolution de la taille des particules - Conséquences sur la quantité d'eau présente dans les pores

QUATRIEME PARTIE - INTERPRETATION GENERALE DES RESULTATS - LES DIFFERENTS NIVEAUX D'ORGANISATION CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ARGILEUX ET LES MODALITES DE LEUR INTERACTION 219

Chapitre VIII - Modalités de l'hydratation et genèse de la porosité microstructurale dans les matériaux argileux 223

A . Etude des relations phase liquide-phase solide dans les systèmes étudiés 224

I. Etude de l'extension latérale des particules des smectites 224

- 1) Influence de la nature du cation interfoliaire et de la contrainte
- 2) Influence de la charge électrique du feuillelet
- 3) Interprétation et discussion

II. Propriétés d'hydratation et type d'organisation de la vermiculite macrocristalline 236

- 1) Présentation des résultats
- 2) Interprétation et discussion

III. Problème de l'interaction de minéraux non phylliteux de l'eau 242

1) Présentation des résultats	
2) Discussion	
B . Synthèse des résultats et interprétation d'ensemble	244
I. Aspects géométriques de l'organisation : utilisation de modèles	244
1) Utilisation d'un modèle cubique	
2) Utilisation d'un modèle à base de cônes	
II. Analyse du mécanisme de l'hydratation des argiles	252
1) Réorganisation des systèmes eau-argile au cours de la première dessiccation et de la réhumectation	
2) Présentation des différents types d'eau dans les argiles	
3) Approche du mécanisme de l'évolution de la taille des pores	
4) Intervention d'un phénomène de relaxation dans les systèmes eau-argiles	
5) Hypothèse sur le mécanisme de la formation de pores interparticulaires	
6) Discussion générale	
Chapitre IX - Propriétés macroscopiques des systèmes eau-argiles	267
A . Evolution du volume au cours de la réhumectation d'échantillons argileux - Définition d'une limite supérieure et inférieure	268
I. Modalités de la réhumectation d'échantillons macroscopiques	268
1) Présentation des résultats expérimentaux	
2) Discussion et conséquences	
II. Développement de contraintes différentielles dans un matériau argileux - Origine du gonflement	276
1) Rappel sur la répartition des contraintes au sein d'un solide hydraté	
2) Application à l'étude de la réhumectation d'échantillons de sol argileux - Conséquences sur la structuration	
3) Conclusion	
III. La limite de retrait - Sa signification dans le cas des matériaux argileux	279
1) Définition de la limite de retrait des différents échantillons argileux	

2) Interprétation	
3) Discussion générale	
B . Gonflement macroscopique et structuration des matériaux argileux	291
I. Etude du gonflement macroscopique d'échantillons argileux	291
1) Mode d'expression des résultats	
2) Présentation des résultats	
3) Discussion générale	
II. Relation avec la structuration macroscopique des argiles	298
1) Etude de l'évolution du volume en dessiccation	
2) Etude de la structuration des argiles au cours du gonflement consécutif à la réhumectation	
3) Discussion	
III. Conclusions	305
Chapitre X - Aspects synthétiques de l'évolution des différents matériaux argileux au cours de la dessiccation et de la réhumectation	307
I. Evolution générale des matériaux argileux au cours de la première dessiccation	308
1) Evolution du volume respectif des différentes phases (solide, solution, air) en fonction de la contrainte P à laquelle le matériau est soumis	
2) Evolution concomitante de l'organisation des matériaux	
II. Evolution des systèmes argileux au cours de la réhumectation	314
1) Evolution du volume	
2) Evolution de l'organisation	
CONCLUSIONS GENERALES	319
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	327
ANNEXES	343
