



**HAL**  
open science

## Etude des associations argile-oxyde: organisation des constituants d'un materiau ferrallitique

Philippe P. Cambier, Rene Prost

► **To cite this version:**

Philippe P. Cambier, Rene Prost. Etude des associations argile-oxyde: organisation des constituants d'un materiau ferrallitique. *Agronomie*, 1981, 1 (9), pp.713-722. hal-02722651

**HAL Id: hal-02722651**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02722651>**

Submitted on 1 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique

Philippe CAMBIER & René PROST

*I.N.R.A., Station de Science du Sol, Route de St-Cyr, F 78000 Versailles*

## RÉSUMÉ

*Organisation,  
Structure,  
Porosimétrie,  
Injection de mercure,  
Amincissement ionique,  
Sol ferrallitique,  
Kaolinite,  
Oxyde de fer.*

Un matériau ferrallitique de Casamance (Sénégal) a été choisi comme modèle pour aborder l'étude des relations entre les constituants cristallisés et amorphes des sols. L'objet du présent article est d'analyser l'organisation de ces deux sortes de constituants de ce matériau.

Deux approches complémentaires ont été suivies pour étudier l'organisation de ce matériau constitué de quartz, de kaolinite et d'oxyhydroxydes de fer. L'une d'elle a consisté à visualiser l'arrangement des constituants à l'aide des techniques de microscopie électronique, l'autre à déterminer les caractéristiques géométriques de l'espace poral en utilisant la porosimétrie à mercure.

On sait depuis les travaux de CHAUVEL (1977) que ce matériau est constitué de micronodules isotropes dont la taille moyenne est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Le présent travail a permis de montrer que les micronodules sont eux-mêmes formés par la juxtaposition de domaines de quelques  $\mu\text{m}^3$  à l'intérieur desquels les cristallites de kaolinite forment un assemblage anisotrope. L'analyse simultanée des différents niveaux d'organisation et de la géométrie de l'espace poral a permis en outre de préciser l'origine de la porosité de ce matériau. Enfin l'approche utilisée illustre l'apport de la porosimétrie à l'étude de la structure des matériaux du sol.

## SUMMARY

*Fabric,  
Structure,  
Porosimetry,  
Mercury injection,  
Ion micromilling,  
Ferrallitic soil,  
Kaolinite,  
Iron oxide.*

### *Study of clay oxide associations : Fabric of a ferrallitic material*

A ferrallitic material from Casamance (Senegal) was chosen as a model for an initial study of the relations between crystalline and amorphous constituents of soils. The purpose of the present paper is to analyse the organization of these two kinds of constituents in the ferrallitic material.

Two complementary approaches were taken to study the organization of this material, which contains quartz, kaolinite and iron oxihydroxides. The first is to visualize the ordering of the constituents by using electronic microscopy techniques, the second is to characterize the geometry of the pore space by using mercury porosimetry.

On the basis of previous work by CHAUVEL (1977), it is known that this material is formed from isotropic micronodules about 100  $\mu\text{m}$  in diameter. The present work shows that the micronodules themselves are formed by the juxtaposition of domains of a few  $\mu\text{m}^3$  and that crystallites of kaolinite are organized anisotropically inside. In addition, the simultaneous analysis of the various levels of organization and the geometry of the pore space permit one to specify the origin of the porosity of this material. Finally, this approach illustrates the usefulness of mercury porosimetry to the study of the structure of soil materials.

## I. INTRODUCTION

L'association dans les sols de particules cristallisées reliées entre elles par des constituants amorphes d'origine organo-minérale contribue à la réalisation des différents niveaux d'organisation mis en évidence dans ces matériaux. Les caractéristiques porales qui en découlent déterminent en outre les mécanismes élémentaires des phénomènes de transfert dans les sols. Ces derniers, comme la dispersion hydrodynamique, dépendent en effet du spectre de porosité du solide, c'est-à-dire de l'importance relative des différentes classes de pores définis à partir de leur rayon de constriction.

Parmi les éléments qui interviennent comme agent de liaison, un des plus communs est le fer. Ceci explique le

nombre élevé de travaux publiés sur le rôle des oxyhydroxydes de fer dans les mécanismes de l'agrégation.

Deux types d'approches ont été suivies : celles qui reposent sur l'étude des propriétés physico-chimiques des associations argile-oxyde naturelles au cours de traitements de déferriification sélectifs (voir par exemple DESHPANDE *et al.*, 1968) et celles qui consistent à précipiter les oxyhydroxydes de fer dans une suspension d'argile pure bien définie et à étudier les interactions entre les constituants et les propriétés du mélange (BLACKMORE, 1973 ; EL SWAIFY & EMERSON, 1975). Certains auteurs ont suivi les deux approches (CHAUVEL *et al.*, 1976).

Chacune d'elles soulève des difficultés et possède ses propres limites. Avec la première, il est difficile de contrôler l'action du traitement déferriifiant employé. La seconde

apporte des enseignements sur des associations qui sont fabriquées le plus souvent avec des argiles de gisement, pures et bien cristallisées, et des hydroxydes de fer frais, dans des conditions de laboratoire souvent très éloignées des conditions naturelles. On connaît mal les propriétés aux limites des cristaux et la nature des interactions qui existent entre les phases solides, il est donc délicat d'étendre ces enseignements aux associations naturelles.

Nous avons, pour ces différentes raisons, tenté de suivre une autre voie. Cette troisième approche consiste à étudier deux matériaux, l'un rouge, l'autre beige, issus de sols composant une même toposéquence, et dans laquelle le matériau beige résulte de la transformation du matériau rouge, selon un processus lié au seul changement d'état du fer (CHAUVEL, 1977). D'après cet auteur, le changement d'état du fer a eu pour effet de modifier l'organisation du matériau. Ceci se traduit par des propriétés physiques et plus particulièrement des propriétés hydriques très différentes pour chacun des matériaux, alors que leur composition minéralogique est identique.

Les recherches entreprises portent sur l'étude des relations entre les constituants cristallisés et amorphes de chaque matériau. Elle a débuté par l'analyse des différents niveaux d'organisation dans l'espoir de pouvoir préciser la localisation des composés du fer. Elle devrait continuer par l'étude approfondie de l'état de chacun des constituants, en particulier, des composés du fer.

Le présent article traite de l'organisation du matériau rouge.

## II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

### A. Echantillons

De l'horizon B<sub>2</sub>, caractéristique de ces sols rouges de Casamance, a été extrait le matériel brut C<sub>B</sub>. Séché à l'air, il se présente sous la forme d'agrégats centimétriques. Cet échantillon a été tamisé sous eau à travers un tamis de 50 µm. On a obtenu C<sub>E</sub> ≤ 50 µm et un refus constitué essentiellement de grains de quartz. Le fractionnement granulométrique d'une partie de la suspension de particules ≤ 50 µm a donné les fractions notées C<sub>E</sub> 20-50, 2-20 et ≤ 2 µm. La même opération de fractionnement granulométrique a été aussi effectuée sur une partie de C<sub>E</sub> ≤ 50 µm après qu'elle eut été soumise au traitement de TAMM (1922) et sur une autre partie de C<sub>E</sub> ≤ 50 µm préalablement soumise au traitement de DE ENDREDDY (1963). Les différentes fractions obtenues à partir des traitements TAMM et DE ENDREDDY sont désignées respectivement par C<sub>T</sub> et C<sub>DE</sub> 20-50, 2-20 et ≤ 2 µm. Ces 2 traitements ont été effectués avec un mélange à pH 3,5 d'oxalate d'ammonium et d'acide oxalique. Le traitement de TAMM est réalisé à l'obscurité et ne dissout que les composés amorphes du fer et de l'aluminium (LANDA & GAST, 1973 ; FEY & LEROUX, 1977). Le traitement de DE ENDREDDY fait intervenir un rayonnement UV et dissout tous les composés cristallisés ou amorphes du fer (DE ENDREDDY, 1963).

### B. Méthodes

Les techniques ont été choisies afin de préciser la nature, l'état et l'organisation des constituants du matériau étudié. L'étude de l'organisation a été réalisée en suivant les 2 approches complémentaires suivantes : visualisation de l'arrangement des constituants et détermination des caractéristiques géométriques de l'espace poral.

### 1) Caractérisation des constituants

L'identification et l'évaluation quantitative de chaque constituant ont été faites en utilisant les résultats de diffraction des rayons X (RX), de spectrométrie infrarouge (IR), d'analyse thermique pondérale et de l'analyse chimique.

Les analyses chimiques ont été effectuées au laboratoire d'analyses de sols de l'I.N.R.A. à Arras. Le calcul de l'indice de HINCKLEY (1963) et l'observation des bandes de vibration de valence des hydroxydes de structure de la kaolinite (PLANCON, 1976 ; BARRIOS *et al.*, 1977) donnent des indications sur la cristallinité de l'argile.

La morphologie et la taille des constituants ont été examinées en microscopie optique sur des lames minces pour les grains de quartz, en microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB) pour les autres constituants. On a procédé à des coupes ultraminces (≈ 50 nm d'épaisseur) sur des inclusions du matériau dans le métacrylate de méthyle pour observer les échantillons en haute résolution (TCHOUBAR *et al.*, 1973). Les appareils utilisés sont, pour le MEB, un JEOL JSM 35 et, pour le MET, un PHILIPS EM 300.

### 2) Organisation du matériau

L'étude de l'organisation du matériau comprend la visualisation de l'arrangement des constituants et la description de l'espace poral.

La visualisation de l'arrangement des constituants a été faite à l'aide des microscopies optique et électronique à balayage et à transmission. Afin d'éviter les problèmes de gonflement inhérents à l'inclusion du matériau dans le métacrylate de méthyle, une lame mince a été réamincie par bombardement ionique en utilisant la technique développée par BRESSON (1980).

L'étude de la géométrie de l'espace poral a été faite par porosimétrie au mercure. Les résultats ont été analysés en utilisant un formalisme décrit précédemment (VACHIER *et al.*, 1979). On rappelle que pour des pores cylindriques :

$$r_c = \frac{2 \gamma \cos \Phi}{p} \quad (1)$$

où :  $r_c$  est le rayon du pore cylindrique,  
 $\gamma$  la tension superficielle du mercure,  
 $\Phi$  l'angle de raccordement du ménisque à l'interface mercure-solide,  
 $p$  la pression exercée sur le mercure.

En appliquant la formule (1) aux données expérimentales, on obtient la courbe du volume poral cumulé en fonction du rayon  $r$  de pores cylindriques équivalents à ceux du système étudié.  $r$  est relié aux paramètres réels de l'ouverture des pores. Dans le cas d'ouvertures rectangulaires de côtés  $a$  et  $b$  on a :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \quad (2)$$

L'appareil utilisé est un CARLO ERBA permettant d'exercer des pressions comprises entre 1 et 2 000 bars. La montée en pression est temporisée pour éliminer les erreurs dues à la cinétique de pénétration du mercure (FREVEL & KRESSLEY, 1963). Pour  $\Phi$  nous avons procédé à des mesures d'angle de contact à partir de photographies de petites billes de mercure déposées sur des pastilles des différents matériaux étudiés. La technique utilisée est décrite dans ADAMSON (1976). Les résultats nous ont conduits à prendre  $\Phi = 150^\circ$  pour tous les échantillons étudiés. La valeur de  $\gamma = 0,48 \text{ N m}^{-1}$  est celle adoptée par LAWRENCE (1978). La

quantité de mercure qui ressort de l'échantillon lorsqu'on revient aux pressions de départ a également été déterminée. Ceci nous renseigne sur l'existence de constrictions, c'est-à-dire de resserrement des pores en leurs entrées. La quantité de mercure restante est d'autant plus grande que le phénomène de constriction est plus important (HILL, 1969 ; PELLERIN, 1980).

La mesure des pores de grande taille a été faite à l'aide du dispositif représenté sur la figure 1. Il est en effet possible, avec ce dispositif, de soumettre une pellicule de 1 à 2 mm de matériau immergé dans le mercure à des pressions de l'ordre de 0,03 bar, ce qui correspond à des rayons de constriction voisins de 250 µm. Les pressions croissantes appliquées au système sont obtenues en laissant entrer l'air progressivement dans le montage. On les mesure avec un manomètre à mercure. Le volume de mercure qui pénètre dans l'échantillon est calculé en suivant la variation de cote du mercure dans le capillaire. Les 2 mesures sont faites à l'aide d'un cathétomètre.

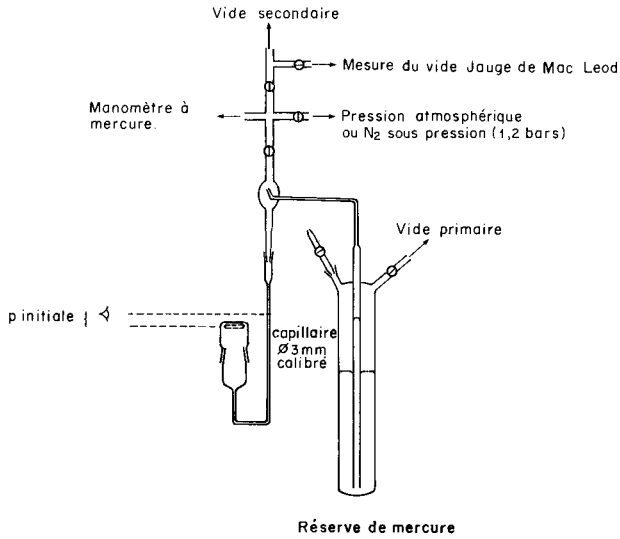


Figure 1  
Schéma du dispositif utilisé pour le dégazage des échantillons, le remplissage des cellules et la détermination des grands pores.  
Diagram showing the device used for outgassing the samples, filling up the cells and measuring large pores.

III. RÉSULTATS

A. Nature et état des constituants

L'examen des données de diffraction des RX et de spectrométrie IR indique que les principaux constituants présents à côté des composés du fer sont la kaolinite et le quartz. On peut voir sur certains enregistrements des pics indiquant la présence de traces de gœthite ou d'hématite (fig. 2).

L'indice de HINCKLEY (1963) calculé à partir de diagrammes de poudre non orientées, obtenues selon la méthode mise au point par NISKANEN (1964) vaut 0,3. La résolution, en outre, de seulement 3 bandes de vibration de valence pour les hydroxyles de structure de la kaolinite (fig. 3) indique, selon BARIOS *et al.* (1977), la présence de nombreuses fautes d'empilement des feuillets par déplacement des lacunes octaédriques. Les résultats de diffraction des RX et de spectroscopie IR montrent que la kaolinite est mal cristallisée.

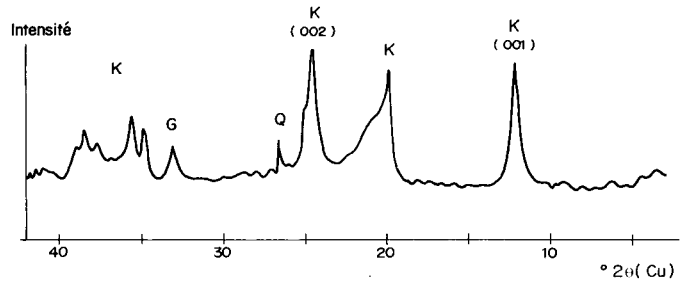


Figure 2  
Diagramme de diffraction X du matériau  $C_E \leq 2 \mu m$ .  
X-ray diagram of the sample  $C_E \leq 2 \mu m$ .

Les courbes d'analyse thermopondérale (fig. 4) indiquent l'existence d'un départ d'eau vers 350 °C avec les échantillons  $C_E$ ,  $C_B$  et  $C_T$  qui n'apparaît pas avec  $C_{DE}$ . Ceci nous conduit à attribuer ce départ d'eau aux hydroxyles associés aux oxyhydroxydes de fer.

Les résultats de l'analyse chimique sont rassemblés dans le tableau 1. Ce tableau contient également les proportions de chacune des fractions granulométriques 20-50, 2-20 et

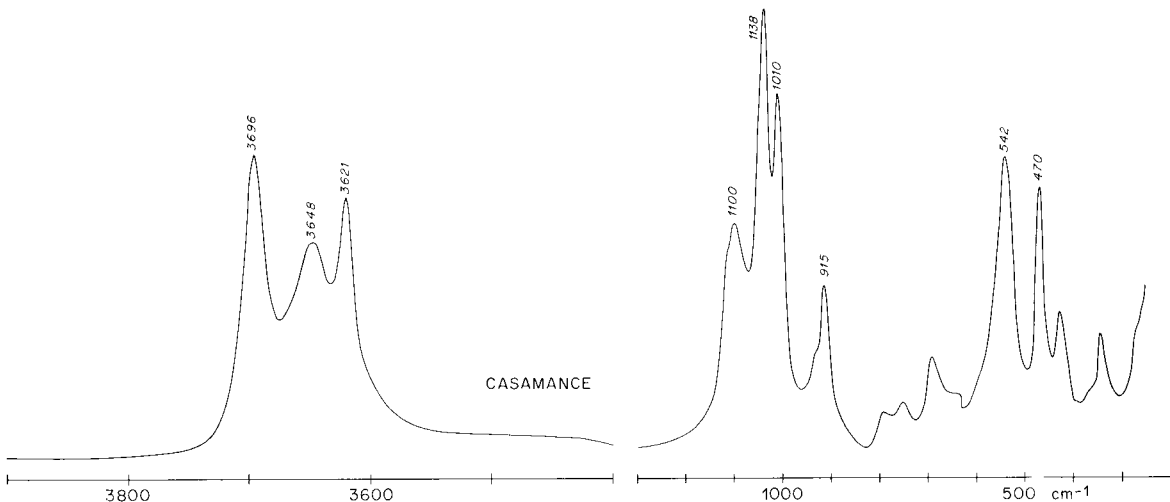


Figure 3  
Spectre infrarouge du matériau  $C_E \leq 50 \mu m$ .  
I.R. spectrum of the sample  $C_E \leq 50 \mu m$ .

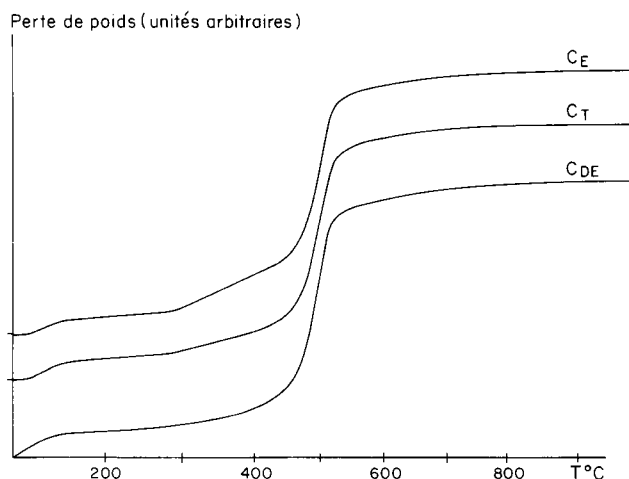


Figure 4  
Courbes d'analyses thermopondérales de  $C_E$ ,  $C_T$ ,  $C_{DE} \leq 2 \mu\text{m}$ .  
Thermogravimetric curves for  $C_E$ ,  $C_T$ ,  $C_{DE} \leq 2 \mu\text{m}$ .

$\leq 2 \mu\text{m}$  obtenues à partir de  $C_E$ ,  $C_T$  et  $C_{DE} \leq 50 \mu\text{m}$ . Le tableau 2 donne les quantités d'Al, Si et de Fe retirées à  $C_E \leq 50 \mu\text{m}$  au cours des traitements de TAMM et de DE ENDREDDY.

Les proportions de matériau  $\leq 2 \mu\text{m}$  sont sensiblement les mêmes lorsque l'échantillon est soumis au traitement de TAMM ou de DE ENDREDDY, alors que la quantité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraite par le traitement de TAMM (tabl. 2) représente  $\frac{0,072}{3,91} \times 100 = 2 \text{ p. } 100$  des oxydes de fer extraits par la méthode de DE ENDREDDY.

Le tableau 2 apporte une réponse à la question de savoir si l'Al est, comme dans les cas relatés par PERINET & LAFONT (1972), et MENDELOVICI *et al.* (1979), associé aux composés du fer. On note en effet que la dissolution de la majeure partie des oxydes de fer par le traitement de DE ENDREDDY n'entraîne l'extraction que d'une très petite quantité d'Al. De plus, les rapports des quantités d'Al et de

TABLEAU 1

Proportion (p) de chacune des fractions granulométriques  $\leq 2$ , 2-20 et 20-50  $\mu\text{m}$  obtenues à partir des échantillons  $C_E$ ,  $C_T$  et  $C_{DE} \leq 50 \mu\text{m}$ . Résultats des analyses chimiques totales exprimées en pour cent pondéral, de chacune des fractions granulométriques. Ratio (p) of granulometric fractions  $\leq 2$ , 2-20 and 20-50  $\mu\text{m}$  obtained from samples  $C_E$ ,  $C_T$  and  $C_{DE} \leq 50 \mu\text{m}$ . Results from total chemical analysis given in weight percentage of each granulometric fraction.

	$\leq 2 \mu\text{m}$	2-20 $\mu\text{m}$	20-50 $\mu\text{m}$	$\leq 50 \mu\text{m}$
$C_E$				
(p)	0,132	0,274	0,594	1
Si	18,7	22,1	27,4	24,4
Al	17,57	15,46	12,07	13,45
Fe	5,99	5,54	4,46	4,85
Ti	1,12	1,28	1,20	1,20
$C_T$				
(p)	0,730	0,093	0,177	1
Si	18,8	35,1	45,4	24,5
Al	18,26	6,12	0,34	13,88
Fe	6,09	3,49	0,65	4,84
Ti	1,11	2,12	1,14	1,24
$C_{DE}$				
(p)	0,741	0,087	0,172	1
Si	20,5	42,4	46,0	26,2
Al	19,69	1,49	0,23	14,81
Fe	0,98	0,61	0,27	0,81
Ti	1,14	2,32	1,06	1,19

TABLEAU 2

Pourcentages pondéraux de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraits lors des traitements de TAMM et de DE ENDREDDY.  
Weight percentages of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extracted by TAMM and DE ENDREDDY treatments.

Extraction	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
TAMM	0,11	0,24	0,072
DE ENDREDDY	0,26	0,52	3,91

TABLEAU 3

Pourcentages pondéraux de kaolinite, quartz, oxyde de fer et oxyde de titane dans chacune des fractions granulométriques des échantillons  $C_E$ ,  $C_T$  et  $C_{DE}$ .  
Weight percentages of kaolinite, quartz, iron oxide and titanium oxide for each granulometric fraction of  $C_E$ ,  $C_T$  and  $C_{DE}$ .

	$< 2 \mu\text{m}$	2-20 $\mu\text{m}$	20-50 $\mu\text{m}$	$< 50 \mu\text{m}$
$C_E$				
Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$	84,1	74,0	57,7	64,3
Quartz $\text{SiO}_2$	0,9	12,9	31,8	22,3
Oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,6	7,9	6,4	6,9
Oxyde $\text{TiO}_2$	1,9	2,1	2,0	2,0
Total	95,5	96,9	97,9	95,5
$C_T$				
Kaolinite	87,4	29,3	1,6	66,4
Quartz	0	61,5	96,4	21,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,7	5,0	0,9	6,9
$\text{TiO}_2$	1,9	3,5	1,9	2,1
Total	98,0	99,3	100,8	96,9
$C_{DE}$				
Kaolinite	94,2	7,1	1,1	70,9
Quartz	0,0	87,5	98,0	23,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,4	0,9	0,4	1,2
$\text{TiO}_2$	1,9	3,9	1,8	2,0
Total	97,5	99,4	101,3	97,2

Si extraits sont les mêmes lors des traitements de TAMM et de DE ENDREDY. Ceci permet de penser que l'Al provient de l'hydrolyse du réseau de la kaolinite. Pour ce qui concerne la présence de Fe ou de Ti dans la couche octaédrique de la kaolinite, comme rapportée dans les travaux de MESTDAGH *et al.* (1980), JANOT *et al.* (1973) et de RENGASAMY *et al.* (1975), il faut noter que la quantité de Si trouvée dans les fractions  $C_T$  et  $C_{DE} \leq 2 \mu\text{m}$  serait alors déficitaire par rapport à une kaolinite contenant ces éléments. On suppose donc que la kaolinite a une formule idéale et que le Fe ou le Ti se trouvent à l'extérieur du réseau sous forme d'oxyhydroxydes de fer ou d'oxyde de titane. Notons que CHAUVEL (1977) arrive à la même conclusion en utilisant la technique de dissolution triacide.

L'Al étant inclus dans le réseau de la kaolinite, il est alors possible de calculer (tabl. 3) les quantités de kaolinite, de quartz, d'oxyde de fer et d'oxyde de titane que contient le matériau rouge. La quantité de quartz est calculée à partir de l'excès de Si qui ne peut pas entrer dans la formule de la kaolinite. On a rassemblé dans le tableau 4 les rapports des teneurs en oxyde de fer ou de titane sur la teneur en kaolinite pour les fractions  $\leq 50 \mu\text{m}$  et 20-50, 2-20 et  $\leq 2 \mu\text{m}$ .

TABLEAU 4

Rapport des teneurs en oxydes par rapport à la kaolinite.  
Oxide content/kaolinite content ratios.

		< 2 $\mu\text{m}$	2-20 $\mu\text{m}$	20-50 $\mu\text{m}$	< 50 $\mu\text{m}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Kaol.	C <sub>E</sub>	0,102	0,107	0,111	0,107
	C <sub>T</sub>	0,100	0,171	0,562	0,104
	C <sub>DE</sub>	0,014 9	0,127	0,364	0,016 9
TiO <sub>2</sub> /Kaol.	C <sub>E</sub>	0,022 6	0,028 4	0,034 7	0,031 1
	C <sub>T</sub>	0,021 7	0,119	1,19	0,031 6
	C <sub>DE</sub>	0,020 2	0,549	1,64	0,028 2

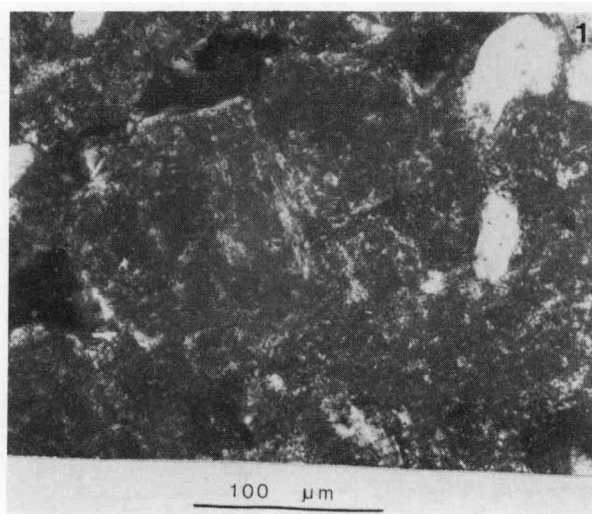
## B. Taille et morphologie des constituants

Les grains de quartz, vus en microscopie optique sur lame mince (cliché 1) sont de taille variable. Les plus gros ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) sont souvent fracturés et incrustés d'oxyde de fer. Les plus petits (quelques  $\mu\text{m}$ ) ont une forme arrondie. Le tableau 3 montre qu'il n'existe pratiquement pas de grains de quartz dans les fractions  $C_T$  et  $C_{DE} \leq 2 \mu\text{m}$ . Ce qui est conforme aux données de la diffraction des RX (fig. 2).

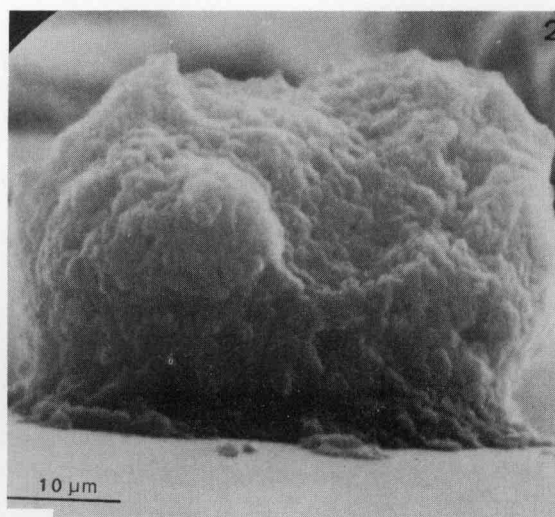
Le diamètre moyen des cristallites de kaolinite, (les définitions des différents niveaux d'organisation sont rassemblées sur la fig. 6) déterminé à partir de 150 cristallites observées par MET (cliché 3) est de 77 nm. L'épaisseur  $e$  des cristallites de kaolinite a été déterminée à partir de clichés semblables au cliché 4 obtenus par MET à haute résolution. La valeur moyenne de  $e$  est de 20 nm.

D'après les résultats du tableau 3, l'oxyde de titane doit se trouver sous forme de particules assez grossières : en effet, après dispersion du matériau, avec les fractions  $C_{DE}$ , la teneur maximale en TiO<sub>2</sub> est observée pour  $C_{DE}$  2-20  $\mu\text{m}$ .

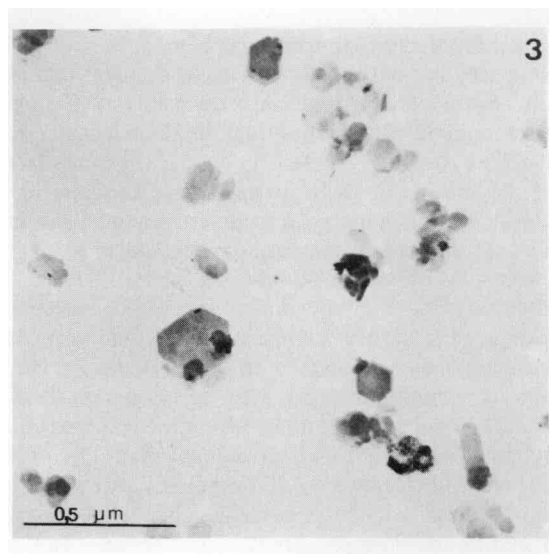
Le cliché 5 montre l'existence de fortes densités électroniques dues à des composés du fer. Elles sont de forme



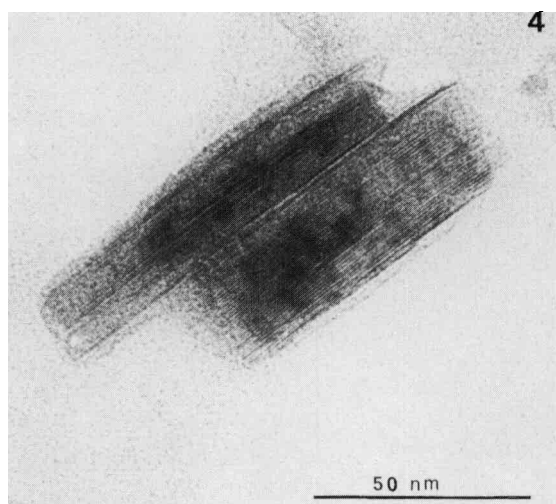
Cliché 1  
Observation en microscopie optique d'une lame mince de C<sub>B</sub>.  
View of a thin section of C<sub>B</sub> by optical microscopy.



Cliché 2  
Micronodule observé en MEB (cliché J. BERRIER).  
Micronodule (SEM).



Cliché 3  
Dépôt de C<sub>T</sub> dispersé vu en MET (cliché J.-P. GAULTIER).  
Deposit of C<sub>T</sub> (TEM).



Cliché 4

Coupe ultrafine d'un micro-agrégat de kaolinite observée en haute résolution (cliché C. CLINARD).

Lattice image of a particle of kaolinite.

quelconque et leur diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de nm. Il est impossible de préciser la part du fer présent dans le matériau qui correspond à ces amas.

### C. Organisation des constituants et géométrie de l'espace poral

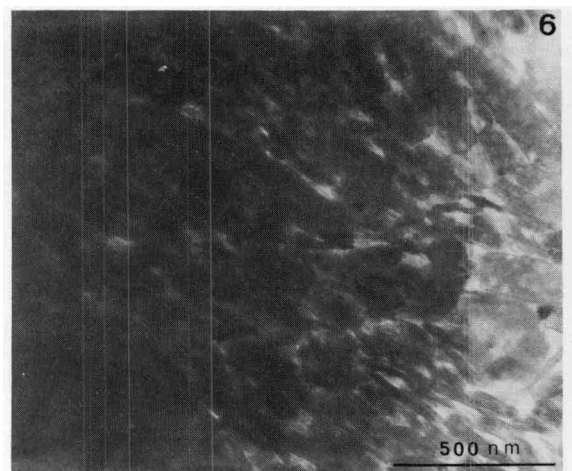
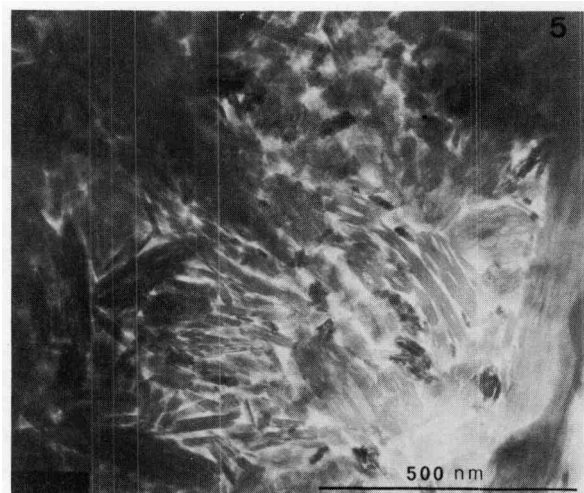
CHAUVEL *et al.* (1978) ont montré par l'observation de lames minces (cliché 1) que le matériau présentait des concentrations plasmiques, incluant les quartz. CHAUVEL les a appelées micronodules. Ils sont délimités par une pellicule d'argile orientée. Leur diamètre est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Un examen plus approfondi montre que la section des micronodules est elle-même formée de domaines orientés anisotropes de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Les fractions  $C_E$  20-50 et 2-20  $\mu\text{m}$  contiennent des quantités importantes d'argile (tabl. 3), ce qui correspond au fait que les micronodules ne se dispersent pas dans l'eau. On peut, en diluant les suspensions, observer au MEB des micronodules isolés (cliché 2). Seule la surface de l'agrégat apparaît. Son aspect correspond bien à une pellicule d'argile orientée.

Les lames minces réamincies par bombardement ionique et examinées par MET (clichés 5 et 6) donnent une image de l'arrangement des particules. Le plan de la coupe se présente comme la juxtaposition de domaines d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre parfaitement insérés les uns dans les autres, au sein desquels les particules de kaolinite conservent la même orientation. Le caractère isotopique des micronodules est dû au fait que les domaines anisotropes occupent toutes les directions de l'espace. Le fait d'observer en microscopie optique des régions orientées de plusieurs  $\mu\text{m}$  signifie qu'il peut exister un niveau d'organisation supérieur à celui des domaines observés en MET, correspondant par exemple à l'orientation grossière de plusieurs domaines entre eux, ou que certains domaines s'étendent particulièrement, mais ceci n'a pu être davantage éclairci.

Par contre les caractères de l'organisation en domaines orientés et en micronodules se retrouvent parfaitement dans la géométrie de l'espace poral. C'est ce que montre la porosimétrie à mercure.

La courbe donnant le volume cumulé de mercure qui pénètre dans l'espace poral de  $C_B$  en fonction du rayon des



Clichés 5 et 6

Lame mince de  $C_B$  réamincie par bombardement ionique et vue en MET (clichés L.-M. BRESSON).

Ion micromilled section of  $C_B$  (MET).

constrictions des pores (fig. 5) montre que cette porosité est bimodale. Les rayons des constrictions des 2 classes de pores qui correspondent aux points d'inflexion verticaux de la courbe valent respectivement 10 000 et 14 nm. Le volume poral correspondant aux rayons  $r_c$  des constrictions compris entre 200 et 250 000 nm qui correspondent aux points d'inflexion horizontaux de la courbe est de 110  $\text{mm}^3/\text{g}$  et celui correspondant à  $r_c$  compris entre 4 et 200 nm est de 135  $\text{mm}^3/\text{g}$ . La somme des volumes poraux, soit 245  $\text{mm}^3/\text{g}$ , correspond à une porosité de 0,39 en prenant pour la densité du solide 2,65.

La porosité de  $C_B$  se décompose par conséquent en porosité intermicronodulaire (0,18) et en porosité intramicronodulaire (0,21).

## IV. DISCUSSION

Les résultats obtenus apportent des précisions sur la nature et l'état des principaux constituants, ainsi que sur leur organisation au sein du matériau. On sait que ce sol rouge est constitué de quartz, de kaolinite, d'oxyhydroxydes de fer et d'oxyde de titane. Les grains de quartz sont d'assez grandes dimensions. On les retrouve dans les fractions 2-20 et 20-50  $\mu\text{m}$ .

La kaolinite est mal cristallisée, ce qui est à relier aux

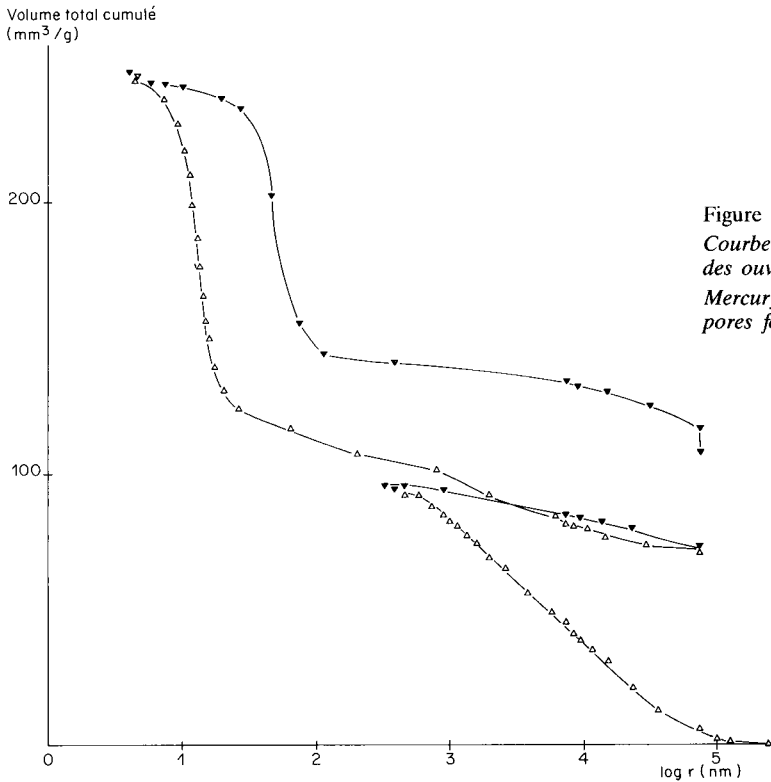


Figure 5

Courbe d'entrée et de sortie du mercure de  $C_B$  en fonction du rayon des ouvertures des pores.

Mercury injection and ejection curves versus radius of aperture of pores for  $C_B$ .

petites dimensions des cristallites qui ont la forme de plaquettes hexagonales (cliché 3) dont l'épaisseur et le diamètre moyens valent respectivement 20 et 77 nm.

En ce qui concerne les composés du fer, une perte d'eau vers 350 °C montre que l'on peut parler d'oxyhydroxydes de fer. Ils ne contiennent pas d'Al ou de Si. Une partie est cristallisée et des petits amas sont observables en MET. Il n'est cependant pas possible de dire si tous les composés du fer sont sous ces deux états et quelle est la part relative de chacun d'eux.

Si l'on considère les résultats des fractionnements granulométriques opérés après les divers traitements et l'analyse minéralogique des différentes fractions (tabl. 3), on constate que les particules constituant les fractions  $C_E$  2-20 et 20-50  $\mu\text{m}$  ne sont pas élémentaires. Elles contiennent des cristallites de kaolinite et des parties d'oxyhydroxydes de fer qui sont, bien sûr, de taille  $\leq 2 \mu\text{m}$  comme le montre le passage de ces 2 constituants en presque totalité dans les fractions  $C_T$  ou  $C_{DE} \leq 2 \mu\text{m}$ . Cette division apparente correspond à la rupture de certaines liaisons qui respectent l'organisation étudiée. La constance du rapport

$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{kaolinite}}$  (tabl. 4) dans toutes les fractions  $C_E$  montre alors qu'il existe, au sein de cette organisation, des domaines dont la taille est de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  à l'intérieur desquelles la kaolinite et les oxyhydroxydes de fer sont répartis de manière homogène. On peut ainsi parler d'association kaolinite-composés du fer, mais il n'est pas possible de dire si les cristallites de kaolinite sont recouverts d'une couche uniforme d'oxyhydroxydes (GREENLAND & OADES, 1968) ou s'ils sont partiellement ou en totalité sous forme de petits amas disséminés régulièrement dans les domaines considérés.

Par ailleurs, nos résultats nous conduisent à supposer que le titane se trouve sous forme de particules grossières d'oxyde de titane, hors du réseau de la kaolinite. Les composés du fer sont répartis dans les domaines où se dispose la kaolinite. Ceci nous amène à décrire l'organisa-

tion du matériau en ne considérant que la kaolinite et le quartz.

Les premiers niveaux de cette organisation sont constitués par l'association face contre face de quelques cristallites (cliché 4). Ces particules (fig. 6b) forment dans le matériau naturel des domaines anisotropes de quelques  $\mu\text{m}^3$  (fig. 6c). Rappelons que le traitement Tamm disperse ces domaines jusqu'à laisser subsister sans doute les particules qui sont observables avec toute inclusion de matériau  $C_E$ ,  $C_T$  ou  $C_{DE}$ . Le cliché 5 montre l'existence de points de contact entre les particules qui pourraient assurer la cohésion de l'ensemble par l'intermédiaire d'une très faible quantité de fer.

La figure 6 donne une représentation schématique de l'organisation des constituants au sein des micronodules.

Ce modèle bâti en partie à partir des observations faites en microscopie fait apparaître des espaces vides dont les dimensions et les formes sont différentes selon qu'il s'agit des vides inter- ou intramicronodulaires. Les observations faites plus haut suggèrent que la géométrie des vides intermicronodulaires et intramicronodulaires doit se rapprocher respectivement de celle qui correspond pour les premiers à un empilement de sphères et pour les seconds à un empilement de plaquettes. L'analyse des mécanismes d'entrée et de sortie du mercure observées au contact des expériences de porométrie permet de préciser la géométrie de ces vides.

La courbe d'entrée du mercure représentée sur la figure 5 montre qu'il faut exercer une pression minimum pour que le fluide pénètre dans la porosité intermicronodulaire. Le rayon des constriction qui correspond à ces pores est de 10 000 nm (fig. 5). Or, le rayon  $r$  des constriction des pores formés par un empilement compact de sphères est donné par la formule  $r = 0,155 R$  où  $R$  est le rayon de la sphère (VACHIER *et al.*, 1979). En assimilant les micronodules à des sphères on aurait  $R = \frac{10\,000}{0,155} = 64\,500 \text{ nm}$ , ce qui correspond à des micronodules dont le diamètre est de l'ordre



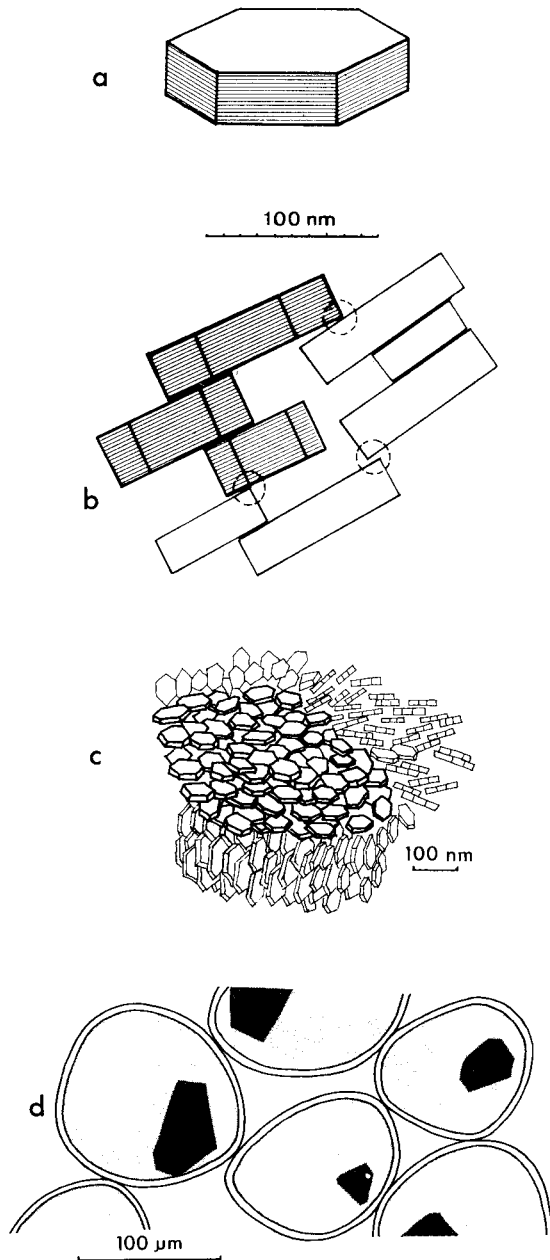


Figure 6

*Schéma représentant les différents niveaux d'organisation d'un matériau ferrallitique.*

*a) cristallite de kaolinite résultant de l'empilement régulier de dizaines de feuilletts.*

*b) particule formée par la juxtaposition face contre face de quelques cristallites.*

*c) domaine anisotrope à l'intérieur duquel les particules sont orientées et liées par des composés du fer (•) point de contact.*

*d) plasma constitué de micronodules et de grains de quartz.*

*Diagram showing the various levels of organization in a ferrallitic material.*

*a) crystallite of kaolinite arising from the regular stacking of tens of layers.*

*b) particle formed by the juxtaposition face to face of a few crystallites.*

*c) anisotropic domain in which particles are oriented and bounded by iron compounds.*

*d) plasma constituted by micronodules and quartz grains.*

d'une centaine de  $\mu\text{m}$ . C'est la valeur déterminée à partir des clichés de lames minces. De plus, la valeur de 0,18 trouvée pour la porosité intermicronodulaire est elle aussi compatible avec ce type d'empilement pour lequel VACHIER *et al.* (1979) ont trouvé une porosité de 0,26. L'écart peut

s'expliquer en considérant que les micronodules ne sont pas des sphères parfaites et qu'ils ne sont pas isométriques.

La porosité intramicronodulaire s'emplit lorsque la pression est suffisamment élevée pour que le mercure puisse franchir des constrictions dont le rayon équivalent est de l'ordre de 14 nm. L'examen des clichés 5 et 6 indique que les pores à l'intérieur des micronodules sont de forme rectangulaire et qu'ils sont la conséquence du rôle de cale joué par certains cristallites de kaolinite. L'application de la formule (2) où  $\frac{1}{r} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$  pour calculer  $b$ , en prenant pour  $r$  la valeur trouvée expérimentalement ( $r = 14$  nm) et pour  $a$  la valeur moyenne trouvée pour l'épaisseur des cristallites ( $a = 20$  nm), donne  $b = 47$  nm. Cette valeur de  $b$  est compatible avec l'ouverture des pores qu'on observe sur le cliché 5. Pour évaluer le phénomène de constriction des pores il faut considérer la courbe de sortie du mercure (PELLERIN, 1980).

Cette courbe de sortie du mercure indique que la quasi-totalité du fluide qui entre dans la porosité intramicronodulaire ressort de l'échantillon, ce qui correspond à des pores qui présentent des constrictions peu marquées. Ceci concorde avec des volumes poraux résultant de l'empilement orienté de plaquettes.

Dans la mesure où seulement une partie du mercure logé dans la porosité intermicronodulaire ressort de l'échantillon, cela indique l'existence de constrictions. Ce résultat est lui aussi conforme au modèle selon lequel l'organisation des micronodules pourrait être assimilée à un empilement de sphères.

## V. CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre en évidence les différents niveaux d'organisation qui définissent la structure micronodulaire des sols rouges de Casamance. On peut distinguer :

- 1) le cristallite qui résulte de l'empilement des feuilletts, qui est essentiellement régulier, même s'il présente des fautes ;
- 2) la particule qui est formée par la juxtaposition face contre face de quelques cristallites. On ne sait pas si la juxtaposition se fait au hasard ;
- 3) le domaine, au sein duquel les particules conservent la même orientation ;
- 4) le micronodule, à l'intérieur duquel sont arrangés de manière désorientée les domaines.

Les deux derniers niveaux caractérisent la structure micronodulaire. Entre le 2<sup>e</sup> et le 3<sup>e</sup>, nous pouvons opérer une coupure en détruisant ces niveaux caractéristiques et en conservant les autres, à savoir la particule et le cristallite. Ceci est le fait d'une nature différente des liaisons assurant les niveaux d'organisation. Tandis que les deux premiers sont assurés par l'intermédiaire de surfaces de contact, les deux derniers sont stabilisés par des contacts par points ou lignes. Nous ne pouvons assurer que les liaisons interdomaines et interparticules sont strictement identiques, cependant on comprend que ces soudures en des points ou lignes, par l'intermédiaire de composés du fer non décelables au MET, soient également facilement rompues par l'action spécifique du réactif TAMM qui, rappelons-le, dissout de l'ordre de 1 p. 100 du fer présent.

En plus de la correspondance entre les niveaux d'organisation et certains types de liaisons, nous voyons qu'il existe

une relation entre ces niveaux et les classes de pores telles qu'on peut les définir au vu d'un spectre de porosité. Notons que cette relation n'est pas biunivoque. Ainsi, les micronodules, ou les cristallites, s'arrangent d'une certaine manière et ménagent une porosité intermicronodules, ou intercristallites, tandis que les domaines s'arrangent en laissant une porosité de volume nul.

La connaissance de ces niveaux d'organisation et de ces classes de pores, nous permet de concevoir l'importance et le rôle de chacune dans les propriétés du matériau : la porosité intermicronodulaire donne une bonne perméabi-

lité, tandis que la porosité intramicronodulaire induit une forte dispersion hydrodynamique et une grande capacité d'adsorption (TOURNIER, 1977).

Par ailleurs, l'accessibilité et la relative fragilité aux agents complexants des soudures entre les particules ou entre les domaines rendent compte de la rapidité avec laquelle un changement dans des conditions physicochimiques du milieu peut faire s'effondrer la structure micronodulaire et entraîner la transformation des sols rouges en sols beiges.

Reçu le 2 mars 1981.

Accepté le 19 mai 1981.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adamson A. W., 1976. Physical chemistry of surfaces, 343, John Wiley, New York, 698 p.
- Barrios J., Plancon A., Cruz M. I., Tchoubar C., 1977. Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hydrazine treated kaolinite — relationship with the infrared spectra. *Clays Clay Miner.*, **25**, 422-429.
- Bigham J. M., Golden D. C., Buol S. W., Weed S. B., Bowen H., 1978. Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols (II). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 825-830.
- Blackmore A. V., 1973. Aggregation of clay by the products of iron III hydrolysis. *Aust. J. Soil Res.*, **11**, 75-82.
- Bresson L. M., 1980. Ion micromilling applied to/ultramicroscopic study of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (à paraître).
- Chauvel A., 1977. Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. *Travaux et documents de l'ORSTOM*, **62**, Paris, 532 p.
- Chauvel A., Bocquier G., Pedro G., 1978. La stabilité et la transformation de la microstructure des sols rouges ferrallitiques de Casamance (Sénégal). *Proc. Vth. Int. Meet. Soil Micromorph. M. Delgado, Dpto de Edafologia, U. de Granada, España*, 779-813.
- Chauvel A., Pedro G., Tessier D., 1976. Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. *Sci. Sol*, **2**, 101-115.
- De Endredy A. S., 1963. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Miner. Bull.*, **29** (5), 209-217.
- Deshpande T. L., Greenland D. J., Quirk J. P., 1968. Changes in soils properties associated with the removal of iron and aluminum oxides. *J. Soil Sci.*, **19** (1), 108-122.
- El-Swaify S. A., Emerson W. W., 1975. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated Al and Fe hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **39**, 1056-1063.
- Fey M. V., Leroux J., 1977. Properties and quantitative estimation of poorly crystalline components in sesquioxidic soil clays, *Clays Clay Miner.*, **25** (4), 285-294.
- Frevel L. K., Kressley L. S., 1963. Modification in mercury porosimetry. *Anal. Chem.*, **35** (10), 1492-1502.
- Greenland D. J., Oades J. M., 1968. Iron hydroxides and clay surfaces. *9th Int. Congr. Soil Sci. Adelaide*, **1**, 657-668.
- Henin S., 1976. Cours de Physique du Sol, **1**, 61, ORSTOM, Paris.
- Hill, 1960. An improved method of interpreting mercury penetration data. *Trans. br. Ceram. Soc.*, **59** (6), 198-212.
- Hinckley D. N., 1963. Variability in « crystallinity » values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, **13**, 229-235.
- Janot C., Gibert H., Tobias C., 1973. Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **96**, 281-291.
- Landa E. R., Gast R. G., 1973. Evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides. *Clays Clay Miner.*, **21**, 121-130.
- Lawrence G. P., 1978. Stability of soil pores during mercury intrusion porosimetry. *J. Soil. Sci.*, **29**, 299-304.
- Mendelovici E., Yariv S., Villalba R., 1979. Al-bearing goethite in Venezuelan laterites. *Clays Clay Miner.*, **27**, 5, 368-372.
- Mestdagh M. M., Vielvoye L., Herbillon A. J., 1980. Iron in kaolinite. II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Miner.*, **15** (1), 1-13.
- Niskanen E., 1964. Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. *Am. Mineral.*, **49**, 705-714.
- Pellerin F. M., 1980. La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches. *Bull. Liaison Labo. Ponts et Ch.*, **106**, 105-116.
- Perinet G., Lafont R., 1972. Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans les bauxites du Var. *C. R. Acad. Sci., série C, Paris*, **274**, 272-274.
- Plancon A., 1976. *Phénomène de diffraction produit par les systèmes stratifiés comportant simultanément des feuillettes de nature différente et des fautes d'empilement. Application à l'étude qualitative et quantitative des défauts dans les kaolinites partiellement désordonnées.* Thèse Université d'Orléans, 95 p.
- Rengasamy P., Krishna Murti G. S. R., Sarma V. A. K., 1975. Isomorphous substitution of iron for aluminium in some soil kaolinites. *Clays Clay Miner.*, **23**, 211-214.
- Tamm O., 1922. *Meddel Stat., Skogsforsakaust*, **19**, 385.
- Tchoubar C., Rautureau M., Clinard C., Ragot J. P., 1973. Technique d'inclusion appliquée à l'étude des silicates lamellaires et fibreux. *J. Microsc.*, **18**, 147-154.
- Tournier C., 1977. *Etude du transport de molécules herbicides dans des milieux poreux saturés en eau.* Thèse, Univ. Paris-Sud, Orsay.
- Vachier P., Cambier P., Prost R., 1979. Structure d'un milieu poreux : la craie. *Ann. agron.*, **39** (3), 247-263.