Organisation des constituants et interactions physicochimiques au sein des microagrégats de sols. Application au système ferrallitique kaolinite-oxyde de fer

Philippe P. Cambier

▶ **To cite this version:**

Philippe P. Cambier. Organisation des constituants et interactions physicochimiques au sein des microagrégats de sols. Application au système ferrallitique kaolinite-oxyde de fer. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 1986. Français. NNT : . tel-02857212

HAL Id: tel-02857212
https://hal.inrae.fr/tel-02857212

Submitted on 8 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.

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI
SCIENCES PHYSIQUES

THÈSE

présentée

pour l'obtention

du Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

par

Philippe CAMBIER

Organisation des constituants et interactions physicochimiques au sein des microagrégats de sols

Application au système ferrallitique kaolinite-oxyde de fer

Soutenue le 15 décembre 1986 devant le jury composé de :

MM.	A. AUTHIER	Président
	A. HERBILLON	Rapporteur
	G. PEDRO	Rapporteur
	G. CALAS	
	R. PROST	

REMERCIEMENTS

J'ai le plaisir et l'honneur d'adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur ***AUTHIER****, pour avoir accepté de présider le jury, pour la confiance qu'il m'a accordée en aplanissant toute difficulté, pour l'enthousiame que je rencontre toujours chez lui depuis que j'assistais à ses cours sur les défauts dans les cristaux. Ces cours ont sérieusement renforcé mon intérêt pour l'étude des matériaux et mes connaissances.*

Je remercie profondément Monsieur ***Adrien HERBILLON****, qui a examiné ce Mémoire dès son ébauche maladroite et qui, régulièrement au fil des années, à Louvain-la-Neuve, Champaign ou Nancy, a partagé ses connaissances, sa perspicacité, lors de discussions passionnantes souvent informelles.*

Je remercie sincèrement Monsieur ***Georges PEDRO****, qui a également revu quelques versions de ce Mémoire. Ce travail n'existerait pas sans son énorme contribution et son intuition, au sujet de la genèse et des propriétés des systèmes ferrallitiques. Je remercie par la même occasion Monsieur* ***Armand CHAUVEL****, avec qui Monsieur* ***PEDRO*** *a souvent collaboré, pour les discussions que nous avons eues à propos de ces matériaux qu'il m'a légués. Il m'a laissé également de nombreuses données et des questions, mais il a fallu aussi s'en affranchir pour apporter de nouvelles lumières.*

J'adresse mes remerciements à Monsieur ***Georges CALAS****, qui a nettement montré son intérêt pour mes travaux. Ce qu'il entreprend et ce qu'entreprennent les personnes qu'il a su regrouper, me passionnent toujours.*

Je remercie enfin Monsieur ***René PROST****. Dire son intérêt et l'énergie qu'il a consacrée au sujet des travaux ici rapportés est peu de choses. Il reconnait au fil des pages une partie de lui-même. Au-delà des écrits, il sait qu'il a consacré quelques années à m'apprendre le métier de chercheur.*

J'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à ce travail et je pourrais dresser la liste de toutes les personnes de mon laboratoire, en y ajoutant bien d'autres personnes de l'INRA. Il est vrai que chacune peut reconnaître la part, petite, grande ou très grande qu'elle a apportée dans les pages qui suivent. Je ferai en sorte que ma reconnaissance au jour le jour vaille bien une citation dans un ouvrage scientifique.

Je ne citerai alors que les personnes vraiment extérieures, auprès de qui je suis allé un jour raconter des histoires d'argile et d'oxyde de fer et qui m'ont accueilli avec sympathie.

Je remercie Messieurs ***CLINARD***, ***PLANÇON***, ***TCHOUBAR*** *pour leur acceuil et les travaux en microscopie et en diffraction X, Monsieur* ***DELRIEU****, pour des préparations d'oxydes synthétiques et les nombreuses discussions, Madame et Monsieur* ***HAVET***, *Monsieur* ***RIVIERE***, *pour les analyses granulométriques avec les pipettes Andreasen, Messieurs* ***MERCIER***, ***DELON***, ***YVON***, ***POIRIER***, ***CASES***, *pour les granulométries avec le Sédigraph, d'autres manipulations et les discussions, Messieurs* ***PELLERIN***, ***PETIT***, ***ROUXHET***, *pour des courbes de porosimétrie à mercure, les discussions, Madame* ***TRONC***, *pour les spectres Mösbauer et leur interprétation, enfin Monsieur* ***SCHWERTMANN***, *pour l'accueil dans son laboratoire pendant six mois, les multiples expériences et les innombrables discussions.*

RESUME

Les problèmes de la description de la micro-organisation et de l'origine du phénomène de micro-agrégation sont posés à propos d'un système ferrallitique, considéré comme un modèle d'association kaolinite - oxyde de fer.

Les deux principaux constituants sont caractérisés finement avec l'aide de méthodes physiques (diffraction X, analyses thermiques, spectroscopies), chimiques, microscopiques et physicochimiques (mesures de surfaces). Le concours de méthodes physiques et de techniques de concentration, ou de différences des signaux est particulièrement utile lorsqu'il s'agit de caractériser un constituant mal cristallisé et présent en teneur faible. Nous utilisons la concentration par fractionnement selon la granulométrie et selon la densité et les dissolutions sélectives.

La kaolinite du matériau étudié est mal cristallisée, développe 44 m^2/g. Les oxydes ferriques sont mal cristallisés, de petite taille ($\sim$ 10 nm), mais leur caractère cristallin domine tout à fait (hématite, goethite).

La micro-organisation, particulièrement l'organisation des cristallites à l'intérieur des micro-agrégats est précisée avec l'aide de la porosimétrie à mercure et de la microscopie électronique à transmission. Les cristallites se présentent généralement face à face, mais l'orientation ne se prolonge pas au-delà de 1 µm. On a ainsi des domaines orientés désorientés entre eux, ce qui confère aux micro-agrégats leur isotropie.

L'oxyde ferrique est parfois associé aux cristallites, dont quelques-uns sont recouverts. Mais la très grande majeure partie semble dépourvue d'oxyde.

Par des déterminations de fixation d'acide citrique sur des matériaux de référence et sur le matériau ferrallitique, nous essayons de mettre en évidence et de quantifier les interfaces argile - oxyde inaccessibles à la solution. Ces interfaces ne semblent pas étendues, mais la quantification précise n'a pas été possible.

Enfin, nous provoquons la désagrégation du matériau par divers traitements chimiques. Les traitements sont contrôlés, ménagés et leur effet (la désagrégation) peut être nul, partiel, complet. Cet effet n'est pas en relation avec la quantité mise en solution de quelque élément que ce soit. Il est beaucoup plus en relation avec le type de réactif utilisé. Les réactifs complexants (oxalate, citrate, phosphate) sont les plus efficaces pour désagréger le matériau, avec très peu de fer extrait, mais une quantité remarquable d'aluminium déplacé ($\sim$ 800 ppm dissout, ou X ppm déplacé par précipitation du phosphate). D'autres réactifs peuvent désagréger le matériau à condition, soit d'attaquer par dissolution suffisamment toutes les surfaces (dithionite pour le fer, HCl pour l'aluminium), soit d'augmenter suffisamment la répulsion entre les particules (pH > 10-11).

L'interprétation est qu'il existe bien des liaisons entre particules d'oxyde et d'argile, de nature chimique, à travers des étendues faibles.

Ces liaisons sont rompues par l'action de certaines molécules (oxalate), dans des conditions où se produit peu de dissolution, mais par contre, une chimisorption qui recouvre une grande partie de surfaces et qui est difficilement réversible.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

RESUME

INTRODUCTION 1

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 2

1. MORPHOLOGIE ET MICROMORPHOLOGIE DES SOLS OU MATERIAUX DE SOLS 3

2. OBSERVATION DE L'ASSOCIATION DES CONSTITUANTS FINS (MICROSCOPIE ELECTRONIQUE) 4

3. CARACTERISATION DES OXYDES DANS LES SOLS, EN PARTICULIER LES COMPOSES FERRIQUES DANS LES SOLS FERRALLITIQUES 4

4. MODIFICATIONS DE PROPRIETES PHYSIQUES DE MATERIAUX DE SOLS SOUMIS A DES DISSOLUTIONS SPECIFIQUES 5

5. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES ASSOCIATIONS NATURELLES ARGILE-OXYDE ; NATURES, ETENDUES ET CHARGES DES DIFFERENTES SURFACES 6

   a) Natures et étendues des différentes surfaces 6
   b) Propriétés d'échanges en solution, charges de surface 7

6. ASSOCIATIONS PREPAREES AU LABORATOIRE 10

7. CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - LES PROBLEMES SOULEVES 12

B. APPROCHE CHOISIE DANS CE TRAVAIL 12

C. PLAN DU MEMOIRE 14

CHAPITRE I - CARACTERISATION DES CONSTITUANTS 17

A. INTRODUCTION 17

B. ECHANTILLONS 19

C. METHODES 21

1. DIFFRACTION DES RAYONS X 21

2. SPECTROSCOPIE I.R. 22

3. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 22

4. ANALYSES THERMIQUES 22

5. TRAITEMENTS ET ANALYSES CHIMIQUES 23

a) Capacité d'échange cationique 23
b) Traitements de dissolutions sélectives 23
c) Analyses chimiques 25

6. COMBINAISONS DE DISSOLUTIONS SELECTIVES AVEC DES METHODES PHYSIQUES 27

a) Différences de diagrammes X 27
b) Différence de spectres infrarouges 27

7. CONCENTRATION DE CONSTITUANTS PAR UNE METHODE PHYSIQUE 28

8. SURFACES B.E.T. 28

9. MICROSCOPIES ELECTRONIQUES 29

D. RESULTATS ET DISCUSSION 35

LE MATERIAU ROUGE 35

1. NATURE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS 35

2. RAFFINEMENT SUR LA NATURE DES CONSTITUANTS 40

a) La kaolinite 40
b) Les oxydes de fer 40

3. ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE 57

a) Remarques générales 59
b) Analyse chimique quantitative 62

4. MESURES DE SURFACES BET ET GEOMETRIE DES PARTICULES 69

a) Résultats des mesures de surface B.E.T. 69
b) Taille et morphologie des particules d'oxyde de fer et de kaolinite 75

LE MATERIAU BEIGE 81

E. DISCUSSION GENERALE 83

CHAPITRE II - ORGANISATION DES CONSTITUANTS ET GEOMETRIE DE L'ESPACE PORAL 87

A. INTRODUCTION 87

B. METHODES 91

1. POROSIMETRIE A MERCURE 91

2. PREPARATION D'ECHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION 96

C. ECHANTILLONS 97

D. RESULTATS 101

1. POROSIMETRIE A MERCURE APPLIQUEE AUX AGREGATS NATURELS 101

2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION 112

3. COMPARAISON DES ORGANISATIONS DE MATERIAUX ISSUS DE CASAMANCE ROUGE A PARTIR DES DONNEES DE LA POROSIMETRIE A MERCURE 113

a) Présentation des résultats 113
b) Interprétation des résultats 115

E. CONCLUSIONS 121

CHAPITRE III - PHENOMENES D'ADSORPTION AUX INTERFACES SOLIDES - SOLUTIONS 125

A. INTRODUCTION 125

B. ECHANTILLONS 127

C. METHODES 129

D. RESULTATS 131

1. LES ISOTHERMES DE FIXATION A pH 5 SUR LES OXYDES FERRIQUES 131

2. LES ISOTHERMES DE FIXATION SUR LES MATERIAUX KAOLINITIQUES 136

3. LES COURBES VARIATIONS AVEC LE pH 137

E. INTERPRETATION DES RESULTATS 141

1. APPLICATION DE L'ETUDE DE LA FORME DES ISOTHERMES 141

2. UTILISATION QUANTITATIVE DES MESURES DE FIXATION DE L'ACIDE CITRIQUE 144

3. VARIATION DE LA FIXATION AVEC LE pH 149

F. CONCLUSIONS 151

CHAPITRE IV - MECANISMES DE DESAGREGATION DU MATERIAU ROUGE 153

A. INTRODUCTION 153

1. CHOIX D'UN TEST PHYSIQUE DE L'ETAT D'AGREGATION DU MATERIAU 154

2. SPECIFICITE DES DISSOLUTIONS CHIMIQUES 154

3. NATURE DES INTERACTIONS ENTRE CONSTITUANTS ET MECANISMES MIS EN JEU LORS DES TRAITEMENTS CHIMIQUES 155

B. ECHANTILLONS 157

C. METHODES 157

1. LES TRAITEMENTS CHIMIQUES 158

a) Le traitement Tamm 158
b) Les traitements réducteurs 162
c) Les traitements acide minéral 162
d) Les traitements et le complexe d'échange cationique 163
e) Les traitements affectant les charges variables 164
f) Les autres traitements complexants 165

2. L'AGITATION MECANIQUE NECESSAIRE A L'APPLICATION DES TRAITEMENTS ET A LA MESURE GRANULOMETRIQUE 166

3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE 168

a) Allonges de 1 ou 2 litres et pipettes Robinson ou Andreasen 169
b) Sédigraph coultronics 5000 169
c) Données granulométriques par des mesures de densité optique 171

4. LES ANALYSES CHIMIQUES 174

D. RESULTATS 175

1. PREMIERE SERIE (GRANULOMETRIES AVEC LES PIPETTES) 175

a) Analyses granulométriques 175
b) Analyses chimiques 177

2. DEUXIEME ET TROISIEME SERIES (GRANULOMETRIES PAR LE SEDIGRAPH) 179

a) Analyses chimiques 179
b) Analyses granulométriques 181
c) Synthèse 181

3. AUTRES DETERMINATIONS GRANULOMETRIQUES 187

4. SPECTROSCOPIE I.R. 188

E. DISCUSSION 188

1. DISSOLUTION ET DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES 189

a) La question de la matière organique 189
b) Le fer et les éléments Mn, Si, Ti 189
c) L'aluminium 190
d) Conclusion sur le lien entre dissolution et effet désagrégeant 191

2. MECANISMES DE DESAGREGATION 192

a) La dissolution du fer seul par réduction 192
b) L'attaque avec un acide minéral 194
c) Les charges de surface, leur compensation et leur modification avec le pH 195
d) Les complexants de Fe et Al 196

3. NATURE DES LIAISONS 199

4. SEMI-QUANTIFICATION DES ETENDUES CONCERNEES PAR LES LIAISONS 200

F. CONCLUSION 202

CONCLUSIONS GENERALES 203

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 209

I N T R O D U C T I O N

Il ne suffit pas de connaître la constitution d'un sol, ou, comme cela est souvent établi, la répartition en taille des particules qui le composent, sa texture, pour pouvoir interprêter ou prévoir ses propriétés. Par exemple, le déterminisme texture-porosité avec les propriétés physiques qui en découlent rend depuis longtemps de grands services, cependant il souffre de notables exceptions. Certains micro-agrégats argile-oxyde métallique en présentent une, ces constituants rentrant dans la classe granulométrique la plus fine, mais leur association induisant un comportement de matériau constitué de particules plus grossières : des "pseudosables".

Un type caractéristique de pseudosable se rencontre dans des sols tropicaux, ferrallitiques selon la terminologie française ou oxisols selon la terminologie américaine. La structure de ces sols, à un niveau peu marqué par l'activité biologique (horizons B, horizon "oxic") est presque uniquement définie par l'existence et la disposition de ces micro-agrégats (CHAUVEL, 1976 ; PARAMANANTHAN & ESWARAN in THENG, 1980 ; Van WAMBEKE et al. in WILDING, 1983). Les constituants minéraux sont essentiellement la kaolinite et les oxydes (*) ferriques, mais on peut trouver également en abondance la gibbsite et un peu d'argile 2:1. L'importance de cette question n'est pas négligeable, car ces horizons B précisément conditionnent le fonctionnement de sols couvrant de vastes étendues et parce que les phénomènes mis en jeu intéressent certainement beaucoup d'autres situations plus complexes, dans lesquelles d'autres constituants et d'autres mécanismes sont en même temps mis en jeu (matière organique).

Nous allons examiner plus précisément de quels phénomènes il s'agit et aussi s'il existe un problème à résoudre aujourd'hui et pour cela faire appel à la bibliographie. Lorsque nous aurons soulevé le (ou les) problème(s) nous examinerons dans quelles conditions on peut espérer le(s) résoudre et nous annoncerons le plan de ce mémoire.

(*) Dans ce mémoire, le terme d'oxydes désigne toutes les espèces de formule $FeO_x (OH)_y (H_2O)_z$ (impuretés), sauf indication plus restreignante du contexte.

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les horizons de type "oxic" sont caractérisés entre autres choses par une teneur élevée en argile (> 15 % par définition mais en fait souvent bien davantage), mais aussi par des propriétés satisfaisantes du point de vue de la porosité, de la stabilité de la structure, de la circulation des fluides (EL SWAIFY in THENG, 1980, Van WAMBEKE et al., 1983). La micromorphologie explique bien ces propriétés: on peut se référer à CHAUVEL (1976), PEDRO et al. (1976), CHAUVEL et al. (1978), BUOL & ESWARAN (1978), qui définissent les micronodules, ou pseudosables, de taille correspondant aux sables ou parfois aux limons (1 mm à 10 µm, typiquement 100 µm). Ces micro-agrégats, étant constitués d'argile et d'oxydes très fins, sont de toute évidence poreux, mais ils semblent isotropes et ne changent pas de volume selon les conditions hydriques, contrairement à ce que l'on observe habituellement avec les microdomaines riches en argile des sols. Entre ces micro-agrégats des pores de taille autorisant la circulation de la solution du sol sont ménagés. Ces données sur la structure, la stabilité de la structure, les caractéristiques optiques et la réactivité hydrique, amènent à penser que l'argile est "masquée" (PEDRO et al., 1976) par les oxydes métalliques, en particulier les oxydes ferriques, qui sont denses (optiquement), neutralisent les charges des argiles et sont toujours présents en teneur significative. Dans les cas extrèmes, ces oxydes peuvent noyer l'argile, imposant le comportement d'un matériau devenu un continuum rigide et opaque (SCHWERTMANN, 1985). De façon plus générale, de nombreux auteurs évoquent les "coatings" sur l'argile, ou simplement les rôles de ciment, ou de liant des oxydes métalliques.

On voit donc que deux phénomènes sont en cause: l'organisation ou disposition dans l'espace des constituants et les interactions physicochimiques, les liaisons existant entre eux. Ces problèmes ont été abordés dans le passé, ensemble ou séparément, mais surtout, nous allons le voir, à différentes échelles et selon différentes approches.

Nous allons tout d'abord rappeler quelques données résultant de l'observation des matériaux naturels, *in situ* ou sous quelques lentilles grossissantes (§ 1 et 2), puis remarquer les principales étapes qui ont permis de mieux définir les constituants qui nous intéressent, en particulier les oxydes ferriques (§ 3). Nous examinerons ensuite les travaux qui tentent d'identifier les agents de liaison par une approche expérimentale directe et appliquée à des matériaux naturels : la modification de leurs propriétés physiques par des techniques de dissolution chimique sélective (§ 4). Les propriétés physicochimiques ont en fait été plus souvent considérées, en particulier la nature et le fonctionnement des interfaces solide-solution de ces systèmes mixtes (§ 5). Ces propriétés semblent en effet au coeur du problème des relations argile-oxyde. Enfin de nombreux travaux considèrent les propriétés physiques et physicochimiques d'associations synthétiques (préparées au laboratoire) (§ 6) et ils nous aiderons à mieux préciser les problèmes que nous avons retenus dans ce mémoire.

1. MORPHOLOGIE ET MICROMORPHOLOGIE DES SOLS OU MATERIAUX DE SOLS

Nous avons déjà cité CHAUVEL (1976), PEDRO et al. (1976), BUOL & ESWARAN (1978), de façon sélective, car il y a longtemps que les pédologues ont associé sur le terrain, ou sous le microscope, des concentrations d'oxyde de fer à des modifications de texture, de structure (agrégation, induration, caractère pseudosableux), ou à des propriétés physiques et agronomiques relevant de la porosité (circulation des fluides, présence de racines...).

La microstructure caractéristique de l'horizon oxique peut-être générée à partir de la structuration ordinaire d'un matériau argileux, par un processus qui inclut une évolution des composés ferriques (ferrisation : PEDRO et al., 1976). Un processus de déferrisation (CHAUVEL et al., 1976) peut au contraire faire "régresser" le système, rendant l'argile libre.

2. OBSERVATION DE L'ASSOCIATION DES CONSTITUANTS FINS (MICROSCOPIE ELECTRONIQUE)

Bien que certains auteurs trouvent que des coatings disparaissent après déferrification au laboratoire de matériaux naturels (FRIPIAT & GASTUCHE, 1952), les relations entre argile et oxyde paraissent plutôt absentes à GREENLAND & OADES (1968), JONES et al. (1982), SCHWERTMANN & KÄMPF (1985). A partir des dispositions parfois observées (particules d'oxydes sur les bords de cristallites d'argile) GREENLAND & OADES (1968) estiment que les oxydes ferriques dans les sols ne sont pas des facteurs d'agrégation comme peuvent l'être des oxydes purs synthétiques (voir § 5b ci-dessous).

3. CARACTERISATION DES OXYDES DANS LES SOLS, EN PARTICULIER LES COMPOSES FERRIQUES DANS LES SOLS FERRALLITIQUES

Les techniques de dissolution chimique sélective que nous évoquerons également dans la partie suivante à propos des modifications de propriétés physiques, ont été d'abord utilisées pour essayer de définir, extraire et quantifier tantôt le fer amorphe ou le fer libre, ou l'aluminium échangeable, facilement extractible, polymérique soluble, ou amorphe. SEGALEN (1968) a mis au point un procédé chimique simple, utilisant l'aspect cinétique : il observe alors que les oxydes ferriques manifestement abondants dans les sols ferrallitiques présentent dans une proportion non négligeable des particules rapidement dissoutes "en raison de

leur petitesse ou de l'absence de cristallisation". L'habitude de qualifier d'amorphes cette partie est peu à peu abandonnée dans la mesure où la comparaison avec d'autres systèmes, même en conservant l'aune des dissolutions chimiques, montre que ce type de sols contient en fait très peu d'amorphes (*) (SCHWERTMANN, 1973; GALLEZ et al., 1975).

Avec des techniques relevant davantage de la physique, on confirme le caractère cristallin de la majeure partie des oxydes de fer dans de nombreux sols tropicaux et méditerranéens: GANGAS et al. (1973), JANOT et al. (1973), LAMOUROUX et al. (1977), BIGHAM et al. (1978) utilisent la spectroscopie Mössbauer; NORRISH & TAYLOR (1961), SCHWERTMANN & KÄMPF (1985) la diffraction X et la microscopie électronique. Les performances de la diffraction X peuvent être améliorées par la concentration des oxydes, ou par la différence de diagrammes X, c'est-à-dire encore par les dissolutions chimiques (mêmes références et SCHULZE, 1982 ; KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982).

4. MODIFICATIONS DE PROPRIETES PHYSIQUES DE MATERIAUX DE SOLS SOUMIS A DES DISSOLUTIONS SPECIFIQUES

A un moment où l'idée d'interactions entre argile et oxydes ferriques est certainement dominante, DESHPANDE et al. (1964, 1968) montre que l'extraction de fer seul ne modifie pas les propriétés physiques des sols. Ils attribuent les modifications observées après certaines attaques chimiques qui sont imparfaitement sélectives à l'extraction de matière organique, de composés de l'aluminium, parfois de calcium. Ces travaux sont importants, car l'idée d'interactions argile-oxyde de fer est toujours bien acceptée aujourd'hui, bien que les expériences de DESHPANDE et al., n'aient pas été sérieusement mises en défaut et soient toujours citées dans des ouvrages récents (EL SWAIFY in THENG, 1980; Van WAMBEKE et al., 1983 ; SCHWERTMANN, 1985).

(*) le terme "amorphe" est utilisé dans un sens courant : il est défini par l'absence d'ordre à "longue" distance (> 1 nm). Typiquement, la ferrihydrite est considérée comme amorphe.

Par contre, CHAUVEL (1976), PEDRO et al. (1976), associant des études sur le terrain et au laboratoire (dissolutions sélectives...), montrent l'effet des oxydes de fer et de leur évolution sur la répartition granulométrique et la perméabilité.

GIOVANNINI & SEQUI (1976) s'intéressent au fer et à l'aluminium complexés par la matière organique : ces cations métalliques agissant comme des ponts au sein des associations organo-minérales, leur extraction diminue la stabilité structurale.

Finalement relativement peu de chercheurs ont adopté une démarche expérimentale avec un volet propriétés physiques portant sur des matériaux issus de sols. Nous allons voir que les relations argile-oxyde dans les matériaux naturels ont été d'abord plus souvent examinées sous un angle physicochimique et ensuite que les propriétés physiques d'associations synthétiques ont été largement explorées.

5. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES ASSOCIATIONS NATURELLES ARGILE-OXYDE ; NATURES, ETENDUES ET CHARGES DES DIFFERENTES SURFACES

a) Natures et étendues des différentes interfaces

FRIPIAT & GASTUCHE (1952) montrent que les oxydes de fer peuvent diminuer la surface spécifique de la kaolinite en "collant" les cristallites d'argile, indépendamment de la surface spécifique que développent à côté des oxydes non associés. Ce phénomène d'association intime serait caractéristique d'un type d'interaction, (interaction faible) alors que des interactions plus fortes produisent des systèmes plus ouverts.

SCHWERTMANN (1985) indique qu'il existe une assez bonne coïncidence entre l'aire calculée pour les oxydes des sols (goethite, hématite) à partir des largeurs de leurs

raies de diffraction X, (aire donc indépendante de l'interaction de ces minéraux avec l'argile) et l'aire déduite de la différence entre les aires des matériaux mesurées avant et après dissolution de ces oxydes. L'interaction, dans la mesure où elle se traduit par une interface argile-oxyde, est en conséquence faible. Il note que la coïncidence est moins bonne pour les sols à dominance d'hématites ; ceci ajouté au fait que les techniques de mesure des surfaces ne sont pas infaillibles (la technique utilisée ici avec l'éthylène glycol donne des valeurs 2 à 3 fois plus élevées dans le cas d'oxydes que celle reposant sur l'adsorption d'azote) et l'on trouve que les conclusions de SCHWERTMANN (1985) ne sont pas éloignées de celles de BIGHAM et al. (1978 ; 1979). En effet, par une approche similaire utilisant la spectroscopie Mössbauer à la place de la diffraction X, ces derniers trouvent que les oxisols, dans lesquels les oxydes consistent principalement en de l'hématite de très petite taille, présentent des interfaces étendues inaccessibles à l'azote avant déferrification, donc montrent une interaction forte entre l'argile et l'oxyde.

b) Propriétés d'échanges en solution, charges de surface

Les propriétés d'échange en solution et les charges de surface figurent parmi les propriétés participant à la définition des oxisols. La capacité d'échange cationique (CEC) est faible et comporte une partie importante de charges variables avec le pH.

Elle est saturée en faible proportion par des cations d'éléments alcalins et alcalino-terreux ("bases échangeables") et en majeure partie par Al^{3+} et H^{+}.

Ces propriétés d'échange sont tout à fait en rapport avec la minéralogie: kaolinite, oxydes métalliques.

De nombreux travaux ont contribué à préciser l'origine et le fonctionnement de ces surfaces moins bien connues que celles à charge négative permanente (argiles 2:1), ou encore

que celles présentant des fonctions organiques ; la kaolinite des sols possède ainsi une densité de charge négative permanente comparable à celle des autres argiles (mais qui a été plus difficile à mettre en évidence : BOLLAND et al., 1976 ; 1980). Les charges variables existent pour la kaolinite comme pour les oxydes, elles peuvent être affectées par des réactions avec les solutés et aussi interagir de solide à solide. Le problème est de savoir dans quels états elles se trouvent finalement dans les sols et si une interaction argile-oxyde peut y trouver son origine.

DESHPANDE et al. (1968), TWENEBOAH et al. (1967), GREENLAND (1975) pensent que les charges électrostatiques expliquent essentiellement les interactions entre constituants des sols mais justement en ce qui concerne les oxydes de fer, la fixation d'anions (phosphates, silicates...) leur confère, aux pH des sols, le même signe résultant (négatif) que celui des argiles. FEY & LEROUX (1977) attirent également l'attention sur ce point mais attribuent néanmoins des charges positives dans les Oxisols aux oxydes de fer. GALLEZ et al. (1976), SCHWERTMANN & FECHTER (1982) notent le phénomène de fixation de silicates par les oxydes, qui en abaisse le point de charge nulle apparent. Ce point et également le pH du sol, remontent en rapport avec l'importance du processus de désilicification (HERBILLON, 1974). Malgré cette interaction oxydes de fer-Si, ces oxydes aux pH des sols et selon leur nature peuvent présenter globalement des charges positives.

SCHOFIELD (1949) attribue des charges positives aux oxydes. Cette question de l'existence de charges positives des oxydes de fer est controversée. Dans la mesure où beaucoup de preuves de l'affectation de ces charges passent par des expériences de dissolutions successives, TWENEBOAH et al. (1967) et CAVALLARO & Mac BRIDE (1984) précisent que la destruction de la matière organique par H_2O_2 entraîne la fixation d'oxalates par les oxydes, leur confèrant une charge globale négative. Les premiers insistent sur les charges positives dissoutes de l'aluminium lorsqu'on utilise

des techniques de dissolution "spécifiques" du fer. Néanmoins, SUMMER & REEVE (1966) trouvent des charges positives aux pH des sols qu'ils attribuent aux oxydes de fer : ils contrôlent le phénomène de recouvrement des couches diffuses en utilisant des ions différents (Na^{+}, Ca^{2+}, Cl^{-}) et dissolvent les oxydes par une méthode dithionite-HCl (pH 5) (Mac KENZIE, 1954) qui n'est pas à base de complexant et est donc peu susceptible de créer des nouvelles charges négatives ou de dissoudre de l'aluminium.

Par l'analyse statistique SKJEMSTAD & KOPPI (1983) trouvent que la capacité d'échange anionique des sols est corrélée à Al et Si amorphes (= extraits par le réactif basique Tiron) mais non avec le fer Tamm qui est lui même en relation avec la surface développée par les oxydes de fer (SCHWERTMANN, 1973).

Il est difficile d'admettre que dans les mêmes milieux, à savoir les différents sols, les oxydes de fer, au point de charge nulle apparent abaissé par la chimisorption d'anions, deviennent plus négatifs que les oxydes d'aluminium, alors que les propriétés de charges et de chimisorption d'anions sont comparables. DESHPANDE et al. (1968) en sont conscients et sont amenés à supposer que les mêmes molécules se fixant sur les oxydes inversent la charge quand il s'agit de fer mais forment une phase séparée permettant la restitution d'une surface d'oxyde propre, quand il s'agit d'aluminium.

Enfin, il existe des travaux concernant l'attribution des charges aux constituants minéraux qui compliquent l'interprétation en introduisant le problème connu de l'interaction entre argiles et oxydes: CHAUVEL et al. (1976), CAVALLARO & Mac BRIDE (1984) attribuent l'augmentation de CEC après dissolution des oxydes de fer à la compensation de cette CEC dans le matériau de départ par les oxydes.

Ainsi, pour les matériaux naturels, il est admis généralement que les oxydes et les oxydes de fer en particulier,

portent des sites positifs. Pour certains auteurs, ces sites sont neutralisés ou leur charge inversée, mais il est au moins certain que les oxydes confèrent aux sols des propriétés physicochimiques importantes telles que la capacité de retenir spécifiquement certains anions (phosphates, acides carboxyliques, silicates, selénites etc..) et la littérature dans ce domaine est immense. Par contre, si l'influence des oxydes de fer sur les propriétés physiques est évidente à un certain niveau de concentration et une certaine échelle (cimentation, induration, cuirasse), elle est contestée en ce qui concerne des situations plus ordinaires par les auteurs DESHPANDE et al. (1968) et GREENLAND (1975).

6. ASSOCIATIONS PREPAREES AU LABORATOIRE

Ces expériences peuvent conduire aux mêmes désaccords partiels. EL SWAIFY & EMERSON (1975, 1976), CHAUVEL et al. (1976), YONG et al. (1980), ALPEROVITCH et al. (1985), ROBERT et al. (1985) montrent que l'addition d'oxydes de fer ou d'aluminium modifie les propriétés physiques des argiles tandis que GREENLAND (1975), BLACKMORE (1973) distinguent des cas de non efficacité de ces oxydes. GREENLAND (1975) trouve que la préparation de goethite, (minéral largement répandu dans les sols) en présence de kaolinite, ne conduit pas à une association intime et les propriétés sont alors celles d'un mélange ; mais d'autres préparations (lépidocrocite, $Fe(OH)_3$) conduisent à une interaction certaine entre argiles et oxydes. BLACKMORE (1973) montre que la maturation des colloïdes ferriques avant contact avec une suspension d'argile diminue sensiblement leur action sur le comportement de la suspension et finit par l'annuler. En ce qui concerne les propriétés physicochimiques, là aussi GREENLAND (1975), puis HENDERSHOTT & LAVKULICH (1983), distinguent les cas de simples mélanges des autres cas (véritables associations) qui ne possèdent plus les propriétés de l'argile.

En fait, il est certain qu'il est possible de préparer

des associations argile-oxyde de plusieurs façons : EL SWAIFY & EMERSON (1975) veulent respecter des conditions où Fe et Al sont peu mobiles, tandis que FORDHAM (1969-1973) s'intéresse aux premiers stades de l'interaction de la kaolinite avec le fer (concentrations très faibles, pH bas, réversibilité). Les conditions de début de la réaction sont donc très variables, mais également les conditions d'évolution : température, temps, humectation-dessiccation, ébullition etc. Ainsi pour le système Fer-kaolinite par exemple, il est possible de fixer le fer sur les bords de la kaolinite (FORDHAM, 1973), sur une face basale (FOLLET, 1965), sur les faces basales (RENGASAMY & OADES, 1977 ; GREENLAND, 1975), partout (HENDERSHOTT & LAVKULICH, 1983), ou à côté (GREENLAND, 1975). Ce dernier auteur insiste sur l'état des charges au moment de la réaction et ne trouve pas l'influence de prétraitements, au contraire de FRIPIAT & GASTUCHE (1952), CHAUVEL et al. (1976), qui distinguent les kaolinites H des kaolinites Na ou Ca.

Il est donc finalement certain que les oxydes peuvent modifier les propriétés des matériaux argileux et ceci y compris et favorablement, par des apports dans les sols cultivés (SHANMUGANATHAN & OADES, 1982 ; LE BISSONNAIS, 1985). Mais la variabilité des modes de préparation des associations et des résultats, doit nous garder des conclusions hâtives et générales et nous renvoyer aux connaissances acquises des systèmes naturels. Les études d'associations synthétiques permettent cependant de mettre en évidence certains mécanismes, tels que l'importance des charges de surface, ou du degré d'évolution des colloïdes ferriques : ces études renvoient à des problèmes soulevés à propos des systèmes naturels (état des surfaces, opposition amorphes/cristallisés). De tels travaux peuvent se résumer ainsi en s'inspirant de RENGASAMY & OADES (1977) et ROBERT et al. (1983) : les oligomères chargés seront toujours plus efficaces pour modifier les propriétés physiques des argiles que les formes plus évoluées : (polymères neutres, formes cristallisées).

7. CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - LES PROBLEMES SOULEVES

Cette étude sur les travaux concernant les relations argile-oxyde est loin d'être exhaustive. Elle privilégie les systèmes qui nous rapprochent des micro-agrégats kaolinite-oxyde de fer et des propriétés physiques des sols qui découlent de leur existence. Cependant nous avons vu également l'importance des propriétés de surface et n'avons pas pu ignorer l'importance peut-être prépondérante de l'élément Al et des formes oligomériques chargées et également de la matière organique : trois éléments qui n'apparaissent pas de façon immédiate lors de l'examen du dossier concernant les matériaux ferrallitiques. Nous pouvons ainsi poser quelques questions :

- **quel agent (Fe, Al..) est responsable des liaisons?**
- **quelle est sa nature (amorphe, cristallisée..),**
- **comment et où intervient-il ? (interactions électrostatiques, coatings...) ?**

B. APPROCHE CHOISIE DANS CE TRAVAIL

Nous isolons maintenant un système naturel,le micro-agrégat caractéristique des sols ferrallitiques, dont nous avons dit l'importance, en tant que tel et en tant que modèle d'un type au moins d'interaction entre les constituants des sols. Nous éliminons donc les autres systèmes contenant des formes amorphes complexes (allophanes dans les sols jeunes, ou sous climat froid ; ferrihydrite dans les sols soumis à des variations de potentiel redox ; matières organiques etc) et nous délaissons également l'approche selon les associations synthétiques.

Nous avons retenu un matériau issu d'un horizon B de sol ferrallitique rouge de Casamance. Il a été étudié précédemment par CHAUVEL (1976), à l'échelle du paysage (au sein de toute une toposéquence et même avec d'autres topo-

recherche sur la nature de ces liaisons. Aussi les méthodes classiques de dissolution sélective seront-elles reprises dans le chapitre 4. Non sans poser de problèmes, qui seront largement discutés, elles forment en effet un moyen souple de mise en évidence du rôle de certains éléments constitutifs présents dans le matériau en quantité parfois très faible et du rôle de certains mécanismes vis-à-vis de l'état des interactions au sein des micro-agrégats. Nous nous efforcerons d'augmenter la spécificité des traitements chimiques en isolant les mécanismes d'action des réactifs et en diminuant les niveaux d'extraction : il ne s'agit plus de dissoudre telle ou telle phase mais de modifier l'état des liaisons, ce qui est révélé par le suivi de la distribution de taille des particules (= des agrégats). L'action des traitements ne sera pas suivie uniquement à travers les quantités d'éléments dissous, mais également en considérant l'état des solides après traitements, de leurs surfaces et en fait en suivant par le raisonnement toutes les étapes des mécanismes de désagrégation mis en jeu.

En dernier lieu, nous ferons le point des conclusions et des hypothèses en ce qui concerne les liaisons entre colloïdes minéraux des sols et l'évolution de ces liaisons.

C H A P I T R E I

CARACTERISATION DES CONSTITUANTS

A. INTRODUCTION

Nous allons donc considérer le matériau naturel retenu comme un modèle présentant des micro-agrégats kaolinite-oxyde de fer du point de vue de sa composition chimique, minéralogique et également de quelques propriétés d'échanges avec la solution. Ces propriétés d'échanges rappellent l'environnement physicochimique naturel. Cette "ambiance" tropicale laisse également une empreinte primordiale au niveau de la nature et de l'état des constituants secondaires ou d'altération, l'argile et une partie des oxydes. C'est à l'échelle de l'organisation de ces constituants que nous avons choisi de travailler. Ce sont donc sur ces constituants que vont porter nos efforts de caractérisation dans ce chapitre, pour mieux les connaître, avant de reprendre dans les chapitres suivants les questions d'organisation (organisation de quelles particules ? de quelle taille ? de quelle morphologie ?), de propriétés de surface et d'interaction entre ces constituants (mais leur surface reflète leur structure cristalline, leur composition chimique...).

Pour cela nous procèderons en plusieurs temps. La première étape sera l'identification des constituants principaux à l'aide des méthodes : diffraction X, spectroscopie infrarouge, analyses thermiques.

Dans une seconde partie, nous pousserons plus loin l'étude de l'état de la kaolinite, mais surtout des oxydes de fer, qui paraissent moins bien connus que le phyllosilicate et dont nous avons dit l'importance vis à vis des problèmes soulevés dans l'introduction de ce mémoire. Nous allons pour cela recourir à des méthodes spécifiques (spectroscopie Mössbauer), mais encore aux performances des méthodes

physiques déjà citées, associées à des techniques de dissolutions chimiques sélectives. La diffraction X par exemple peut en effet être utilisée dans l'étude des constituants mal cristallisés et présents en proportion faible, à condition de procéder à une concentration de ces constituants. Cette concentration peut être obtenue par fractionnement du matériau selon un paramètre physique (densité, granulométrie), ou bien par dissolution de constituants abondants non étudiés au même moment. Nous associerons encore techniques physiques et dissolutions chimiques dans une approche similaire à celle des concentrations, avec l'obtention des signaux différences. Dans ce dernier cas, le signal se rapporte précisément à ce qui a été retranché du matériau de départ par la technique de dissolution employée.

La comparaison des signaux concernant différentes fractions de l'échantillon à étudier peut également être rapprochée de ces démarches. Elle permet d'affiner notre connaissance de l'état des constituants mais aussi de suivre l'évolution de l'un d'entr'eux selon sa localisation, selon l'association avec d'autres constituants, bref elle permet de commencer à répondre à la question des interactions entre les constituants.

Dans une troisième partie, nous utiliserons les analyses chimiques totales pour déterminer quantitativement la constitution de plusieurs échantillons. Le fractionnement d'un matériau à étudier en plusieurs échantillons présente alors encore beaucoup d'intérêt pour tester les hypothèses nécessaires sur les formules chimiques de quelques constituants.

Les méthodes physiques sont quelque peu privilégiées, notamment par rapport à l'approche selon les propriétés d'échanges avec la solution. Nous avons cité de nombreux travaux utilisant cette dernière approche ; nous nous contenterons de rappeler au cours de ce chapitre quelques traits généraux de ces propriétés dans le cas de ce type de sol,

mais nous essaierons par contre, dans une quatrième partie, de quantifier dans le cas précis du matériau retenu les étendues des surfaces de différentes natures. La solution de ce problème sera poursuivie dans un chapitre ultérieur (Chapitre III). Dans le présent chapitre, ces dernières données numériques, qui nécessitent l'acquisition prélable des données quantitatives de constitution, seront examinées avec l'aide des mesures de surfaces BET et de la microscopie électronique.

B. ECHANTILLONS

Le matériau brut qui est l'objet de toute l'étude provient d'un horizon B2 de sol ferrallitique rouge de Casamance, étudié par CHAUVEL (1976), prélevée à environ 200 cm de profondeur. Nous avons effectué des analyses sur l'échantillon brut séché à l'air, puis nous avons travaillé sur des fractions toutes issues d'une même partie homogène tamisée à 50 µm sous eau. Ce traitement ne modifie pas l'état des constituants et on constate, d'après la diffraction X, qu'aucun constituant n'est écarté par ce tamisage (cependant il modifie l'organisation du matériau : cf. chapitre 2).

Cette fraction est soumise à une simple agitation dans l'eau (E), ou à un traitement chimique et des lavages à l'eau : traitements TAMM (T) ou De ENDREDY (DE) décrits dans le paragraphe METHODES.

Après ces traitements, les suspensions lavées des réactifs et éléments dissous fournissent d'autres fractions granulométriques par siphonnages en appliquant la formule de Stokes au cours de sédimentations en nombre suffisant. Les fractions sont notées à l'aide d'un indice relatif au prétraitement suivi de l'indication de l'intervalle de diamètre de Stokes en microns, soit par exemple R_E 50-20, $R_T < 2$, $R_{DE} < 2$.

Le tableau I-1 présente le résultat de ces fractionnements granulométriques. Conformément aux expériences de CHAUVEL (1976), on obtient peu de fraction < 2 µm après agitation dans l'eau, ce qui correspond à l'existence des micro-agrégats kaolinite-oxyde de fer. Par contre les traitements Tamm ou De Endredy permettent de récupérer des quantités voisines d'argile granulométrique (<2 µm); nous verrons qu'elles coïncident assez bien avec l'argile minéralogique.

Toutes les fractions DE sont gris-blanchâtre. Les fractions R_{DE} 50-20 et 20-2 semblent essentiellement quartzeuses, ainsi que les fractions grossières R_T, mais ces dernières sont colorées par des grains riches en fer qui n'ont pas été désagrégés lors du traitement.

TABLEAU I-1

Des échantillons de Casamance rouge

Proportions pondérales des fractions granulométriques issues de R_E < 50 (Casamance rouge tamisé sous eau à 50 µm) après

- agitation dans l'eau (E)
- traitement Tamm (T)
- traitement de Endredy (DE)

Traitement	< 50	50-20	20-2	< 2 µm
E	1	0,594	0,274	0,132
T	1	0,177	0,093	0,730
DE	1	0,172	0,087	0,741

Quelques données sont introduites dans ce chapitre qui concernent un échantillon préparé en abondance pour les manipulations décrites dans les chapitres 3 et 4 : il s'agit d'une fraction tamisée à sec à 200 µm, très représentative du matériau brut.

Un matériau indissociable de celui des sols ferrallitiques rouges sera utilisé également par la suite et nous étudions également ses constituants dans ce chapitre. Il provient d'un sol ferrallitique beige, qui est issu génétiquement des sols rouges (CHAUVEL, 1976). La transformation rouge-beige est relativement rapide et concerne la nature des oxydes de fer et la répartition des constituants (en termes très brefs, il se produit une disjonction aboutissant à l'indépendance des constituants (CHAUVEL, 1976). Ce matériau beige nous sera utile lorsque nous considérerons les propriétés de surface de la kaolinite (cf. chapitre III). Un matériau beige extrait à 4 mètres de profondeur et tamisé à 2 mm, ainsi qu'un autre issu du premier mais tamisé à sec à 100 µm seront utilisés, soit B_0 et B < 100.

C. METHODES

1. DIFFRACTION DES RAYONS X

La plupart des diagrammes présentés ici ont été obtenus en pressant une poudre de l'échantillon sec avec une plaque de verre dépolie dans un récipient en aluminium. Cette préparation nous donne les diagrammes les plus riches en information, compte tenu que d'autres essais avec des dépôts orientés ont démontré l'absence de phyllosilicates gonflants. C'est seulement avec les fractions séparées selon la densité (cf.§ 7 ci-dessous), que des dépôts à partir des suspensions finales (aqueuses) ont été examinés, car la technique des poudres pressées demande davantage de matériau.

Un diffractomètre Philips, avec le rayonnement d'un tube au cuivre, filtré par le nickel est utilisé. Les enregistrements observent des conditions différentes selon les échantillons, les diagrammes reproduits dans les pages suivantes étant souvent moins étalés que ceux qui fournissent les données numériques. La vitesse de défilement est 1/2 ou 1/4 $^{\circ}2\theta$/mn.

Les diagrammes qui ont permis de faire des différences ont été obtenus avec le matériel de l'Institut für Bodenkunde, à Freising (TU Münich) (cf. § 6).

2. SPECTROSCOPIE IR

Les échantillons sont préparés selon la technique des pastilles KBr et un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 donne tous les spectres de ce chapitre, dans des conditions variables mais avec une résolution toujours meilleure que 2,1 cm^{-1}, sauf le spectre obtenu par différence optique (voir § 6).

3. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Les spectres ont été effectués au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, à l'Ecole Nationale Scientifique de Chimie-Physique, à l'aide d'un spectromètre à accélération constante (TRONC et al., 1986). Les échantillons, en masse correspondant à une densité en fer de l'ordre de 7 à 10 mg/cm^2, sont maintenus à la température ambiante, puis à une température proche de celle de l'azote liquide. L'accumulation se poursuit jusqu'à atteindre plus de quatre millions de coups au niveau de la ligne de base.

4. ANALYSES THERMIQUES

Les micro-analyses thermiques pondérale (ATP) et différentielle (ATD) sont effectuées avec un appareillage combiné

Setaram. La vitesse de montée en température est en moyenne de 10°C par minute. Des ATD sont faites sous atmosphère d'azote ; la comparaison de leurs résultats avec les résultats correspondant aux mêmes échantillons sous air permet de bien distinguer les phénomènes d'oxydation.

5. TRAITEMENTS ET ANALYSES CHIMIQUES

a) Capacité d'échange cationique

Les cations échangeables sont déplacés par l'acétate d'ammonium normale à pH 7 et dosés. Le solide est ensuite lavé à l'alcool, puis avec une solution NaCl 1 N et l'ammonium déplacé détermine la CEC. Différents auteurs ont montré que cette CEC est surévaluée par rapport à celle mise en jeu effectivement sur le terrain, du fait de la concentration et du pH qui influencent la rétention des cations par ce type de matériau à charges variables et du fait de l'imperfection des lavages en milieu alcoolique (SUMMER, 1963 ; BARBER & ROWELL, 1972 ; GALLEZ et al., 1976 ; KOENIGS et al., 1980). Elle a cependant été conservée, obtenue auprès du laboratoire d'Analyses des Sols INRA d'Arras, par souci de simplicité, par souci de comparaison puisqu'elle est une détermination de référence non seulement pour ce laboratoire mais aussi au niveau international ; enfin on peut reprendre de cette détermination la somme des cations alcalins et alcalinoterreux déplacés ("bases échangeables"). Il ne manque plus alors qu'à y ajouter l'aluminium échangeable, déplacé par KCl 1 N, pour obtenir une valeur de la CEC "effective" dans le cas de ce type de sol fortement altéré (PARFITT, in THENG, 1980 ; GILLMAN & SUMPTER, 1985).

b) Traitements de dissolution sélective

Des traitements de dissolution sélective ont été appliqués sur les échantillons rouges. Pour dissoudre le fer amorphe, le traitement Tamm à l'obscurité (TAMM, 1922 ; ROBERT & TESSIER, 1974) consiste à mettre en contact 2 g de

matériau pour 100 ml du mélange de solutions 0,175 M en oxalate d'ammonium et acide oxalique décinormale. Le pH est environ 3,2. Après agitation (2 heures à 20°C par retournement à l'obscurité) et centrifugation (30 mn à 40 000 g), le solide est lavé au moins 5 fois avec de l'eau bipermutée et centrifugé.

Pour dissoudre le "fer libre", c'est-à-dire les oxydes de fer cristallisés ou non, le traitement De ENDREDY (1967) a été choisi. Il a été préféré au traitement DEB (1950), qui utilise un mélange complexant-réducteur de dithionite et de citrate, car il a permis d'extraire davantage de fer, alors que le fer non dissous ne semble pas appartenir en majeure partie à la kaolinite, qui est elle même résistante au traitement De ENDREDY, contrairement à certaines argiles 2/1. ROBERT & TESSIER (1974) indiquent que des 2/1 ferrifères sont partiellement dissoutes par ce traitement. Nous avons pour notre part effectué des attaques déferrifiantes sur des kaolinites plus fines que celle présente, contenant du fer dans la structure en quantité telle qu'il est détectable en spectroscopie IR au niveau d'une bande de valence des OH, vers 3600 cm^{-1} (MENDELOVICI et al. 1979 ; FAYOLLE, 1979). Cette bande n'est pas affectée par le traitement De ENDREDY ; elle l'est par exemple lors d'un traitement à l'hydrazine qui expanse les feuillets. Notre choix rejoint donc celui de HERBILLON et al. (1976), dont le but était d'éliminer parfaitement les oxydes associés à des kaolinites mais s'oppose à celui qui tend à devenir universel (SCHWERTMANN, 1985 ; JEANROY, 1983), à savoir le traitement MEHRA & JACKSON (1960), qui est essentiellement le traitement DEB.

Le traitement De ENDREDY utilise le même réactif que le traitement Tamm, mais la suspension est placée dans une boîte de Pétri sous une lampe UV pendant une heure. La température est d'environ 40°C. Les UV permettent une réduction qui, associée à la nature complexante de la solution entraîne la dissolution des oxydes de fer cristallisés.

Pour concentrer les oxydes de fer et d'autres oxydes, le traitement 5N NaOH (NORRISH & TAYLOR, 1961 ; KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982) a été utilisé. 2 g de matériau sont attaqués une heure par 100 ml de cette solution bouillante, dans un bécher en téflon. Après refroidissement, le produit est centrifugé, lavé une fois avec la soude froide, rincé une fois avec HCl 0,1 N pour éviter la précipitation de sodalite, puis lavé jusqu'à obtenir un pH proche de la neutralité. Les oxydes de fer ne sont ni dissous, ni modifiés (cristallinité, substitutions Al/Fe) dès lors que le matériau contient une grande part de kaolinite, qui libère rapidement suffisamment de Si pour bloquer toute évolution des oxydes de fer (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982). Lorsque l'échantillon est initialement exempt de quartz, on ne retrouve pas dans le résidu de silice cristallisée (par diffraction X), cependant la spectroscopie IR montre bien la présence de Si-O du fait que la silice dissoute provenant des argiles se fixe sur les surfaces d'oxydes de fer.

c) Analyses chimiques

Les analyses chimiques de ce chapitre ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses des Sols INRA d'Arras. Les éléments sont dosés, soit par absorption atomique, soit par fluorescence X, après que les échantillons aient été dissous respectivement par HF ou par le tétraborate de sodium. Si et Ti sont toujours dosés par fluorescence. Dans le tableau 1-4, tous les éléments sont dosés par fluorescence X. Dans les tableaux 1-3 et 1-13 (Casamance beige) et en ce qui concerne le matériau R < 200 (des chapitres 3 et 4), Al et Fe sont dosés par absorption atomique.

La quantité de matière organique est déduite du dosage de carbone organique à Arras (méthode Anne).

Le carbone total a été dosé dans plusieurs échantillons afin de faciliter l'interprétation des analyses thermiques, à l'aide d'un Coulomètre.

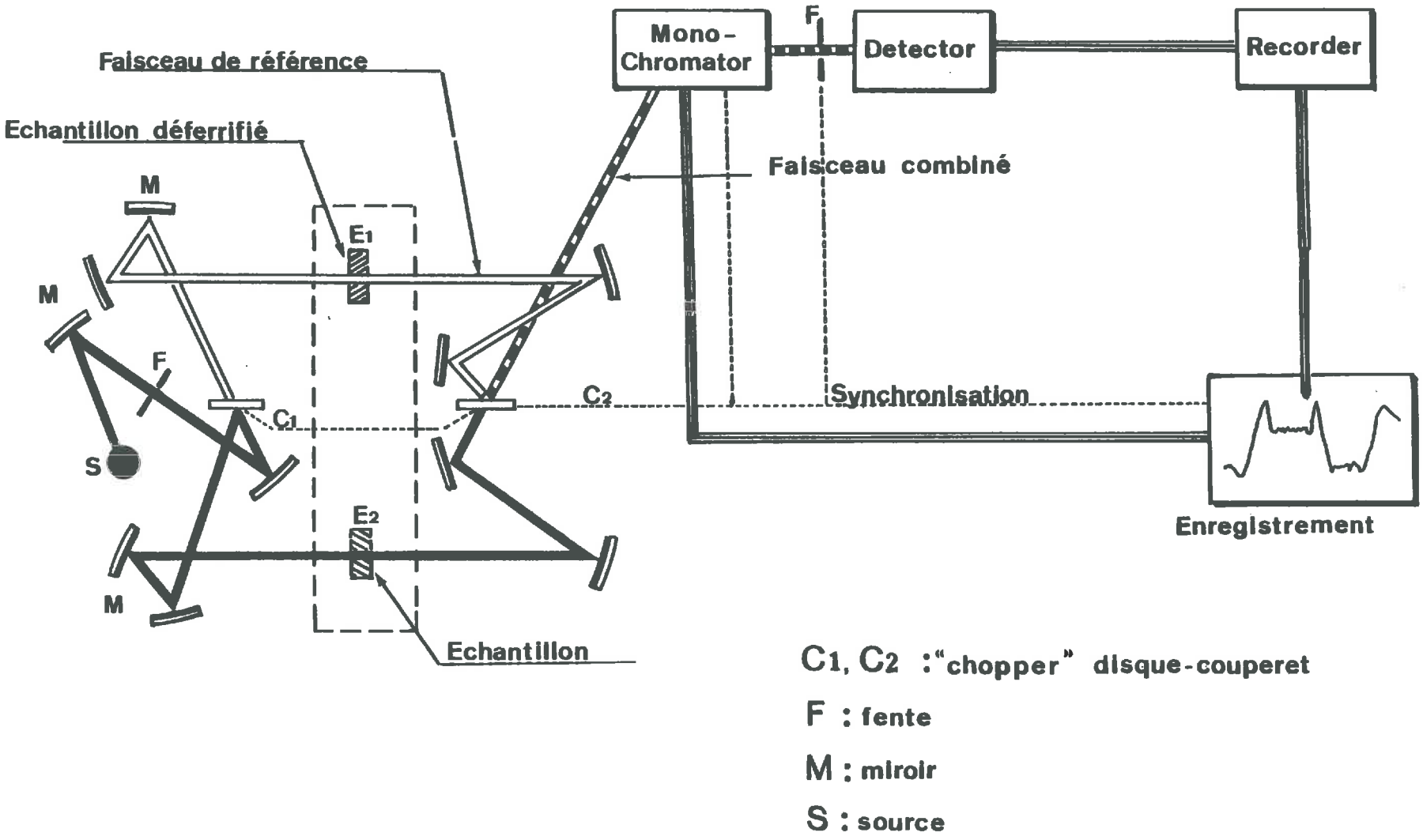


Figure 1-1 : Spectroscopie IR par différence optique (d'après un schéma Perkin-Elmer).

6. COMBINAISONS DE DISSOLUTIONS SELECTIVES AVEC DES METHODES PHYSIQUES

a) Différences de diagrammes X

La différence de diagrammes X obtenue numériquement à partir d'enregistrements pas à pas peut a priori sortir le diagramme de tout constituant dissous sélectivement (CAMPBELL & SCHWERTMANN, 1985). L'application aux oxydes de fer par différence entre le diagramme d'un matériau et celui de ce matériau déferrifié a été développée entre autres par SCHULZE (1982) dans le laboratoire du Professeur SCHWERTMANN à Freising. Nous avons pratiqué cette technique dans ce laboratoire, en utilisant le matériau très peu dissous $R_T < 2$ et celui déferrifié $R_{DE} < 2$, en établissant les diagrammes pas à pas dans certains intervalles (0,02 °2 θ /100 s). Le rayonnement était la raie Kal du Cobalt isolée par un monochromateur. L'un des diagrammes voit ses intensités multipliées par un facteur déterminé graphiquement.

b) Différence de spectres infrarouges : Fig.1-1

Dans le même laboratoire, nous avons préparé deux pastilles KBr des deux mêmes matériaux. Après un premier essai, les pastilles sont cassées et une masse calculée de chacune est rebroyée avec une quantité complémentaire de KBr. Répétant plusieurs fois cette opération, on obtient le spectre des composés dissous par le traitement De Endredy et non dissous par Tamm, en plaçant la pastille de l'échantillon déferrifié dans le faisceau référence et l'autre pastille dans le faisceau échantillon (WADA & GREENLAND, 1970).

Le matériel était un spectrophotomètre Beckmann 4250, qui est relativement de routine.

7. CONCENTRATION DE CONSTITUANTS PAR UNE METHODE PHYSIQUE

Nous avons pratiqué la séparation des constituants minéraux selon leur densité, en centrifugeant des suspensions de matériau dispersé aux ultrasons dans un mélange en gradient de tétrabromoéthane et d'éthanol ; l'éthanol contient 20 % de polyvynil-pyrolidone (PVP) (DUCAROIR et al., 1986 ; FRANCIS et al., 1972). Le gradient est préformé et discontinu par pas de densité 0,2 entre 1,8 et 2,96. La suspension du matériau, de densité 1,8, est placée sur ce gradient et la centifugation rend continu le gradient, et se prolonge pendant 72 heures. Le PVP conserve la dispersion des minéraux et diminue la densité des argiles gonflantes en formant des complexes avec ces argiles. La durée et la vitesse de centrifugation sont calculées de façon à ce que toutes les particules de diamètre 0,2 µm approchent le point du liquide correspondant à leur densité à moins d'un millimètre (ESSINGTON et al., 1985). Mais des particules beaucoup plus petites de densité sensiblement supérieure à 2,96 (oxydes) ont le temps d'atteindre le culot. Les fractions sont ensuite lavées 5 fois avec de l'éthanol pur et 5 fois avec de l'eau. Le PVP est éliminé complètement d'après la spectroscopie IR.

8. SURFACES BET

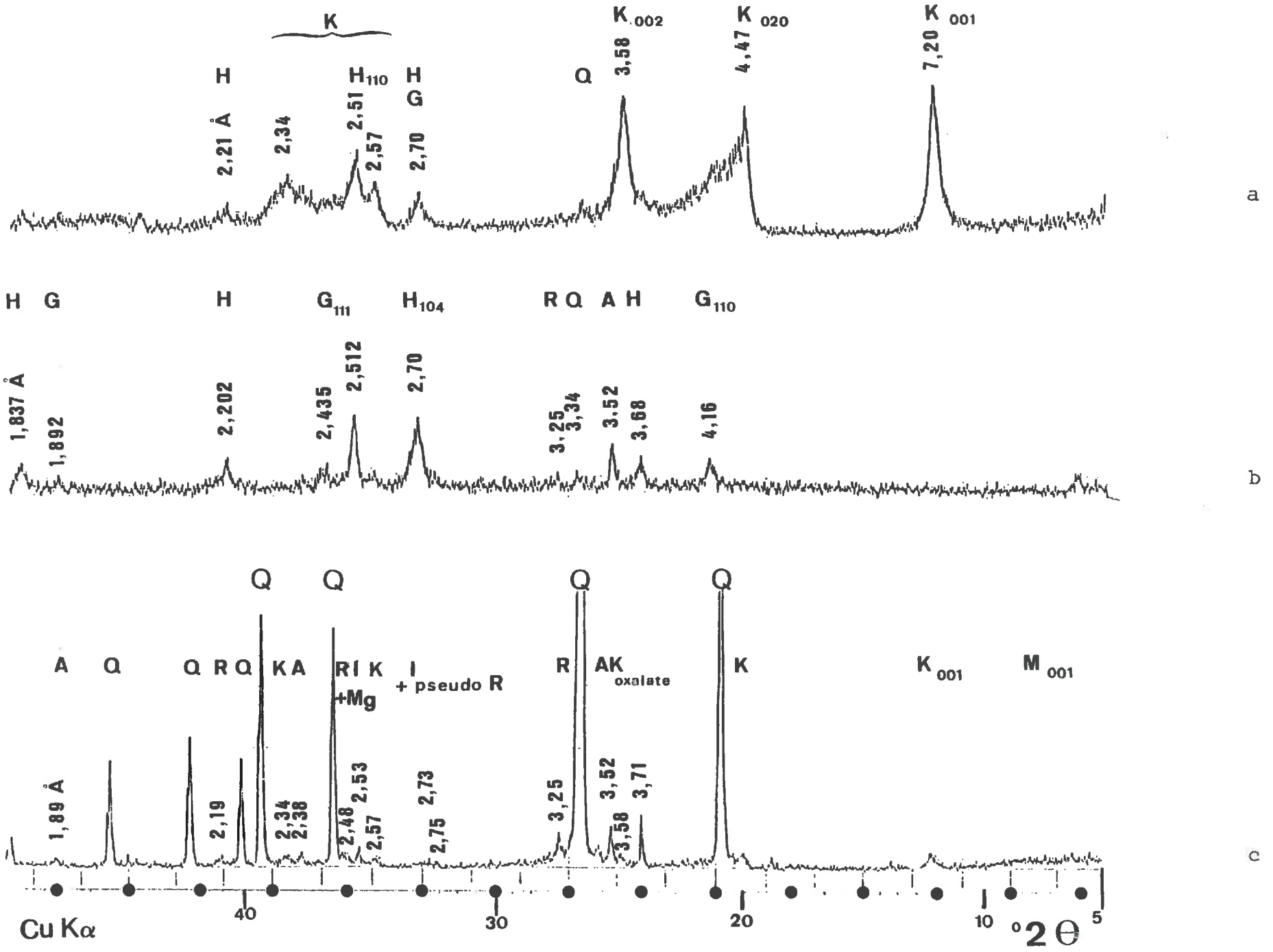
Les aires BET (BRUNAUER - EMMET - TELLER) sont calculées selon le formalisme bien connu (FRIPIAT et al., 1971) à partir des 4 à 7 points des isothermes d'adsorption d'azote établis à 77 K, compris entre 0 et 0,3 de pression partielle. Le dispositif est à volumes constants, les quantités adsorbées étant connues à partir des pressions avant et après détente d'un volume constant dans le volume cellule contenant l'échantillon. La précision relative sur les pressions est comprise entre 10^{-4} et 10^{-3}. Celle sur les volumes est également meilleure que 10^{-3}. Les températures sont connues à 0,1 degré près, celle de l'échantillon étant liée à la pression saturante déterminée expéri-

mentalement. Cependant, le gradient de température entre le volume constant (température de la pièce) et l'échantillon ne peut être traité numériquement qu'approximativement et, par ailleurs, les points de l'isotherme sont obtenus par cumul. Ceci étant ajouté aux difficultés pour homogénéiser et manipuler un échantillon, on trouve expérimentalement une dispersion des résultats de mesures de l'ordre de quelques % à 10 %, selon la petitesse de la surface et l'hétérogénéité de l'échantillon.

Les échantillons sont préalablement dégazés une nuit à 105°C. La pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr.

9. MICROSCOPIES ELECTRONIQUES

La microscopie électronique à transmission (MET) détermine la géométrie des surfaces basales, l'échantillon étant déposé après dispersion dans l'eau sur une membrane de carbone. Les coupes ultraminces préparées selon la technique indiquée par TCHOUBAR et al. (1973) montrent les cristallites selon des angles plus variables. Cette technique a été préférée pour connaître l'épaisseur des cristallites de Casamance par rapport à la technique de l'ombrage mise en oeuvre avec une kaolinite de gisement (CAMBIER, 1984). Lorsque les plans cristallins à 7 A diffractent, on est assuré d'observer, en haute résolution (clichés 1-3 et 1-4), des cristallites parfaitement sur la tranche. Cependant, par choix involontaire, ils sont statistiquement plus gros que la moyenne. Cette difficulté a été levée en démontrant expérimentalement l'indépendance statistique de la variable sans dimension h/d (épaisseur/diamètre basal) avec d. On peut calculer h moyen et finalement la surface développée, à partir de la distribution de d et uniquement la moyenne de h/d, déterminée auprès d'une population restreinte (et décentrée vis-à-vis de d).



K
H
H110
H
G
Q
K 002
K 020
K 001
2,21 Å
2,34
2,51
2,57
2,70
3,58
4,47
7,20
a
H G
H
G111
H104
R Q A H
G110
1,837 Å
1,892
2,202
2,435
2,512
2,70
3,25
3,34
3,52
3,68
4,16
b
Q
Q
Q
Q
A
Q
Q R Q
K A
R I K
+Mg
I
+ pseudo R
R
AK
oxalate
K
K 001
M 001
1,89 Å
2,19
2,34
2,38
2,48
2,53
2,57
2,73
2,75
3,25
3,52
3,58
3,71
c
Cu Kα
40
30
20
10
5
°2 θ

Figure 1-2 : Diagrammes X de poudres (rayonnement Cu Kα).

a - R_T < 2 (fraction argileuse désagrégée par le traitement TAMM).

b - résidu de R_T < 2 après attaque à la soude 5 N.

c - R_{DE} 20-2 (fraction grossière déferrifiée).

K : kaolinite
Q : quartz
H : hématite
G : goethite
M : minéral à 10 Å
A : anatase
R : rutile
I : ilmenite
Mg : magnétite

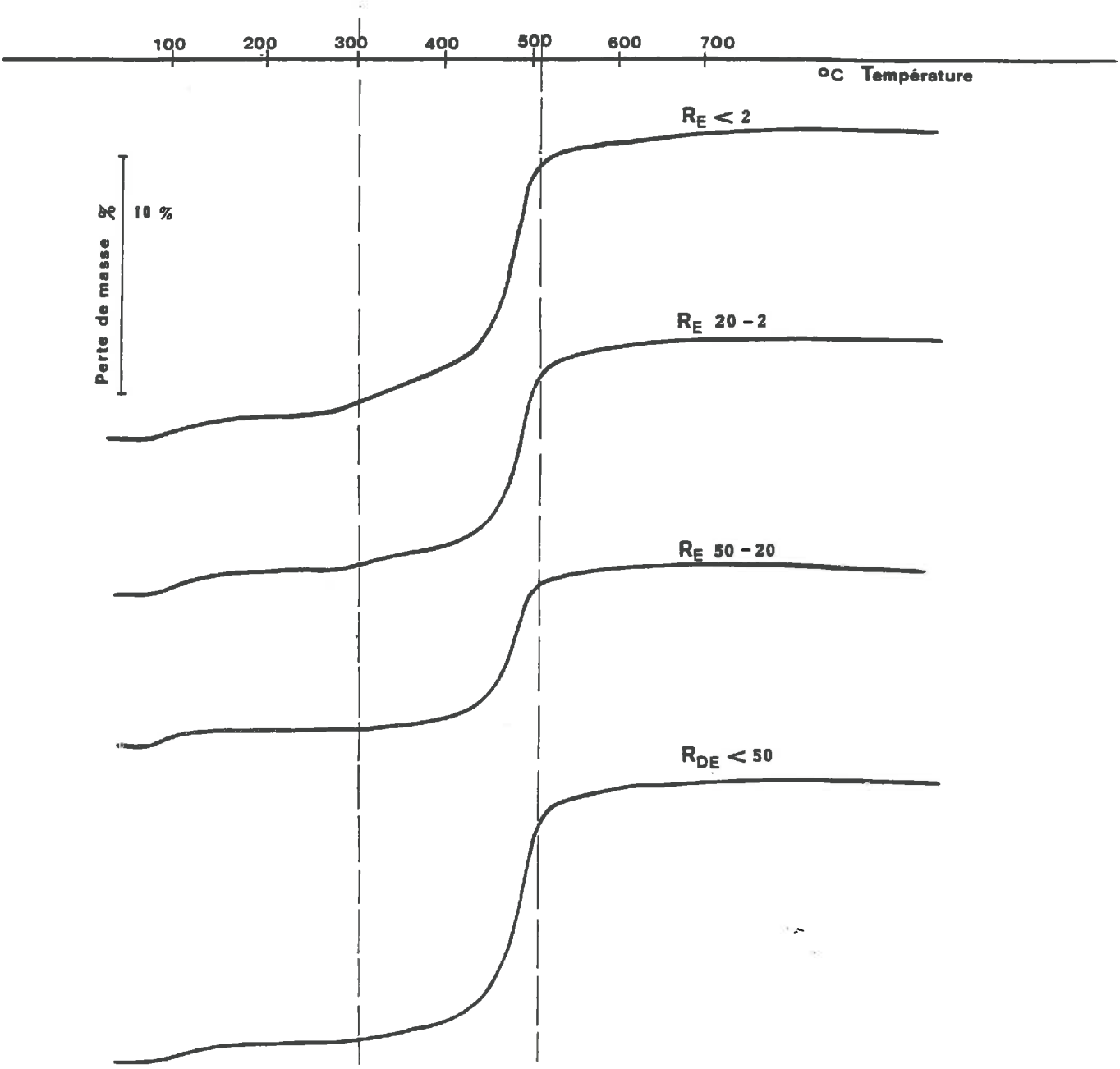


Figure 1-3 : Analyses thermiques pondérales. Echantillons sous air. $R_E < 2$, R_E 20-2, R_E 50-20 : fractions granulométriques après agitation dans l'eau (diamètre en µm). $R_{DE} < 50$: fraction déferrifiée < 50 µm.

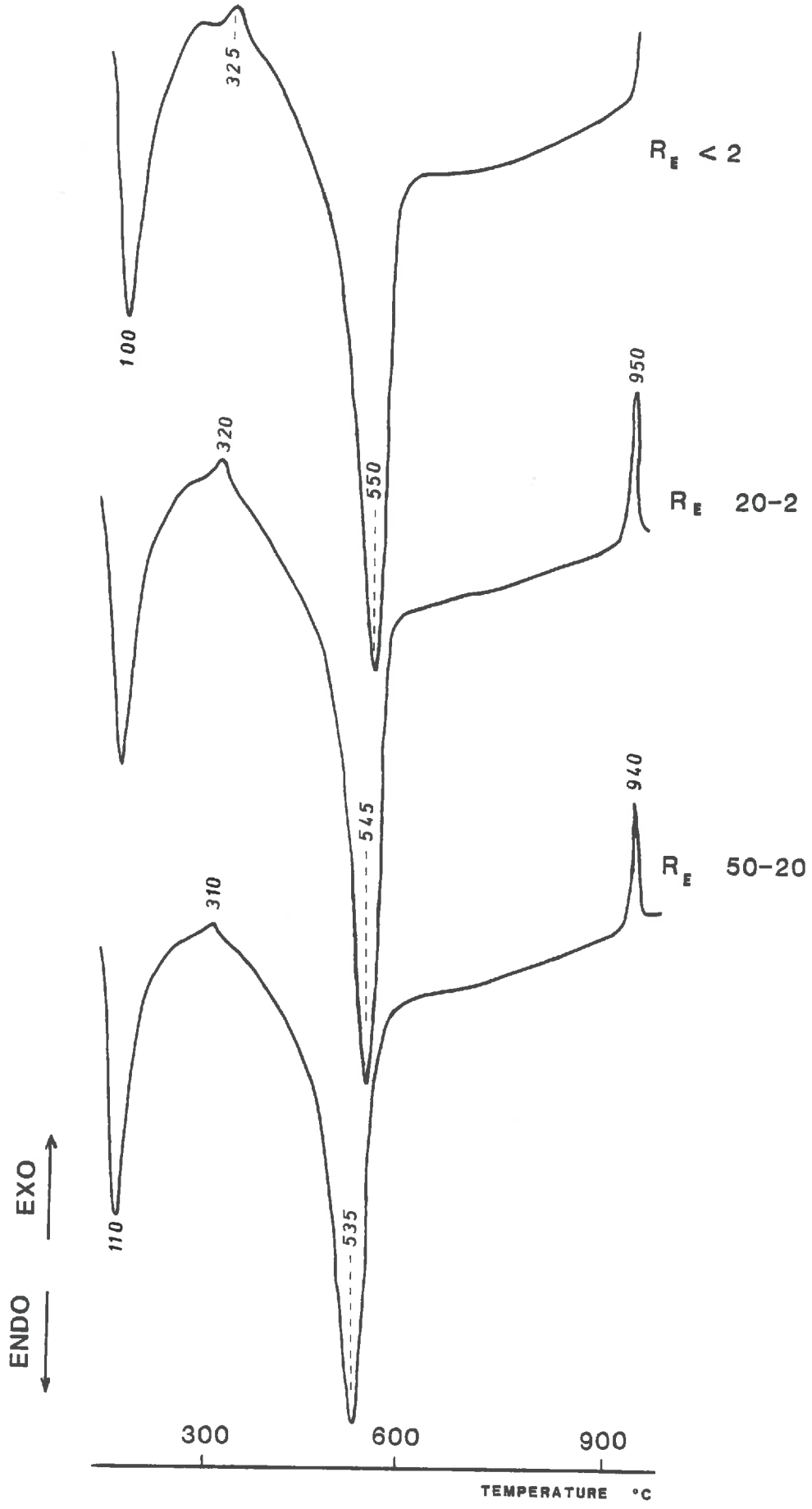


Figure 1-4 : Analyses thermiques differentielles. Echantillons sous air.

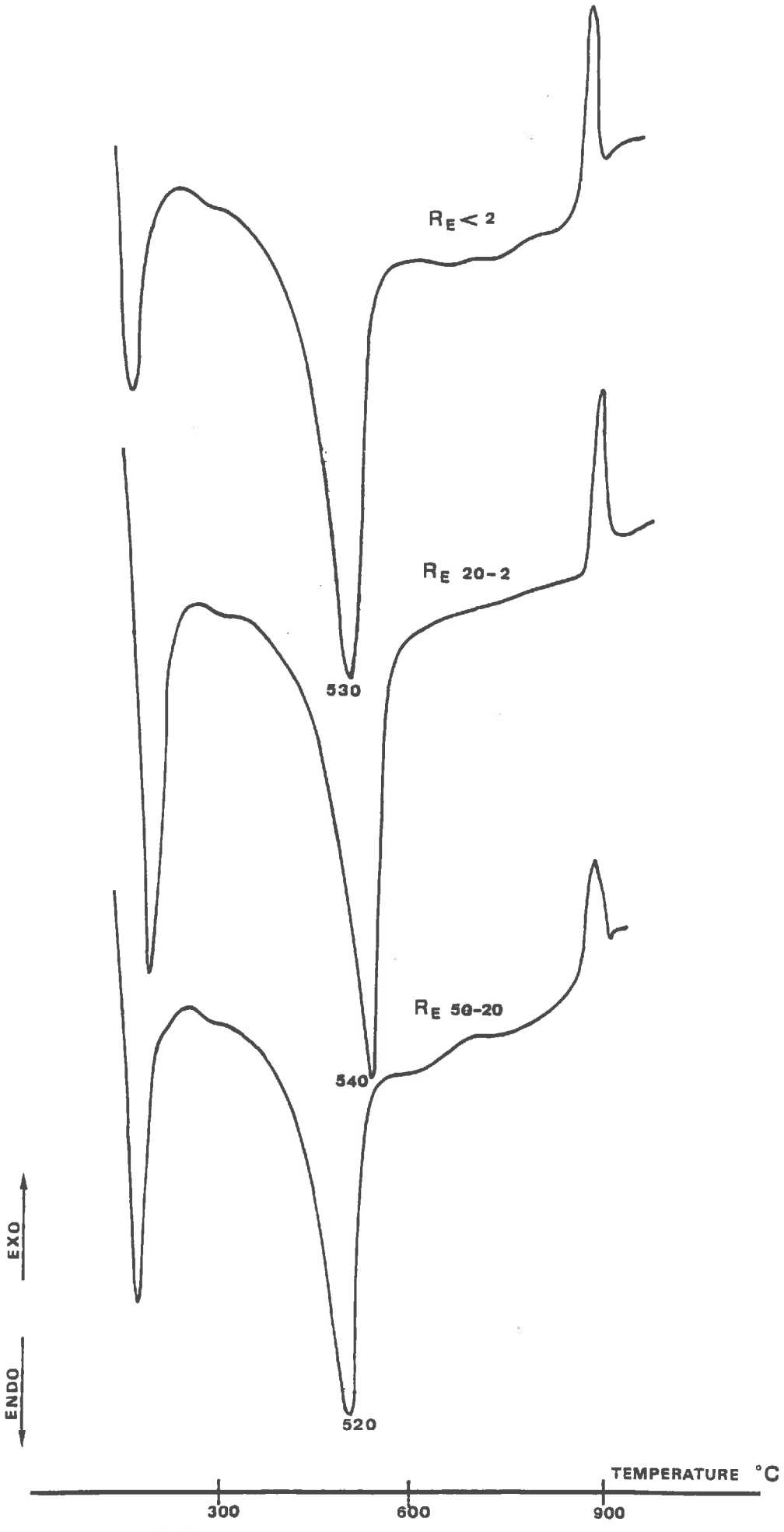


Figure 1-5 : Analyses thermiques différentielles - Echantillons sous azote.

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous donne des documents moins précis mais renforçant qualitativement les conclusions tirées de la MET. Les appareillages étaient respectivement pour la MEB et la MET un Jeol JSM 35 et deux Philips EM 300, l'un appartenant à la station de Pathologie Végétale de l'INRA, à Versailles, l'autre au CRSOCI à Orléans.

D. RESULTATS ET DISCUSSIONS

LE MATERIAU ROUGE

1. NATURE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS

La diffraction des rayons X (Fig.1-2) montre immédiatement l'importance du constituant kaolinite ; le quartz, à peine détectable dans la fraction traitée Tamm < 2 µm (Fig.1-2a), domine dans des fractions plus grossières. Dans les fractions argileuses (< 2 µm), on note la présence d'oxydes de fer cristallisés par un pic à 2,7 Å. L'hématite (α Fe_2O_3) et la goethite (α FeOOH) possèdent une raie à cet endroit (2,69 pour des cristaux exempts de substitution Al/Fe) ; la nature des oxydes n'est donc pas définie de façon univoque à partir de ce seul pic. Cependant, l'allure d'un pic voisin s'explique par la superposition d'une raie de la kaolinite (2,49 Å) et d'une raie de l'hématite (2,51 Å) (Fig.1-2a).

Les analyses thermiques et principalement l'analyse thermique pondérale (ATP) indiquent un départ vers 300°C (Fig.1-3). L'analyse thermique différentielle (ATD) (Fig.1-4) montre souvent un pic large exothermique, que l'on peut obtenir avec des hydrates ferriques amorphes (Mac KENZIE, 1970). Cependant, ce pic disparaît si l'échantillon est placé sous azote, il est donc produit par une oxydation de matière organique. Les ATD sous azote (Fig.1-5) révèlent de ce fait un pic endothermique, à température assez basse,

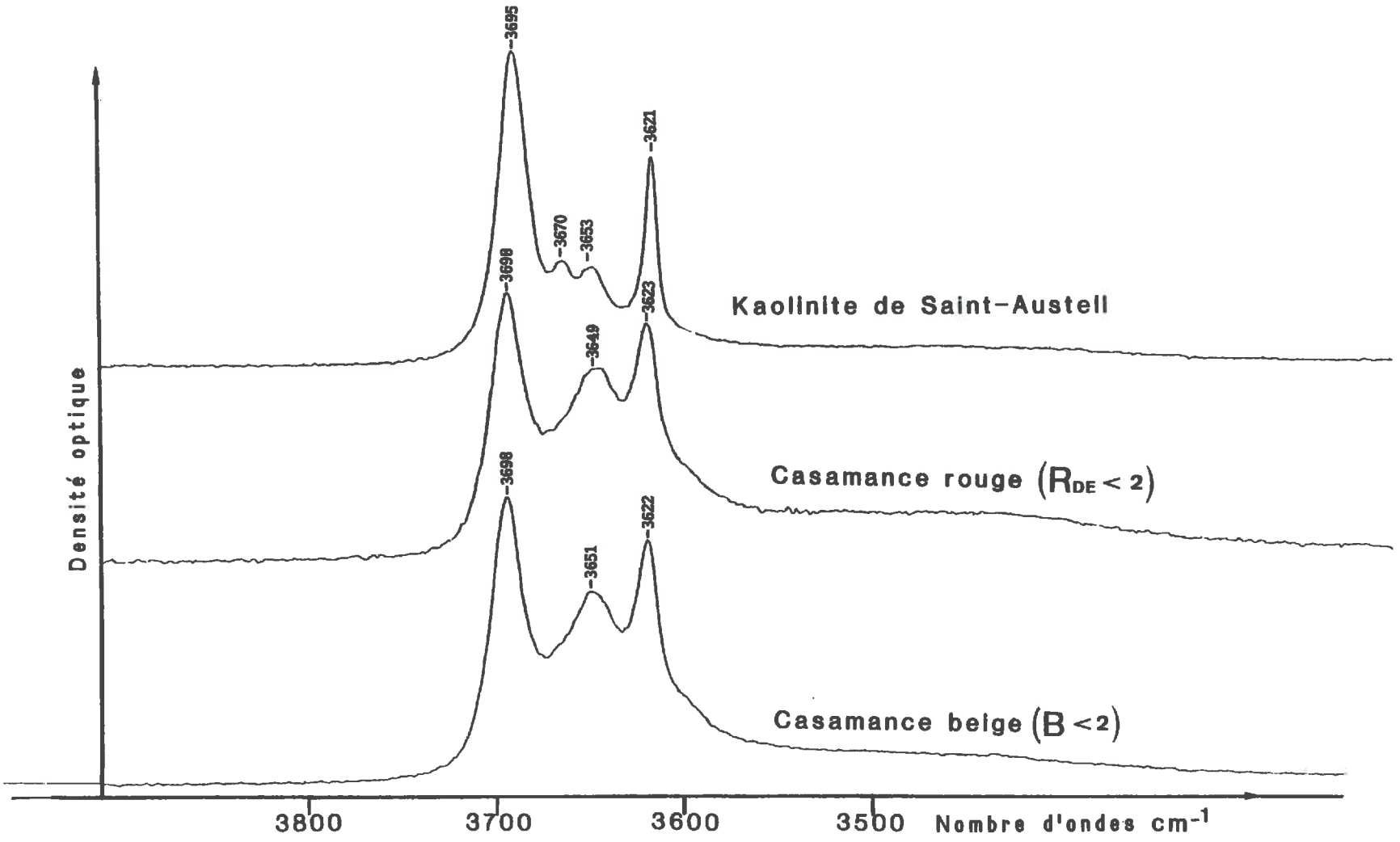


Fig. 1-6a: Spectres IR des vibrations de valence des OH

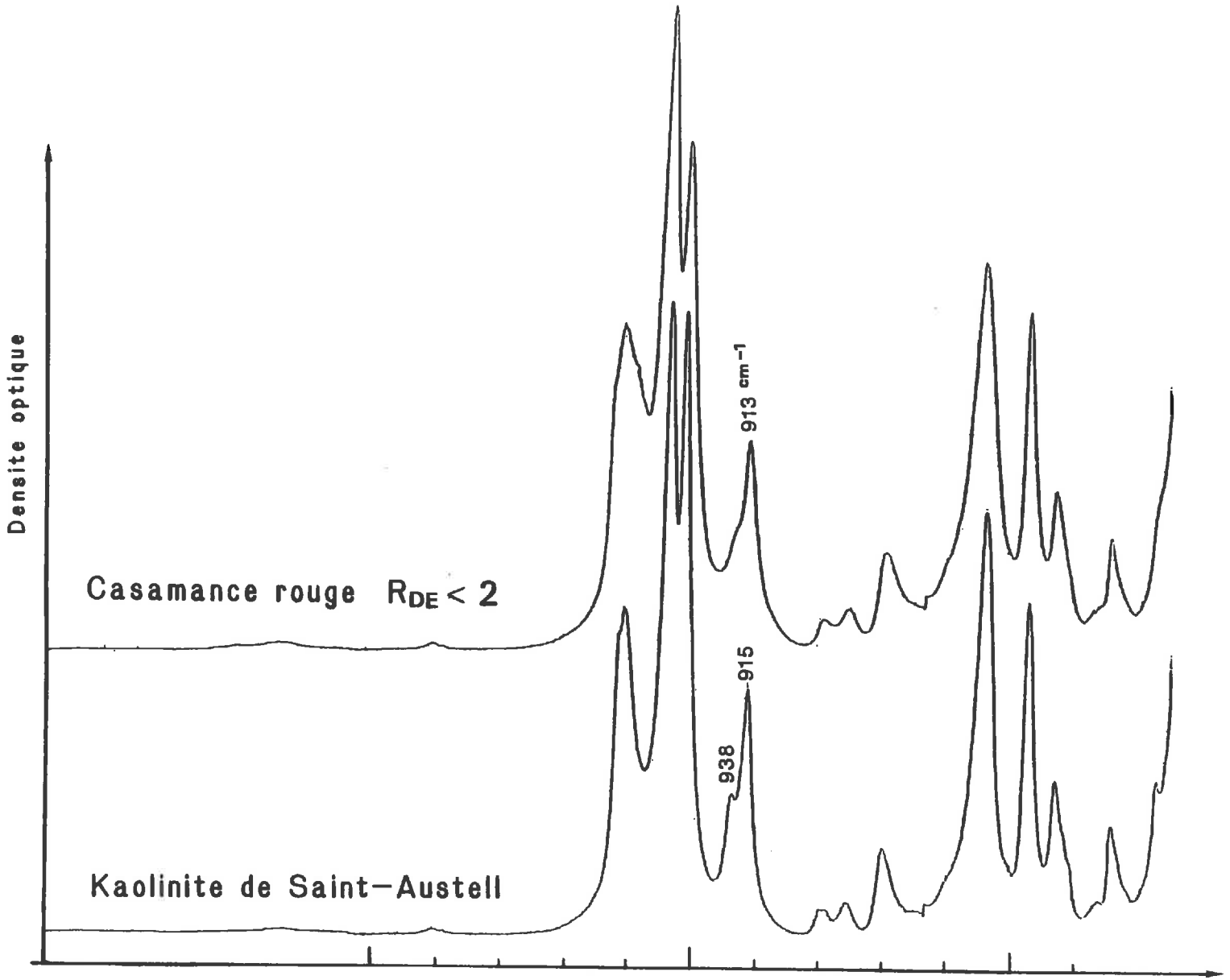


Figure 1-6 b : SPECTRES IR

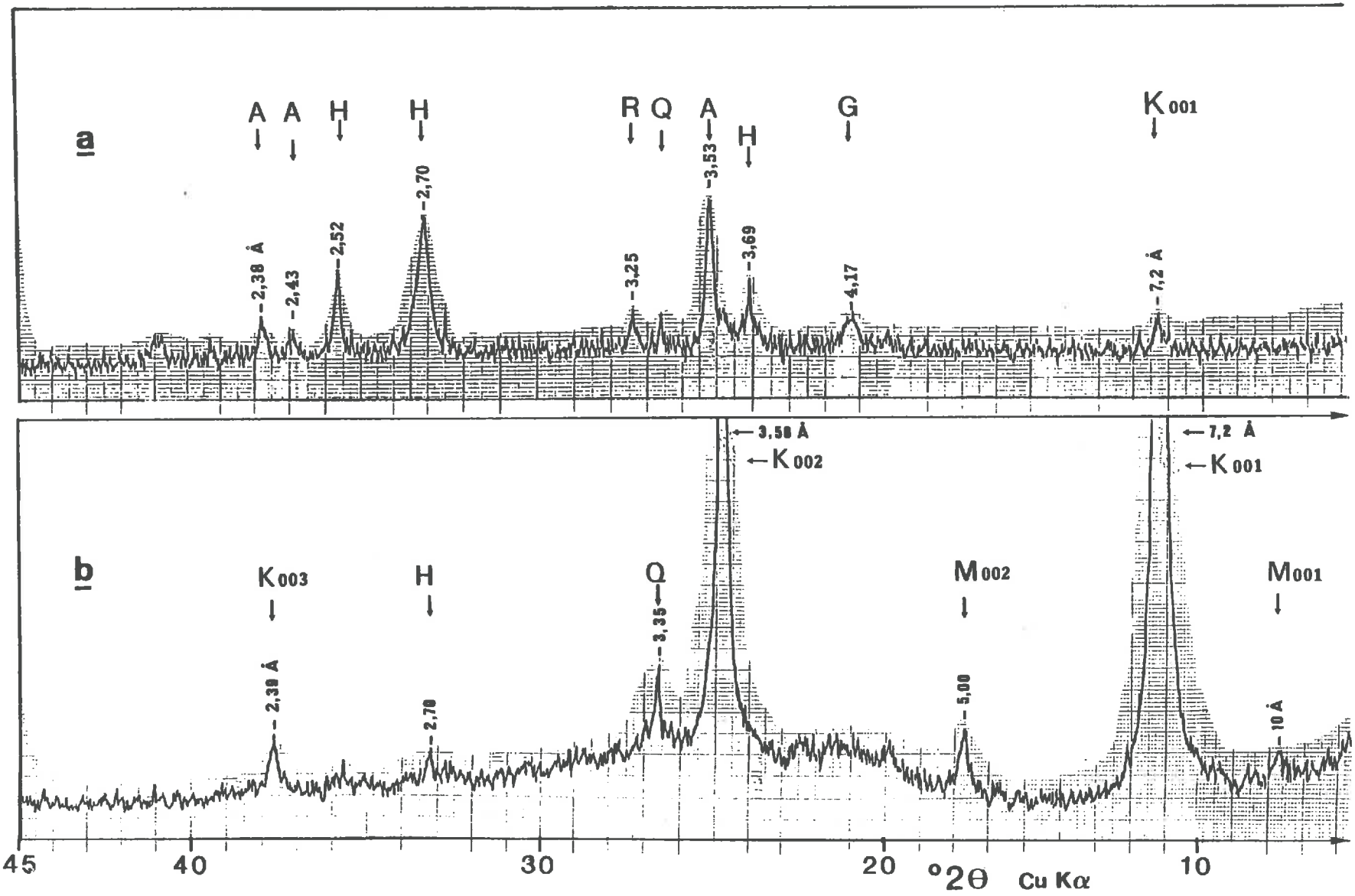


Figure 1-7 : Diagrammes X de fractions de Rt < 2 séparées par densité

a - culot après centrifugation (densité > 2,96)
b - tranche de densité 2,48

(290°C), ce pic peut être attribué à une goethite mal cristallisée. On peut donc certainement ajouter un hydroxyde ferrique à la liste des constituants précédents : kaolinite, quartz, hématite.

La spectroscopie infrarouge développe le spectre caractéristique de la kaolinite (ici par comparaison avec une kaolinite de gisement pure et bien cristallisée, Saint-Austell : Fig.1-6) avec ses bandes de vibration de valence des OH à 3698, 3649 et 3623 cm^{-1}. La présence de trois bandes seulement au lieu de quatre indique que la kaolinite est mal cristallisée, contenant de nombreux défauts d'empilement des feuillets par permutation de l'occupation des lacunes octaédriques (BARRIOS et al., 1977). L'allure des bandes de vibration de déformation des OH, vers 910-940 cm^{-1}, indique de même une mauvaise cristallinité. On peut remarquer qu'un constituant souvent présent dans les sols tropicaux, la gibbsite, serait facilement détecté par spectroscopie IR. Cette spectroscopie et la diffraction X montrent l'absence d'oxydes ou hydroxydes d'aluminium cristallisés.

La figure 1-7 montre les résultats de diffraction X obtenus après fractionnement selon la densité de la fraction R_T < 2 µm. Alors que le traitement Tamm n'a pas dissous de constituant cristallisé mais qu'il permet de récupérer une quantité importante de matériau < 2 µm, on concentre dans le culot des tubes contenant la suspension dans le mélange tétrabromoéthane-éthanol-PVP, les constituants suivants (Fig.1-7a) : hématite, goethite, anatase, rutile (2 minéraux de formule TiO_2). Une couche de densité environ 2,5 concentre un minéral à 10 A, non expansible, donc de type micacé fin (Fig.1-7b). Il est à peine détectable dans le matériau de départ (Fig.1-2), sa teneur doit donc être inférieure à 1 %.

La présence d'hématite, de goethite, d'anatase, de rutile est encore démontrée par d'autres résultats qui seront repris dans les discussions suivantes, obtenus à

partir des techniques : diffraction X (sur le résidu de l'attaque à la soude 5N, sur les fractions grossières déferrifiées (Fig.1-2)), différence de diagrammes X, spectroscopie IR différentielle, spectroscopie Mössbauer.

2. RAFFINEMENT SUR LA NATURE DES CONSTITUANTS

a) La kaolinite

L'allure du diagramme X et du spectre de vibration de valence des OH permettent de classer ce minéral avec les kaolinites de plus mauvaise cristallinité étudiées par PLANÇON (1976). Elle doit présenter un pourcentage élevé de fautes d'empilements par déplacement de l'occupation des lacunes octaédriques (40-50 %) et une proportion notable de fautes par translations aléatoires (> 10 %). La base du spectre des OH vers 3600 cm^{-1} (Fig.1-6a) peut à la limite indiquer la présence de Fe(III) dans la couche octaédrique.

Les paramètres géométriques des cristallites seront examinés plus loin avec l'aide de déterminations d'aires de surfaces et de la MET (cf.§ 3).

b) Les oxydes de fer

Les oxydes de fer présents dans ce type de sol sont certainement et d'abord essentiellement ferriques, en tant que produits d'altération dans un milieu excessivement bien drainé ; ils se caractérisent ensuite par leur degré d'évolution qui les rend sous forme cristalline, même alors que les tailles de particules sont petites. SCHWERTMANN (1973) et GALLEZ et al. (1975), par exemple, insistent sur les faibles valeurs du rapport Fe oxalate/Fe citrate-dithionite, c'est-à-dire sur le faible pourcentage d'amorphes parmi les composés du fer hors silicates. Nous trouvons pour notre matériau en effet un rapport Fe Tamm / Fe De Endredy de l'ordre de 1 %.

Nous allons donc pouvoir parachever la caractérisation de ces oxydes avec l'aide de méthodes physiques, en suivant

cet ordre dans l'exposé des résultats : diffraction X, spectroscopies IR, Mössbauer, analyses thermiques. Il n'existe pas beaucoup de travaux de synthèse en ce qui concerne l'application de ces méthodes à l'étude des oxydes ferriques et il nous faudra souvent mener une discussion partielle pour aboutir à des conclusions. Il nous faut préciser leur formule chimique, c'est-à-dire essentiellement quantifier le taux de substitution Al/Fe et la teneur en OH ou en eau de structure, puis considérer deux notions qui se recouvrent : cristallinité d'une part, taille et morphologie des particules d'autre part. Ce dernier aspect (géométrie des particules) sera repris ensuite à l'aide de la microscopie électronique et des mesures de surface BET, pour les oxydes comme pour la kaolinite ; mais il sera nécessairement évoqué dans cette partie, puisque les résultats de diffraction X et de spectroscopies, ne sont interprétables qu'en considérant à la fois géométrie et substitutions par exemple

- Diffraction X :

Les oxydes de fer présents, goethite et hématite, peuvent en fait s'écrire selon les formules chimiques suivantes : $Fe_{2-2x}\ Al_{2x}\ O_3$, + H_2O pour la goethite, où x peut prendre des valeurs éloignées de zéro (jusqu'à environ 1/3 pour la goethite). Ce taux de substitution est un paramètre important que la diffraction X peut nous aider à préciser, d'après la position de certaines raies, en fait les paramètres de maille cristalline. Par contre la largeur des raies permet le calcul des diamètres des particules selon les axes cristallographiques correspondants. Compte tenu du faible nombre de raies observables, il ne sera pas possible de mettre en évidence, outre le facteur taille, un facteur ordre, tous deux englobés dans la notion de cristallinité.

Divers travaux portent sur la relation entre substitutions dans l'hématite et paramètres cristallins. La première relation a sans doute été établie par CAILLERE et al. (1960), à partir d'hématites préparées à 80 °C : ces

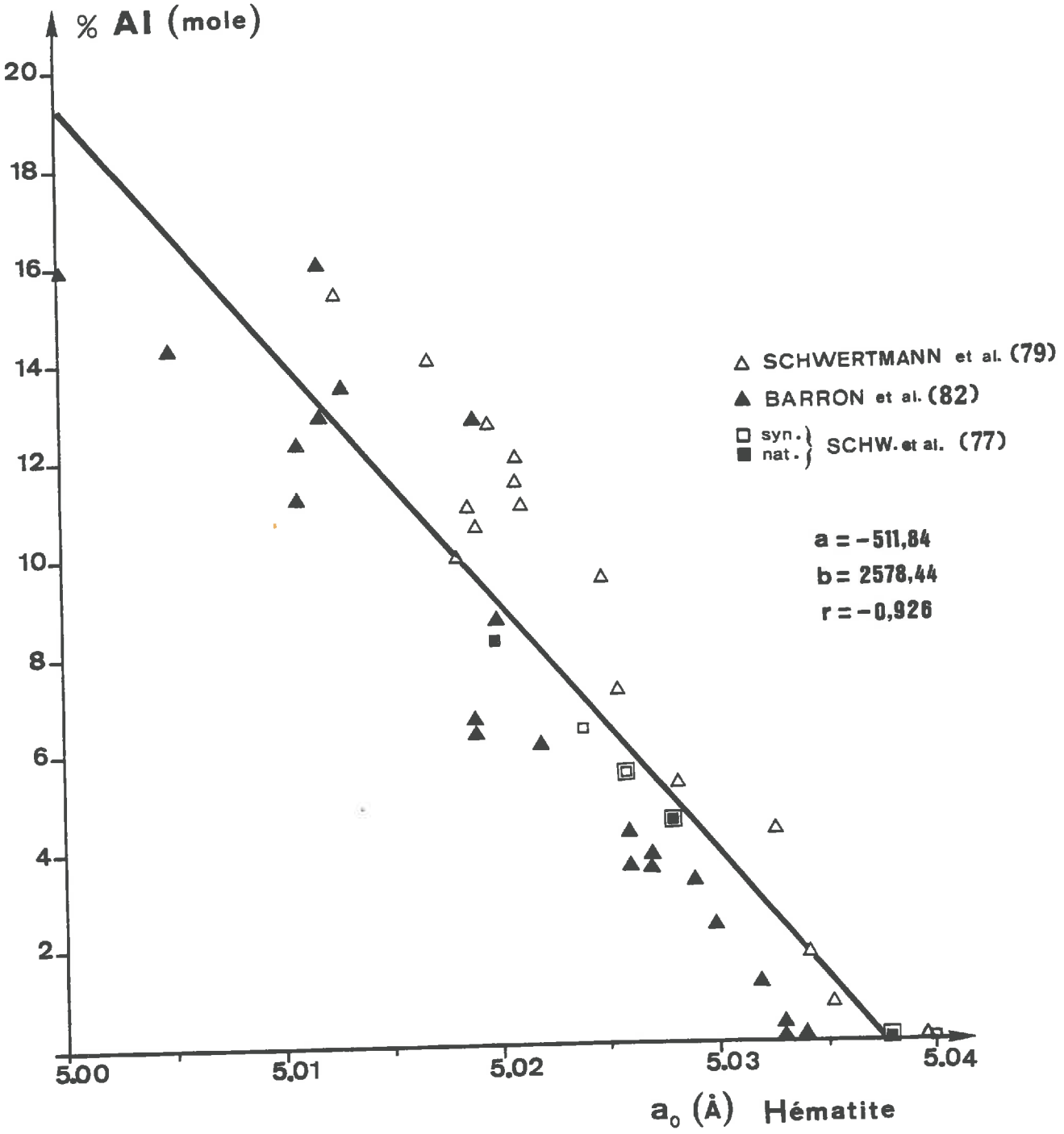


Figure 1-8 : Etude de corrélation . Taux de substitution Al/Fe dans des hématites synthétiques et naturelles en fonction de la valeur du paramètre a_o de la maille hexagonale (données de la bibliographie) .

auteurs n'obtiennent pas de variations significatives du paramètre c de la maille hexagonale, mais une variation non linéaire du paramètre a. Von STEINWEHR (1967) étudie des hématites préparées à haute température. BARRON et al. (1984) donnent pour 3 séries synthétiques de préparations différentes les paramètres a, c et le rapport des largeurs des raies (104) à (110). Ce rapport n'est pas corrélé au taux de subsitution x. Il est avant tout un paramètre bien connu de la géométrie des particules d'hématite (DUVIGNEAUD & DERIE, 1980); il est d'autant plus élevé que les cristallites, ou plus exactement les domaines diffractants cohérents, sont applatis, par rapport à l'axe c. On peut calculer les droites de régression de x en fonction de a ou c pour les 22 échantillons de BARRON et al. (1984). Les coefficients de régression valent respectivement -0,95 et -0,82. Aussi nous adoptons comme SCHWERTMANN et al. (1977, 1979, 1985a), le paramètre a pour estimer x. Cependant les corrélations linéaires établies entre x et a pour les échantillons de synthèse de BARRON et al. (1984) d'une part, SCHWERTMANN et al. (1979) d'autre part, donnent des relations légèrement différentes. La réunion de tous ces échantillons, plus ceux de SCHWERTMANN et al. (1977) qui incluent trois échantillons naturels donne la figure 1-8. Il existe peu de données concernant des hématites de sols, du fait de la difficulté de déterminer x chimiquement, mais on remarque que les échantillons naturels de la figure 1-8 se situent bien parmi l'ensemble et nous allons appliquer cette étude de régression à nos matériaux.

Le diagramme obtenu par différence avec une émission au cobalt (Fig.1-9) donne $a = 2\ d_{110} = 5,026$ Å. Un diagramme au cuivre sur le résidu de l'attaque à la soude (Fig.1-2b) donne de la même façon $a = 5,024$ Å et si l'on considère la raie (300), $a = \sqrt{12}\ d_{300} = 5,019$ Å. Compte tenu de ces légers écarts, mais surtout de la largeur du nuage de points de l'étude de corrélation, on estime x entre 4 et 12%, soit environ 8%.

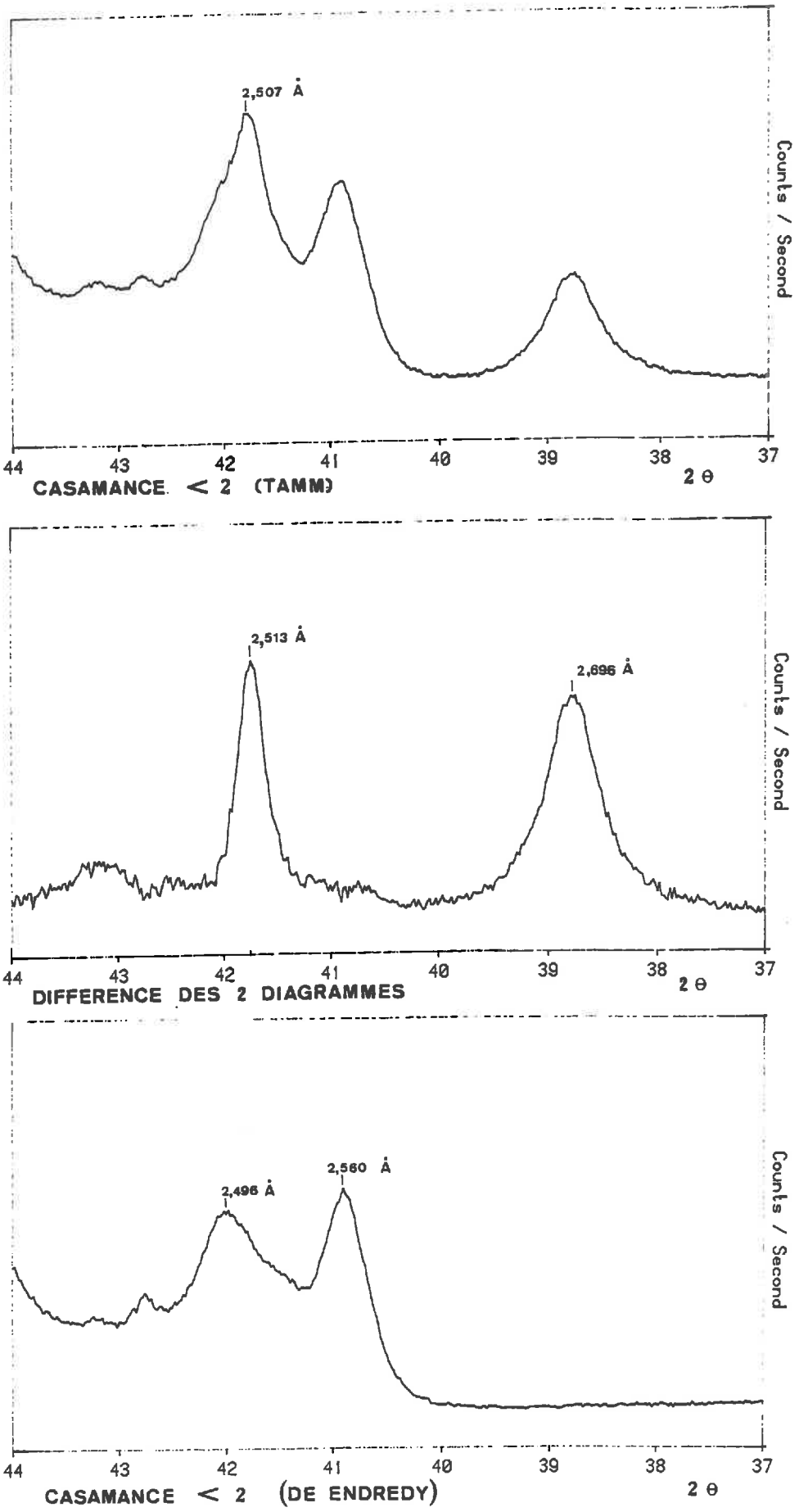


Fig. 1-9 : Diffraction X par différences

On peut ici considérer les largeurs de raies, en particulier celles caractéristiques de la figure 1-9, à comparer avec celles correspondantes de la figure 1-2b. Cette comparaison confirme que le traitement à la soude modifie peu l'hématite naturelle présente, d'autant que nous avons constaté la bonne reproductibilité sur la position des raies ci-dessus. Le rapport des largeurs observées vaut 1,7 signifiant la forme aplatie des domaines cohérents selon l'axe c. Connaissant la largeur des raies due aux facteurs instrumentaux pour les diagrammes au Cuivre, nous pouvons appliquer la formule de Scherrer aux largeurs corrigées des raies du matériau résidu de l'attaque à la soude (GUINIER, 1956 ; BRINDLEY & BROWN, 1980). On trouve que les domaines sont épais d'environ 16 nm selon l'axe c et larges d'environ 36 nm. Par un calcul rapide qui suppose les particules identiques et discoïdes, ceci correspond à une aire de 46 m^2/g.

Pour la goethite, nous pouvons considérer en premier lieu le travail synthétique de SCHULZE (1982, 1984). L'estimation de x doit être faite à partir du paramètre c de la maille orthorhombique, car le paramètre a varie en fonction de x, mais ausi sensiblement en fonction de la cristallinité. Les diagrammes du matériau brut ne permettent pas la détermination précise des distances 111 et 110 nécessaires au calcul de c. Il faut considérer le diagramme du matériau après dissolution de la kaolinite et donc savoir que la goethite est peu modifiée par le traitement à la soude (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982). On trouve alors (Fig.1-2b) :

$$c = \{(1/d_{111})^2 - (1/d_{110})^2\}^{-1/2}$$

avec ces distances respectivement égales à 2,435 et 4,156 A soit c = 3,005 A.

L'équation de régression donnée par SCHULZE prédit alors 11 % Al ($\pm$ 4 % compte-tenu de l'intervalle de confiance établi par cet auteur et de notre marge d'erreur sur c).

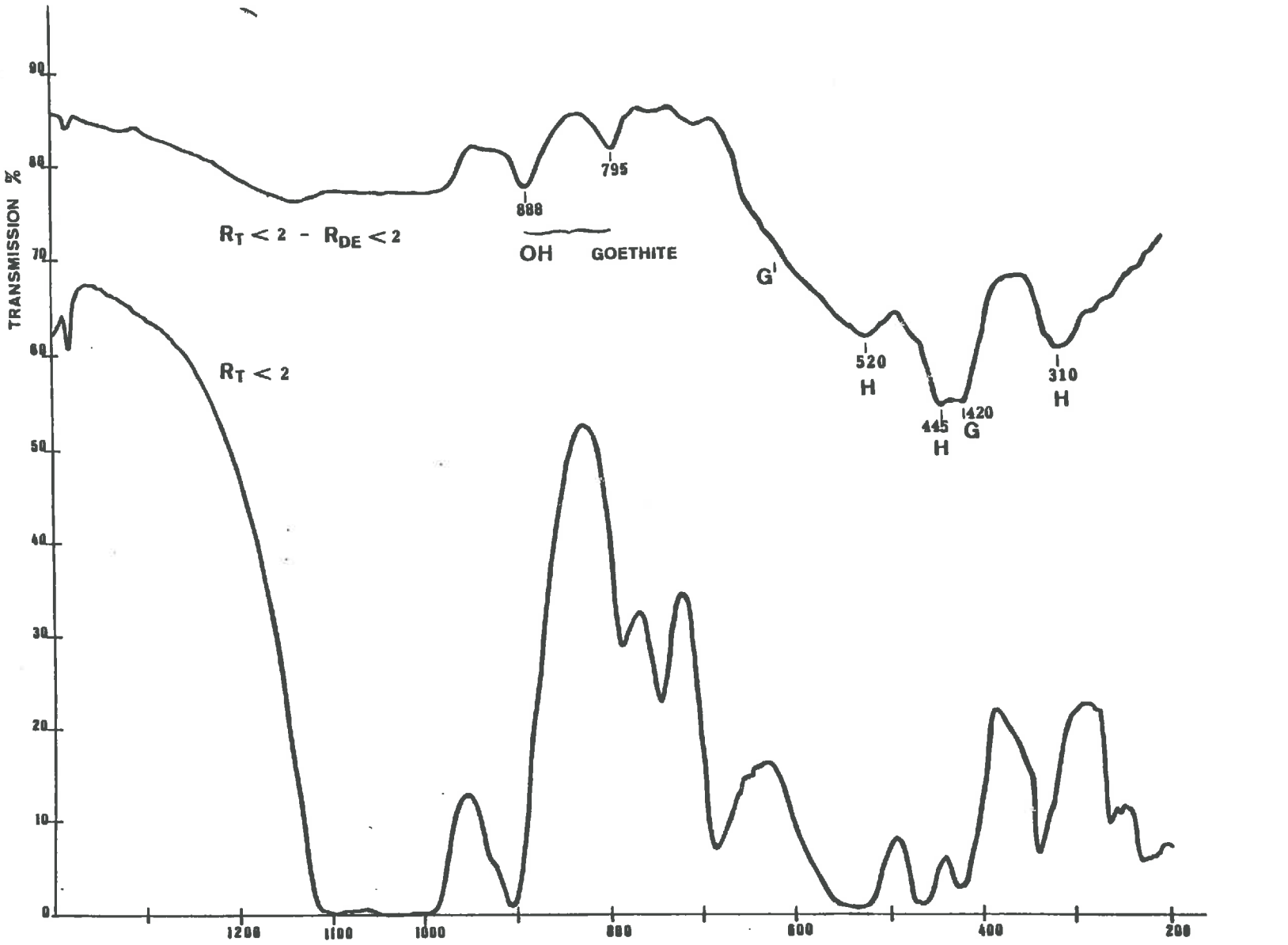


Figure 1-10 : Spectroscopie IR par différence optique
- spectre du haut : différence entre 2 pastilles KBr de Casamance < 2µm, l'un traité par le réactif Tamm à l'obscurité, l'autre déferrifié De Endredy
- spectre du bas : la même pastille de matériau Tamm (rien dans le faisceau référence)

Les largeurs à mi-hauteur des quelques raies isolées de la goethite peuvent être simplement qualifiées de supérieures à celles de l'hématite, d'où découlent plus de finesse des particules et une plus grande surface spécifique

On peut pour la goethite commencer alors à considérer d'autres résultats que ceux de la diffraction X ; la spectroscopie IR en particulier a permis de nombreuses caractérisations des minéraux goethite et hématite éventuellement substitués.

- Spectroscopie IR différentielle :

La figure 1-10 présente le spectre d'une pastille concentrée du matériau $R_T < 2$ et au-dessus le spectre obtenu avec cette même pastille et une autre de $R_{DE} < 2$, de concentration ajustée, placée dans le faisceau de référence. On obtient a priori le spectre des composés dissous par le traitement De Endredy et non dissous par Tamm ; comme ce dernier traitement ne dissout que de l'ordre de 0,1 % de fer ou d'aluminium et comme le spectre du type de composé dissous par le réactif Tamm à l'obscurité est très peu modulé (celui de la ferrihydrite par exemple, présente une bande large à basse fréquence, avec un ou deux épaulements), il est impossible d'obtenir le spectre IR des oxydes "Tamm". La figure 1-10 donne ainsi pratiquement le spectre des oxydes de fer contenus dans $R_T < 2$; par rapport au matériau brut de départ, seul le fer des fractions Tamm grossières (> 2 µm) a été éliminé.

Les bandes et les maxima qui apparaissent sont peu déformés par les imperfections de la différence optique puisqu'il n'y a pas de coïncidence entre les positions des fortes absorptions par la kaolinite (spectre du bas) et le spectre qui nous intéresse, ni de tracés en "S" caractéristiques de ces imperfections. Cependant, au niveau des bandes Si-O où l'absorption est quasi totale, le tracé n'a pas de signification. Les deux bandes à haute fréquence présentent

bien l'allure du spectre de déformation des OH de la goethite (CAMBIER, 1986). Les fréquences des maxima, 888 et 795 cm^{-1}, sont compatibles avec une goethite non substituée. Ces fréquences varient avec la cristallinité mais ne peuvent dépasser respectivement 900 et 800 cm^{-1} que s'il existe des substitutions Al/Fe. A contrario, ces valeurs ne sont pas incompatibles avec un taux de substitution peu élevé (< 8 %) (SCHULZE & SCHWERTMANN, 1984 ; FYSH & FREDERICKS, 1983 ; JONAS & SOLYMAR, 1970).

Les autres maxima du spectre différence peuvent être attribués comme sur la figure 1-10 : 420 cm^{-1} pour la goethite signifie certainement quelques substitutions Al/Fe (MENDELOVICI et al. 1979). Ce maximum d'absorption absolu de la goethite (vibration de valence Fe-O) a pour abscisse 400 cm^{-1}, mais il se déplace progressivement avec l'incorporation d'Al dans la structure vers celui correspondant du diaspore (Al-O ; 570 cm^{-1}). Les maxima relatifs à l'hématite reflètent la forme des particules, qui est le facteur prépondérant en ce qui concerne le specre IR de cet oxyde (RENDON & SERNA, 1981 ; BARRON et al., 1984). En effet, pour des particules aplaties par rapport à l'axe c, les fréquences peuvent pratiquement atteindre les valeurs basses indiquées (520, 445 et 310 cm^{-1}). Seule 520 paraît extrêmement basse et pourrait être sous-estimée du fait de la forte absorption par la kaolinite vers 550 cm^{-1}. Avec des particules isométriques, on trouverait au contraire 560, 480, 350 cm^{-1}. L'effet des substitutions Al/Fe est dans le sens d'un accroissement des fréquences, mais inférieur à 15-20 cm^{-1} (FYSH & FREDERICKS, 1983 ; BARRON et al., 1984).

Après les données de diffraction X et spectroscopie IR, nous pouvons voir ce que donne la spectroscopie Mössbauer, qui est très bien adaptée à l'étude des oxydes de fer, surtout s'ils sont cristallisés (JEANROY, 1983). Puis nous reviendrons aux analyses chimiques et thermiques qui peuvent nous renseigner au contraire sur les phases les plus amorphes et hydratées.

TABLEAU 1-2

Spectroscopie Mössbauer
Résultats des ajustements numériques
(Unités : mm/s et Tesla)

	Spectre à l'ambiante	Spectre à 80 K	
Déplacement isomérique (/ source)	0,262 ± 1	0,291 ± 37	DOUBLET
Largeur à mi-hauteur	0,474 ± 3	0,877 ± 84	
Ecart quadrupolaire	0,5667 ± 15	0,262 ± 20	
Facteurs d'échelle		43/34(asymétrie)	
Aire relative	40 %	9,7 %	
Déplacement isomérique	0,265 ± 1	0,364 ± 2	SEXTUPLET
Largeur à mi-hauteur	0,624 ± 7	0,579 ± 12	
Ecart quadrupolaire	- 0,217 ± 2	-0,0907 ± 23	
Champ hyperfin	49,700 ± 15	51,770 ± 26	
Facteurs interne)	1,288 ± 16	1,778 ± 37	
au sextuplet (	1,487 ± 18	2,409 ± 51	
Aire relative	0,60 %	57,2 %	
Déplacement isométrique		0,365 ± 9	SEXTUPLET
Largeur à mi-hauteur		0,962 ± 38	
Ecart quadrupolaire		- 0,116 ± 9	
Champ hyperfin		48,29 ± 14	
Aire relative		33,1 % (goethite)	

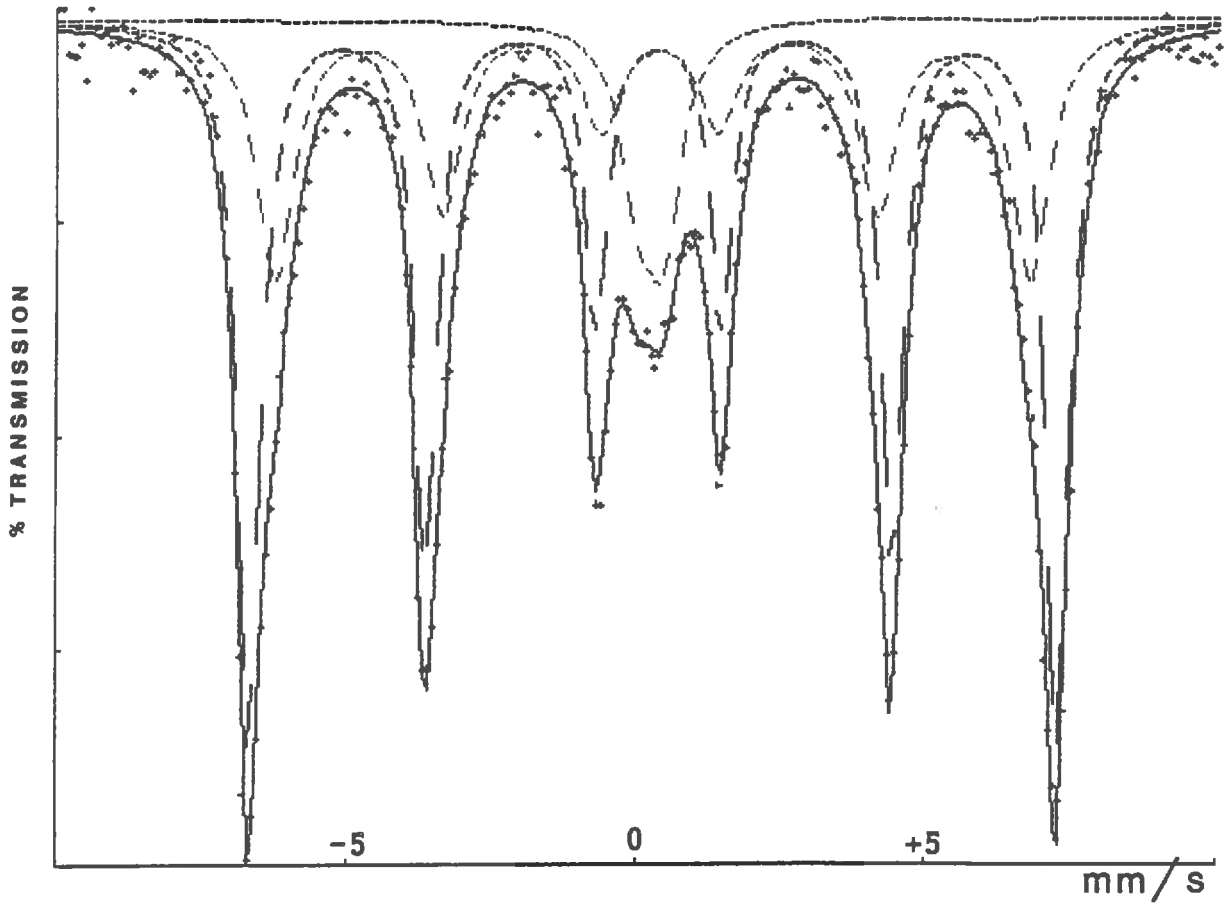


Fig. 1-11 - Spectroscopie Mössbauer Casamance rouge à 80 K

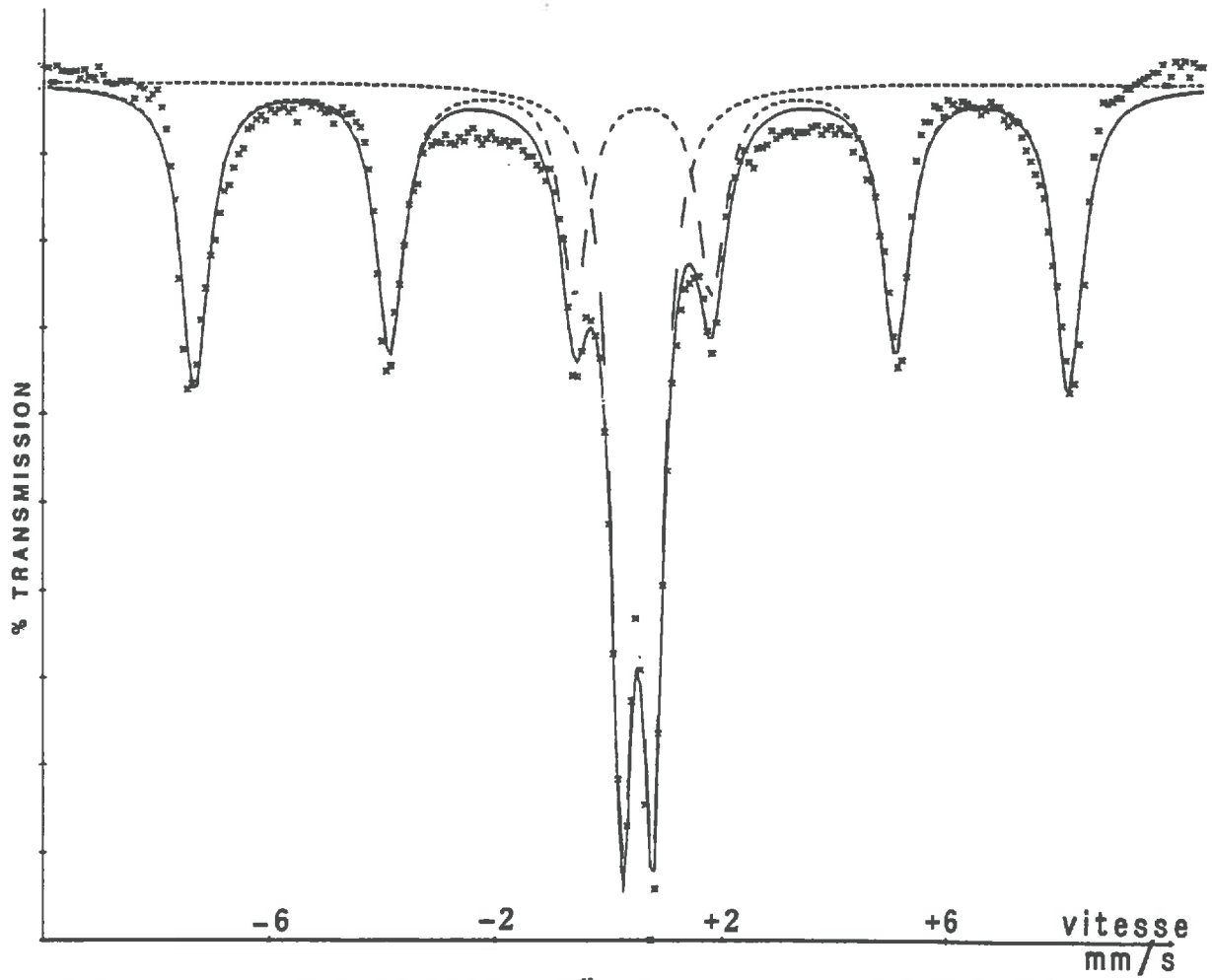


Fig. 1-12 - Spectroscopie Mössbauer Casamance à 300 K

- Spectroscopie Mössbauer :

Les spectres obtenus à la température ambiante et à 80 K pour un échantillon de Casamance rouge sont présentés sur les figures 1-11 et 1-12. Les courbes continues sont le résultat des ajustements numériques prenant en compte les éléments du tableau 1-2. Avec le premier spectre et l'ajustement correspondant qui prend en compte un seul sextuplet et un doublet, on remarque un certain écart avec les points expérimentaux de part et d'autre du doublet central. Cet écart pourrait être partiellement comblé en faisant jouer une distribution de taille des oxydes, ou en introduisant une autre composante. Mais, il n'est pas possible de justifier statistiquement une description plus précise des données de la spectroscopie à cette température. On voit que les oxydes de fer sont principalement de l'hématite et la répartition du signal entre les sextuplet et doublet indique que la taille des particules est 15 nm environ (KÜNDIG et al., 1966), les volumes étant considérés sphériques et la distribution de taille comparable à celles des échantillons de ces travaux. Le spectre à 80 K voit l'accroissement de la partie sextuplet, du fait prévisible que davantage de petites particules d'hématite deviennent antiferromagnétiques et en même temps, un second sextuplet devient séparable numériquement. La teneur en atomes Fe non ordonnés magnétiquement tombe à environ 10 %, d'après le rapport des aires des trois composantes (tableau 1-2).

A partir de cette variation de l'importance du sextuplet en fonction de la température, on précise finalement que l'hématite est en particules de diamètre 14 nm (KÜNDIG et al. 1966), à rapprocher, en volume, aux données légèrement supérieures de la diffraction X (16 x 36 nm). Pour la goethite, on peut considérer que le sextuplet apparaît entre 300 et 80 K ; la taille serait alors comprise entre 9 et 25 nm (LAMOUROUX et al. 1977).

Lorsqu'on se rapporte aux travaux portant sur l'appli-

cation de la spectroscopie Mössbauer à l'étude des hématites et goethites, on constate que la première source de renseignement est l'appréciation de cette température de blocage des moments magnétiques, en-dessous de laquelle le sextuplet apparaît. La seconde est la valeur du champ magnétique hyperfin, qui introduit les 6 niveaux énergétiques correspondants. Les autres paramètres importants sont l'écart quadrupolaire en rapport avec l'asymétrie du site occupé par Fe et les largeurs de bandes, mesurées différemment selon les auteurs. Ces dernières, outre qu'elles ne sont pas toujours définies de la même façon, ou qu'elles n'apparaissent pas dans les résultats, semblent bien corrélées à d'autres propriétés à l'intérieur d'une série synthétique, mais sont liées à d'autres facteurs ; aussi ne sont-elles guère utilisées pour les échantillons naturels. L'écart quadrupolaire, tant que l'on considère des composés où le Fe(III) est en position octaèdrique, montre des variations faibles et liées à plusieurs facteurs, ce qui rend difficilement utilisable ce paramètre (MURAD & SCHWERTMANN, 1986, trouvent une corrélation très faible, même lorsqu'elle est multiple avec les variables substitutions et taille).

L'utilisation de la valeur du champ hyperfin H_i permet de poser le problème des substitutions Al/Fe, considérées comme les seules notables. En ce qui concerne l'hématite, JANOT & GIBERT (1970) donnent une relation biunivoque, mais MURAD & SCHWERTMANN (1986) montrent que deux séries d'hématites de cristallinité différente donnent 2 relations H_i (x) (x étant le rapport molaire de substitution) sensiblement différentes. Utilisons leur dernière équation tirée d'un calcul de régression multiple (il s'agit de spectres établis à l'ambiante) :

$$H_i \text{ (Tesla)} = 51{,}72 - 7{,}6\,x - 32/L_c$$

où L_c est la largeur du domaine cohérent selon l'axe c (en nm).

Avec la valeur de H_i trouvée (49,7) et L_c égal à 16 nm d'après la diffraction X, on trouve 0 % Al. L'équation

est en fait très sensible : avec H_i = 49,9 et le même domaine cohérent, on trouve "- 2 % Al", ou bien avec 49,7 et 14 nm (d'après la spectroscopie Mössbauer) encore "- 3 % Al". Mais nous essayons d'appliquer cette équation linéaire de régression un peu en dehors de ses limites de validité, puisque ses auteurs ont utilisé des séries d'hématites synthétiques, avec L_c au minimum égal à 27 nm. Se référer à JANOT & GIBERT (1970), ou encore à FYSH & CLARK (1982), ne convient pas davantage car nous trouvons x = 0,19, respectivement 0,22, à partir de leurs relations H_i (x). Enfin, selon JONAS & SOLYMAR (1980), on estimerait x à 0,08.

Avant de conclure au sujet de cette estimation du taux de subsitution à partir des données Mössbauer, examinons le cas de la goethite.

Il faut à nouveau considérer en premier lieu H_i pour examiner le taux x de substitutions Al/Fe (GOLDEN et al. 1979 ; MURAD & SCHWERTMANN, 1983). Les équations statistiques relevées dans ces travaux sont différentes parce qu'elles considèrent les valeurs expérimentales à 77 et à 4 K respectivement. Seule la première peut être utilisée par nous, mais on peut remarquer déjà que les 2 montrent également la double dépendance assez équilibrée de H_i envers x et la taille : pour se fixer les idées, + 1 % Al a un effet comparable à + 10 m^2/g. Introduisons notre valeur expérimentale (48,3 T à 77 K) dans l'équation de GOLDEN et al. (1979) :

$H_i = 49,8 - 13,6\ x - 0,011\ S$ où S est la surface spécifique.

Avec des sphères de goethite de 9 nm de diamètre, x est trouvé négatif. Avec des sphères de 25 nm, x = 6 %, ces auteurs donnent une autre équation, ne prenant en compte que la variable x et son application paraît plus satisfaisante :

$H_i = 50 - 17,7\ x$ d'où x = 10 % avec notre goethite

La combinaison de tous ces calculs approximatifs, relation taille-surface, définition de la taille par la

spectroscopie, équation statistique établie avec certains échantillons et même rapprochement de valeurs trouvées dans des laboratoires différents (MURAD & SCHWERTMANN, 1986), ne nous apporte finalement rien de très sûr ni nouveau en ce qui concerne le taux de substitution.

On peut réfléchir à ce fait, à savoir que la position des raies X est en rapport avec la composition chimique, de façon indépendante du phénomène de la largeur des raies, tandis que la valeur du champ hyperfin est liée à l'importance de l'interaction entre les noyaux de Fe voisins, qui est elle-même déterminée par la taille des cristaux et le remplacement des ions Fe par d'autres cations.

La spectroscopie Mössbauer nous apporte par contre une estimation des proportions d'hématite et de goethite (respectivement 57 et 33 %). La précision de ces déterminations est comparable à la somme de celles sur les largeurs de pics et leurs intensités, soit pratiquement celle sur les largeurs. BIGHAM et al. (1978) indiquent que l'atome de fer possède un coefficient d'absorption des rayons gamma plus grand lorsqu'il se trouve dans la structure de l'hématite par rapport à sa situation dans la goethite. Cet effet est partiellement compensé lorsque l'on tient compte des différences des masses molaires pour passer du rapport des aires (tableau 1-2) au pourcentage pondéral des différents composés. Finalement, il faudrait diminuer l'importance relative de l'hématite de l'ordre de 10 %. Différents utilisateurs de cette spectroscopie n'indiquent pas qu'ils effectuent ce type de correction. Il nous faut bien conclure que 52 à 55 % du fer se trouve dans l'hématite, 35 à 38 % dans la goethite et environ 10 % n'est pas classé. Nous reviendrons sur cette dernière catégorie en rassemblant les données issues de plusieurs techniques.

Nous avons un dernier résultat, sans doute prévisible dans le cas de ce sol : nous ne détectons pas de Fe^{2+} .

- Analyses thermiques :

Bien que la diffraction X, les spectroscopies Mössbauer et IR montrent la prédominance de l'hématite, oxyde ferrique au sens strict, les analyses thermiques indiquent des départs en masse importants vers 300°C. Pour les échantillons R_E < 2, R_E 20-2 par exemple (Fig.1-3), ils peuvent être estimés respectivement à 2,1 et 1,1 %. Attribués à la goethite, ceci donnerait 19 et 10 % de goethite environ. Ces teneurs en goethite sont excessives par comparaison avec les données chimiques et celles des autres méthodes puisque Fe_2O_3 vaut pour les échantillons examinés respectivement 8,8 et 8,1 % (tableau 1-5) et que l'hématite est plus abondante que la goethite.

Si l'on pense qu'un composé ferrique peut contenir plus d'eau que la goethite, les formes les plus hydratées dans le milieu horizon B2 d'un sol ferrallitique rouge n'atteignent certainement pas la formule $Fe(OH)_3$ (15 % d'eau à prévoir) et alors même, le départ lu pour R_E < 2, nous donnerait encore 14 % de $Fe(OH)_3$ dans le matériau. Les hydroxydes d'aluminium sont très peu importants au vu de la diffraction X, de la spectroscopie IR et des analyses chimiques : voir ci-dessous. Il reste la matière organique, bien que seulement 0,3 % existent dans le matériau de départ. Nous avons établi des dosages de carbone total présent dans certaines fractions et nous avons trouvé, transcrit en teneur en matière organique : 0,4 % pour l'échantillon 50-20 et 0,8 % pour R_E 20-2. Il y a donc bien concentration ou fixation de C supplémentaire par rapport au matériau naturel.

Les courbes d'ATD (Fig.1-5) montrent le pic endothermique caractéristique de la goethite avec tous les échantillons. La température de déshydroxylation observée se situe entre 280 et 300 °C. SCHULZE & SCHWERTMANN (1984) donnent des valeurs pour des goethites, d'autant plus basses qu'elles sont mal cristallisées, d'autant plus élevées qu'elles contiennent de l'aluminium et il existe encore d'autres facteurs de variabilité. En outre, les températures

des pics d'ATD sont dépendants de l'appareillage. On peut seulement affirmer que la cristalinité est mauvaise.

Le pic de la kaolinite sort entre 520 et 550°C, son profil indique la mauvaise cristallinité mais aucune étude poussée n'a été faite à partir de ce signal ; il faut considérer l'appareillage, les conditions d'enregistrement pour relier ce profil aux autres paramètres de cristallinité de la kaolinite (LIETARD, 1977).

Compte tenu de l'incertitude sur la détermination de la perte de masse liée aux oxydes, il existe une incertitude, moins importante, sur celle liée à la kaolinite. On trouve néanmoins toujours sensiblement moins de kaolinite par l'ATP que par l'analyse chimique (le rapport est entre 80 et 90 %).

Le pic du quartz (573°C) apparaît avec l'échantillon le plus riche.

En conclusion des résultats d'analyse thermique, il est impossible de départager précisément, dans le départ en masse vers 300 °C, les contributions des hydroxydes ferriques et de la matière organique. On détecte dans toutes les fractions de la goethite mal cristallisée. Les fractions ne se distinguent que par l'importance du départ exothermique associé à la présence de matière organique.

En conclusion concernant la nature et l'état des oxydes de fer vus par des méthodes physiques, la majeure partie est sous forme d'hématite alumineuse ($\sim$ 8 % Al), en plaquettes épaisses d'environ 14 nm ; une autre partie est de la goethite, plus fine, mal cristallisée, substituée ($\sim$ 10 % Al). Il faut replacer ces taux de substitution par rapport aux valeurs maximales (respectivement 16 et 33 %) (voir la revue de SCHWERTMANN, 1984).

TABLEAU 1-3

Analyses sur un échantillon brut de Casamance rouge (P 190-200) (g ou meq/100 g)

Capacité d'échange cationique (CEC)	T =	4,3 meq/100 g
Ca échangeable		0,5
Mg échangeable		0,46
K échangeable		0,013
Na échangeable		0,019

	S =	0,99 soit 23 % T
C organique (méthode Anne)		0,2 g/100 g
-> Matière organique		0,34 %
Calcaire total		0,0 %
Al Tamm		0,25
Al total HF		9,8
Fe total HF		3,49
Perte au feu à 1100°C		7,3

3. ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

Les tableaux 1-3 et 1-4 présentent les principaux résultats bruts des analyses chimiques portant sur différentes fractions. Nous ajouterons pour la caractérisation des constituants du matériau rouge de Casamance quelques données issues du tableau 4-1 dont l'acquisition n'avait pas été prévue lors des études relevant du présent chapitre : Al échangeable, K total. L'utilisation de ces résultats peut être divisée en deux parties : remarques générales complétant qualitativement l'analyse minéralogique et puis surtout aspect quantitatif de la constitution.

Compte tenu des remarques concernant les analyses thermiques et des performances moyennes de la diffraction des rayons X d'un point de vue quantitatif, les teneurs des différents constituants vont en effet pouvoir être obtenues

TABLEAU 1-4

Analyses chimiques totales (%)
pour les fractions issues de R_E < 50

		< 50	50 - 20	20- 2	< 2 µm
R_E	Si	24,9	27,9	22,6	19,2
	Al	13,72	12,28	15,80	18,01
	Fe	4,95	4,54	5,66	6,14
	Ti	1,22	1,22	1,31	1,15
R_T	Si	25,0	45,8	35,4	19,3
	Al	14,16	0,34	6,17	18,74
	Fe	4,94	0,66	3,52	6,25
	Ti	1,265	1,15	2,14	1,14
R_{DE}	Si	26,75	46,0	42,5	21,1
	Al	15,12	0,23	1,49	20,25
	Fe	0,83	0,27	0,61	1,01
	Ti	1,215	1,06	2,325	1,17

TABLEAU 1-5

Pourcentages pondéraux des éléments extraits lors des traitements Tamm et De Endredy, appliqués à l'échantillons R_E < 50

Traitement	Si	Al	Fe
Tamm	0,051	0,13	0,05
De Endredy	0,12	0,27	4,1

avec beaucoup plus de précision à partir des analyses chimiques.

a) Remarques générales

Voyons d'abord les données d'échanges avec les solutions.

Les caractéristiques attendues pour le matériau brut résident d'abord (tableau 1-3) au niveau de la faible CEC, fortement désaturée en bases ; nous avons signalé dans l'exposé des méthodes que cette CEC est certainement surévaluée, cependant, on peut dire par comparaison avec les valeurs données pour d'autres sols et compte tenu de la teneur élevée en argile (50 %) qu'elle est compatible avec la prédominance de la kaolinite. La saturation de cette CEC est complétée par les cations plus acides, H^+ et surtout Al^{3+}. Au chapitre 4, on dose effectivement pour le matériau tamisé à 200 µm 140 ppm d'aluminium échangeable, soit 1,6 meq pour 100 g. La somme des cations échangeables dosés donne alors une CEC effective de l'ordre de 3 meq pour 100 g.

D'autres caractéristiques immédiates sont la pauvreté en matière organique, l'absence de calcaire, la domination des éléments Si, Al, Fe, puis Ti. Le matériau se trouve pratiquement à une frontière, du point de vue de l'altération, ou de la désilicification, entre les systèmes où Si domine, entraînant la présence d'argile 2/1 et les systèmes où Fe et Al dominent, avec la présence de davantage d'oxydes de fer et de gibbsite. Nous verrons le rapport Si/Al très proche de celui idéal pour la kaolinite dans les fractions argileuses (tableau 1-8). Si le dosage du potassium total peut être considéré comme le moyen le plus sensible de détection d'argiles micacées, avant la diffraction X, on dose en fait 0,08 % K dans la fraction homogénéisée < 200 µm (tableau 4-1), soit transcrit en muscovite idéale : 0,8 %. Par ailleurs, nous n'avons pas détecté d'oxydes d'aluminium cristallisé et l'on trouve également très peu d'Al TAMM

TABLEAU 1-6

Pourcentages en différents minéraux des fractions issues de R_E < 50, d'après les analyses chimiques en Al total, Si, Fe, Ti et en supposantles formules de ces minéraux **idéales**

		< 50	50 - 20	20 - 2	< 2 µm
R_E	Kaolinite	65,6	58,8	75,6	86,2
	Quartz	22,7	32,3	13,2	0,96
	Fe_2O_3	7,1	6,5	8,1	8,8
	TiO_2	2,0	2,0	2,2	1,9
	Σ	97,5	99,6	99,0	97,8
R_T	Kaolinite	67,7	1,63	29,5	89,7
	Quartz	21,9	97,2	62,0	0(-0,4)
	Fe_2O_3	7,1	0,94	5,0	8,9
	TiO_2	2,1	1,9	3,6	1,9
	Σ	98,9	101,7	100,1	100,5
R_{DE}	Kaolinite	72,3	1,10	7,1	96,9
	Quartz	23,6	97,9	87,6	0,04
	Fe_2O_3	1,19	0,39	0,87	1,44
	TiO_2	2,0	1,8	3,9	1,95
	Σ	99,1	101,1	99,5	100,3

(tableau 1-3 et 1-5) ; cet Al inclut les formes amorphes, jusqu'à la pseudoboehmite (VIOLANTE, 1986).

Enfin, la somme des oxydes des éléments Si, Al, Fe, Ti, plus la perte au feu à 1100°C, atteint 99,6 % pour R_E < 50 et 99,8 % pour l'échantillon < 200 µm du tableau 4-1. Il n'y a donc pratiquement pas d'autres éléments à doser.

A ce moment, les minéraux présents dans le matériau rouge sont exclusivement (à 1% près) la kaolinite, le quartz, les oxydes de fer et de titane.

Le tableau 1-5 montre que le rapport Fe Tamm/Fe De Endredy vaut 1,2 %, ce qui est significatif du caractère évolué des oxydes de fer (voir l'introduction du paragraphe 2-b). Mis à part l'extraction de fer libre (DE), l'extraction la plus importante est celle d'Al par la même technique : 0,27 %, mais on peut supposer que la dissolution des oxydes de fer entraîne celle de l'aluminium contenu dans leur réseau, soit avec un taux de substitution molaire de 8 % : 0,16 % Al pour 4,1 % Fe. Il reste alors des quantités très faibles et comparables de Si ou Al extraits, qui peuvent provenir de la kaolinite, mais aussi pour Al d'espèces en surface, ce qui sera plus longuement analysé ultérieurement. Les minéraux présents dans les différentes fractions issues de R_E < 50 sont donc très peu altérés par les traitements chimiques, mis à part les oxydes de fer par le traitement DE bien entendu.

Nous allons donc pouvoir répondre à deux questions indissociables lors d'une approche chimique, formules chimiques des constituants et constitution quantitative, en prenant en compte les seuls minéraux quartz, kaolinite, oxyde de titane, identiques à eux-mêmes dans toutes les fractions, plus les oxydes de fer dont on cherche à caractériser l'état dans les fractions non déferrifiées.

b) Analyse chimique quantitative

Nous allons baser notre analyse sur les données du tableau 1-4, qui présente l'ensemble le plus cohérent et précis de résultats d'analyse chimique. Il est facile de calculer à partir de, successivement, Al, Si, Fe, Ti et des formules chimiques supposées idéales, les teneurs en kaolinite, quartz, Fe_2O_3, TiO_2 : tableau 1-6.

En Fe_2O_3 sont regroupés plusieurs minéraux, goethite, hématite, hydrates ferriques mais il nous suffit pour l'instant d'essayer de connaître la quantité d'oxyde qui s'y rapporte ; la somme des teneurs en kaolinite, quartz, oxydes de fer et de titane sera alors automatiquement diminuée de l'eau de constitution associée à Fe.

Il faut par contre envisager ici la possibilité de variations de la composition chimique des oxydes de fer et de la kaolinite par rapport aux formules idéales. Il existe un certain déficit de Si pour certaines fractions : $R_T < 2$ vérifie un rapport molaire Si/Al de 0,989, R_{DE} de 1,00 (tableau 1-8), alors qu'il vaut idéalement 1 pour la kaolinite. Ne pouvant ajouter de composés de l'aluminium à la liste des minéraux, il faut inclure Al dans la structure des oxydes de fer. Nous avons reconduit les calculs en commençant par le calcul de la teneur en $Fe_{(2-2x)}Al_{2x}O_3$ (pour x = 0,05 et x = 0,1 : tableau 1-7). Les anomalies de quantités négatives de quartz sont éliminées avec l'hypothèse de substitution Al/Fe dans les oxydes ferriques, au niveau x = 0,06 environ.

Si on introduit au contraire Fe dans la structure de la kaolinite, ce ne peut être sensiblement que dans la couche octaèdrique (HERBILLON et al., 1976 ; MEADS & MALDEN, 1975 ; HALL, 1980 ; JANOT et al., 1973), alors une partie de Fe s'ajoute à Al et le déficit en Si s'accroît pour les échantillons prévus (tableau 1-7).

A ce stade, il faut noter que les analyses du tableau

TABLEAU 1-7

Constitution déduite de l'analyse chimique selon l'hypothèse sur les formules des minéraux

Hypothèse		%Kaol.	%Quartz	Fe_2O_3	TiO_2	
Formules idéales	$R_T < 2$	89,7	(-0,4)	8,9	1,90	100,5
	$R_{DE} < 2$	96,9	0,04	1,44	1,95	100,3
Kaolinite 1 % Fe : $2SiO_2$ + $[Al_{1,98} Fe_{0,02}]O_3, 2H_2O$	$R_T < 2$	90,8	(-0,87)	8,4	1,90	101,0
	$R_{DE} < 2$	98,1	(-0,42)	0,84	1,95	100,9
Oxyde de fer 5 % Al $[Fe_{1,9} Al_{0,1}]O_3$	$R_T < 2$	88,9	(-0,10)	9,2	1,90	100,0
	$R_{DE} < 2$	96,8	0,09	1,5	1,95	100,3
Oxyde de fer 10 % Al $[Fe_{1,8} Al_{0,2}]O_3$	$R_T < 2$	88,0	0,30	9,6	1,90	99,8
	$R_{DE} < 2$	96,6	0,16	1,54	1,95	100,3

TABLEAU 1-8

Rapports molaires

		< 50	50 - 20	20 - 2	< 2
R_E	Fe/Al	0,174	0,179	0,173	0,165
	Ti/Al	0,050	0,056	0,047	0,036
	Si/Al	1,74	2,18	1,37	1,02
R_T	Fe/Al	0,168	0,924	0,276	0,161
	Ti/Al	0,050	1,89	0,195	0,034
	Si/Al	1,70	128	5,51	0,989
R_{DE}	Fe/Al	0,026	0,567	0,198	0,024
	Ti/Al	0,045	2,60	0,877	0,033
	Si/Al	3,13	192	27,3	1,000

1-4 sont en général assez fiables : sauf pour $R_E < 50$ et < 2, la somme des minéraux est voisine de 100 % (tableau 1-6). On trouve qu'il existe dans les données brutes de l'analyse chimique deux valeurs anormalement basses, les teneurs en Al de $R_E < 50$ et < 2 (comparant les valeurs pour Si, Fe, Al entre R_E et R_T, qui devraient être toutes voisines). Ces teneurs en Al induisent des teneurs en kaolinite, puis une somme de teneurs (Σ dans le tableau 1-6), anormalement basses par rapport aux autres échantillons, quelles que soient les hypothèses sur les formules chimiques. Par contre, l'ajustement de ces hypothèses semble significatif au vu des constitutions des échantillons R_T et $R_{DE} < 2$ (tableau 1-7) : l'introduction de Fe dans la kaolinite dans un rapport molaire de 1 % accroît le déficit de SiO_2 d'environ 0,5 %. Bien sûr, l'hypothèse précédente des substitutions dans l'hématite joue dans l'autre sens mais, avec l'échantillon $R_{DE} < 2$, le déficit consécutif à l'hypothèse kaolinite ferrifère (1 %) ne peut être compensé par l'introduction d'Al dans le peu d'oxydes ferriques qui a résisté au traitement De Endredy. En outre, cet oxyde résistant ne peut pas ressembler à l'oxyde existant au départ qui est en majeure partie mal cristallisé, substitué etc. Donc l'échantillon $R_{DE} < 2$ contient une kaolinite non ferrifère et de l'oxyde résistant.

Cette conclusion que la kaolinite est non ferrifère s'étend à la kaolinite de tous les échantillons puisque nous avons indiqué dans la présentation des méthodes de dissolution que le traitement DE ne peut pas extraire de fer du réseau de la kaolinite.

En ce qui concerne l'oxyde de fer résistant, Fe pourrait être associé à Ti, dans un minéral tel que l'ilmenite ($FeTiO_3$), difficile à détecter dans les échantillons naturels du fait que ses raies X sont voisines de celles de l'hématite. Le diagramme X de l'échantillon R_{DE} 20-2 (Fig.1-2) montre le quartz, l'anatase, le rutile, la kaolinite et des pics attribuables à l'ilmenite. Les

TABLEAU 1-9

Constitutions minéralogiques avec l'hypothèse de la formule chimique $[Fe_{1,8}\ Al_{0,2}]O_3$

		< 50	50 - 20	20 - 2	< 2 µm
R_E	Kaolinite	64,4	57,6	74,1	86,6
	Quartz	23,3	32,9	13,8	1,69
	Oxyde de fer	7,6	7,0	8,7	9,4
	TiO_2	2,0	2,0	2,2	1,92
	-------	----	----	----	-----
		97,3	99,5	98,8	97,6
R_T	Kaolinite	66,5	1,46	28,6	88,0
	Quartz	22,5	97,3	62,4	0,30
	Oxyde de fer	7,6	1,01	5,4	9,6
	TiO_2	2,1	1,92	3,6	1,90
	-------	----	-----	-----	-----
		98,7	101,7	100,0	99,8
R_{DE}	Kaolinite	72,1	1,03	7,0	96,6
	Quartz	23,7	97,9	87,7	0,16
	Oxyde de fer	1,27	0,41	0,93	1,55
	TiO_2	2,0	1,77	3,9	1,95
	-------	-----	-----	-----	-----
		99,1	101,1	99,5	100,3

oxydes de fer ne sont pas détectables, ce qui montre la bonne dissolution de l'hématite par le traitement De Endredy. Les analyses chimiques (tableau 1-4) montrent elles-mêmes que l'existence d'un oxyde mixte, en voie d'altération (ilmenite -> pseudorutile), est probable : dans R_{DE} 20-2 et 50-20, Fe ne peut être associé à la kaolinite puisque les teneurs en Al sont très faibles, par contre le rapport Fe/Ti est à peu près constant (0,3 molaire). Mais Fe/Ti est plus élevé dans la fraction $R_{DE} < 2$ (0,7), où la kaolinite est le principal constituant. On peut alors admettre qu'une partie de ce fer se situe dans le réseau de la kaolinite, malgré le déficit en Si que cela induit, dans la limite d'incertitude des analyses chimiques.

Les résultats les plus importants de cette discussion à partir des analyses chimiques sont :

- la kaolinite ne contient que très peu de substitutions Fe/Al ou Ti/Al
- les oxydes de fer sont certainement alumineux (5 à 10 %)
- environ 1/6e des oxydes de fer n'est pas dissous par le traitement De Endredy, les oxydes de titane sont insolubles et les deux éléments sont en partie associés.
- l'analyse minéralogique quantitative est donnée entre les tableaux 1-6 et 1-9.
- le tableau 1-8 montre que Fe suit Al dans tous les échantillons non déferrifiés riches en éléments fins, ce qui montre que les oxydes de fer sont quand même en majeure partie associés à la kaolinite, de façon homogène jusqu'à l'échelle du micron ($R_E < 2$), tandis que Ti est indépendant ; les particules d'oxydes de titane sont plutôt de taille de l'ordre de 10 µm d'après la répartition de l'élément Ti dans les fractions R_{DE} (tableau 1-4).

TABLEAU 1-10

Résultats des mesures d'aires BET (m^2/g)

	< 50	50 - 50	20 - 2	< 2 µm
R_E	38,4 ± 0,95* (5)	32,8 (2)	40,5 (2)	40,6 ± 2,3 (4)
R_T	33,9 ± 1,9 (10)	1,7	14	46,4 ± 1,2 (6)
R_{DE}	34,4 ± 3,2 (8)	0,8	3	42,6 ± 0,7 (5)

Nota : * lire : moyenne arithmétique ± moyenne des différences d'essai σ n-1 (nombre de mesures)

4. MESURES DE SURFACES BET ET GEOMETRIE DES PARTICULES

a) Résultats des mesures de surface BET pour différentes fractions des matériaux de Casamance et discussion concernant les aires développées par les constituants kaolinite et oxydes de fer.

Le tableau 1-10 résume les résultats portant sur les fractions issues de $R_E < 50$. Le nombre entre parenthèses indique le nombre de mesures qui ont été faites avec des prélèvements différents du même échantillon. Une estimation de l'écart-type suit la donnée de la moyenne des résultats de mesure. On remarque de grands écarts-types dus aux faits de la faible masse d'échantillon disponible ($R_E < 2$) ou de l'hétérogénéité du matériau (R_T et $R_{DE} < 50$ présentent des quartz et de l'argile parfaitement dissociés). Il apparaît par comparaison avec les autres échantillons que 40,6 pour $R_E < 2$ est certainement sous-évalué, dans la limite de l'écart-type, de même que 33,9 pour $R_T < 50$.

Pour déduire des aires des fractions les aires développées par chaque constituant, il faut faire un certain nombre d'hypothèses ou d'approximations :

Certains constituants possèdent une surface spécifique faible. Il est facile de se donner des ordres de grandeur en introduisant une relation entre aire et taille des particules ;

Pour des sphères toutes identiques de diamètre d et de masse volumique ρ, la surface spécifique vaut :

$$S = \frac{6}{d\rho}$$

on peut exprimer S en m^2/g, ρ en g/cc, d en µm.

Alors, les grains de quartz de forme arrondie, supposés non fracturés ni microporeux, de taille 2 µm, développent environ 1 m^2/g. Il existe très peu de quartz < 2 µm, donc la surface de ce constituant peut être négligée dans toutes les fractions, y compris R_E ou $R_{DE} < 2$, du

TABLEAU 1-11

Rapport des aires BET à la teneur
en kaolinite + oxyde de fer (d'après le tableau 1-9)

	< 50	50 - 20	20 - 2	< 2 µm
R_E	53,4	50,8	48,9	43,2
R_T	45,8	69	41,2	47,5
R_{DE}	46,9	55,6	37,8	43,4

fait de la faible teneur en quartz.

Pour les oxydes de titane, la proportion de grains < 2 µm est plus importante, mais comme la teneur en TiO_2 est toujours faible dans une fraction et que la distribution en taille présente un maximum compris entre 20 et 2 µm, l'aire développée par les oxydes de titane est également négligée.

A ce stade, la seule véritable hypothèse est la non fragmentation des quartz et oxydes de titane, moyennant laquelle ces constituants sont pour le moment oubliés.

On peut alors rapporter les aires mesurées à la teneur en association kaolinite + Fe_2O_3 des échantillons ; ceci a un sens particulièrement avec les fractions pour lesquelles le rapport Fe/Al est constant (tableau 1-8: les R_E , R_T < 2 et < 50). Nous obtenons le tableau 1-11. On retrouve que les aires des deux fractions R_E < 2 et R_T < 50 sont sous-estimées et que l'aire de l'association est comprise entre 47 et 53 m^2/g. Nous ne pouvons malheureusement pas comparer valablement les fractions correspondantes de R_E et R_T (< 2 ou < 50), mais la surface de l'association (tableau 1-11) avant traitement Tamm semble être supérieure ou égale à celle après traitement. En fait, il est peu probable de constater une diminution de surface en rapport avec la dissolution de 0,2 % d'oxyde de fer et d'aluminium, car une diminution de 3 m^2 pour le matériau < 50 signifierait de l'ordre de 1000 m^2/g de composé dissous, ce qui n'est pas courant (SCHWERTMANN, 1985). Nous verrons que ces différences sont interprétables dans la limite des incertitudes de mesures et de la contribution des constituants grossiers. Par contre, le traitement De Endredy entraîne une diminution de surface certaine par l'examen de l'ensemble des résultats sur les fractions < 50 et < 2 et nous devons comme dans de nombreux travaux déjà cités recourir à ce type de traitement déferrifiant poussé et écrire pour les deux inconnues aires de l'argile et de l'oxyde un système de deux équations bien indépendantes, moyennant certaines hypothèses.

La première habituellement appliquée explicitement est

TABLEAU 1-12

Comparaison entre les aires BET et le résultat du calcul utilisant les constitutions minéralogiques du tableau 1-9 avec additivité des aires de la kaolinite (44 m^2/g) et de l'oxyde de fer (soit 79 m^2/g, soit 0 pour R_{DE} et R_T 50-20 et 20-2

	< 50	50 - 20	20 - 2	< 2 µm
R_E	38,4 (*) *34,3*	32,8 *30,9*	40,5 *39,6*	40,6 *44,8*
R_T	33,9 *35,3*	1,7 *0,64*	14 *13*	46,4 *46,4*
R_{DE}	34,4 *31,8*	0,8 *0,45*	3 *3,1*	42,6 *42,6*

Note : (*) lire aire BET *résultat du calcul*

l'additivité des deux aires au sein de l'association. Sa justification est, soit l'absence d'interaction entre argile et oxyde (GREENLAND, 1975), soit la difficulté de produire une autre hypothèse quantifiable, mais le résultat du calcul est alors réexaminé : BIGHAM et al. (1979) comparent des échantillons provenant d'Ultisols et d'Oxisols du point de vue des données de la spectroscopie Mössbauer et des aires calculées moyennant l'hypothèse d'additivité ; l'aire relativement faible trouvée pour les oxydes des Oxisols est interprétée comme le signe de l'importance des surfaces de contact entre les constituants, l'effet de la cimentation par les oxydes de fer.

Une seconde hypothèse rarement formulée est l'identité de chaque constituant avant et après traitement. Cette conservation n'est certainement pas vérifiée pour l'oxyde, mais ceci est ignoré dans la mesure où le traitement est supposé efficace à 100 %. Nous voyons que notre cas est moins simple, dans la mesure où il reste du fer résistant à la dissolution De Endredy, qui ne peut être tout bonnement inclus dans le réseau du silicate. Cependant, si l'on fait les deux hypothèses extrêmes, à savoir, oxyde de fer identique dans les fractions R_T et $R_{DE} < 2$ d'une part, oxyde de fer d'aire nulle dans $R_{DE} < 2$ d'autre part, avec les valeurs pour les constitutions et les aires tirées des tableaux 1-9 et 1-10, on trouve des résultats voisins, du fait que la teneur en Fe de l'échantillon déferrifié est quand même faible :

hypothèse	kaolinite	Fe_2O_3 (dans R_T)
oxydes identiques	42,6 m^2/g	93
oxyde résistant d'aire nulle	44,1	79.

Nous retenons 44 m^2/g de kaolinite et 80 m^2/g d'oxyde de fer, car la seconde hypothèse est plus acceptable que la pæmière. L'échantillon $R_{DE} < 2$ ne contient quasiment que la kaolinite ; 2 % d'oxyde de titane d'aire spécifique égale à quelques m^2 ne peuvent représenter que de l'ordre de 0,1 m^2

et on peut faire la même estimation pour l'oxyde de fer non dissous. Donc l'aire de la kaolinite vaut 42,5/97 % = 44 m^2/g. Seule l'aire trouvée pour les oxydes pourrait être remise en cause par la mise en défaut des hypothèses.

En recalculant l'aire de chaque fraction à partir de la composition minéralogique du tableau 1-9 et de ces valeurs : 44 m^2/g de kaolinite, 80 m^2/g de Fe_2O_3 (mais 0 m^2 pour les échantillons R_{DE} et R_T grossiers), on retrouve (tableau 1-12) que les valeurs mesurées pour $R_E < 2$ et $R_T < 50$ sont faibles, peut-être forte pour $R_{DE} < 50$. Hormis ces échantillons, les résultats du calcul sont systématiquement bas pour les fractions > 2 µm. Il faudrait revenir sur les hypothèses qui amènent à négliger les aires des oxydes de Si, Ti et Fe "résistant" ; admettre que les grains grossiers sont fracturés permettrait de mieux retrouver par le calcul les résultats de mesures BET, tandis que l'influence de cet ajustement sur les aires des fractions fines (<2) serait faible du fait que ces grains s'y rarèfient. Cependant cette amélioration demanderait d'autres moyens de confirmation pour ne pas rester artificielle.

En résumé, la comparaison des déterminations pour R_T et $R_{DE} < 2$ qui présentent des écarts-types faibles, donne 44 m^2/g de kaolinite et 80 m^2/g Fe_2O_3, mais il est possible que la dissolution de fines particules d'oxydes découvre des surfaces à l'azote qui étaient interfaces argile-oxyde ou argile-argile consolidées par les oxydes (FRIPIAT & GASTUCHE, 1952), auquel cas 80 serait une sous-estimation. Il n'est pas possible de trancher avec uniquement ces déterminations BET et chimiques. Il faut les reconsidérer ensemble avec les données des méthodes physiques (RX, Mössbauer) et les données qui suivent sur la géométrie des particules d'oxyde et d'argile, reposant principalement sur les microscopies. Enfin, de nouvelles expériences de fixations spécifiques, au contraire des déterminations d'adsorption non spécifique à l'azote, permettront de reprendre cette question des

surfaces de contact (chapitre III).

b) taille et morphologie des particules d'oxyde de fer et de kaolinite :

On trouve pour la kaolinite à partir des clichés du type 1-1 à 1-4 et de l'approche mathématique indiquée dans le paragraphe METHODES, ou dans CAMBIER (1984) :

$\overline{d}$ = 77 nm

h/d moyen = 0,28

L'indépendance statistique des variables h/d et d pour les 39 observations du type de celles 1-3 et 1-4 est vérifiée par le calcul du coefficient de corrélation : on trouve r = 0,037.

On peut donc tirer :

$\overline{h}$ = 22 nm

S = 48 m^2/g

S latérale/ S totale = 40 %.

CASES et al. (1986) montrent les difficultés d'estimer valablement les étendues des différentes surfaces à partir de la MET et préconisent les mesures calorimétriques d'adsorption d'argon ou l'établissement d'isothermes d'adsorption de tensioactifs. Ils trouvent que la part des surfaces latérales est moindre avec les kaolinites mal cristallisés (de l'ordre de 12 %). Cependant, ils ont considéré 5 échantillons de gisements, d'origine sédimentaire. D'autres auteurs considèrent les kaolinites de sols davantage comme des briques épaisses (OADES, 1986). Nos données de MET pourraient surestimer le rapport h/d, dans le cas où les coupes ultraminces (50 nm d'épaisseur) privilégieraient en haute résolution les bords de cristallites. Cependant, diminuer h/d conduit à diminuer la part des surfaces latérales, mais aussi à augmenter la surface totale calculée, qui est déjà supérieure à la surface BET (44 m^2/g) ; on peut en même temps affirmer que les deux surfaces, calculée et BET, ne sont pas équivalentes, dans la mesure où des surfaces de contact importantes seraient inaccessibles à l'azote (cliché 1-3). Ceci repose le problème de la définition de la particule, qui du point de vue des propriétés

L E G E N D E S D E S P H O T O S

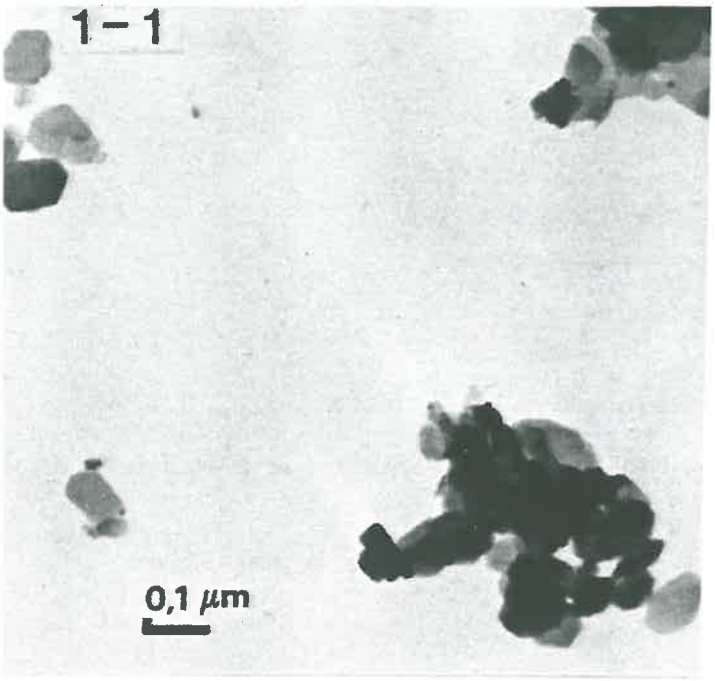
1-1 : dépôt sur membrane de carbone de Casamance rouge < 2 µm
- dispersion à l'eau et aux ultrasons (J.P. GAULTIER).

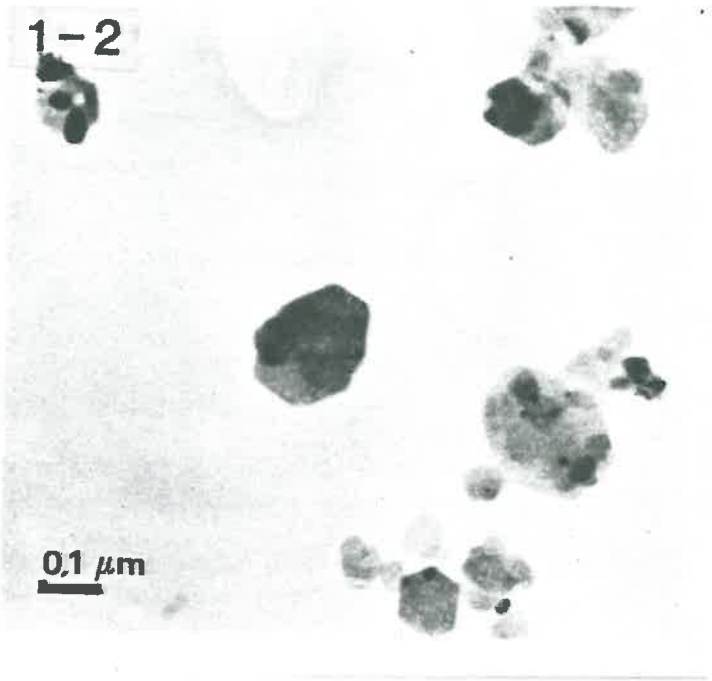
1-2 : dépôt sur membrane de carbone de Casamance rouge < 2 µm
- traitement Tamm et dispersion aux ultrasons.

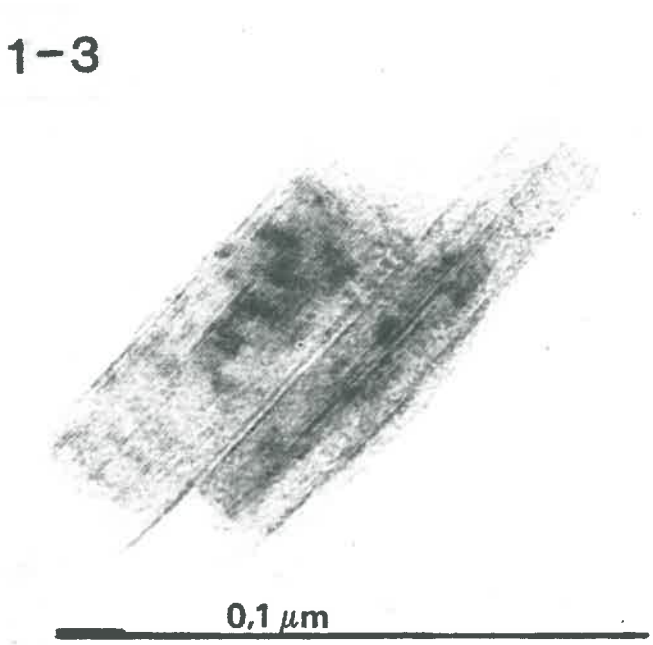
1-3 et 1-4 : vues en haute résolution de cristallites de Casamance rouge
- Inclusion dans le MAM et coupe (C. CLINARD).

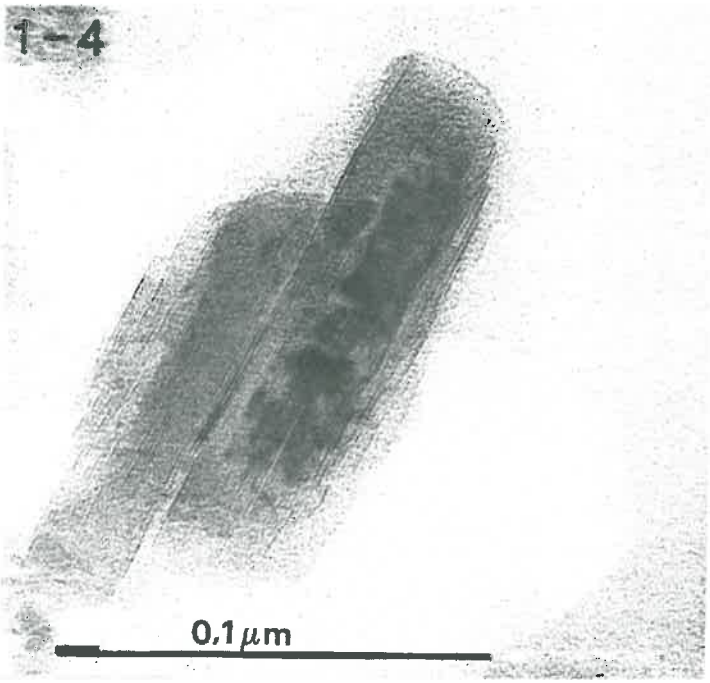
1-5 : Casamance rouge 2-20 µm (R_E 20-2)
- Inclusion dans le MAM et coupe.

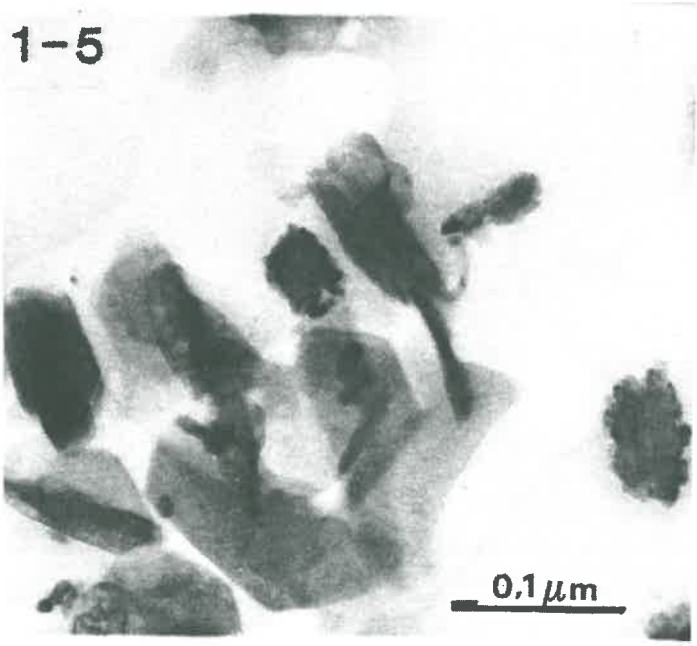
1-6 : Fracture de dépôt de l'argile déferrifiée (R_{DE} < 2 µm) - MEB - (J. BERRIE

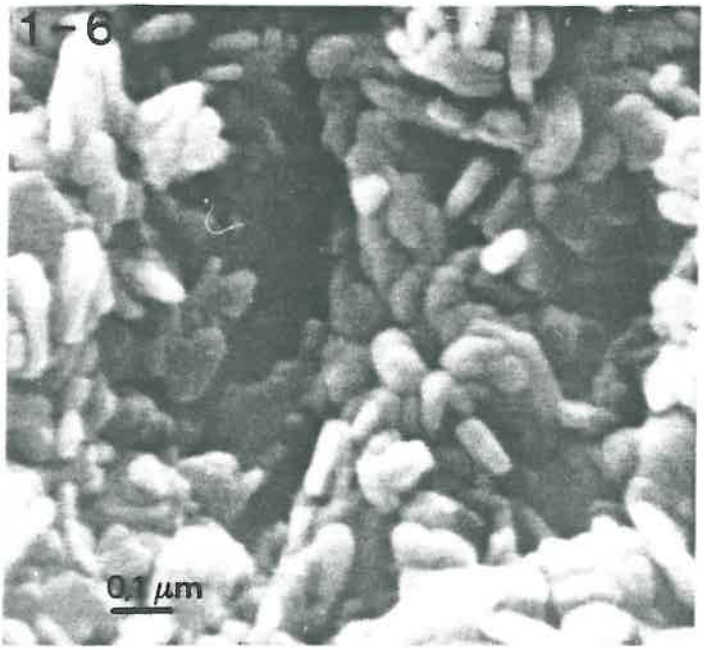

1-1
0,1 μm


1-2
0,1 μm


1-3
0,1 μm


1-4
0,1 μm


1-5
0,1 μm

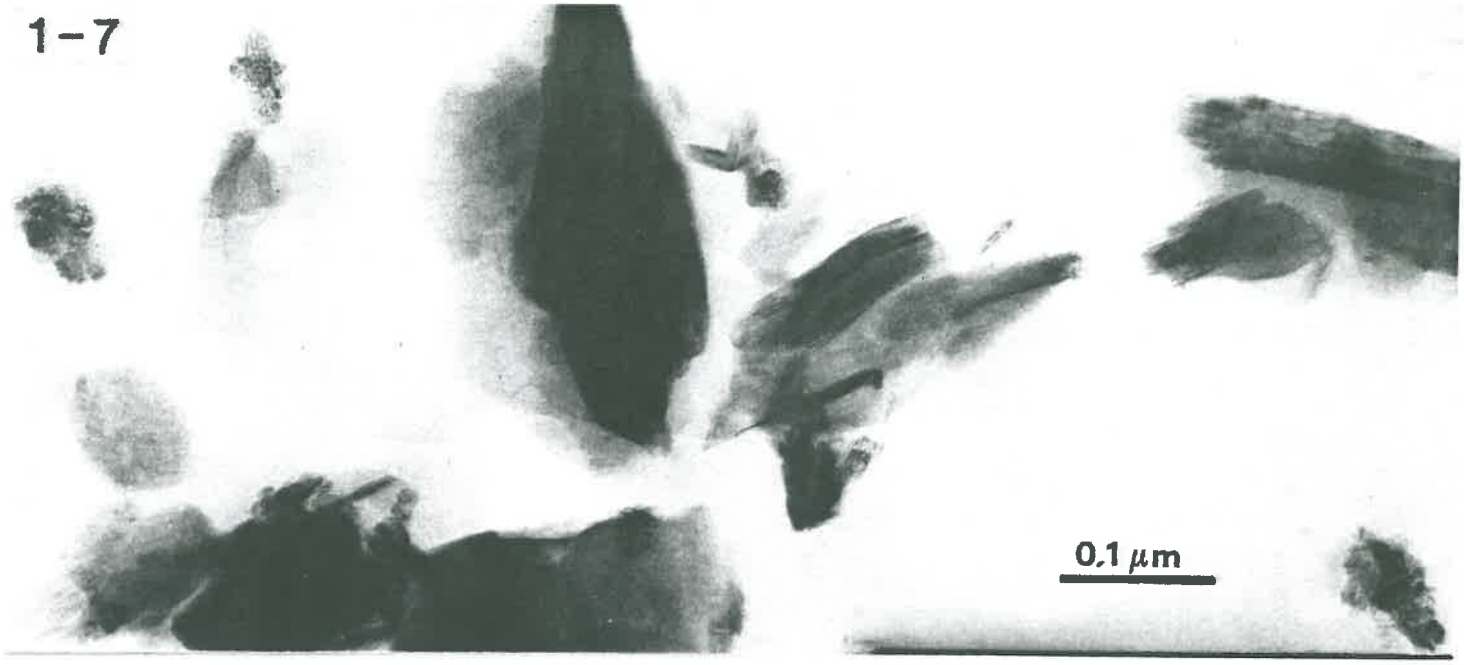

1-6
0,1 μm

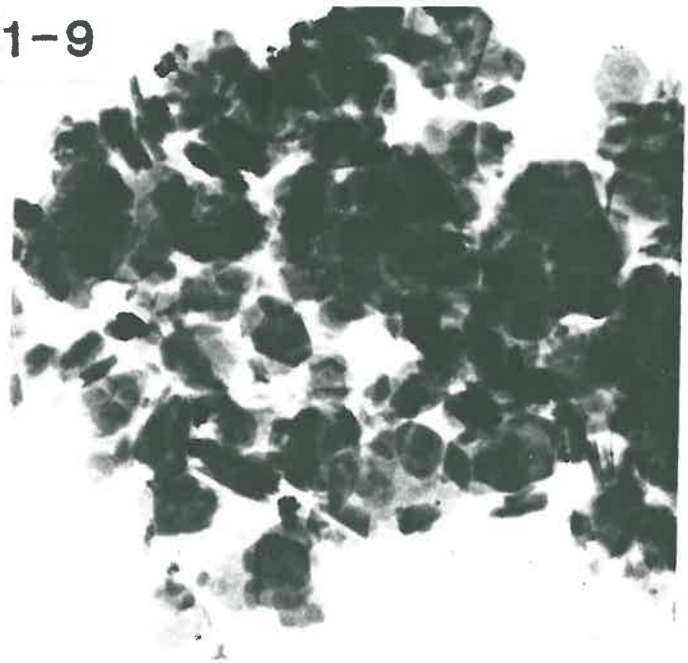
L E G E N D E S D E S P H O T O S

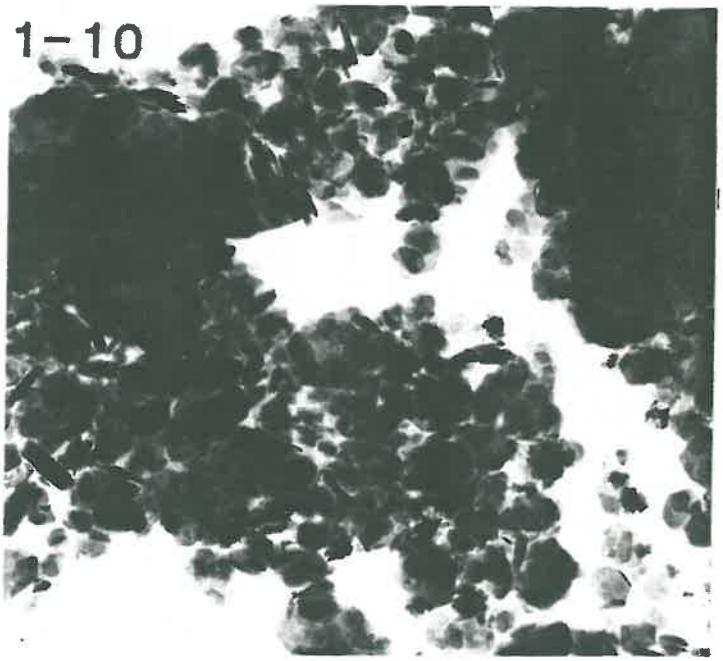
1-7 : Casamance rouge 2-20 µm - Inclusion dans le MAM et coupe (C. CLINARD).

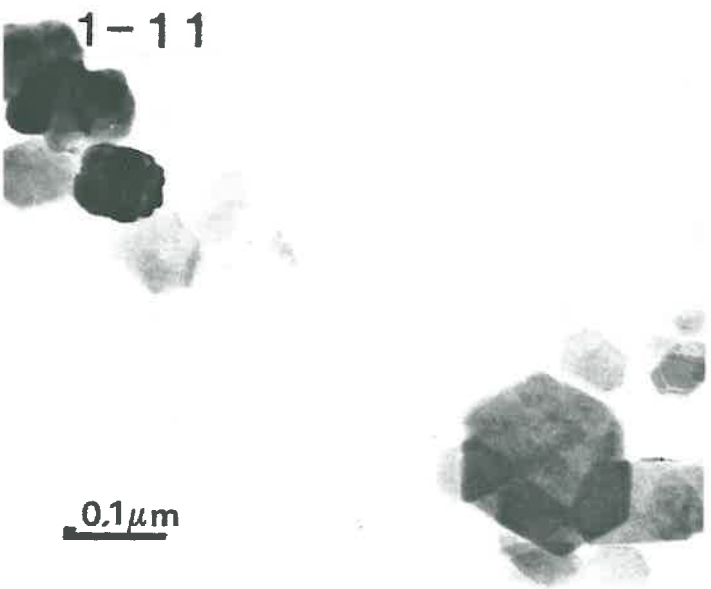
1-9 et 1-10 : dépôt sur membrane de carbone de Casamance rouge 2-20 µm dispersé dans l'eau, sans ultrasons.

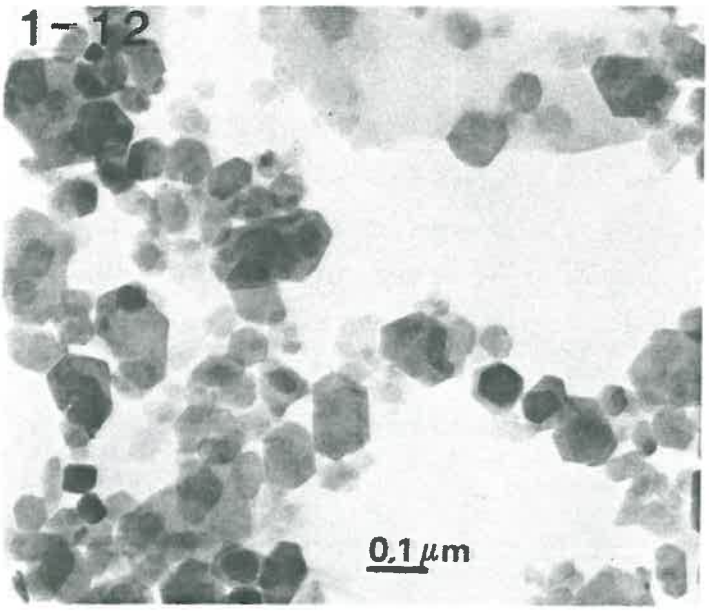
1-11 et 1-12 : dépôt sur membrane de carbone de Casamance beige < 2 µm - Dispersion dans l'eau et aux ultrasons.


1-7
0.1 μm


1-9


1-10


1-11
0.1μm


1-12
0.1 μm

physicochimiques (accessibilité aux solutions) et mécaniques (quoi bouge par rapport à quoi ?) est certainement la pile de quelques cristallites plutôt que le cristallite isolé. Cette notion étendrait au cas de la kaolinite la définition des "particules" d'illites, constituées de centaines de cristallites élémentaires (TESSIER, 1984 ; OADES, 1986), mais avec notablement moins de cristallites.

Il reste pour les surfaces de notre kaolinite que la surestimation par les techniques de microscopies du pourcentage de surfaces latérales ne peut nous ramener de 40 à 12 % (CASES et al. trouvent d'ailleurs sur ou sous-estimation selon les échantillons). Le MEB (cliché 1-6) et des données de MET sans inclusion ni coupes (1-9 et 1-10) montrent d'ailleurs des particules sur la tranche relativement épaisses. Ainsi, les kaolinites de sols ne suivent pas nécessairement la loi mauvaise cistallinité -> finesse.

Concernant les particules denses aux électrons, qui doivent être en majeure partie d'oxyde de fer, elles apparaissent soit petites (de l'ordre de 10 nm) et simples, soit plus importantes (100 nm comme les cristallites d'argile) et résultant en fait de l'agglomération de particules plus petites. On peut aussi bien dire qu'elles sont élémentaires mais rugueuses ; d'autres études de microscopie associées à la microdiffraction électronique ont montré qu'elles peuvent être monocristallines (SCHWERTMANN, 1985). Notre approche se limite à pouvoir constater que, rugueuses ou de taille élémentaire 10 nm, les particules observées développent certainement une aire de l'ordre de 100 m^2/g. Le problème des surfaces de contact, ou des relations argile-oxyde, sera examiné dans les chapitres suivants, cependant, comme au moment de considérer cette surface spécifique du constituant oxyde de fer, nous ne pouvons pas ne pas remarquer que des petites particules denses semblent fixées sur l'argile, plus souvent sur les bords (clichés 1-1, 1-2, 1-7 en bas à gauche, etc...). GREENLAND et al. (1968) observaient ceci et y voyaient la confirmation du signe (négatif) des surfaces d'oxydes ferriques dans les sols, mais leurs échantillons

ont été traités par péroxydation, ultrasons. Les dépôts pour les clichés 1-1 et 1-2 ont été préparés après dispersion par les ultrasons, celui du cliché 1-2 après traitement Tamm, mais nous n'avons pas remarqué de différence en MET entre ces deux matériaux R_E et $R_T < 2$ soumis à la même préparation habituelle des grilles pour la microscopie. Les agrégats déposés sans dispersion par les ultrasons se présentent différemment, mais on peut encore observer les mêmes relations bords de cristallites-particules d'oxyde (1-9, 1-10). On peut observer un autre type de relation, dans ces mêmes clichés, mais plus facilement avec les coupes de matériau inclus dans le MAM (clichés 1-5 à droite, 1-7) : des agglomérats de particules denses sont en fait sous-tendus par des cristaux d'argile . Ceci fait exception aux observations de SCHWERTMANN & KÄMPF (1985) selon lesquelles l'oxyde s'associe plutôt à lui-même qu'à l'argile. Des situations comme celle de la partie droite de 1-5 se rencontrent significativement, mais moins souvent que les agglomérats indistincts ; mais ces derniers pourraient également masquer des cristallites sous l'angle ordinaire perpendiculaire aux faces basales (cliché 1-10 vers le centre ?). La loi prépondérante, s'il y en a une, est sans doute in fine l'absence de relations, comme l'ont déjà vu les auteurs cités ci-dessus: la plupart des cristallites semblent propres, de pures kaolinites.

LE MATERIAU BEIGE

Différentes données sont regroupées dans le tableau 1-13. L'analyse minéralogique n'est pas discutée comme pour le matériau précédent. On voit que les kaolinites des matériaux rouge et beige sont cristallochimiquement très voisines par la spectroscopie IR (Fig.1-6). Les bandes de vibration des OH sont en effet des indicateurs très sensibles de leur environnement et dans le cas présent des principales caractéristiques des phyllosilicates : composition chimique de la couche octaédrique, empilement des

TABLEAU 1-13

Données concernant les matériaux du sol beige de Casamance

Casamance beige	B_0 (agrégats < 2 mm)	B < 100 (tamisé à sec à 100 µm)
C orga. %	0,12	-
CEC meq/100g	3,7	7,0
Σ BE meq/100g	0,5	0,6
Analyse minéralogique*		
Kaolinite	31,8	41,5
Quartz	-	59,3
Fe_2O_3	0,84	0,88
TiO_2	-	1,57
Σ %	-	103,2
S_{BET} m^2/g	19	24
S/teneur kaol.	59	58

* d'après l'analyse chimique totale, supposant les formules idéales

feuillets pour la kaolinite. Il semble ici que la couche octaédrique contienne un peu plus de fer, d'après l'allure du spectre vers 3600 cm^{-1}. Avec l'hypothèse 2 % molaire de substitutions Al/Fe par rapport à celle de la formule idéale, les teneurs en quartz et en kaolinite sont conservées à 1 % près ; la teneur en oxyde de fer externe passe de 0,88 à 0,36 %. La réalité se trouve certainement entre ces deux seuils, une partie de Fe pouvant encore être associée à Ti. L'expression du fer sous forme Fe_2O_3 (sans substitutions par Al), est acceptable dans la mesure où il s'agit d'oxyde plus résistant, plus individualisé que dans les matériaux rouges (CHAUVEL, 1976) ; malgré la faible teneur, qui ne permet pas d'étude aisée par des méthodes physiques globales (RX, Mössbauer), on trouve parfois en MET des particules denses de formes plus cristallines (clichés 1-11 et 1-12 : hématite, anatase?).

Une autre différence avec le matériau rouge du point de vue de notre étude réside dans la surface développée (tableau 1-13). Par extension de la connaissance sur le matériau rouge, les aires de surfaces des oxydes de titane, de silicium, ou de fer sont certainement faibles et ceci est confirmé par la constance du rapport de la surface BET à la teneur en kaolinite pour les 2 échantillons étudiés, B_0 et $B < 100$. Mais donc, l'aire développée par la kaolinite vaut 58 m^2/g.

E. DISCUSSION GENERALE

Nous avons donc utilisé de nombreuses méthodes afin de caractériser le même objet. Le travail peut sembler excessif puisque le matériau est simple relativement à d'autres sols. Mais il nous permet ainsi d'éviter d'accorder une fiabilité ou une précision indues à une méthode prise isolément. On peut donc alimenter une brève discussion concernant la valeur des différentes approches, en particulier des plus

récentes avancées concernant la caractérisation des oxydes de fer.

Pour estimer la taille des particules, la diffraction X, la spectroscopie Mössbauer, les mesures de surfaces et le MET sont assez concordants. Les volumes déterminés par la spectroscopie (sphères d'hématite de 14 nm de diamètre, goethite plus fine) et les proportions permettent par le calcul de retrouver approximativement l'aire BET déduite. Les RX semblent influencés par les particules plus grosses ; on peut dire en fait que la taille moyenne du point de vue d'une technique n'est pas du tout automatiquement équivalente à celle déduite d'une autre technique. Avec le MET, nous n'avons pas essayé d'obtenir autre chose qu'un ordre de grandeur, cette approche demande un investissement plus important pour fournir des renseignements précis, par exemple sur la forme et la nature cristalline des particules d'oxyde. La diffraction X nous a au contraire fourni rapidement des paramètres sur la morphologie en plaquettes, confirmée par la spectroscopie IR. Pour continuer à rendre compte de l'aire BET et des volumes déterminés par le Mössbauer, on peut imaginer que nous avons des plaquettes de dimensions de l'ordre de 10 x 20 nm.

La spectroscopie Mössbauer nous donne une quantification des différents composés oxyde de fer et à partir de l'étude de l'échantillon non modifié.

Par contre pour rendre compte des substitutions Al/Fe, les travaux utilisant cette approche demandent un développement, mais la diffraction X est de toute façon plus adaptée et la spectroscopie IR est utile pour la goethite. La spectroscopie par différence optique nous a donné le spectre des oxydes de fer le moins perturbé par celui des autres constituants, par rapport aux spectres obtenus à partir des techniques dissolution par la soude 5 N et séparation par densité.

Les analyses thermiques sont peu précises d'un point

de vue quantitatif, du moins dans la région de température intermédiaire (300°C) et dans les conditions de nos expériences. Mais elles forment la seule méthode, avec les méthodes chimiques, qui privilégie les composés très amorphes, dont la matière organique.

Les analyses chimiques totales sur les différentes fractions nous amènent à supposer des substitutions Al/Fe en accord avec les autres approches ; elles indiquent en outre les teneurs avec une précision de l'ordre du %. C'est également à l'intérieur de cette limite que nous indiquons l'absence de substitutions dans la kaolinite. Les teneurs en différents composés ferriques ne sont pas connues à partir des analyses chimiques, qui nous renseignent par contre sur la taille des constituants primaires, grossiers (SiO_2, TiO_2).

Les fractionnements granulométriques sont inséparables de ces analyses pour aboutir à des conclusions. Associés aux mesures de surfaces, ils ne nous ont par contre rien apporté par rapport à des déterminations réduites aux échantillons avant et après traitement déferrifiant ; on peut envisager de faire les mesures de surface pour tous les matériaux qui contiennent moins de constituants que celui de départ : enlèvement du quartz par fractionnement granulométrique, de la kaolinite et/ou du fer par dissolution.

*

* *

On peut maintenant s'attacher à reprendre les résultats de l'application de ces méthodes aux matériaux des horizons B de Casamance et ceci servira de conclusion à ce chapitre.

Les kaolinites des sols de Casamance rouge et beige sont cristallochimiquement voisines, riches en fautes d'empilement principalement par déplacement de l'occupation des lacunes octaédriques. La kaolinite du matériau beige est plus fine. Elle est associée à peu d'oxyde ferrique qui paraît inactif.

Dans les sols rouges, la kaolinite possède peu de fer dans la structure et développe 44 m^2/g, dont une part importante sur les faces latérales ($\sim$ 40 %). Le constituant oxyde de fer développe 80 m^2/g. Mais l'existence de surfaces de contact impliquerait que cette valeur est sous-estimée et la part des faces latérales de kaolinite inconnue. La considération des résultats des méthodes physiques et de la microscopie électronique n'indique pas que ces surfaces de contact soient importantes.

Le constituant oxyde de fer est en majeure partie de l'hématite, en particules de forme peu caractéristique de diamètre environ 14 nm (ou de taille de l'ordre de 10 x 20 nm), puis de la goethite en particules plus petites. Ces composés du fer présentent des substitutions par Al. Une partie du fer résiste à la dissolution De Endredy mais n'empêche pas la désagrégation. Ce fer est dit inactif. Très peu d'hydrates ferriques amorphes existent. La matière organique, en faible quantité, se concentre plutôt dans la partie de l'argile qui est facilement libérée dans l'eau. Pour étudier le rôle des oxydes de fer dans l'état d'agrégation d'un système naturel, nous voici conforté dans le choix d'un matériau modèle dans lequel l'oxyde est assez bien défini (les particules d'hématite de 14 nm de diamètre) et est bien le constituant associé à l'argile dans les micro-agrégats.

C H A P I T R E II

ORGANISATION DES CONSTITUANTS ET GEOMETRIE

DE L'ESPACE PORAL

A. INTRODUCTION

Contrairement à d'autres types de sols, les sols ferrallitiques en général et cet horizon B_2 de sol rouge de Casamance en particulier, sont caractérisés par une faible réactivité hydrique: peu de gonflement, peu de retrait, une structure presque inexistante à grande échelle (> cm). Ceci n'empêche pas quelques propriétés physiques, hydrodynamiques notamment, favorables: perméabilité, porosité, stabilité sous certaines conditions. Ces propriétés physiques ne sont pas en rapport avec la constitution, qui classerait a priori cet horizon parmi les matériaux argileux. Elles doivent donc être retrouvées au niveau de l'organisation des constituants et plus précisément puisque la macrostructure est absente, au niveau de la micro-organisation.

Plutôt qu'un long discours, la microscopie optique nous permet de définir les micronodules, ou pseudo-sables : la figure 2.1 rappelle les observations et les représentations de CHAUVEL (1976), CHAUVEL et al. (1978). De taille environ 100 µm, ils sont constitués de kaolinite et d'oxyde ferrique; ils incluent les quartz; ils ménagent des vides qui communiquent entre eux et permettent la circulation des fluides ; ils sont en partie délimités par un liseré d'argile orientée, plus clair que le plasma intérieur. Ces auteurs notent que ce plasma qui représente l'essentiel du matériau est optiquement isotrope et, s'appuyant également sur des préparations d'associations au laboratoire (CHAUVEL et al., 1976), pensent que les cristallites de kaolinite sont arrangés de façon isotrope, en contact bord-face par l'effet des composés du fer.

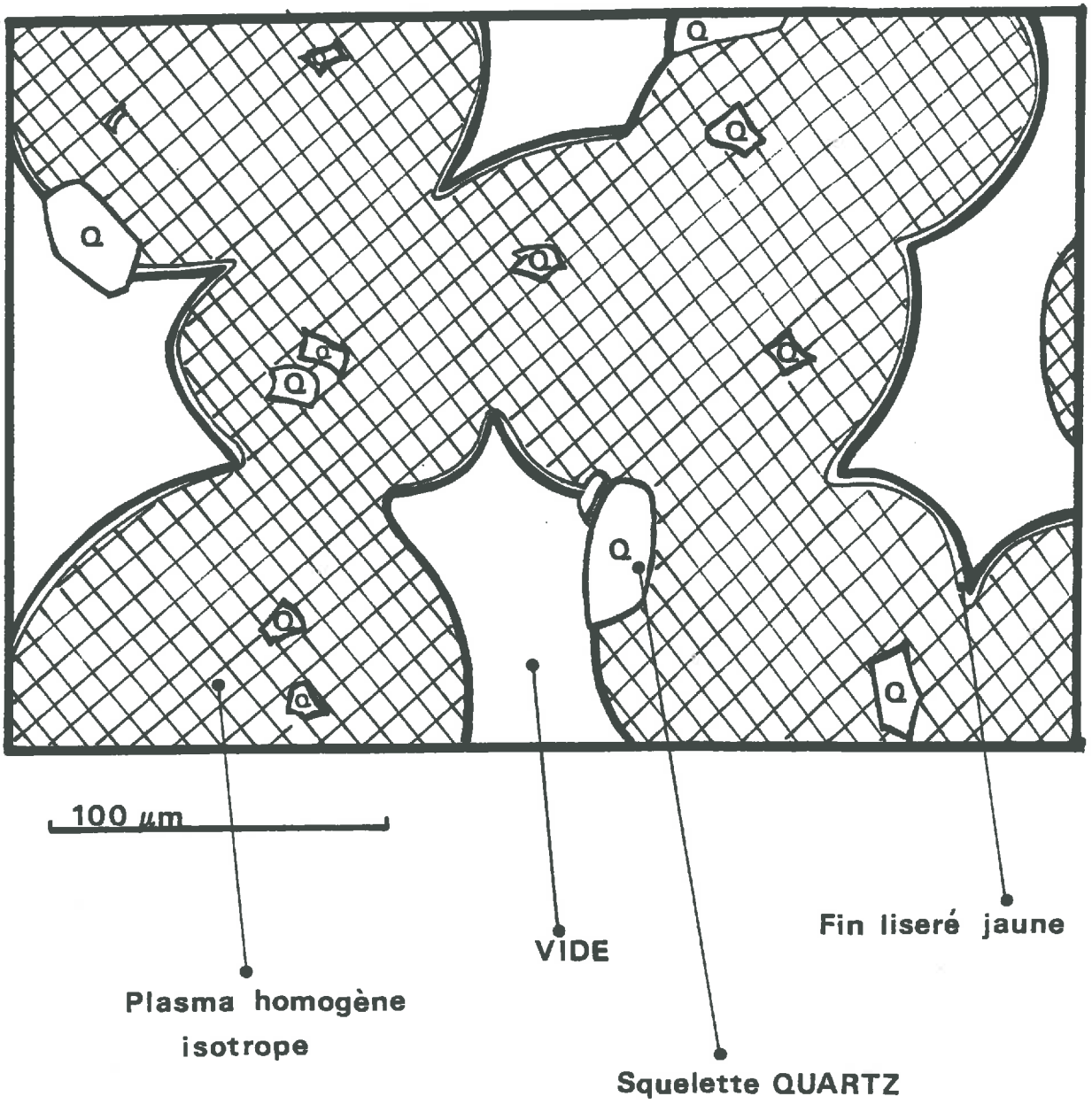


Figure 2-1 : Organisation du matériau rouge de Casamance à l'échelle optique (d'après CHAUVEL, 1976).

Or, si l'on rapproche les données de la porosimétrie à mercure et celles concernant la morphologie et la taille des cristallites de kaolinite (CAMBIER et PROST, 1978), il semble au contraire que ces particules se font face.

L'objectif de ce chapitre est donc de préciser la micro-organisation du matériau naturel, au-delà de la disposition des micronodules entre eux, donc surtout à l'intérieur de ces micronodules.

La méthodologie adoptée est un point important dans ce chapitre. Nous emploierons la porosimétrie à mercure et la microscopie électronique à transmisson (MET) . Ces deux méthodes sont en effet tout indiquées pour des raisons d'échelle et complémentaires lorsqu'il s'agit de décrire l'organisation des cristallites d'argile. Les difficultés quant à leur application sont bien connues :

- la mise sous vide ne va-t-elle pas perturber les matériaux ? Dans notre cas, du fait de la faible réactivité du matériau justement, traiter des échantillons secs a un sens.
- quelle est la taille vraie d'un pore quand la porosimétrie à mercure ne permet de connaître que la taille d'un seuil équivalent ?
- comment préparer une couche de matériau très mince, compatible avec l'observation en MET, sans perturber son organisation ?

Nous allons décrire les moyens que nous avons employés pour répondre à ces difficultés. Ces moyens peuvent être d'ordre théorique, comme la considération des phénomènes d'hystérésis de retrait du mercure, d'ordre technique, comme les inclusions et les coupes pour la MET, de l'ordre du choix des objets d'étude, en recourant comme dans le chapitre précédent à la comparaison des résultats concernant des échantillons voisins issus du matériau naturel.

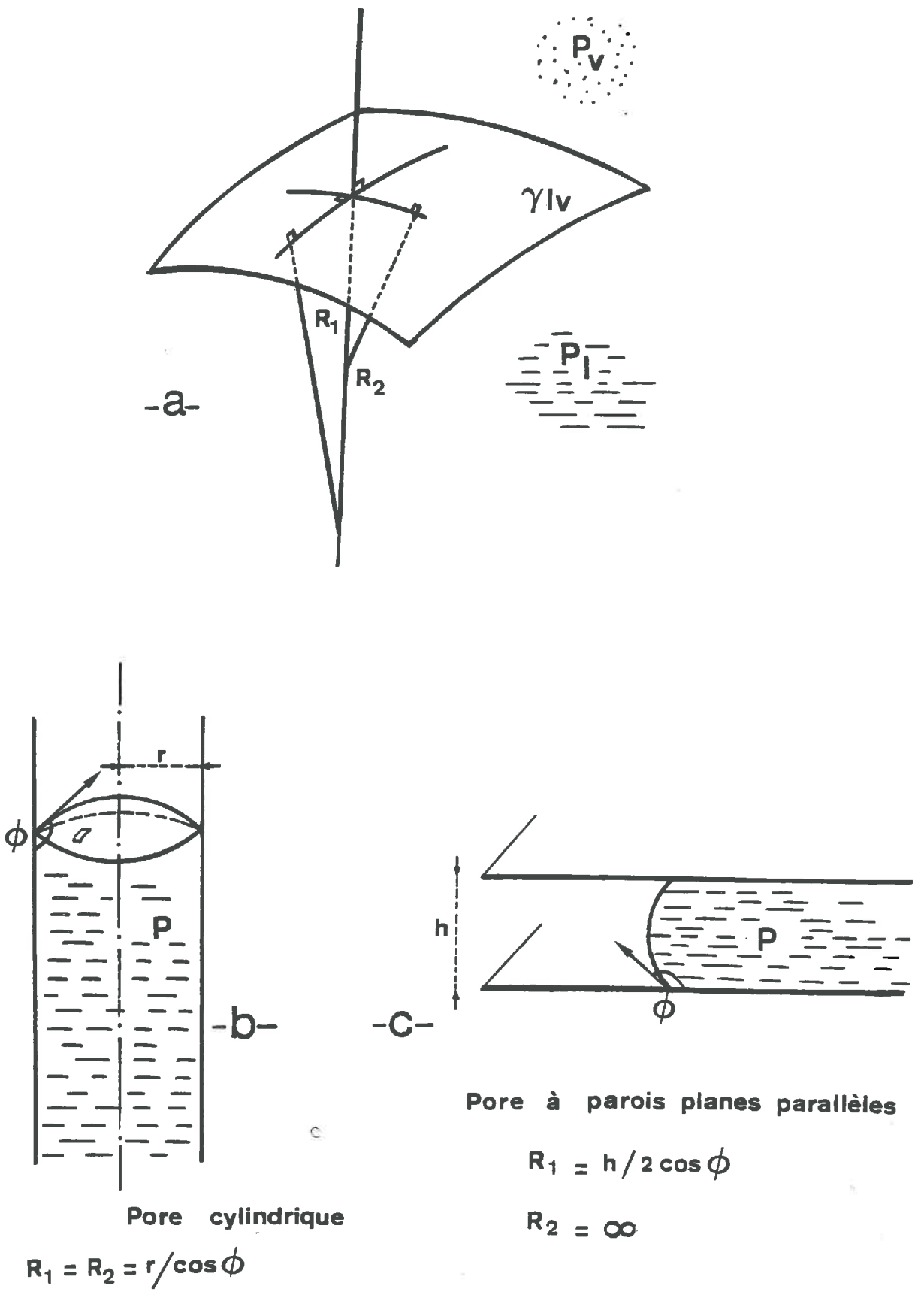


Figure 2-2 : Illustrations pour la loi de Laplace.

a) en un point du ménisque
b) et c) applications aux cas de la pénétration du mercure dans des pores géométriques simples.

B. METHODES

1. POROSIMETRIE A MERCURE

La géométrie d'un pore et les paramètres tensions superficielles imposent une géométrie au ménisque qui sépare deux phases liquide et vapeur à l'intérieur de ce pore. A l'équilibre, c'est-à-dire par exemple juste à l'instant où un ménisque de mercure progresse vers l'intérieur d'un pore du fait de la pression hydrostatique qui augmente lentement, la loi de Laplace-Young doit être vérifiée en tout point du ménisque (Fig.2.2) :

$$P_l - P_v = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

où
- P_l et P_v sont les pressions de part et d'autre dans les phases liquide et vapeur,
- R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure principaux
- γ_{lv} (ou γ) est la tension superficielle.

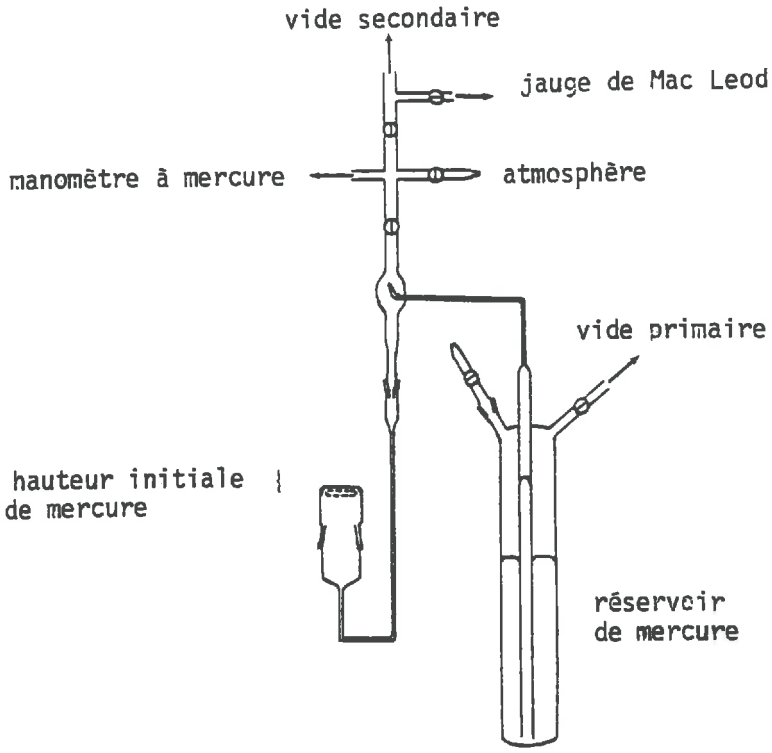
D'autre part, en tout point de la corde ménisque -paroi, la loi de Dupré-Young définit l'angle de contact :

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \phi = \gamma_{sv}$$

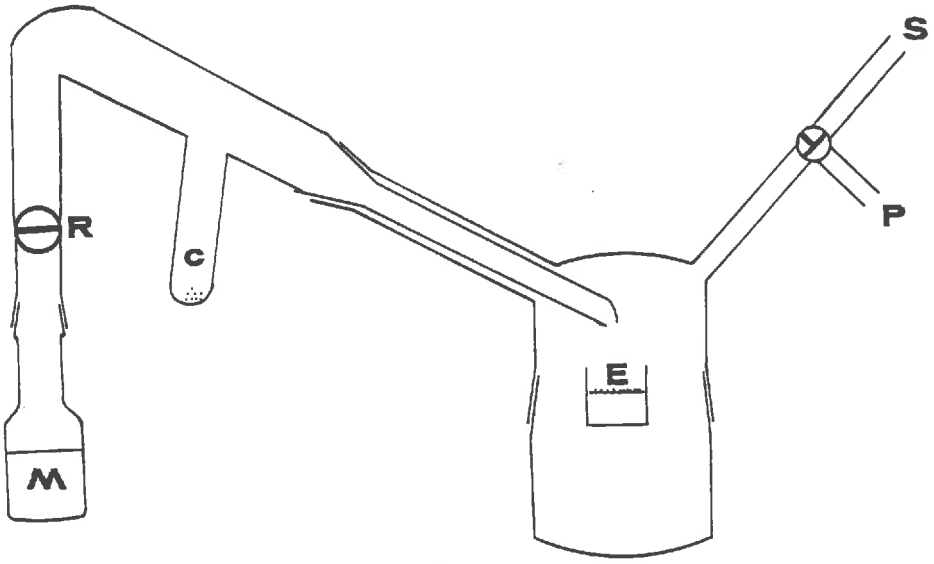
Pour relier la pression hydrostatique appliquée sur le mercure à un paramètre taille des pores, il faut supposer qu'ils respectent une géométrie particulière. Ainsi, avec des pores cylindriques de rayon r :

$$r.P = 2\gamma \cos \phi \qquad (1)$$

avec $P = P_l$ et $P_v = 0$ pourvu que l'échantillon ait été bien dégazé avant son immersion dans le mercure (Fig.2.2 b)



CELLULE "GRANDS PORES"



MONTAGE POUR L'INCLUSION DANS LE METACRYLATE

étape 1 : dégazage de l'ensemble sous vide primaire (P) . R est ouvert .

étape 2 : dégazage de l'échantillon (E) sous vide secondaire (S) . R fermé .

étape 3 : imprégnation par la vapeur du métacrylate de méthyle (M) .

étape 4 : déplacement par voie gazeuse de M (30 °C) vers C (0 °C) qui contient le catalyseur de polymérisation .

étape 5 : immersion de E par rotation de l'ensemble C-R sans M .

Figure 2-3 : Montages en verre - a) pour l'immersion d'échantillons dégazés dans le mercure - b) pour l'inclusion de dépôts dégazés.

Avec des pores délimités par des parois planes parallèles distantes de h (Fig.2.2 c) :

$$h.P = 2\gamma \cos \phi \qquad (2)$$

Les dispositifs de porosimétrie à mercure permettent d'enregistrer une courbe du volume de mercure pénétrant dans l'échantillon en fonction de P. On en tire donc immédiatement une courbe V(r), ou V(h) qui est identique, représentant le volume poral cumulé (par exemple à partir de la taille limite définie par la pression minimale appliquée à un échantillon immergé) en fonction de la taille des pores définie par le modèle retenu. Cette pression minimale peut être obtenue avec un dispositif particulier monté au laboratoire (Fig.2.3). La cellule spéciale "grands pores" est placée sous un vide secondaire. L'échantillon est alors immergé dans le mercure avec très peu de gaz résiduel. Sa position en haut au fond permet, contrairement à celle qu'il occupe dans une cellule classique sous un rodage en verre, de limiter la pression initiale à l'équivalent de quelques mm de mercure.

On peut ainsi couvrir cinq ordres de grandeur moyennant les remarques suivantes :

a) pour déterminer V, il n'y a pas lieu de tenir compte d'un volume de mercure physisorbé sur les parois comme pour la porosimétrie par l'adsorption de gaz.

b) mais pour déterminer V, il faut tenir compte de la compressibilité du mercure, ce qui est facile, du fait de sa reproductibilité par une loi linéaire.

c) il est plus difficile de supprimer dans la manipulation ou par le calcul des porosités parasites : dans le domaine 10-100 µm, il existe toujours des fissures entre échantillon et cellule, au niveau d'un rodage de la cellule

et leur volume est variable.

d) plusieurs auteurs (LAWRENCE, 1978 ; WINSLOW, 1978) ont démontré que la porosimétrie à mercure convenait parfaitement aux échantillons de sols, même fragiles comme les échantillons lyophylisés : ils ne sont pas déformés par l'immersion ni par la pénétration du mercure. Seuls des matériaux élastiques seraient déformés avant l'introduction du mercure dans les pores, d'où une sous-estimation de leur taille (LIABASTRE & ORR, 1978).

e) pour déterminer maintenant r, ou h, à partir de P, à l'aide des équations (1) ou (2), la principale difficulté vient de ϕ , qui varie avec la nature de la surface et ne peut pas toujours être déterminé expérimentalement en disposant d'une surface plane et étendue de la nature du matériau poreux ; d'autant plus que nous avons un matériau divisé et composite. Nous avons cependant conduit des mesures à partir de macrophotos de gouttes de mercure déposées sur des pastilles pressées des matériaux (NEUMANN & GOOD, 1979). Nous avons trouvé des valeurs comprises entre 142 et 154° environ, sur matériaux déferrifiés ou non. SILLS et al. (1973) donnent 153° pour la goethite par référence avec la porosimétrie à l'azote, DIAMOND (1970) mesure à partir de la pesée de gouttes sur des dépôts d'argile 147° pour la kaolinite et l'illite, mais SILLS et al. (1973b) ont adopté la valeur 140° pour la kaolinite et l'illite, toujours par référence à l'azote. Il semble que ϕ soit plus près de 150° que de 140°, cependant on ne peut être certain de sa valeur, ni certain qu'il ne varie pas d'une paroi à l'autre. Cet intervalle en angle correspond à un écart en cosinus, donc en taille de pores, de 13 % ; on voit que toutes les incertitudes (sur γ, P...) sont consommées par celle sur ϕ . Il faut choisir une valeur et comparer entre eux des échantillons de même nature ; nous n'avons pas trouvé que les valeurs pour des échantillons, déferrifiés ou pas, étaient centrées différemment. Nous allons donc comparer les courbes obtenues avec tous ces échantillons et le

même ϕ (soit 141°, d'où, avec γ = 0,48 N/m, $2\gamma \cos \phi = 0,75$).

f) compte tenu des remarques précédentes, il faut dire que des écarts même faibles entre des courbes de porosimétrie au mercure sont significatifs tant la méthode est reproductible. Cependant, il est impossible de discuter de la valeur "vraie" de la taille des pores à mieux que 10 ou 20 %, parce que nous utilisons des modèles simplistes (Fig.2-2). Des modèles plus réalistes existent (CEBECI, 1980, pour des pores en coin ; FREVEL & KRESSLEY, 1963, pour des empilements de sphères), mais sont difficilement applicables aux matériaux de sols.

Il faut enfin relever que, d'une manière tout à fait générale et valable pour tous les matériaux, la courbe de première injection de mercure donne le volume poral cumulé en fonction de la taille du **seuil** d'accès aux pores (RITTER & DRAKE, 1945 ; VACHIER et al., 1978 ; PELLERIN, 1980 etc..) Ce phénomène de constriction entraîne l'affectation d'un grand volume à une taille (d'ouverture) petite. Il ne peut être détecté si l'on considère uniquement une courbe d'injection dans un échantillon. Par contre, la sortie du mercure quand la pression est ramenée à la pression atmosphérique montre qu'une partie reste piégée à l'intérieur. PELLERIN (1980) l'interprète comme significative de l'importance des constrictions et distingue cet hystérésis géométrique, qui renseigne sur la géométrie de l'espace poral, de l'hystérésis vraie, phénomène tout à fait général, qui provient de la variation de ϕ pendant la progression et le retrait du ménisque. Après une première injection, les courbes de retrait d'une part, les courbes d'injection d'autre part, se superposent et délimitent le cycle d'hystérésis vraie. LOWELL & SHIELDS (1981) font coïncider les courbes de retrait et d'injection en prenant deux valeurs de ϕ . PELLERIN (1980) appelle libre la porosité explorée par les courbes qui suivent la première injection et piégée la porosité correspondant au mercure piégé. Dans la suite, nous aurons pour discuter de l'existence des constrictions, outre

le phénomène d'hystérésis géométrique, la comparaison des courbes d'injection pour des échantillons constitués des mêmes particules organisées différemment.

2. PREPARATIONS D'ECHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Le matériau dispersé au maximum, chimiquement et par ultrasons, peut être déposé, à partir d'une suspension diluée dans de l'eau distillée ou déminéralisée-filtrée, sur une membrane de carbone. C'est ce que nous avons d'abord fait, dans le contexte du chapitre 1. La technique des coupes ultra-minces nous a servi également pour l'observation de la morphologie des particules. Elle semble tout indiquée pour compléter les études d'organisation à l'échelle la plus fine. Comme la microscopie optique et contrairement à la microscopie à balayage (MEB), elle ne montre pas l'aspect de la périphérie, la surface des fractures, mais l'organisation interne et la géométrie de l'espace poral.

La fabrication de lames ultra-minces suppose d'abord le choix d'une technique d'inclusion. Nous avons repris celle de TCHOUBAR et al. (1973) utilisant le métacrylate de méthyle (MAM). Nous avons obtenu de nombreuses vues en haute résolution des constituants fins. Comme nous avions réussi à visualiser en MEB les micronodules isolés à partir d'une suspension très diluée de ces micro-agrégats (cliché 2-1), nous avons fait les mêmes dépôts sur des fonds de métacrylate polymérisé durci. Ces dépôts dans un dispositif monté au laboratoire sont saturés par la vapeur du MAM, puis le MAM liquide mélangé au catalyseur après un dégazage de l'ensemble est versé sur le dépôt (Fig.2.3 b).

Du point de vue de la description de l'organisation et de la géométrie de l'espace poral, cette technique d'inclusion n'a pas été satisfaisante. L'adsorption ou la polymérisation du MAM se traduisent par une dispersion, un gonflement du matériau qui augmentent visiblement la

porosité (cliché 2-2).

Nous avons utilisé une autre technique qui abaisse l'épaisseur des tranches de matériau aux environs des 50 nm transparents aux MET classiques (accélérations de 80 ou 100 KV). Il s'agit de l'amincissement par bombardement ionique de lames minces couramment confectionnées pour la microscopie optique, mis en oeuvre par BRESSON (1980) à l'Institut National Agronomique. On ne constate pas de modification de l'échantillon à l'échelle macroscopique et la cohérence des résultats obtenus avec ceux de la porosimétrie à mercure discutée plus haut montre que les documents sont alors représentatifs du matériau naturel. Une limite de l'utilisation de cette technique réside dans l'irrégularité de l'épaisseur, qui nous a empêché d'effectuer une analyse quantitative simple avec un densitomètre le long de segments dans les images; des analyses d'images plus sophistiquées disponibles aujourd'hui sont également impossibles à partir de ces documents, il faudrait reprendre la technique des coupes ultraminces, avec une autre résine (voir par exemple TESSIER, 1984).

C. ECHANTILLONS

R_o désigne des agrégats naturels séchés à l'air, qui ont servi à l'amincissement ionique ainsi qu'à la première courbe porosimétrique analysée.

Dans le but de comparer le diagramme de porosité naturel avec des diagrammes d'échantillons contenant les mêmes particules mais organisées de façon mieux connue, nous avons considéré d'autres échantillons, issus des mêmes fractions mais remaniés et consolidés par un ressuyage sur dispositif Millipore. La dépression d'environ une atmosphère appliquée aux suspensions sur ce dispositif correspond à une

TABLEAU 2-1

Caractéristiques des échantillons servant à la porosimétrie

	R_0	R_E < 50	R_{DE} < 2	R_{US} < 1
Origine	agrégats naturels séchés à l'air (cm)	matériau naturel tamisé sous eau à 50 µm	matériau déferrifié (De Endredy) fractionné à 2 µm	matériau naturel dispersé aux ultrasons (< 1 µm)
Minéralogie d'après l'analyse chimique totale				
%Kaolinite	42,8	61,7	94,2	86 ± 2
$\%Fe_2O_3$	4,5	6,9	1,4	9
%Quartz	48,8	26,3	0,0	
$\%TiO_2$	1,5	2,0	1,9	
	97,6	96,9	97,5	
Dimensions moyennes des cristallites (cf.chapitre 1) 80 x 22 nm				

contrainte de pF 3 (1 000 cm d'eau). Cette contrainte uniaxiale impose une orientation des plaquettes d'argile qui étaient dispersées dans la suspension. Aussi pouvons-nous fabriquer avec les cristallites de kaolinite de Casamance l'organisation la plus anisotrope, la plus orientée possible à partir d'un échantillon déferrifié < 2 µm . Au contraire, la fraction granulométrique argileuse obtenue sans déferrification, après désagrégation par les ultrasons, devrait présenter une organisation plus poreuse, avec davantage de dispositions bord-face (CHAUVEL et al., 1976).

Nous avons fait finalement ressuyer les suspensions suivantes :

- R_E <50 est obtenue par tamisage sous eau à 50 µm.

- R_{DE} <2 est obtenue par sédimentation (diamètre de Stokes inférieur à 2 µm) après déferrification De Endredy (chapitre 1).

- R_{US} < 1 est obtenue par sédimentation (<1 µm) après traitement aux ultra-sons.

La minéralogie de ces fractions est déterminée de la même façon que dans le chapitre 1, en faisant les hypothèses des formules chimiques idéales pour la kaolinite, les oxydes de fer, de titane et le quartz (tableau 2-1).

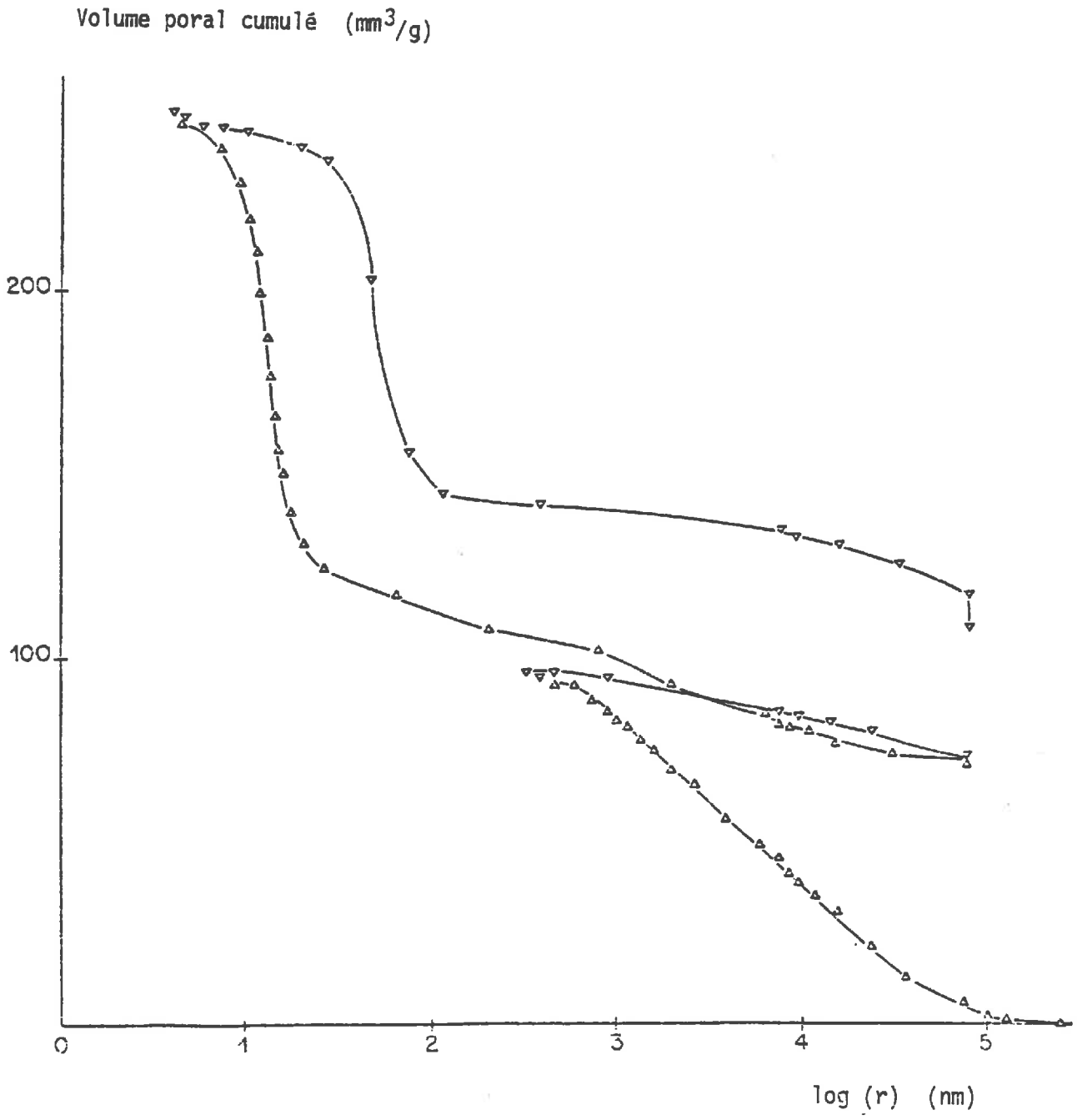


figure 2.4 : courbes d'injections (▵) et de retrait (▿) du mercure dans des agrégats de Casamance rouge , en fonction du rayon de seuils de pores cylindriques équivalents .

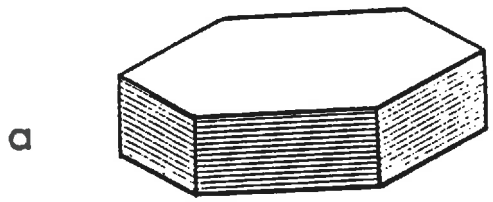
D. RESULTATS

1. POROSIMETRIE A MERCURE APPLIQUEE AUX AGREGATS NATURELS

La courbe d'injection et de retrait de mercure dans R_o (Fig.2.4) montre l'existence de deux classes de pores ménagés respectivement entre les micronodules et à l'intérieur entre les particules de kaolinite. Les premiers présentent une ouverture de l'ordre de l'abscisse du premier point d'inflexion pseudo-vertical, soit 8 µm et les seconds se situent vers 14 nm.

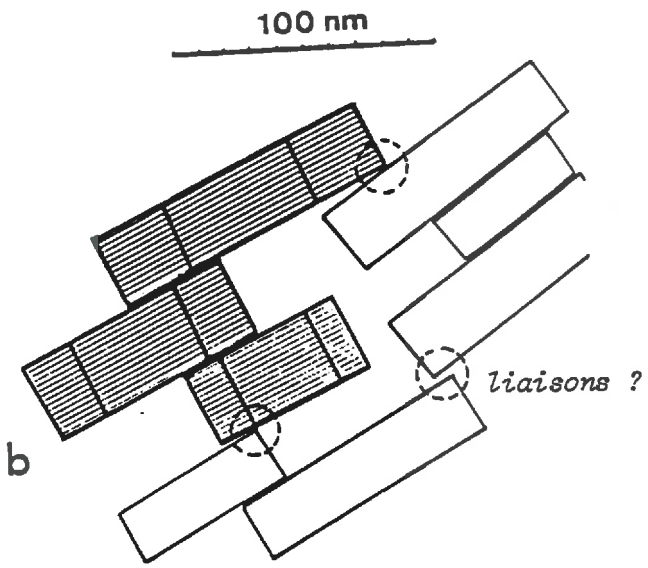
La première classe de pores résulte de l'empilement des micronodules d'environ 100 µm de diamètre; on sait que l'empilement de sphères identiques de rayon r ménage des ouvertures d'au moins 0,155 r (empilement compact: GRATON & FRASER, 1935). Mais la distribution de taille des grains (FIES, 1978), la morphologie même de l'empilement (CHAUVEL, 1976 ; Fig.2.1) diminuent sensiblement cette valeur du rayon de seuils des pores. Le phénomène de constrictions connu avec les empilements de sphères semble accentué ici puisque la forme de la courbe de retrait de mercure montre une rétention de la quasi totalité du mercure injecté entre les micronodules.

On peut affirmer qu'il y a bien rétention et non hystérésis ordinaire du fait d'une modification de $\emptyset$ au moment du retrait, car le rapport des $\cos(\emptyset)$ à l'injection et au retrait peut effectivement être observé sur la figure 2.4 : il correspond à la translation entre les courbes d'injection et de retrait dans la seconde partie ($\log(r) < 2$). Dans la première partie des courbes, qui concerne cette porosité intermicronodules, la diminution de pression au moment du retrait dépasse largement celle équivalente à cette translation.



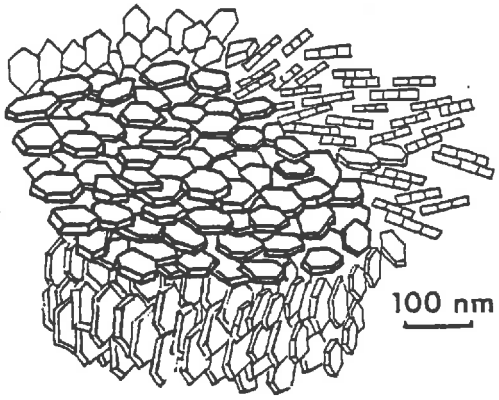
a

cristallite



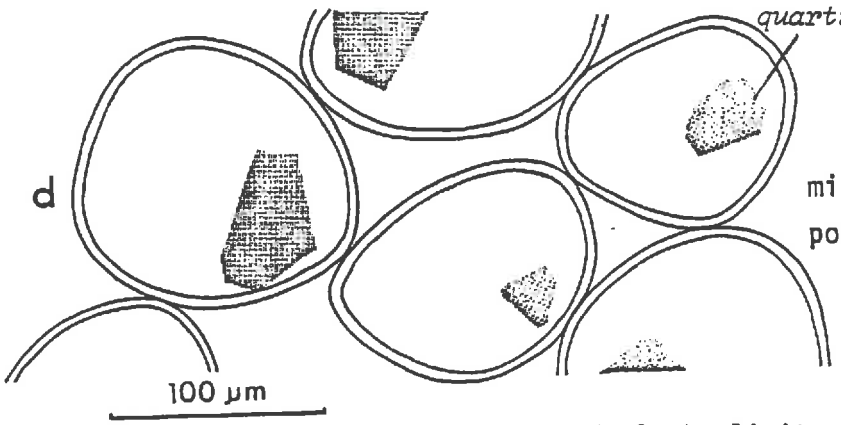
b

particule
association faces-faces
pores inter-cristallites



c

domaines orientés ,
désorientés entre eux



d

micronodules
pores inter-micronodules

figure 2.5 : niveaux d'organisation de la kaolinite dans Casamance rouge et géométrie de l'espace poral .

La seconde classe de pores se situe entre les particules de kaolinite. Par rapport aux paramètres caractérisant les cristallites, 80 nm de diamètre basal, 22 nm d'épaisseur (tableau 2-1), le seuil d'accès, 13 nm, est à rapprocher de la valeur 22 nm. Une organisation isotrope par associations bord-face est néanmoins compatible avec cette valeur de rayon de pores mais présenterait alors des constrictions notables au seuil des cages entre les faces basales. Ceci est contraire au fait que le mercure se retire complètement de l'intérieur des micronodules. Le modèle de pores à parois planes parallèles, les parois étant les faces basales des cristallites, séparées d'une épaisseur de cristallite, convient davantage. Alors on utilise la formule (2) et h vaut 13 nm. On peut remarquer que des pores de forme rectangulaire vérifient approximativement (aux effets de coins près), avec une largeur a et une longueur b une autre application de la loi de Laplace :

$$P = \gamma \cos \phi \, (1/a+1/b) \qquad (3)$$

alors, avec a pris égal à l'épaisseur d'un cristallite et $(1/a+1/b)^{-1}$ égal à 13 nm, b vaut 34 nm, ce qui achève la description de la géométrie de l'espace poral. Ces valeurs ne peuvent être considérées que comme des ordres de grandeur, compatibles avec le modèle d'organisation finalement présenté en figure 2.5 b, compte-tenu des restrictions apportées à la valeur absolue des déterminations de taille de pores et du fait que toutes les valeurs sont moyennes alors qu'il existe des distributions de taille des cristallites et des pores.

Ce modèle d'empilement face-face pour les pores intramicronodulaires sera conforté par la comparaison avec d'autres matériaux d'organisations différentes. Mais voyons maintenant les données du MET sur objet naturel aminci par bombardement ionique.

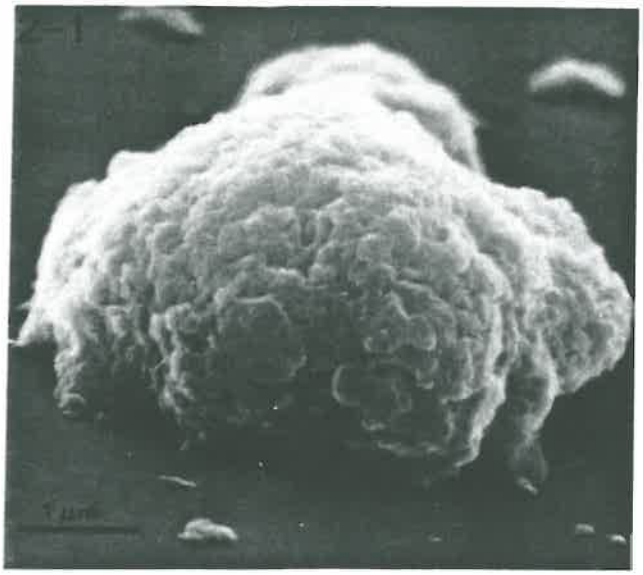
L E G E N D E S D E S P H O T O S

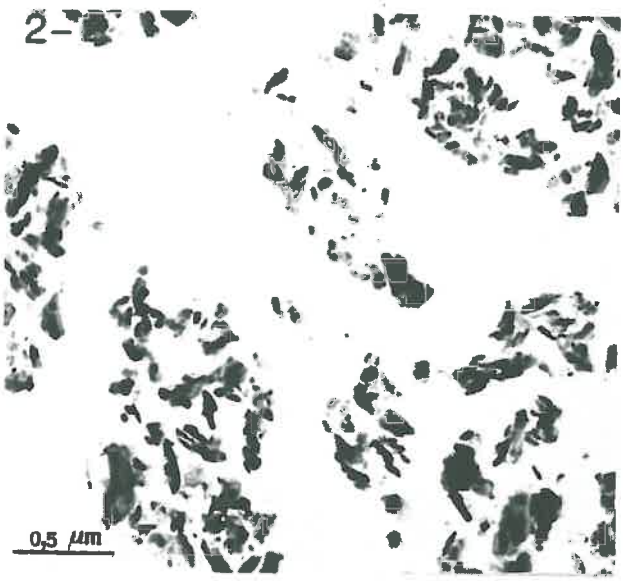
2-1 : dépôt de Casamance rouge 2-20 µm à partir d'une suspension très diluée - MEB (J. BERRIER).

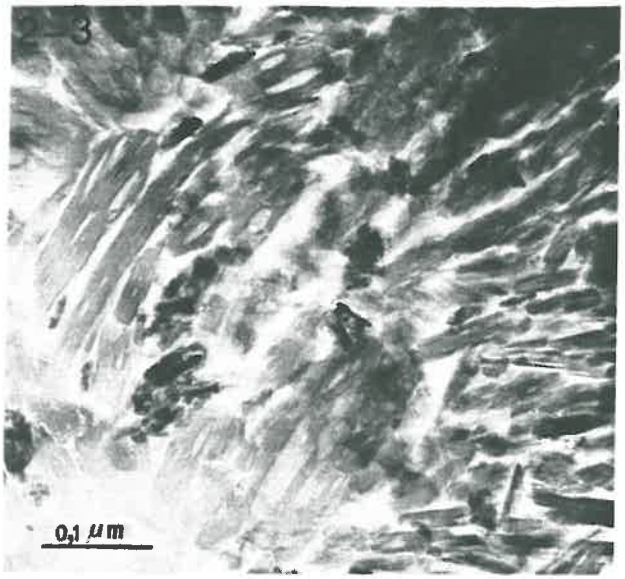
2-2 : vue en MET à faible grossissement d'une coupe de Casamance rouge 2-20 µm inclus dans le MAM.

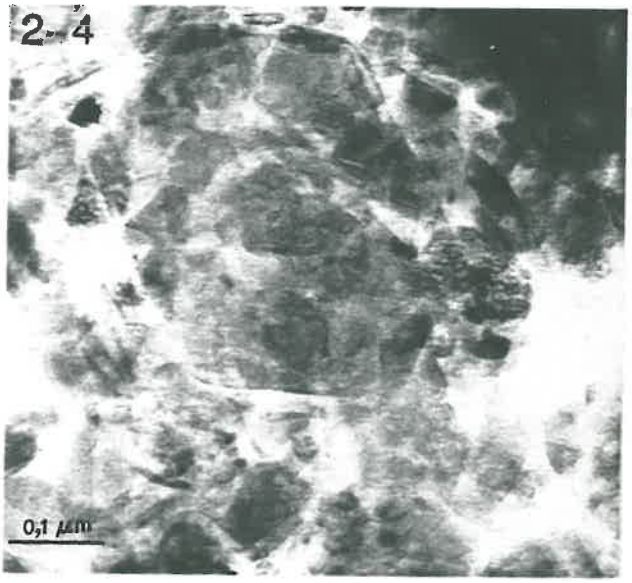
2-3 à 2-12 sauf 2-6 : lames minces d'agrégats naturels, réamincies par bombardement ionique (L.M. BRESSON et P. CAMBIER).

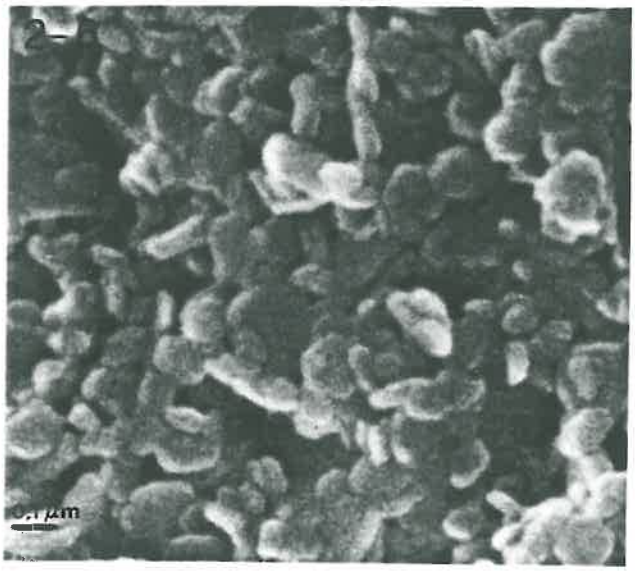
2-6 : dépôt épais orienté de l'argile déferrifiée (R_{DE} < 2 µm) vu par-dessus en MEB.



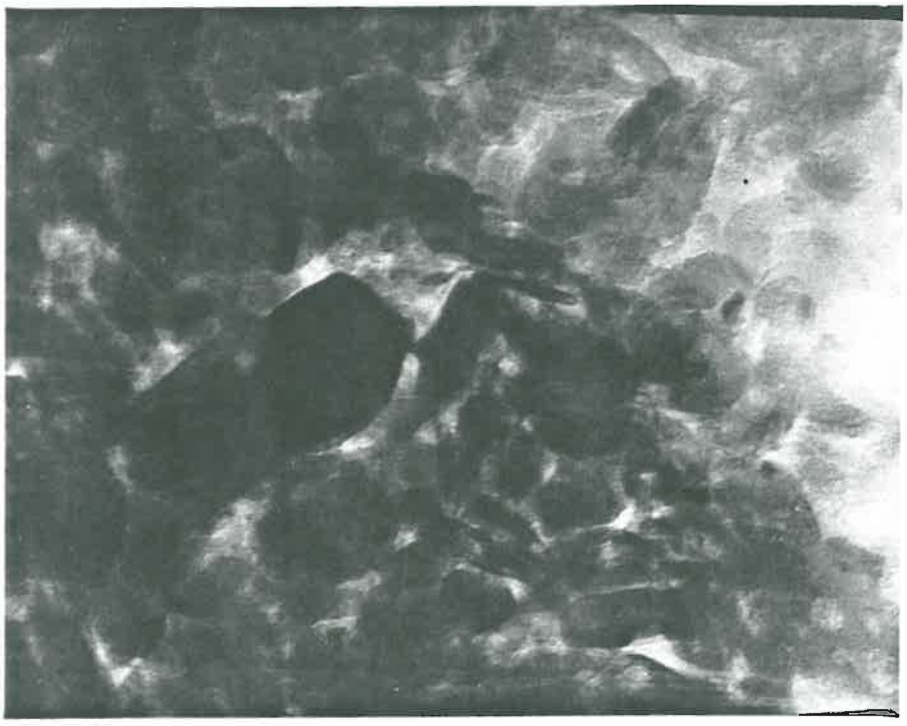

0,5 µm


0,1 µm


0,1 µm

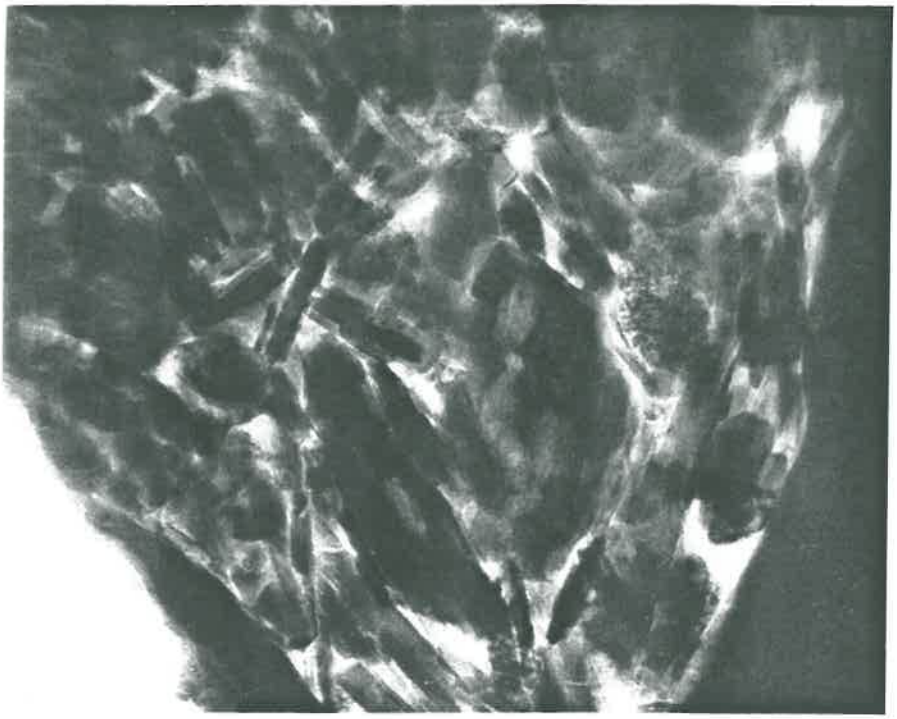


2.7

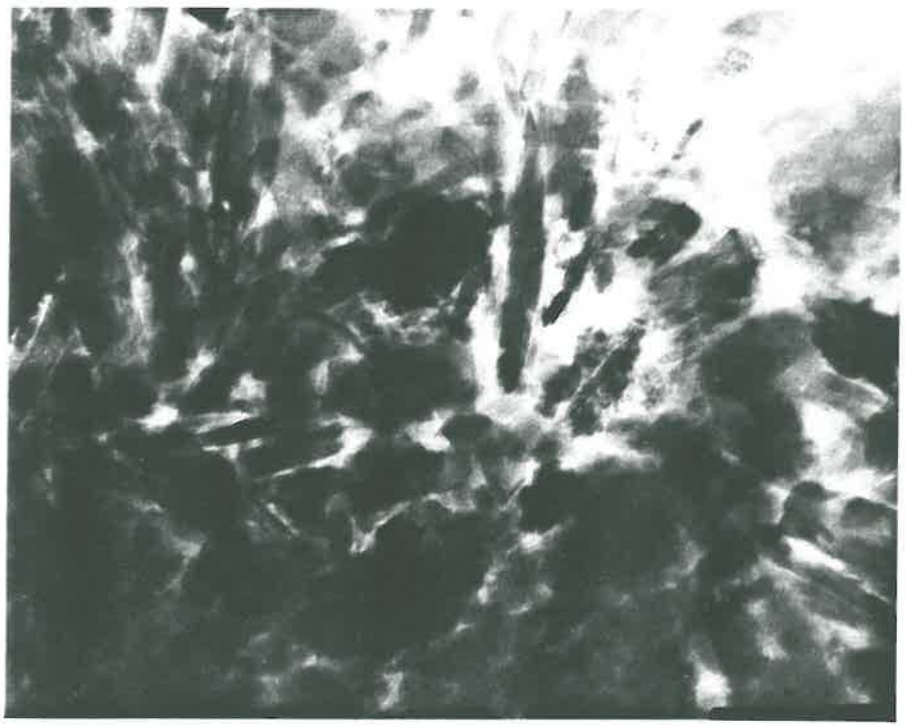


2_8

0 _2 μm



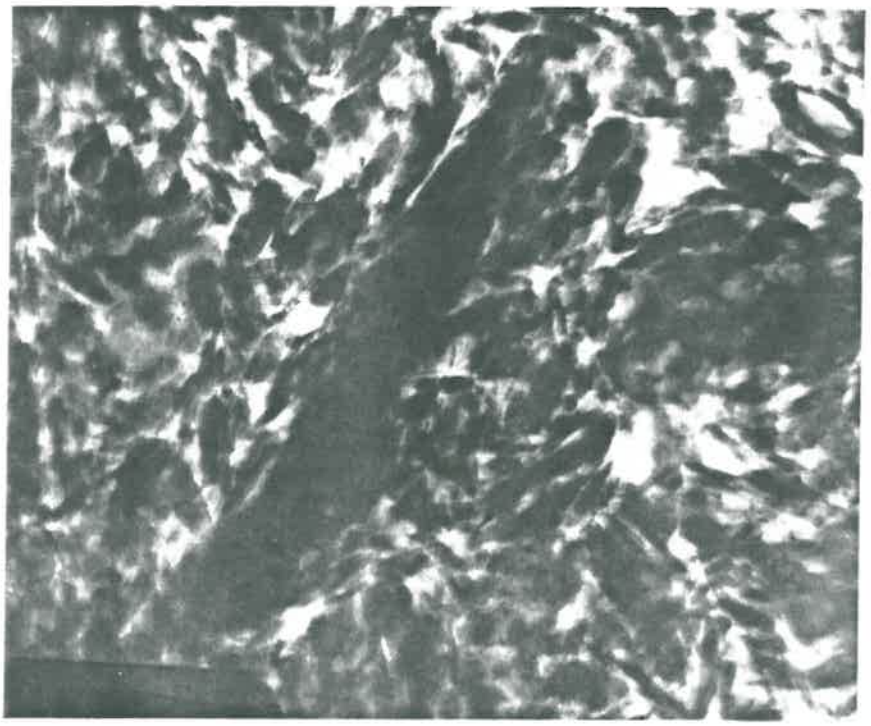
2_9



2_10

0_2 μm

2_11



2_12

0_5 μm

2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Un ensemble de clichés a été pris à partir des coupes de matériau naturel amincies par bombardement ionique, dans les endroits transparents aux électrons, c'est à dire le plus souvent à proximité de trous. On observe comme dans le chapitre précédent des particules de diamètre de l'ordre de 0,1 µm ou inférieur. La taille des pores apparaissant comme des blancs est inférieure à 100 nm également dans la plupart des clichés (2-5, 2-7, 2-9, 2-11, 2-12). En fait de nombreux pores apparaissent dans les mêmes clichés de taille nettement inférieure, entre les cristallites qui sont orientés face-face. Mais ces pores plus petits sont en demi-teinte, c'est à dire superposés avec des parties solides. Il faut en effet garder à l'esprit l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de matériau observée : < 100 nm. Le cliché 2-3 correspond certainement à une épaisseur régulière et beaucoup plus fine; il permet d'observer le plus clairement toute la gamme de porosité intramicronodulaire.

Les formes de pores peuvent être rectangulaires, parfois en coins, ou plus compliquées mais là encore l'attention est souvent attirée par des formes complexes, de taille supérieure à celle moyenne des vides.

Il est plus aisé d'observer l'orientation des cristallites qui déterminent la forme des pores. On voit avec l'ensemble des clichés que les cristallites de proche en proche se font souvent face, sans être toujours parfaitement parallèles, mais au-delà, autour d'un domaine à l'intérieur duquel les cristallites sont orientés, on voit des zones de ruptures avec les autres domaines. On observe des domaines avec une orientation parallèle au plan de la lame (clichés 2-4, 2-8), ce qui ne permet pas de restituer la géométrie des pores, mais ainsi d'un domaine à un autre, on passe d'une orientation parallèle au faisceau à l'orientation perpendiculaire (2-5, 2-8). L'angle peut être plus faible

(cliché 2-7, 2-9). Enfin, des situations font apparaître des orientations quelconques, même de proche en proche, avec des dispositions bord-face (2-10, 2-12).

Mais la disposition largement dominante est face-face.

En ce qui concerne l'autre constituant fin, les particules d'oxyde de fer, on remarque des amas assez importants (de l'ordre de 100 nm, soit de taille comparable à celle de la kaolinite), qui pourraient parfois recouvrir des cristallites (cliché 2-3). On voit des particules denses plus petites, mais la visualisation avec les présents clichés du matériau non perturbé rend plus difficile la discussion sur la taille, la forme des grains d'oxyde et leurs relations avec la kaolinite. Voici pourquoi cette discussion a été menée avec les documents du chapitre 1.

Cependant, on peut réitérer l'observation que la plupart des cristallites apparaissent purs (2-3, 2-4).

Le résumé en ce qui concerne la description de l'organisation des cristallites de kaolinite au sein des micro-agrégats de Casamance est exposé dans la figure 2-5.

3. COMPARAISON DES ORGANISATIONS DE MATERIAUX ISSUS DE CASAMANCE ROUGE A PARTIR DES DONNEES DE LA POROSIMETRIE A MERCURE

a) Présentation des résultats :

Rappelons qu'il s'agit des matériaux agrégats naturels (R_o), ou fractions ressuyées à pF 3 à partir des suspensions de R_E <50, R_{DE} <2, R_{US} < 1. La figure 2.6 présente les volumes poraux cumulés à partir des petits pores. D'après l'allure des courbes d'une part, des résultats de porosimétrie à l'azote et de calorimétrie différentielle à basse température d'autre part (HOMSHAW & CAMBIER, 1980), il n'existe pas de pores dont les rayons de constriction sont inférieurs à 3,7 nm (rayon correspondant à la pénétration du mercure soumis à la plus forte pression :

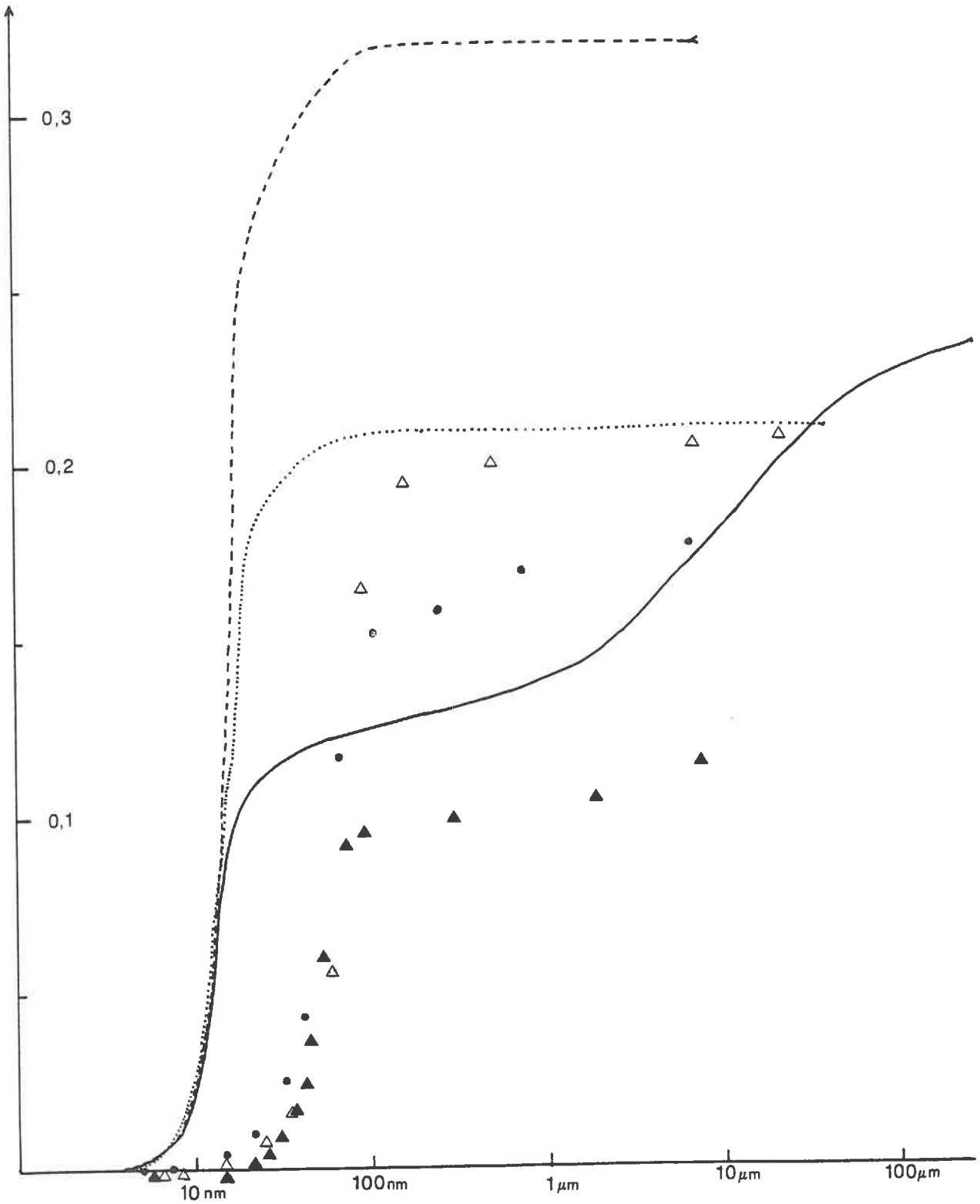


Figure 2-6 : Volumes poraux cumulés en fonction du rayon de seuil de pore équivalent. Les courbes continues correspondent à l'injection du mercure. Les symboles correspondent à des étapes de retrait du mercure.
trait plein et ▲ : R_o (agrégat naturel)
trait tireté et △ : R_{DE} < 2 µm (déferrifié) } suspensi
trait en pointillé et ● : R_E < 50 µm (agité dans l'eau) } ressuyées

2000 bars).

Avec R_o, du côté des grands pores, nous sommes partis avec une hauteur de mercure faible immergeant initialement l'échantillon dans la cellule spéciale "grands pores", pour atteindre les pores de 300 µm. Pour les autres échantillons, cette expérience supplémentaire n'apportait rien du fait de l'absence de grands pores.

La figure 2.7 présente les parties des mêmes courbes dans le domaine 0-40 nm. L'abscisse est linéaire et non plus logarithmique, mais la différence essentielle est au niveau de l'ordonnée: les volumes poraux sont rapportés à la masse de kaolinite et non plus à celle de l'échantillon total. Autrement dit, les valeurs de la figure 2-6 sont divisées par les teneurs en kaolinite.

b) Interprétation des résultats :

La porosité intermicronodulaire.

La figure 2.6 permet en premier lieu de retrouver la porosité bimodale du matériau naturel R_o. La porosité inter-micronodules s'étale entre 1 et quelques 100 µm. Par contre avec les autres échantillons, il ne semble pas y avoir de pores au-delà de 1 µm. Ainsi la porosité inter-micronodules a disparu avec les manipulations qui ont donné $R_E < 50$, $R_{DE} < 2$. Ce résultat, recherché lors de la fabrication du second matériau (déferrifié), est surprenant en ce qui concerne l'échantillon $R_E < 50$, puisque les micronodules ne sont pas détruits, ou seulement en petite partie (cf.les résultats de granulométrie du chapitre 1 sur une suspension tout à fait comparable). La porosité entre les micronodules (ou morceaux de micronodules)de cet échantillon est donc colmatée ou au moins colmatée au niveau des seuils.

L'observation des phénomènes de retrait montre que la proportion du mercure piégée dans $R_E < 50$ est faible, comparativement aux autres échantillons. Ainsi les constric-

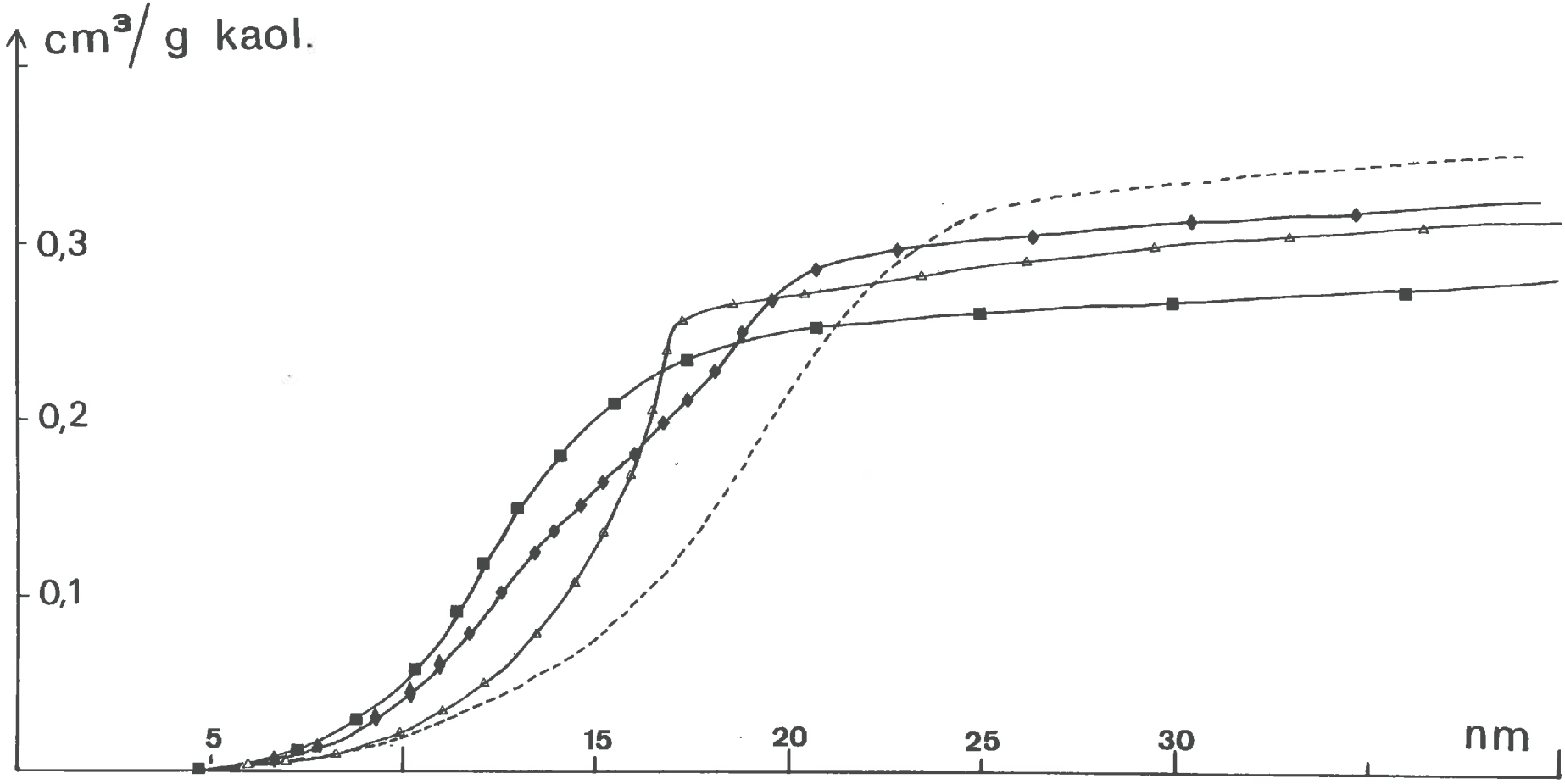


Figure 2-7 : Volumes poraux cumulés en fonction du rayon de seuil de pore équivalent.

■ R_O (agrégat naturel)
△ R_{DE} < 2 µm (déferrifié)
♦ R_E < 50 µm (agité dans l'eau)
– – – R_{US} < 1 µm (ultrasons)

} suspensions ressuyées

tions qui se manifestent avec l'échantillon naturel ne sont pas renforcées, au contraire, en faisant ressuyer la suspension de particules < 50µm. Nous n'avons donc pas un simple colmatage des seuils mais réellement la réduction à un seul mode de la porosité.

Passons à l'examen de l'arrangement inter-cristallites, qui constitue notre principal objectif, pour revenir ensuite à la zone intermédiaire (< 100 nm).

La porosité inter-cristallites.

Il faut examiner les parties de courbes pour les rayons inférieurs à 100 nm (second mode pour R_0 dans la figure 2-6). On voit que les volumes correspondants aux paliers diffèrent beaucoup selon les échantillons. Ceci est dû aux teneurs en kaolinite différentes, puisque les volumes poraux sont rapportés à la masse d'échantillon. La meilleure représentation pour comparer l'organisation de cristallites identiques dans des matériaux différents est de rapporter les volumes poraux intercristallites à une même quantité de ces cristallites, donc à la masse de la kaolinite. C'est ce qui est fait dans la figure 2-7.

La présence d'oxydes de fer dans l'organisation étudiée, en quantité variable puisque R_{DE} est déferrifié, soulève une difficulté. La comparaison la plus rigoureuse des volumes non occupés par la kaolinite peut être faite en ajoutant aux volumes des vides (Fig.2-7) les volumes de ce constituant oxyde de fer que les échantillons considérés ne possèdent pas avec la même abondance. Finalement, du fait de la constance du rapport oxyde/kaolinite dans les échantillons non déferrifiés (d'après le chapitre 1, ce rapport vaut 0,11 en masse), compte tenu de la densité de ces oxydes que l'on estime à 5 g/cm^3, on peut ajouter (0,11/5) cm^3 aux volumes définis par les paliers de la figure 2-7 pour les échantillons R_0, R_E < 50, R_{US} < 1 ; il revient au même de retrancher du palier correspondant au seul échantillon

déferrifié le volume de 0,02 cm^3.

Les volumes poraux définis par le palier > 20 nm sont en première approximation voisins quels que soient les échantillons. Si on classe les échantillons, soit selon l'ordre croissant de la position de ce palier, en abaissant par la pensée celui de $R_{DE} < 2$ d'environ 0,02 cm^3, soit selon la position du point d'inflexion pseudovertical qui définit la taille des pores, on trouve dans les deux cas:
$R_o < R_{DE} < R_E < R_{US}$. R_E possède en fait deux points d'inflexion et nous y reviendrons.

Les plaquettes d'argile sont orientées dans $R_{DE} < 2$, le modèle de pores à parois planes parallèles est évidemment plus satisfaisant que celui des pores cylindriques et la position du point d'inflexion vertical définit la distance moyenne entre les parois. On trouve donc que cette distance (16 nm) est comparable à l'épaisseur (22 nm) des cristallites qui servent de cales mutuellement. Ce modèle ne serait pas valable avec R_o si les cristallites étaient arrangés bords-faces comme l'isotropie optique du matériau le laisse supposer. Mais puisque la taille des pores est plus petite (13 nm) que pour l'arrangement orienté et bien plus petite que le diamètre des cristallites (80 nm), l'hypothèse de l'arrangement bord-face entraîne celle de l'existence de constrictions. Le volume poral de R_o devrait alors être supérieur, ce qui n'est pas le cas.

L'existence de constrictions et partant l'hypothèse de l'arrangement bord-face, dans R_o, sont peu soutenables du fait du classement $R_o < R_{DE}$ en considérant rayon et volume de pores inter-cristallites. Elles ne sont pas non plus supportées par le fait que le mercure se retire complètement des micronodules (Fig.2-6 et 2-4). Les pores à l'intérieur des micronodules de R_o doivent donc être délimités par des cristallites qui se font face. L'orientation ne doit cependant pas être étendue au-delà de 1 ou quelques µm afin de rendre compte de l'isotropie optique. L'arrangement

obtenu qui est décrit plus haut (Fig.2.5), avec l'existence de microdomaines orientés, délimite des pores de taille et volume finalement légèrement inférieurs à ceux de l'arrangement orienté étendu obtenu par ressuyage d'une suspension de kaolinite déferrifiée, ce qui est à rapprocher d'une histoire de consolidation différente.

On peut considérer à nouveau l'échantillon R_E <50, qui n'a pas contribué à préciser la micro-organisation à l'intérieur des micronodules, mais présente des caractéristiques intéressantes.

Les deux points d'inflexion de la courbe R_E <50 sont reproduits en reprenant la manipulation à partir du ressuyage de la suspension.

Nous avons donc deux types de volumes à l'intérieur de cet échantillon : des morceaux de micronodules pour lesquels l'ouverture des pores (13 nm) est conservée et des volumes ménageant des pores de taille supérieure et supérieure à celle des pores de l'échantillon orienté R_{DE} <2. Ce deuxième type de volumes doit remplir, avec de l'argile libérée par les manipulations physiques (tamisage, agitation) les espaces entre les micronodules puisqu'il n'y a plus de porosité correspondante (Fig.2.6). Nous l'appelons phase de colmatage. Dans cette phase, les cristallites sont certainement moins bien orientés que dans R_{DE} < 2 ou R_o, pour deux raisons. D'abord, la perturbation de la porosité inter-cristallites dans cette phase de colmatage par la présence de grains plus grossiers : quartz et morceaux de micronodules. Cette perturbation est probable avec la kaolinite et la taille des grains considérés (FIES, 1984 ; communication personnelle). Ensuite, la réactivité particulière de l'argile, libérée des micronodules mais non déferrifiée (ni déferrisée : CHAUVEL et al., 1976). Pour montrer la réalité de ce second phénomène, nous reprenons l'expérience de ces auteurs avec l'échantillon R_{US} < 1 : l'argile libérée de façon physique (ultrasons) donne un arrangement plus poreux, moins bien orienté que l'argile qui a subi un traitement Tamm ou De Endredy.

Ainsi, la phase de colmatage ressemble certainement au matériau $R_{US} < 1$, ou bien est plus désorientée; le point d'inflexion est compris entre 18 et 20 nm. La répartition du volume poral de $R_E < 50$ résulte de la combinaison linéaire de celles des morceaux de micronodules et de la phase de colmatage et donne donc un volume poral total compris entre ceux de R_{US} et R_o.

La porosité intermédiaire.

Si l'on considère la position des courbes au point 100 nm, on retrouve l'ordre des échantillons en rapportant les volumes à la masse de la kaolinite : $R_o < R_{DE} < R_E$ (respectivement 271, 305, 316 mm^3). L'origine de la porosité dans le domaine 20-100 nm (la pente non nulle des paliers) n'est pas très évidente. Elle existe pour tous les échantillons, y compris R_{DE}, homogène et sans quartz. Elle doit résulter des raccords entre unités morphologiques de taille supérieure à un cristallite (Fig.2.5 : domaines orientés ou plutôt particules formées de plusieurs cristallites), de ruptures d'orientation concernant même l'échantillon déferrifié (cliché 1-6). Elle représente moins de 15 % du volume poral.

remarque d'ordre méthodologique sur l'utilisation des courbes de retrait du mercure.

L'importance de la porosité piégée dans l'échantillon déferrifié relance la discussion sur la validité de ces résultats. Avec cet échantillon qui est le plus continu dans sa structure, on peut se demander si la cinétique de retrait a été respectée. PELLERIN (1980) préconise des temps d'arrêts pour chaque point de quelques minutes à quelques heures alors que nous avons établi cette courbe en quelques heures et nous n'avons pas déterminé le dernier point par pesée après repos de l'échantillon à l'air libre. Cependant la courbe de retrait présente une cassure vers 300 nm et un

palier au-delà. L'échantillon avec son mercure a donc atteint un certain état d'équilibre. Puisque les chemins pour parvenir du coeur à la périphérie sont particulièrement longs et toujours étroits avec cet échantillon, surtout si les faces basales de la galette sont plus fermées que les fractures sur les côtés (clichés 2-6, 1-6), il est probable que de nombreuses gouttes de mercure sont arrêtées par des constrictions peu prononcées. Avec R_o au contraire, le mercure après un chemin de moins de 100 µm, sort des micronodules et se trouve alors dans des pores de taille très supérieure, où d'ailleurs des constrictions existent ; il n'y a donc pas de piègeage à l'intérieur des micronodules mais entre eux. Ceci diminue la possibilité de remonter directement d'une courbe injection-retrait à un facteur forme des pores ; il faut prendre en compte des données concernant l'échantillon total : la taille, les interconnexions, finalement ce qui se rapporte à sa perméabilité.

E. CONCLUSION

L'organisation dans les sols au niveau des cristallites d'argiles vérifie en fait très souvent la loi face-face (BRESSON, TESSIER, 1984, communications personnelles). Cependant, la constitution d'un matériau de sol, à travers l'application de quelques lois simples de ce type, ne conditionne pas entièrement l'organisation et les propriétés qui en découlent. Avec les matériaux ferrallitiques, CHAUVEL (1976), CHAUVEL et al. (1976) insistent sur les relations différentes qui existent entre les constituants, sur les unités morphologiques qui en résultent et qui conduisent à des fonctionnements tout à fait différents avec les mêmes constituants. Dans le présent travail, on voit qu'en considérant le seul constituant kaolinite, on peut définir au moins 3 niveaux d'organisation, la particule, le domaine orienté (1 µm), le micronodule (100 µm). A ces niveaux, on

peut faire correspondre des classes de pores : 10 nm entre les particules, 10 µm entre les micronodules; les pores entre les domaines orientés n'apparaissent pas clairement en porosimétrie au mercure, la MET montre que les domaines sont imbriqués en ménageant des pores de formes variées et de taille voisine de celle des pores inter-cristallites.

Bien sûr ces classes de pores jouent des rôles différents vis-à-vis du fonctionnement du sol : la porosité inter-micronodules permet la circulation des fluides, mais aussi, là ou elle se désature, l'isolation thermique et la limitation de l'évaporation. Cette porosité aide ainsi à conserver l'eau et les solutés dans la seconde porosité, intra-micronodules.

On voit aussi que c'est le niveau d'organisation micronodules, ou plutôt la porosité correspondante, qui est plus sensible aux contraintes mécaniques et hydriques. Son colmatage signifie la perte de conductivité hydraulique, d'où l'apparition d'hydromorphie et également comme l'indiquent CHAUVEL & PEDRO (1978 b), la progression d'un front de dessiccation. Cependant il faut imaginer d'autres types de contraintes que celles que nous lui avons infligées ici, pouvant atteindre réellement le matériau en place, à un ou deux mètres de profondeur.

Néanmoins, la comparaison de différents échantillons, agrégats séchés et fractions remaniées, nous a permis d'étayer la description de toute l'organisation du matériau qui nous intéresse et le détail de la géométrie de l'espace poral.

Nous n'avons pas eu besoin de faire des hypothèses sur le rôle du fer, la réactivité de la kaolinite, mais il est évident que ces plaquettes seules et inertes n'auraient aucune raison de se disposer en microdomaines orientés désorientés entre eux et en micronodules. Les résultats de granulométrie indiquent aussi l'existence de liaisons n'existant

pas entre des particules de kaolinites pures. Nous verrons plus loin les résultats qui peuvent nous éclairer indirectement sur la nature de ces liaisons.

Mais nous allons d'abord achever ce travail de caractérisation des constituants et de leur disposition mutuelle (organisation) en essayant d'identifier la nature et quantifier l'étendue des différentes surfaces. Notamment la relative disposition de la kaolinite et des oxydes de fer, la question du "coating" n'ont pas été vues dans ce chapitre 2.

C H A P I T R E III

PHENOMENES D'ADSORPTION AUX INTERFACES

SOLIDES-SOLUTIONS

A. INTRODUCTION

Il est difficile d'étudier directement les interfaces solide-solide, hormis avec certains systèmes préparés au laboratoire. Nous allons dans ce chapitre examiner la nature et l'étendue des différentes surfaces accessibles dans le matériau de départ, non désagrégé, non modifié par aucun traitement. Dans le chapitre suivant, nous essaierons au contraire de rompre des liaisons entre les constituants, de façon contrôlée, afin de remonter à la nature des liaisons.

L'examen des surfaces du matériau naturel poursuit deux objectifs: d'abord, en faisant l'hypothèse que les surfaces accessibles ne sont pas radicalement différentes de celles qui contractent les liaisons, il est important d'essayer de connaître leur nature, leur réactivité ; c'est l'aboutissement de la démarche de caractérisation des constituants, puisque c'est à travers leurs surfaces qu'ils interagissent.

Ensuite, sans formuler aucune hypothèse, des résultats indiquant clairement quelles sont les différentes surfaces accessibles et quelles sont les aires respectives, confrontés aux résultats des déterminations d'aires BET du matériau total et du matériau déferrifié, devraient répondre à la question de la disposition respective des constituants kaolinite et oxyde de fer: "coatings", ou particules dissociées...? Cette question se situe dans le cadre de l'étude de l'organisation des constituants à l'intérieur des micro-agrégats, mais cette disposition de l'argile et de l'oxyde peut également être considérée en tant que résultat de leur interaction. Ce second objectif, nature et étendue des surfaces du matériau, est notre objectif principal.

Nous allons pour cela sonder les surfaces, ce qui est classique, en recherchant une sonde plus spécifique d'un des constituants que l'azote, qui nous a servi à déterminer les aires totales. Nous connaissons les travaux de OTTO & SHELEFF (1970), qui mesurent des surfaces catalytiques d'oxydes de fer supportés par des silico-alumines, grâce à la chimisorption préférentielle de NO sur les surfaces ferriques et ferreuses. Mais ces expériences ne peuvent être conduites qu'en enlevant l'eau chimisorbée par des prétraitements incompatibles avec la stabilité thermique de nos constituants. On peut considérer que les surfaces d'argile et d'oxyde se différencient en milieu aqueux par leurs pouvoirs donneurs, ou accepteurs de protons; on peut alors opter pour le choix d'un acide faible qui réagirait avec les surfaces basiques d'oxydes et non avec celles plus acides de l'argile. Cependant, l'établissement d'isothermes pose des problèmes en solution diluée, du fait de la compétition avec un grand nombre de molécules d'eau et en solution concentrée pour des raisons de précision ; on peut également avoir des cinétiques contraignantes à respecter, par exemple une semaine de temps de contact entre l'acide benzoïque et la goethite (PARFITT et al., 1977).

Nous avons opté pour des interactions fortes en milieu aqueux, avec des acides relativement forts, donnant des anions à pH acide : dans la mesure où l'intensité des réactions de chimisorption suivent en première approximation l'ordre des valeurs des constantes de stabilité des complexes en solution (HINGSTON, 1981), on peut relever divers acides qui présentent des constantes de complexation plus élevées avec le fer qu'avec l'aluminium. Nous n'avons pas retenu le phosphate malgré les nombreuses données de la littérature, du fait qu'il montre au moins autant d'affinité pour les bords de kaolinite ou de gibbsite que pour les surfaces d'oxydes ferriques (PARFITT et al., 1977) et surtout qu'il s'y fixe de façon plus compacte (idem ; MULJADI et al., 1966).

Nous avons remarqué l'acide citrique, qui montre une chimisorption, tridendate d'après CORNELL & SCHINDLER (1980) ; à saturation, l'encombrement du citrate sur la surface de la goethite ou d'un oxyde amorphe est remarquablement constant : 1,0 molécules/nm^2 ; ceci est sans doute en rapport avec la configuration stricte du complexe en surface. BOWDEN et al. (1980) trouvent la même valeur, sur la goethite et montrent que c'est la concentration en l'anion citrate trivalent qui détermine essentiellement la quantité chimisorbée. Les complexes simples de l'acide citrique sont plus stables avec le fer qu'avec l'aluminium. L'établissement d'isothermes de fixation d'acide citrique est enfin facilité par la disponibilité des techniques de marquage par le carbone 14.

B. ECHANTILLONS

Du fait que l'acide citrique n'a pas été couramment utilisé, nous avons repris des mesures de fixation par des oxydes synthétiques : goethite, ferrihydrite et hématite (tableau 3-1). Il est important de considérer une kaolinite de référence puisqu'il s'agit du principal constituant du matériau rouge de Casamance, nous avons retenu une kaolinite de gisement, Saint-Austell, bien cristallisée ; la principale impureté est un mica plus grossier. Cependant, nous verrons qu'il est important de faire varier la cristallinité des échantillons, d'où la recherche d'une autre kaolinite de référence. Les méthodes de déferrification courantes emploient des complexants (citrate, oxalate) dont la désorption est difficile (chapitre 4) ; un échantillon de Casamance rouge déferrifié ne pourrait donc pas servir pour des études de fixation de l'acide citrique par sa kaolinite. Nous avons alors retenu l'échantillon de Casamance beige (chapitre 1) : la kaolinite est cristallochimiquement

TABLEAU 3-1

Echantillons servant aux mesures de fixation d'acide citrique

Echantillon	Origine	Caractéristiques principales	Surface BET(m^2/g)
Goethite	Méthode ATKINSON et al.,1968	Goethite pure de grande surface	73
Hématite	MATIJEVIC & SCHEINER (1918) hydrolyse à 100°C de $FeCl_3$ dilué	Pure, particules uniformes bien cristallisées	40
Ferrihydrite	Neutralisation de nitrate ferrique par KOH. Lavages et dialyse rapides. Lyophilisation	Très amorphe, pure, bien lavée	230
Saint-Austell	Matériau industriel "Suprème"	Kaolinite bien cristallisée ∿ 5 % mica 0,4 % Fe_2O_3	16,5
Casamance beige < 100 µm	Tamisage à sec	41 % kaolinite 0,8 % Fe_2O_3	24
Casamance rouge < 200 µm	Tamisage à sec	50,5 % kaolinite 5,6 % oxide ferr. (cf. tableau 4-1)	29

voisine de celle du matériau rouge, car les sols rouges se transforment en sols beiges en un temps relativement court (CHAUVEL, 1976) et cela se retrouve en diffraction X ou en spectroscopie IR. La surface BET est plus élevée (tableaux 1-11 et 3-1), mais il sera toujours possible de rapporter les quantités fixées à la surface BET. Contrairement à une kaolinite déferrifiée au laboratoire, la kaolinite du matériau beige peut être considérée comme étant en équilibre avec un milieu physicochimique voisin de celui du sol rouge.

En ce qui concerne les oxydes de fer présents dans le matériau beige, ils sont répartis de façon plus hétérogène que dans le matériau rouge (CHAUVEL, 1976). Les fractions granulométriques, du matériau brut jusqu'aux fractions fines tamisées, observent un rapport Fe/Al décroissant, contrairement à ce qui se passe avec l'association du sol rouge. En conséquence, le matériau beige < 100 µm est appauvri en oxyde de fer par rapport au matériau de sol et enrichi en kaolinite, dont les surfaces sont certainement peu perturbées par les oxydes.La surface développée par cet échantillon est donc essentiellement la surface d'une kaolinite propre. Les caractéristiques des échantillons sont rassemblées dans le tableau 3-1.

C. METHODES

Les quantités fixées ont toujours été déterminées par la méthode des restes à partir des données de comptage à scintillation.

Nous avons dissous les molécules d'acide citrique, marquées par deux carbones 14, fournies par le CEA, de pureté radiochimique contrôlée par chromatographie sur plaques, dans une solution d'acide citrique non marqué (entraîneur), en utilisant de l'eau déminéralisée filtrée. A partir de cette solution-mère, nous avons préparé des

solutions de concentration initiale variable (C_i) jusqu'à 0,02 M et de radioactivité suffisante pour éviter une dispersion statistique trop grande des résultats. Le pH est ajusté par addition de soude. La force ionique, qui influence l'activité des ions citrate, est contrôlée par addition de NaCl, en tenant compte du sodium provenant de la soude, mais pas des concentrations en les espèces citriques. Dans un premier temps, la force ionique était ainsi approximativement 0,02 , puis nous l'avons fixée à 0,2.

Nous avons établi les isothermes à pH constant (pH 5), puis des courbes $Q_{ads} = f(pH)$ à concentration totale en citrate constante.

Dans le cas des isothermes établis à pH constant, nous partons en fait de solutions à des pH différents de 5, car il se produit des modifications de pH (après contact et centrifugation), qui proviennent en premier lieu des phénomènes d'échanges de cations. L'effet des écarts observés malgré ces précautions au niveau du pH à l'équilibre est discuté juste après l'exposé des résultats ; il est faible dans la mesure où la fixation varie peu avec le pH, autour de pH 5. Un autre avantage du choix de ce pH, hormis le fait que ces mesures apportent des renseignements sur la réactivité du système dans des conditions naturelles de pH, est la faible solubilité des oxydes de fer en dépit du pouvoir complexant de la molécule. Avec les matériaux kaolinitiques, c'est surtout l'aluminium qui passe en solution, en partie du fait d'échanges cationiques.

Les courbes de fixation en fonction du pH sont établies en partant d'une concentration initiale 0,01 M en acide citrique. Les concentrations à l'équilibre sont bien sûr inférieures et variables, mais cette variation est faible et n'a pas une grande influence sur la quantité fixée, au moins au voisinage de pH 5, puisqu'une concentration initiale 0,01 M correspond nettement aux paliers des isothermes à pH 5.

Un temps de contact de quatre heures a été retenu pour toutes les déterminations après des études de cinétiques de fixation et de la mise en solution de Fe provenant des oxydes, en particulier de la ferrihydrite. La cinétique de fixation est plus rapide pour l'acide citrique que pour le phosphate; ceci est en accord avec les études de compétition de NAGARAJAH et al. (1968).

La présence d'un peu de fer dans la solution est testée du point de vue de l'amortissement du phénomène de scintillation (quenching couleur), mais il apparaît insignifiant ; une correction est néanmoins appliquée, à partir d'une courbe de quenching relativement universelle, puisqu' un quenching est observable d'après les mesures d'étalonnage externe, surtout après les contacts à pH basique ; il devrait être dû à la présence de microparticules.

D. RESULTATS

1. LES ISOTHERMES DE FIXATION A pH 5 SUR LES OXYDES FERRIQUES

Les figures 3-1 à 3-3 représentent les isothermes de fixation d'acide citrique sur chaque oxyde pour une concentration à l'équilibre comprise entre 0 et 0,008 M, en milieu NaCl 0,01 N. Le pH augmente pendant le contact, d'autant plus que la concentration en acide citrique est faible. Les différences entre les pH initiaux n'ont pas été toujours suffisantes. C'est ainsi que l'on trouve souvent 5,5 (5,45 au maximum avec la ferrihydrite) en début d'isothermes, deux points entre 5,6 et 6,0 avec les autres échantillons mais en outre deux points à 6,5 et 6,8 avec la goethite. Les données de variation avec le pH (CORNELL & SCHINDLER, 1980 ; et voir le paragraphe 3 plus loin) montrent que, autour de pH 5, la position des points serait peu affectée par un respect du pH

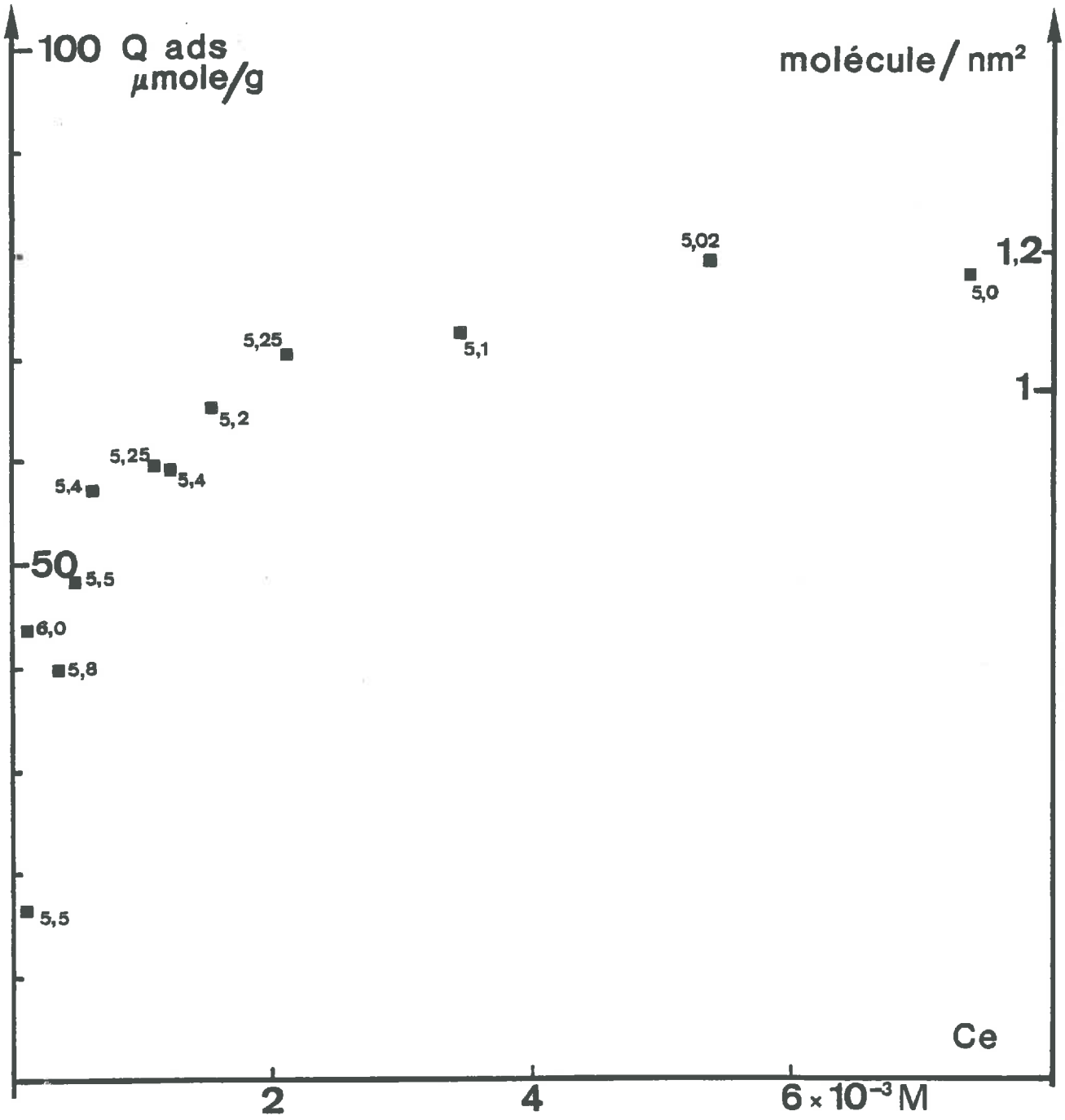


Fig. 3-1 - Isotherme d'adsorption de citrate par l'hématite (indication du pH à l'équilibre)

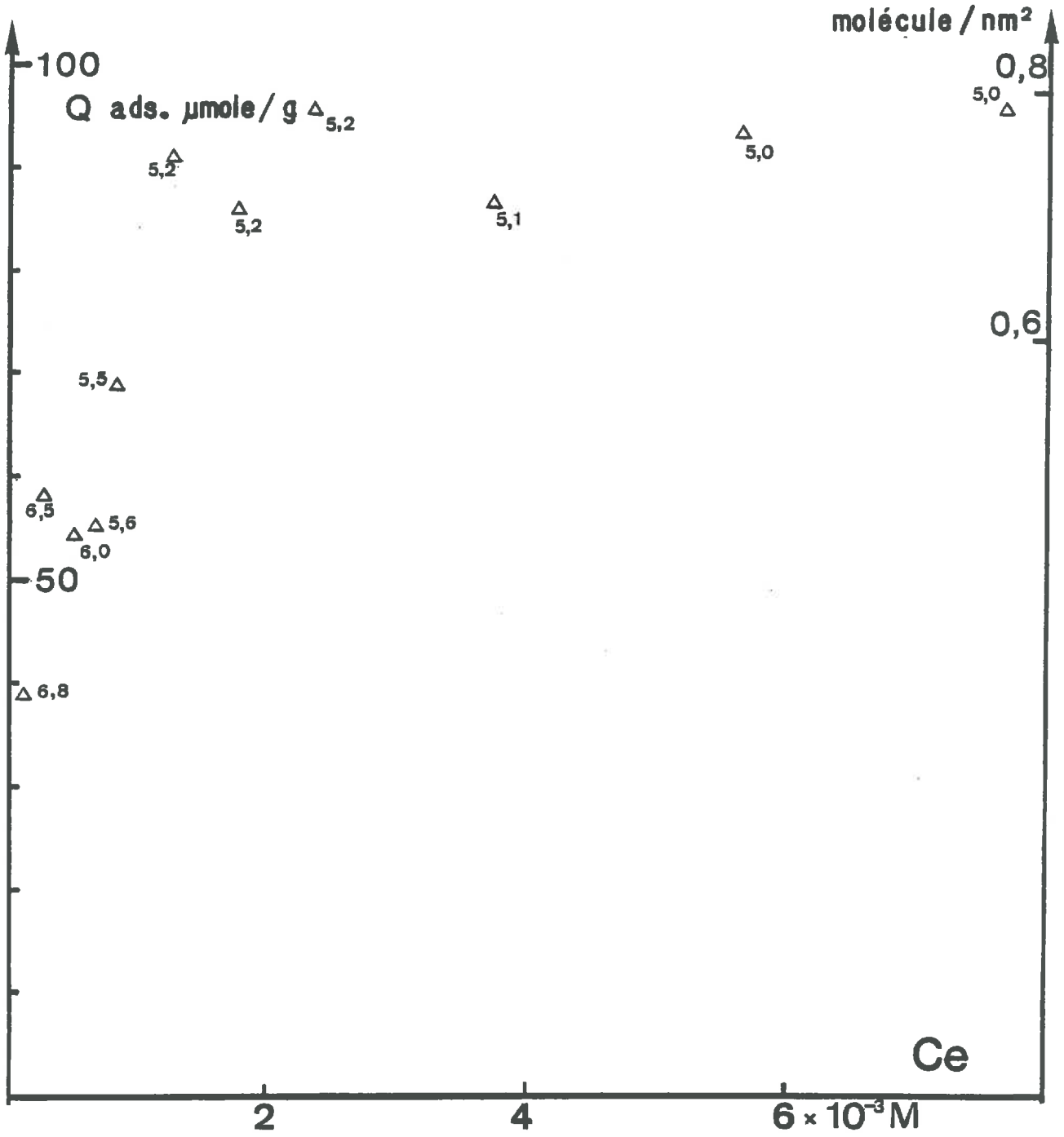


Fig. 3-2 - Isotherme d'adsorption de citrate par la goethite (indication du pH à l'équilibre)

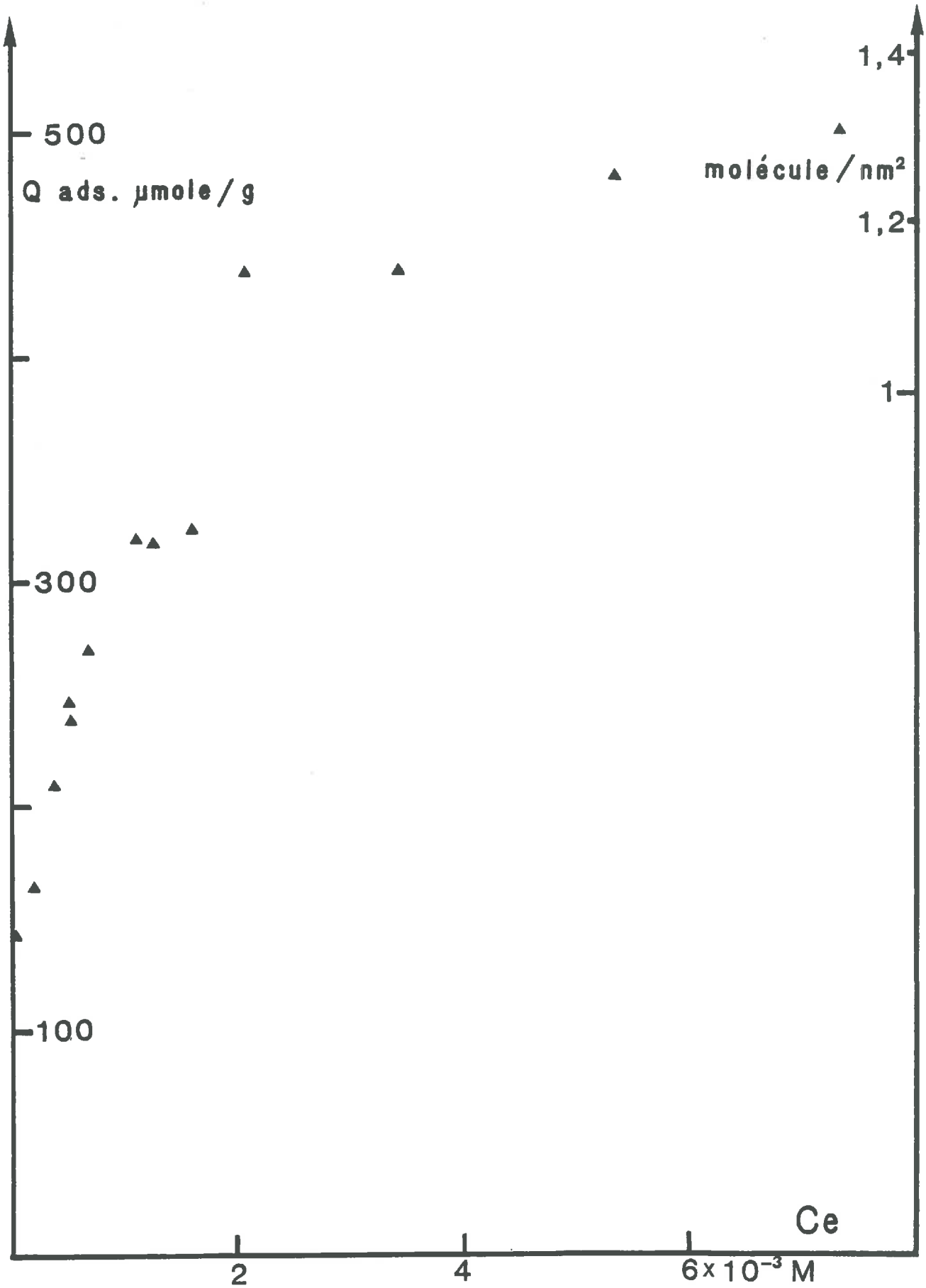


Fig. 3-3 - Isotherme d'adsorption de citrate par la ferrihydrite

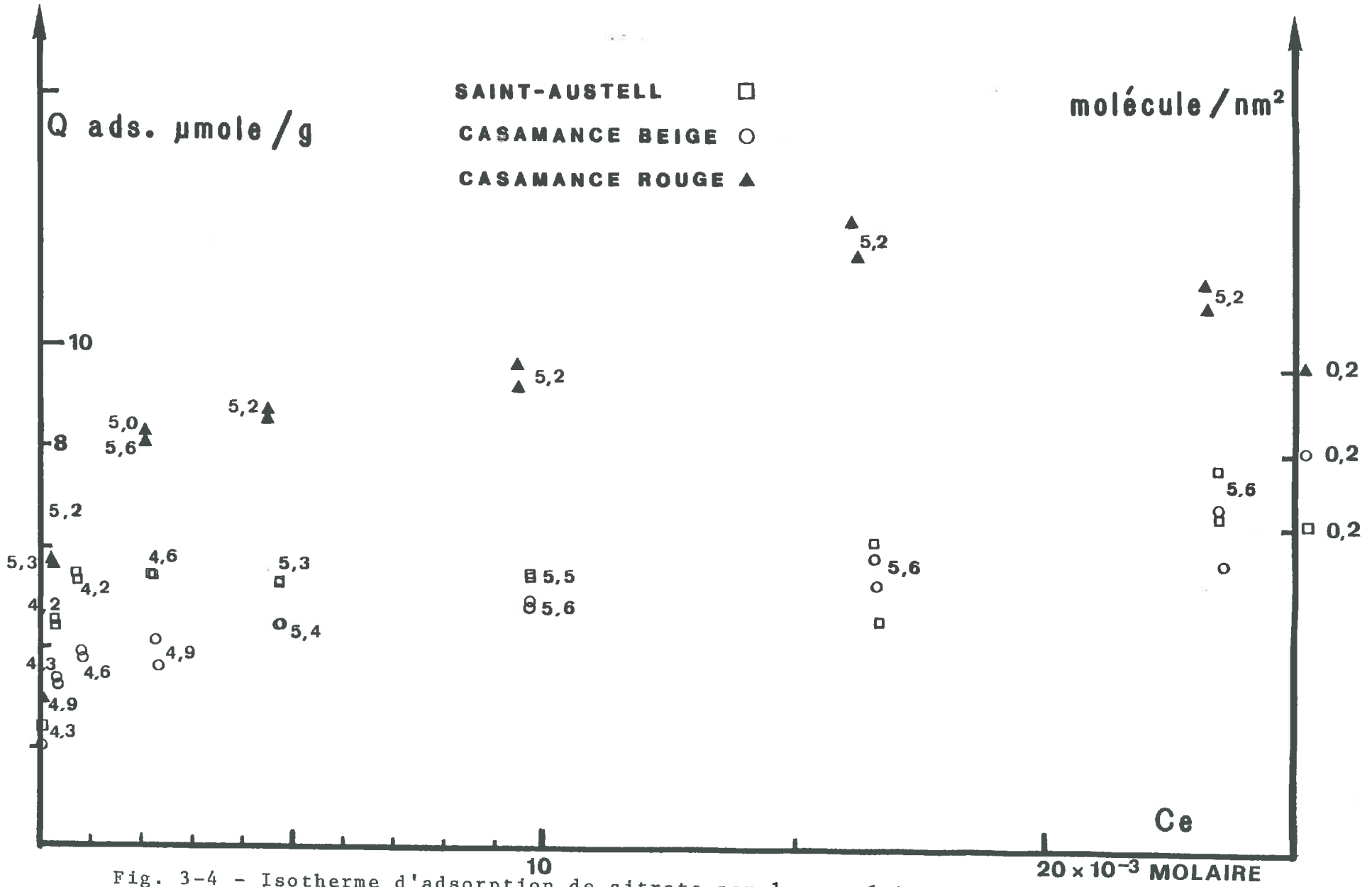


Fig. 3-4 - Isotherme d'adsorption de citrate par les matériaux kaolinitiques (indication du pH à l'équilibre)

voulu. Les points expérimentaux seraient rehaussés, les plus affectés étant évidemment ceux établis à pH > 6 . Cette considération ne peut que renforcer l'impression que la goethite montre la plus forte affinité pour le citrate, au sens de la forme de l'isotherme. Les isothermes sont de type H ("high affinity", d'après la classification de GILES et al., 1960, c'est-à-dire avec un départ tangent à l'axe des ordonnées) et avec la goethite par rapport à la ferrihydrite et l'hématite, le palier est atteint pour une concentration à l'équilibre plus faible.

Dans le cas de la ferrihydrite, on n'atteint pas réellement un palier pour les concentrations entre 0,003 et 0,008 M. On pourrait expliquer ceci par une modification de l'échantillon d'autant plus importante que la concentration en acide est forte. Cependant, la dissolution est faible (< 400ppm) et nous avons mesuré la surface BET de la ferrihydrite ayant subi un contact avec l'acide citrique à la plus forte concentration et comparé ce résultat avec la mesure obtenue sur le matériau initial. La surface n'a pas augmenté, il semble donc que l'augmentation de la fixation n'est pas liée à une dissolution entraînant la division de l'échantillon.

Un résultat important est que les quantités maximales fixées, rapportées à l'aire BET, soit les Q_M , sont relativement constantes (on peut lire, d'après les échelles des ordonnées à droite des figures 3-1 à 3-3) que Q_M est compris entre 0,8 et 1,2 molécule/nm^2.

2. LES ISOTHERMES DE FIXATION SUR LES MATERIAUX KAOLINITIQUES

La figure 3-4 représente les isothermes de fixation sur les échantillons kaolinitiques, pour C_e comprise entre 0 et 0,025 M dans un milieu NaCl 0,01 N. Les échantillons argileux abaissent le pH, contrairement aux oxydes purs et l'on descent jusqu'à pH 4,2-4,3 pour quelques points relatifs à Saint-Austell et Casamance beige. Aux fortes

concentrations, les pH sont au contraire trop élevés, le pouvoir tampon de l'acide citrique ayant été sous-estimé. Le matériau rouge, kaolinite-oxyde de fer, a le comportement le plus facile ; mis à part un point à 5,6, les pH sont compris entre 4,9 et 5,3. Toujours d'après la forme des isothermes, la kaolinite de Saint-Austell montre plus d'affinité pour le citrate que les matériaux de Casamance.

La force ionique est plus élevée en fin d'isothermes mais reste dans le même ordre de grandeur. Les derniers points (Ce > 0,01 M) posent aussi un problème de précision, (Ci-Ce)/Ce étant très faible. Par la suite, la force ionique a été imposée par NaCl 0,1 N, mais ceci accentue les baisses de pH après les contacts avec les kaolinites, en relation avec le déplacement d'Al.

Encore une fois, les données de variation avec le pH montreront que, dans la gamme de pH 4-6, au niveau du palier (Ci = 0,01 M), les quantités fixées sont indépendantes du pH. On peut donc valablement comparer les quantités correspondant à ces paliers de la figure 3-4.

Ces quantités rapportées aux aires BET (Q_M) sont voisines si l'on compare les matériaux kaolinitiques entre eux, mais environ 5 fois plus faibles, comparées avec celles relatives aux oxydes de fer (Fig.3-3 et 3-4, échelles à droite).

3. LES COURBES VARIATIONS AVEC LE pH

La figure 3-5 représente la variation des quantités fixées par la goethite avec le pH à l'équilibre en partant d'une concentration initiale 0,01 M. Les variations de concentration à l'équilibre sont négligeables. La force ionique est contrôlée par NaCl + NaOH 0,1 N. Conformément aux travaux de CORNELL & SCHINDLER et BOWDEN et al. (1980), la quantité fixée décroît avec le pH, la fixation est nulle vers pH 10. D'aprés les premiers auteurs, elle est pratiquement constante entre pH 3 et pH 5, alors que nous

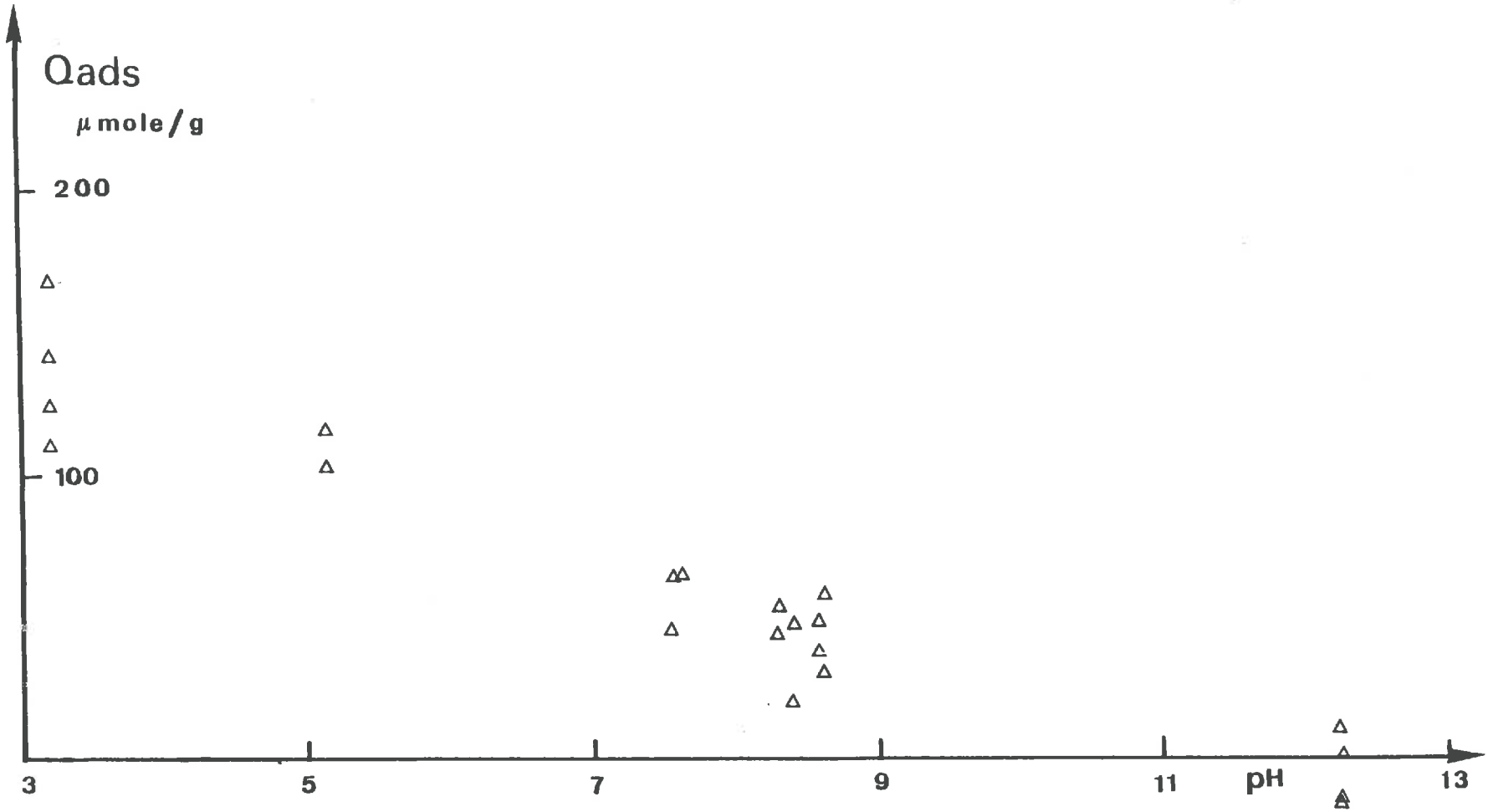


Fig. 3-5 - Variation avec le pH de la quantité fixée à l'équilibre par la goethite (concentration initiale 0,01 M)

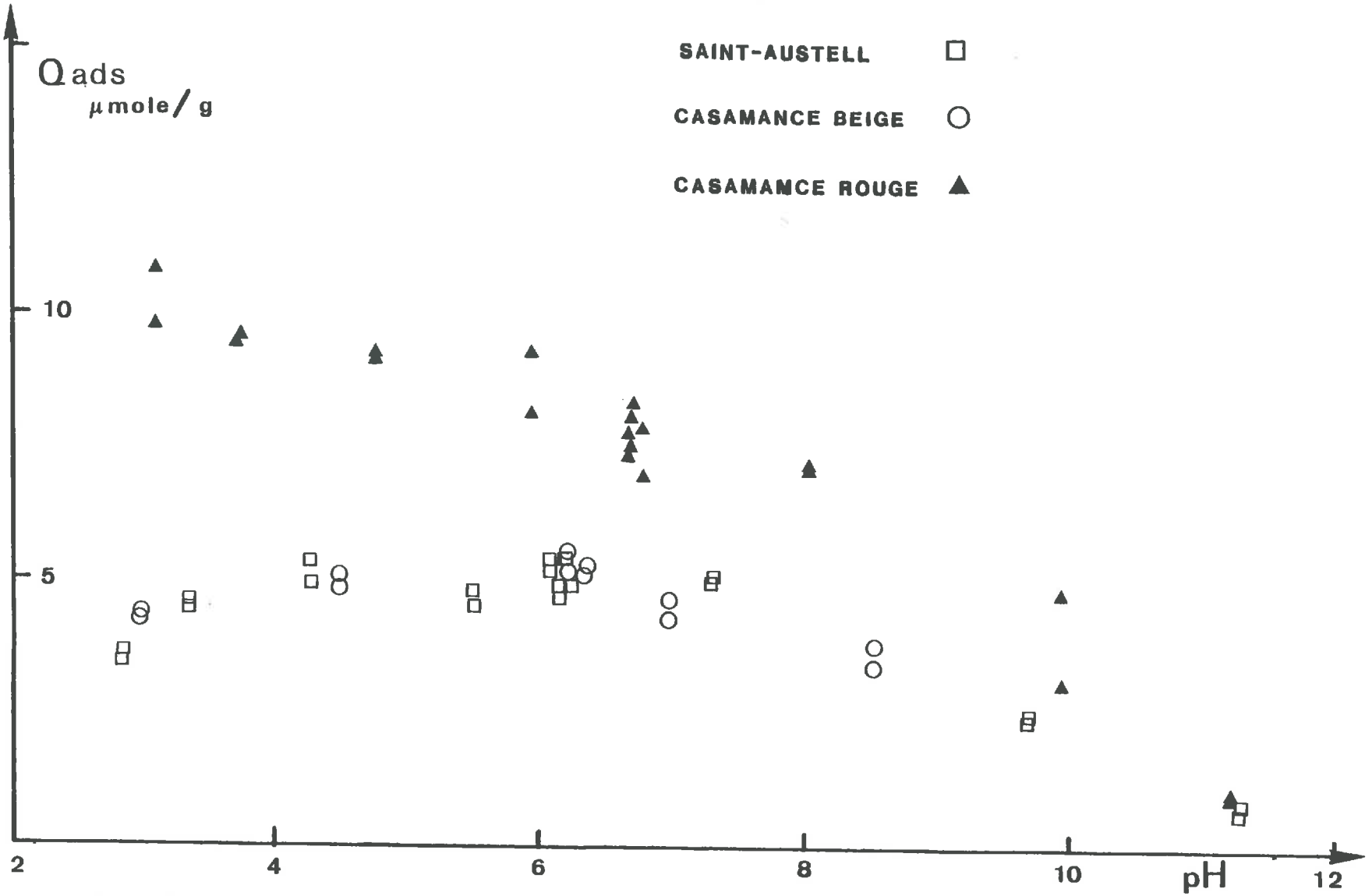


Fig. 3-6 - Variation avec le pH de la quantité fixée à l'équilibre par les kaolinites

observons une légère diminution avec le pH dans cette zone.

Sur la figure 3-6, les courbes relatives à Saint-Austell et Casamance beige croissent légèrement dans cette zone. Elles présentent un maximum en forme de plateau dans la zone de pH 4-7 ou 5-6. Par contre, la courbe relative à Casamance rouge ressemble à celle obtenue pour la goethite. Le pH pour lequel la fixation devient nulle est cependant plus élevé : pH 12 pour Casamance rouge comme pour Saint-Austell.

On peut remarquer que des ions citrates complexent l'aluminium qui passe en solution à pH acide et expliquer ainsi, par une baisse de l'activité des anions citrate, la diminution de la fixation par Saint-Austell lorsque le pH décroît de 5 à 3. Cette baisse d'activité évoquée doit être de l'ordre de grandeur du rapport concentration en Al/ concentration en ligand, soit 1/10 lors de la dissolution de 200 ppm d'Al des matériaux. Cependant l'extraction d'Al de Saint-Austell par le citrate est comparable à pH 2,6 et pH 5 (respectivement 250 et 200 ppm) et le matériau Casamance rouge libère en solution un peu plus d'Al que la kaolinite de Saint-Austell, alors que la fixation augmente sur le matériau rouge vers les pH acides.

L'ensemble de ces résultats montre donc bien des différences de comportement des adsorbants vis-à-vis de la molécule-sonde, différences qu'il faut essayer maintenant d'interpréter, de quantifier.

E. INTERPRETATION DES RESULTATS

1. APPLICATION DE L'ETUDE DE LA FORME DES ISOTHERMES

Les isothermes rapportées sur les figures 3-1 à 3-4 peuvent être linéarisées si elles respectent l'équation de Langmuir :

$$Q_{ads} = \frac{N_s K_L}{1 + K_L C_e} C_e \qquad (1)$$

où N_s est le nombre total de sites, exprimé par exemple en mole/g d'échantillon et K_L est une constante tout à fait analogue à celle d'un équilibre en solution (ADAMSON, 1982). RUBIN & MERCIER (1981), citant DOWD & RIGGS, notent que la meilleure linéarisation du point de vue statistique n'est pas celle en $1/C_e$ mais

$$C_e / Q_{ads} = 1/N_s K_L + (1/N_s) C_e \qquad (1 \text{ bis})$$

Les données expérimentales ainsi transformées ne donnent pas des courbes d'allures linéaires. Les échantillons qui satisfont le mieux à cette linéarisation sont l'hématite et la goethite, puis la ferrihydrite (coefficient r^2 respectivement égaux à 0,9987, 0,9898). On peut penser que les hypothèses de Langmuir (homogénéité de sites et non interaction entre les molécules fixées) seraient mieux vérifiées en début d'isothermes. Les calculs successifs de K_L par régression sur les points d'abscisses compris entre 0 et C_e donnent des courbes $K_L (C_e)$ qui en général décroissent asymptotiquement. On trouve des valeurs élevées de K_L en début d'isothermes avec les échantillons kaolinitiques, la goethite, puis la ferrihydrite. Les courbes correspondantes $N_s (C_e)$ présentent la même forme. Elles peuvent aider à extrapoler les courbes brutes d'isothermes jusqu'à la valeur d'un palier, qui apparaît bien avec la plupart des échantillons sauf la ferrihydrite.

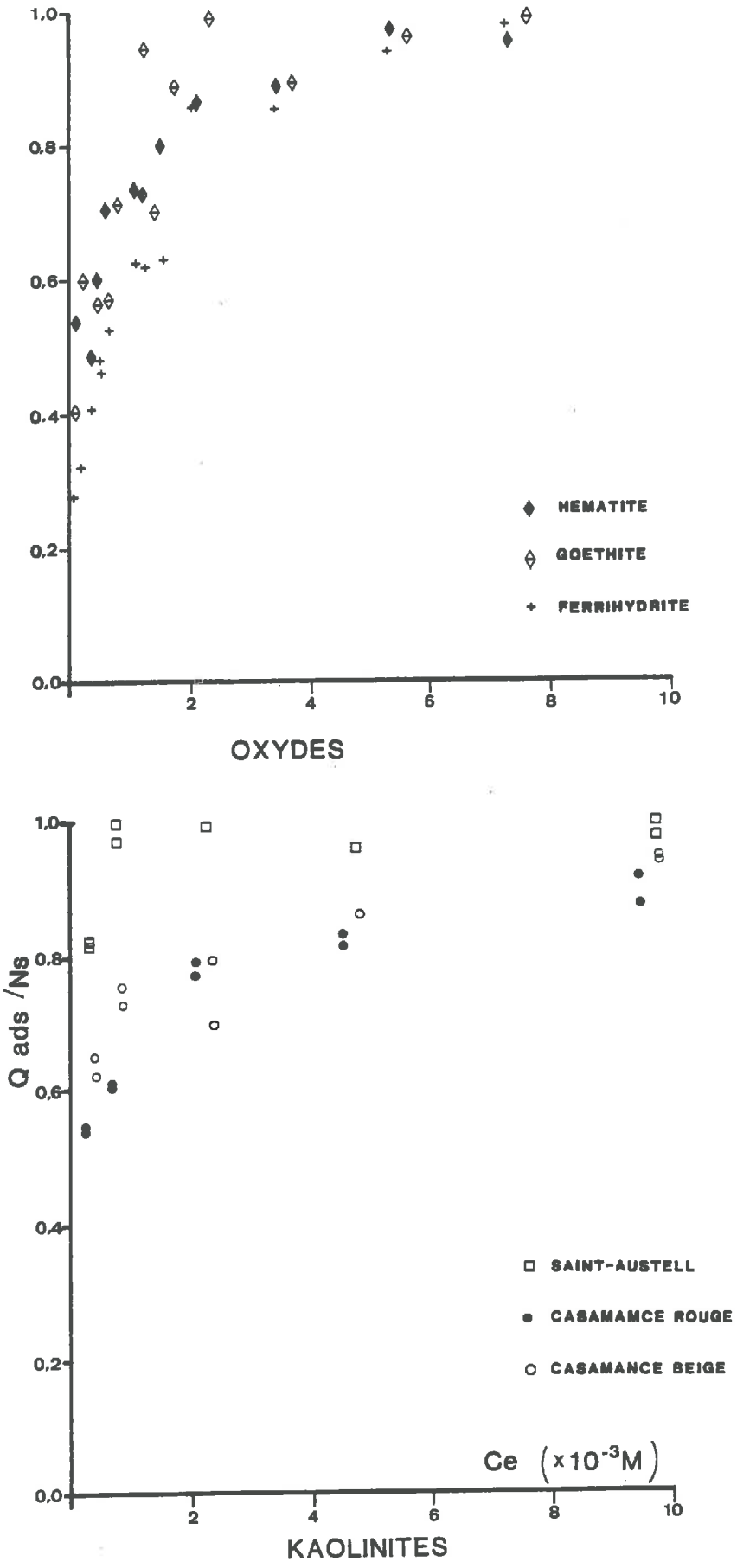


Figure 3-7 : Isothermes de fixation d'acide citrique normalisées (quantités rapportées à Ns) (cf texte).

Il existe d'autres formalismes, plus complexes, séparant notamment l'interaction électrostatique de l'interaction chimique, en divisant la constante K_L par un terme de type statistique de Boltzmann. La complexité varie selon le nombre de couches de potentiels différents au voisinage de la surface et la localisation des différents ions dans ces couches (GRAHAME, 1947 ; DAVIS et al., 1978 ; JAMES, 1981 ; STUMM et al., 1970 ; SCHINDLER, 1981 ; BOWDEN et al., 1980 ; KLEIJN & OSTER, 1983 ; MOREL et al., 1981 ; SPOSITO, 1984). On peut aussi envisager d'ajuster les données en prenant deux (trois) types de sites pour un échantillon et appliquer l'équation somme de deux (trois) Langmuir. Cette démarche est toujours pratiquable mathématiquement (SPOSITO, 1982) et parfois justifiée par des expériences complémentaires (influences du pH, de la force ionique, bilans : RYDEN et al., 1975, 1977). Nous avons pratiqué des simulations avec les équations proposées par MOREL et al. (1981), GOLDBERG & SPOSITO (1983), qui nous ont servi plus loin à discuter de l'allure des courbes $Q_{ads}(pH)$, mais nous n'avons pas cherché à ajuster nos données expérimentales.

En l'absence d'un nombre suffisant de points expérimentaux précis, ou d'autres types d'information, nous pouvons comparer qualitativement les isothermes en rapportant les quantités fixées au niveau du palier déterminé par les courbes $N_s(C_e)$. On obtient la figure 3-7. Elle confirme que les isothermes relatives à la goethite et à Saint-Austell montrent la plus forte affinité, les autres kaolinites montrent également une forte affinité en tout début d'isothermes mais rejoignent ensuite la courbe basse de la ferrihydrite. On peut interpréter ces différences en termes de nature des minéraux, la goethite étant plus réactive que l'hématite (PARFITT, 1978), mais aussi en termes de cristallinité : les minéraux les mieux cristallisés interagissent plus fortement avec l'adsorbat : hématite > ferrihydrite, Saint-Austell > Casamance. Cette relation d'ordre avec la cristallinité peut être liée à une distribution dans la nature des sites, élargie avec les

matériaux amorphes en direction des situations moins favorables à l'adsorption. La composante d'interaction de la surface avec l'eau, qui entre dans le bilan énergétique de l'adsorption, peut également défavoriser les composés plus hydratés comme la ferrihydrite.

2. UTILISATION QUANTITATIVE DES MESURES DE FIXATION D'ACIDE CITRIQUE

Si nous considérons non plus la forme des isothermes, mais les valeurs absolues des paliers, rapportées aux surfaces BET, soit Q_M, nous avons des densités comprises entre 0,8 et 1,2 molécule/nm^2 sur les oxydes. CORNELL & SCHINDLER (1980) proposent une configuration de la molécule assurant une triple liaison avec les atomes de fer de la face (100) de la goethite. Les molécules ainsi fixées sont relativement écartées les unes des autres. Les différences de densité sur les oxydes sont sans rapport avec l'affinité discutée plus haut, elles peuvent être interprétées comme l'indication des différentes dispositions des sites en surface, qui donnent des résultats statistiques différents. On admet donc que pratiquement toutes les surfaces d'oxydes ferriques sont "couvertes", avec cette densité d'environ 1 molécule/nm^2, par le citrate à la concentration centimolaire dans la solution.

Pour les kaolinites, on trouve 0,17, 0,20, 0,12 molécule/nm^2 sur, respectivement, Saint-Austell, Casamance rouge et beige, à la concentration à l'équilibre de 0,01 M. Ces points sont bien situés sur un palier pour la première kaolinite. Le palier est moins net avec les matériaux de Casamance.

Malgré cette imprécision, il apparaît bien que les oxydes ferriques et les matériaux argileux présentent, dans le même domaine de concentration à l'équilibre dans la solution, un phénomène de saturation d'un ensemble de sites. Ces niveaux de saturation sont de l'ordre de 5 fois plus

faibles (4 à 10 fois) avec les argiles qu'avec les oxydes.

La première conclusion est qu'**il n'existe pas de coating** au sens où les 29 m^2/g de Casamance rouge sont loin de fixer comme 29 m^2 de surface ferrique (hématite, goethite, ferrihydrite).

Pour décrire ce qui se passe avec le matériau de notre étude et dresser le bilan de ces surfaces accessibles, examinons les données relatives aux argiles : 0,17 ; 0,2 ; 0,12 molécule/nm^2 à la saturation sur respectivement Saint-Austell, Casamance rouge et beige, indiquent que les kaolinites de sols fixent l'acide citrique avec une densité moindre que celle de gisement et que le matériau rouge fixe aussi par ses surfaces d'oxydes de fer (avec une densité élevée).

Il est peu probable que 0,17 molécule/nm^2 "recouvrent" de façon uniforme toutes les surfaces de la kaolinite de Saint-Austell. Il est beaucoup plus probable que les molécules n'occupent qu'une partie des surfaces des kaolinites ; le rapport à l'encombrement de 1 molécule/nm^2 considéré comme correspondant à la saturation d'une surface vaut alors 0,17, 0,20, 0,12 pour les 3 échantillons respectivement. On peut rapprocher 0,17 des 24 % de surfaces latérales de la kaolinite de Saint-Austell (CAMBIER, 1984). Alors, en considérant que la part des surfaces latérales est plus importante pour la kaolinite de Casamance rouge (chapitre 1) et que les deux kaolinites de Casamance sont semblables (avec des aires différentes mais ceci est pris en compte lors du calcul des Q_M), on peut affiner les conclusions :

- l'acide citrique se fixe sur une partie des faces latérales de l'argile, ou sur toutes ces faces mais avec une densité un peu plus faible que sur les oxydes.
- la kaolinite bien cristallisée fixe davantage sur ces surfaces que les kaolinites de sols de Casamance

TABLEAU 3-2

Utilisation quantitative des données BET et de fixation de citrate à la saturation (palier, C_e = 0,01M).

Notations - Définitions - Grandeurs fixées :

S est la surface de la quantité d'association argile-oxyde présente dan 1g de matériau rouge < 200 µm.

I est l'aire de l'interface argile-oxyde dans 1 g de ce matériau.

c est le taux de recouvrement des oxydes de fer par le citrate (moléc//nm^2). Les matériaux rouge et beige fixent respectivement 9 e 4,8 µmole de cit./g.

F est la surface spécifique des oxydes de fer dans Casamance rouge. L surface spécifique de la kaolinite vaut 44 m^2/g.

r est la proportion de surfaces latérales.

(') est relatif au matériau beige.

Hypothèse générale : Les kaolinites de Casamance rouge et beige réagissent de façon identique avec le citrate.

Hypothèses particulières - Modèles :

A = fixation de citrate et interface (I) sur les faces latérales.

B, **C** = fixation sur les faces latérales. - I partout indifféremment. - I sur les faces basales.

D = fixation et interface I partout indifféremment.

Calculs selon plusieurs modèles et selon diverses approches numériques - (S'=24) -->			**A**	**B**	**C**	**D**
S=29	c=1,2	r=r'=0,4	I=-6	-5	-4,5	-5
S=29	c=0,8	r=r'=0,4	-5,4	-4	-3,4	-4
S=27	c=0,8	r=r'=0,4	-2,2	-1,6	-1,4	-1,
S=27	c=0,6	r=r'=0,4	-0,3	-0,3	-0,2	-0,
S=25	c=0,6	r=r'=0,4	+3,6	+2,2	+1,8	+2,
S=27	c=0,5	r=r'=0,4	+1,7	+0,9	+0,7	+0,
S=27	c=0,8	r=r'=0,3	-2,7	-1,6	-1,4	
S=27	c=0,6	r=r'=0,3	-0,7	-0,3	-0,2	
S=27	c=0,8	r=0,3 r'=0,4	-0,8	-0,6	-0,5	
S=27	c=0,8	r=0,4 r'=0,3	-5	-3	-2,5	
S=27	c=0,8	r=0,2 r'=0,3	-0,5	-0,3	-0,2	
S=27	c=0,8	r=0,2 r'=0,4	+0,5	+0,3	+0,3	

- le matériau rouge fixe également par les 6 % d'oxydes de fer qu'il contient.

Si l'on compare les deux matériaux de sols, en faisant toujours l'hypothèse de l'additivité des aires, on remarque que la kaolinite développe environ 22 m^2/g de l'échantillon rouge (50 % de ses 44 m^2 ; tableau 3-1 et chapitre 1) et une kaolinite semblable développe les 24 m^2 de l'échantillon beige. Aussi peut-on retrancher de la quantité fixée par le matériau rouge celle fixée par le beige (ou plus exactement, toutes choses étant supposées homothétiques, retrancher des 9 µmole/g du palier de fixation de Casamance rouge 22/24 fois les 4,8 µmole/g du palier de Casamance beige). Il reste 4,6 micromoles fixées par 0,056 g d'oxydes de fer (tableau 3-1). Ces oxydes fixent donc 82 µmole/g, ce qui donne une densité deux fois moindre qu'avec l'hématite synthétique (Fig.3-1) si l'on se rappelle que les oxydes de Casamance rouge développent une surface de 80 m^2/g au lieu des 40 m^2/g développés par cette hématite. Finalement, ou bien les faces latérales de la kaolinite de Casamance rouge et les surfaces de ses oxydes de fer fixent le citrate avec des densités particulièrement faibles, ou bien l'hypothèse d'additivité n'est pas juste, c'est-à-dire que des surfaces d'oxydes sont confondues dans le matériau naturel avec des surfaces latérales de kaolinite.

Nous avons à nouveau examiné cette hypothèse en regroupant les données quantitatives de ce chapitre et les données BET du chapitre 1. Avec les valeurs de 80 et 44 m^2/g respectivement d'oxydes de fer et de kaolinite, nous retrouvons comme dans le chapitre 1 que l'additivité appliquée à la constitution du matériau < 200 µm donne une valeur calculée un peu inférieure (27 m^2/g) à la valeur mesurée (29 m^2/g). La différence peut être expliquée par l'aire développée par les oxydes de silicium et de titane. Nous avons ainsi une première source d'adaptabilité des données : l'aire totale du système naturel kaolinite-oxyde de fer est comprise entre 27 et 29 m^2/g. Nous bénéficions

également d'une certaine latitude en ce qui concerne la densité à la saturation sur les oxydes : 0,8 à 1,2 molécule/nm^2. Les oxydes du sol ne sont pas cristallisés comme l'hématite synthétique, ni amorphes comme la ferrihydrite. L'hypothèse de fixation sur les faces latérales enfin n'est pas définitive et un modèle d'association argile-oxyde peut localiser les interfaces entre les deux constituants sur les faces latérales, basales de l'argile, ou sur toutes ces faces.

Le tableau 3-2 résume les données, les modèles hypothétiques et les résultats déduits.

Presque toutes les hypothèses se résolvent en une surface de contact négative. Ceci provient du fait que l'on trouve seulement neuf micromoles d'acide citrique sur le matériau rouge, par rapport à ce qui est fixé par la kaolinite de Casamance beige et les oxydes synthétiques et que toute hypothèse de surfaces de contact, même cachant préférentiellement les sites fixateurs de la kaolinite, suppose une augmentation de la surface spécifique des oxydes de fer, pour continuer à rendre compte des 29 m^2 (ou 27) par gramme d'échantillon (l'aire de la kaolinite étant incontournablement donnée par la mesure BET sur l'échantillon déferrifié) et finalement cette hypothèse entraîne une augmentation de la quantité d'acide fixé calculée.

Les seules hypothèses qui permettent de rendre compte des données numériques des chapitres 1 et 3 sont les suivantes :

- **surfaces de contact faibles** ;
- **faible fixation des constituants du matériau rouge** comparée aux oxydes synthétiques et à d'autres kaolinites, en particulier la kaolinite de gisement.

3. VARIATIONS DE LA FIXATION AVEC LE pH

Examinons maintenant les variations avec le pH. D'une manière générale, la fixation d'anions croît quand le pH décroît du fait de la variation des charges de surface. HINGSTON et al. (1972) présentent des "enveloppes" Q_{ads} (pH). Pour les phosphates, elles sont toujours strictement décroissantes avec des ruptures de pente au voisinage des pKa. Un maximum est observé pour la fixation du silicate. Ces auteurs indiquent que le mécanisme de chimisorption peut inclure le transfert d'un proton d'une espèce en solution non complètement dissociée vers un site négatif ou neutre de la surface. Ainsi, la probabilité d'avoir ce fonctionnement est maximale au voisinage des pKa quand deux espèces sont abondantes dans la solution. Cependant, l'influence de la densité de charges de surface de signe favorable à la fixation (soit +) se traduit par une variation plus monotone avec le pH.

A l'aide de modélisations plus complètes, BOWDEN et al. (1980) rendent compte des ruptures de pente quand l'espèce principalement adsorbable (HPO_4^{2-}, $C_6H_5O_7^{3-}$, SeO_3^{2-} ...) voit sa concentration brutalement varier. Avec le selenate, ils observent un plateau pour $3<pH<pK_a \simeq 7,5$, mais la courbe reste monotone et avec le phosphate ou le citrate, elle est même toujours strictement décroissante (cassures sans plateau). A concentration 0,008 M, en milieu NaCl 0,01 N, la fixation d'acide citrique sur la goethite s'annule vers pH 9,5-10. CORNELL & SCHINDLER (1980) présentent des résultats concordants, avec un plateau entre pH 3 et pH 5 et annulation à pH 10. GOLDBERG & SPOSITO (1983), GOLDBERG (1985), utilisent le modèle à capacité constante (STUMM et al., 1970) et interprètent les résultats de HINGSTON et al. (1972) et d'autres auteurs, par exemple, la présence d'un maximum pour la fixation de silicate. Avec ce modèle, les ruptures de pente au voisinage d'un pKa sont toujours probables et par ailleurs, la forme de la courbe

enveloppe est déterminée par le nombre et la nature des espèces chimisorbées et par les constantes d'équilibres qui s'y rapportent.

De ces données de la littérature, nous tirons que la fixation de citrate sur la goethite est toujours décroissante avec le pH, s'annulant vers 10 ; la partie croissante de pH 5 vers pH 3 est certainement en relation avec la fixation d'une espèce supplémentaire par rapport au complexe tridendate décrit par CORNELL & SCHINDLER (1980).

Les courbes de la figure 3-6 sont originales par la présence d'un maximum pour les kaolinites sans oxydes. La constante relative à la fixation qui produit sur la goethite cette remontée de pH 5 vers pH 3 doit être comparativement très faible avec les kaolinites et il n'y a pas de "relais" de l'espèce qui détermine la quantité fixée pour les pH >3. L'annulation de la fixation se produit vers pH 12. Ces deux différences observées, à pH acide et à pH basique, entre la goethite et la kaolinite, tiennent à la nature de l'adsorbant, aux équilibres de réaction de ses surfaces avec les ions de l'eau d'une part, les espèces de l'acide citrique en solution d'autre part.

Si l'on en arrive enfin au matériau qui nous intéresse, il est alors évident que deux types de sites existent : des sites type oxyde de fer qui imposent une augmentation de la fixation vers les pH de l'ordre de 3, ils l'emportent sur la diminution de la fixation par le deuxième type de site : le maintien d'une fixation non nulle jusque vers pH 12 révèle que le matériau rouge possède également les sites de type kaolinite. Les courbes Casamance rouge et Saint-Austell se rejoignent vers pH 11 après s'être rapprochées vers pH 10. La différence est relativement constante entre pH 4 et pH 7, puis augmente vers 3. Ainsi cette courbe différence rappelle la courbe relative à la goethite que l'on connaît par la littérature et la figure 3-5.

F. CONCLUSION

Les données de variation de Q_{ads} en fonction du pH confirment qualitativement ce que nous avons tenté de quantifier à partir des seules ordonnées des paliers des isothermes à pH 5, à savoir que les surfaces de kaolinite et les surfaces d'oxydes fixent l'acide citrique comme si les deux constituants étaient juxtaposés. La quantification exacte n'a pas été possible, nous avons vu que des données trop rapidement rapprochées et examinées pouvaient suggérer la conclusion que la nature avait fait disparaître des sites actifs en rapprochant les deux constituants au sein du matériau rouge. En fait, la faible quantité d'acide fixé par ce matériau, relativement à sa constitution, est à la limite raisonnablement expliquée par les données de fixation sur les oxydes et les autres kaolinites et les données BET du chapitre 1 ; l'hypothèse de surfaces de contact au contraire nous éloigne du raisonnable. Ces surfaces ne peuvent représenter qu'une toute petite partie des interfaces présents.

CHAPITRE IV

MECANISMES DE DESAGREGATION DU MATERIAU ROUGE

A. INTRODUCTION

Nous avons choisi de modifier l'état des liaisons entre les constituants d'un système naturel par l'action de réactifs chimiques, en contrôlant au mieux les mécanismes mis en jeu. Des manipulations de ce type ont déjà été conduites et nous allons réexaminer une partie des références citées dans l'introduction de ce mémoire afin d'atteindre cet objectif.

Nous verrons d'abord que le choix du type de propriétés physiques dont on veut suivre les modifications après traitements suppose en fait un choix d'échelle et qu'il pose aussi le problème de l'état du système étudié après traitement, car plus d'une modification peuvent y avoir été apportées.

La modification recherchée a souvent été la dissolution d'un constituant. Nous poserons donc le problème de la spécificité des dissolutions.

Cependant, puisque la question des liaisons entre constituants ne se pose pas toujours en termes de l'existence d'un constituant "ciment", mais aussi en termes de mécanismes d'interactions, nous verrons que traitement chimique peut signifier non seulement dissolution, mais aussi mise en jeu de phénomènes aux interfaces.

1. CHOIX D'UN TEST PHYSIQUE DE L'ETAT D'AGREGATION DU MATERIAU

Il faut en premier lieu bien définir le niveau d'organisation (ou l'échelle) considéré car il représente un point possible de discordance entre les résultats. Par exemple GIOVANNINI & SEQUI (1976) montrent que l'extraction de cations métalliques complexés par la matière organique s'accompagne d'une grande perte de stabilité des agrégats (> 200 µm) tandis que la distribution de taille des particules (< 50 µm) varie peu. Les résultats de DESHPANDE et al. (1968) appellent également ces remarques.

D'autre part, la modification de propriétés de matériaux de sols après un traitement chimique ne peut être interprétée qu'après l'examen en détail de ce qui se passe entre le début du traitement et le test de ces propriétés. TWENEBOAH et al. (1967) , DESHPANDE et al. (1968) constatent la difficulté d'éliminer le fer réduit -dissous (après un traitement par le dithionite) avant de pouvoir conduire une expérience de perméamétrie par exemple, avec un complexe d'échange connu et sans nouvelle phase amorphe.

Puisque nous nous intéressons aux liaisons entre argiles et oxydes finement divisés, nous allons tester l'état de ces liaisons par l'analyse granulométrique entre 200 et 0,2 µm. Ceci précise notre échelle et facilite le problème de la fin des réactions avec l'élimination des éléments dissous, car ce type d'analyse est moins sensible à de faibles variations de la composition de la solution que les résultats d'expériences mettant en jeu le gonflement d'une pâte (perméamétrie, teneur en eau...).

2. SPECIFICITE DES DISSOLUTIONS CHIMIQUES

SAUNDERS (1959), DESHPANDE et al. (1968) contestent la spécificité de réactifs couramment employés pour dissoudre le fer. Les réactifs complexants (oxalate, citrate..)

extraient Fe, Al, ou surtout Al et aussi de la matière organique. En ce qui concerne ce dernier constituant, nous avons retenu un matériau modèle des associations argile -oxyde qui en est pratiquement dépourvu. Le choix de l'échantillon est donc le premier moyen de s'affranchir de cette difficulté.

GIOVANNINI & SEQUI (1976) ont étudié un échantillon de Terra Rossa contenant 3,6 % de matière organique, puisqu' ils s'intéressaient aux cations complexés par la matière organique. DESHPANDE et al. (1968) ont utilisé des matériaux pour la plupart issus d'horizons A. Ils ont attribué à la matière organique le rôle le plus important vis à vis des propriétés physiques.

Ensuite, parmi les constituants minéraux, ces auteurs attribuent un rôle important à l'aluminium "actif", tandis que CHAUVEL et al. (1976), PEDRO et al. (1976) désignent plutôt le fer "actif". Aussi, avec notre matériau et toujours vis à vis de la spécificité des dissolutions appliquées, il faut agir sur le choix et la multiplicité des traitements eux-mêmes.

On peut séparer d'une part l'action réductrice qui dissout le fer, d'autre part l'action complexante qui dissout Al et Fe.

L'attaque avec un acide minéral mobilise au contraire Al et non Fe dans la mesure où le système est ferrique et non ferreux.

3. NATURE DES INTERACTIONS ENTRE CONSTITUANTS ET MECANISMES MIS EN JEU LORS DES TRAITEMENTS CHIMIQUES

Au-delà du rôle de certains constituants, évoqués en tant que ciments, on sait bien que des particules en milieu aqueux interagissent de par leurs propriétés de surface, en particulier les charges et leur compensation par des ions, dont la nature conditionne fortement ces interactions. Il est donc tout naturel d'envisager des traitements qui

modifient ces propriétés. Nous utiliserons par exemple une des techniques d'extraction de l'aluminium échangeable.

Ensuite, il est possible de modifier le signe des charges variables avec le pH. A pH 9,5, les monomères d'Al ou Fe sont neutralisés ou négatifs et les surfaces d'oxydes également (YOON et al., 1979 ; SCHWERTMANN & FECHTER, 1982, etc.). Les charges de la kaolinite, permanentes ou variables, possèdent toutes le signe (-) à ces pH (FERRIS et JEPSON, 1975 ; BOLLAND et al., 1980), ce qui correspond bien à l'expérience courante de la stabilisation des suspensions d'argile à pH 9. Ainsi, amener une suspension de matériau ferrallitique à pH > 9 doit imposer à toutes les fonctions accessibles aux ions de l'eau le même signe négatif.

Jouer sur les interactions de nature autre que électrostatique paraît plus difficile, mais en s'affranchissant de plus en plus de l'idée de dissoudre tel ou tel ciment, on peut chercher en direction des traitements qui semblent les plus efficaces vis-à-vis de la désagrégation du matériau (réactif Tamm par exemple...). Pour tenter d'élucider les mécanismes de leur action, les traitements employés peuvent très bien ne plus être calés par rapport à la dissolution et la définition de tel constituant, mais par rapport au résultat au niveau de l'analyse granulométrique. Ce changement d'approche peut nous permettre d'avancer dans l'étude des mécanismes de rupture des liaisons et donc la connaissance de leur nature.

B. ECHANTILLONS

Du matériau naturel, il faut réserver une grande quantité d'échantillon, homogénéisé, facile à manipuler et surtout non perturbé à l'échelle des micronodules. La taille de ces agrégats étant réellement de l'ordre de 100 µm ou inférieure, il a été relativement aisé de tamiser à sec en grande quantité cet échantillon < 200 µm, qui a déjà servi dans le chapitre précédent. Ses caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 4-1.

Afin de vérifier l'effet de certains traitements chimiques sur les surfaces d'oxydes de fer, une goethite et une hématite de grandes surfaces ont été synthétisées :

- la goethite par maturation à 20°C d'un précipité de nitrate ferrique (0,1 M Fe et 0,7 M KOH : SCHWERTMANN et al., 1985). Elle est non substituée mais assez mal cristallisée, sa surface BET vaut 84 m^2/g.

- l'hématite par ébullition sous pression pendant une nuit d'une solution de nitrate ferrique 0,3 M (ATKINSON et al., 1968 ; JEANROY, 1983). La surface BET vaut 66 m^2/g.

C. METHODES

Il est nécessaire de présenter en détail les méthodes utilisées et de discuter aussitôt la valeur des déterminations qu'elles apportent, de façon à pouvoir interpréter ensuite directement ces résultats vis-à-vis du problème posé : quels sont les mécanismes de désagrégation des micronodules ? avec le corrolaire : quelle est la nature des liaisons au sein de l'association kaolinite-oxyde étudiée ?

1. **LES TRAITEMENTS CHIMIQUES** (tableau 4-2) :

a) Le traitement Tamm :

Si nous avons retenu le traitement Tamm à l'obscurité (SCHWERTMANN, 1964), qui dissout le "fer amorphe", ainsi que l'aluminium "facilement extractible" (GAKHAMANI, 1977), ou amorphe (VIOLANTE, 1986), ce n'est pas en considérant sa médiocre spécificité du point de vue de la dissolution, mais parce qu'il s'est révélé très désagrégeant et peu dissolvant vis-à-vis des micronodules du sol ferrallitique (CHAUVEL, 1976). Nous examinerons les mécanismes qui peuvent provoquer ces effets.

A cet effet, nous avons choisi l'agitation pendant deux heures à 20°C dans la solution 0,175 M en oxalate d'ammonium titrée avec de l'acide oxalique jusqu'à pH 3, avec un rapport solide : solution de 0,1. La molarité totale en oxalate (0,3 M) est supérieure à celles préconisées par ROBERT et TESSIER (1974) ou JEANROY (1983). Cependant, le rapport sol : solution est plus élevé pour des raisons de conditionnement de l'échantillon en vue de l'analyse granulométrique par le Sédigraph 5000.

Dans la mesure où le traitement Tamm provoque une désagrégation presque totale, il n'était pas intéressant d'en utiliser d'autres, dissolvant davantage de "ciments", tel le traitement MEHRA et JACKSON (1960) qui dissout le "fer libre". Nous avons découvert au contraire que l'on peut diluer le réactif Tamm et ainsi diminuer l'extraction d'éléments, tout en conservant l'effet de désagrégation.

En cherchant maintenant à dissoudre sélectivement tel élément, suivant la logique qui veut qu'une phase (ciment, liant) soit responsable de l'existence de liaisons, on abandonne le traitement Tamm, car celui-ci, essentiellement complexant, un peu acide, extrait les éléments Fe et Al en position peu stable (amorphes) et également Si. La réduction sans complexation permet de dissoudre davantage de fer que

TABLEAU 4-1

Caractéristiques chimiques, physicochimiques et minéralogiques de l'échantillon < 200 µm

CEC (méthode METSON) T = 6 meq/100 g			
Ca échangeable	0,8 "		
Mg échangeable	+ 0,53 "		
K échangeable	+ 0,03 "		
Na échangeable	+ 0,06 "		
S	= 1,42 soit 24 % T		
Al échangeable (cf.Tableau 4-4) 1,6 meq/100 g			
Matière organique 0,3 %			
Al total	10,7 %	Kaolinite	50,5 %
Si total	30,5 %	Quartz	41,8 %
Fe total	3,68 %	Oxydes de fer (+)	5,6 %
Ti total	0,89 %	TiO_2	1,5 %
K total	0,08 %		------
Somme oxydes + perte au feu à 1100°	99,8 %		99,3 %
Surface BET : 29 m^2/g ($\pm$ 1). Répartis sur la kaolinite (44 m^2/g $\pm$ 2) et l'oxyde de fer ($\sim$ 80 m^2/g)			

(+) Hypothèse de substitutions Al/Fe : 8 % cf. Chapitre 1

TABLEAU 4-2

Résumé sur les traitements appliqués au matériau rouge (Les références sont reprises dans les figures sur les distributions de taille de particule et dans le tableau4-4 des analyses chimiques)

Référence	Dénomination courante	Contact de 2 H	pH après 2 H	Tamisages
1	eau	dialyse		80, 35 µm
3	Na_2CO_3	"	9,5	80, 35 µm
2	NaOH	"	9,8	125, 63 µm
4	HCl pH 0,2	"	0,9	80, 35 µm
5	Tamm	"	3,1	80, 35 µm
6	-	non		
7	agitation	suspension		50 µm
8	agitation + lavages	suspension		
9 - 16	eau	"		9 à 15=100
10 - 17	Na_2CO_3	"	9,5	et 50 µm
11 - 18	Dithionite 80	"		
19	Dithionite 160	"		
12 - 20	HCl pH 0,2	"		
13	Acide citrique	"	2,55	
14 - 21	Citrate pH 2,55	"	2,55	
15 - 23	Tamm/10	"	3	16 à 23 = 100 µm
22	Phosphate	"	8,5	
31 - 32	eau	"		non
33 - 34	Na_2CO_3	"		non
35 - 44	Al échangeable	"		non
36 à 40	HCl	"		non
41 à 43 +50 - 51	Tamm	"		non
45 - 46	Tétraborate	"	9,7	non
47 à 49	Phosphate	"		non

TABLEAU 4-2 (suite)

	Réactifs - Remarques - Références bibliographiques
1 à 5	Le matériau est en suspension dans un boudin à dialyse (10 g dans 35 ml), le boudin dans une bouteille recevant 65 ml de réactif. Le tout est agité 2 H par retournements. Lavages par dialyses. Analyses chimiques sur les 65 ml extérieurs avec corrections estimées à partir d'essais analogues pour lesquels extérieur et intérieur sont analysés après centrifugation.
6	Simple mise en suspension à pH > 9 ; agitation nécessitée : 2 mn.
7	idem avec l'agitation de 2 H concernant tous les traitements ci-dessous.
8	idem avec en outre 3 lavages-centrifugations-floculations avec $NaNO_3$.
10 - 17	Première centrifugation-floculation avec HNO_3->pH 2,8. Puis lavages avec $NaNO_3$.
11 et 18-19	Indication de la masse de $Na_2S_2O_4$, en mg pour 10 g de matériau. Utilisation d'eau désoxygénée.
14-21	Citrate de sodium 0,1 M + acide citrique -> pH 2,55
15-23	Oxalate d'ammonium 0,0175 M + acide oxalique -> pH 3 (0,032 M oxalate)
22	$(NH_4)_2HPO_4$ 0,1 M
31-32	Témoin doublé
33-34	Pas de modification de pH avec HNO_3, lavages avec $NaNO_3$
34	pH $\sim$ 10,5
35-44	2 contacts d'une heure avec KCl N : ESPIAU et PEYRONNEL (1976)
36à40	HCl > N, jusqu'à N/100
	41-50 : Tamm/10 = réactif 15-23. 42-51 : ce réactif dilué 3 fois
	43 : ce réactif dilué 10 fois
45-46	$Na_2B_4O_7$ 0,2 N. 45 : 20 ml pour 0,5 g (JEANROY, 1983 : 100ml 0,1N pour 1 g). 46 : 5 ml pour 0,5 g.
47à49	0,05 M PO_4. pH respectifs : 8,83 - 7,5 - 4,52. Cations monovalents.

le traitement Tamm à l'obscurité, sans dissoudre d'Al. Au contraire, une attaque par un acide minéral mobilise Al sans Fe, car le système est ferrique et non ferreux (chapitre 1). Les pKa sont en effet respectivement pour Fe^{3+}, Al^{3+} et Fe^{2+} de l'ordre de 2, 5 et 7.

b) Les traitements réducteurs :

Nous avons donc accompli un grand nombre de contacts dans le rapport 1:10 du matériau Casamance rouge < 200 µm avec de l'eau pure filtrée désoxygénée et une masse variable de dithionite de sodium. Pour exporter les éléments dissous, après divers essais, nous avons utilisé une solution saline de $NaNO_3$ filtrée, désoxygénée et légèrement acidifiée avec HNO_3 (pH ∿ 4,5). Compte-tenu des constantes d'équilibre, cette solution permet l'élimination de Fe^{2+} mais ne représente pas une attaque acide vis-à-vis d'Al, nous verrons que la concentration en Na a pour effet de déplacer une partie de l'Al échangeable.

c) Les traitements acide minéral :

Pour les attaques acides dissolvant Al, nous avons utilisé HCl à diverses concentrations jusqu'à normale. La dilution lors du lavage avec une solution proche de la neutralité pourrait théoriquement faire reprécipiter un peu de l'Al dissous restant dans le culot mais, l'extraction étant brève, on se trouve très loin de la saturation ($(Al)(OH)^3 << K_{so} = 10^{-32}$) et le lavage ne pose pas de problème de précipitation.

Il faut par contre développer le problème du complexe d'échange. C'est une difficulté méthodologique, lorsque l'effet recherché d'un traitement chimique est la dissolution d'une phase et que ce traitement ne permet pas le contrôle précis de la nature des cations saturant les charges négatives de surface. Mais nous prévoyons de faire jouer précisément ces phénomènes de surface, pour mieux étudier les mécanismes de la désagrégation. Le complexe

d'échange fait donc également partie de notre objet d'étude.

d) Les traitements et le complexe d'échange cationique :

Les quantités d'éléments (Fe ou Al) extraits par les attaques présentées ci-dessus, sont au maximum de l'ordre de 0,1 %, ce qui amène dans la suspension 1:10 lors du traitement une concentration de l'ordre de 3.10^{-3} M d'Al ou 2.10^{-3} M de Fe. Avec les lavages par $NaNO_3$ 0,1 N, l'équilibre n'est cependant pas complètement en faveur de Na, du fait de la grande sélectivité des sites en faveur de Al notamment. La méthode d'extraction de l'Al échangeable préconise l'utilisation de KCl 1 N ; et nous verrons plus loin que les lavages avec la solution décinormale extraient environ la moitié de l'Al échangeable. Ainsi donc, les attaques HCl mettent en solution de l'aluminium, mais une partie de la CEC peut toujours être compensée par Al^{3+} après extraction et lavages. Si l'aluminium trivalent est en bonne partie déplacé par les lavages avec la solution décinormale, le fer extrait par le dithionite, divalent, à concentration < 2.10^{-3} M, dans la solution d'extraction, sera alors certainement peu présent dans le complexe d'échange, après les lavages avec $NaNO_3$ 0,1 N.

En plus des traitements Tamm, HCl et dithionite, nous prévoyons donc un traitement agissant particulièrement sur le complexe d'échange : l'extraction de l'aluminium échangeable. Conformément au protocole de ESPIAU & PEYRONEL (1976), le matériau est mis au contact pendant une heure avec une solution KCl normale, à 20°C et dans le rapport 1:10. La suspension est ensuite centrifugée-floculée ; le culot est remis au contact de la même quantité de solution KCl pendant une heure. C'est le seul traitement pour lequel l'agitation de deux heures est coupée par une centrifugation Ce traitement est bien sûr destiné à voir l'effet d'une saturation complète de la CEC par un cation monovalent sur l'analyse granulométrique. Nous n'avons pas opéré de

nombreuses déterminations en ce qui concerne les échanges cationiques du matériau. Ces propriétés sont assez bien connues ; on peut rappeler que le type de sol étudié, fortement altéré, possède une CEC dans les conditions physicochimiques naturelles faible, de quelques meq/100 g et que ce qui n'est pas compensé par les cations Na^{+}, Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+}, l'est essentiellement par de l'Al^{3+} (GILLMAN & SUMPTER, 1985). L'aluminium échangeable compense 1,6 meq/100 g, les alcalins et alcalinoterreux 1,4 meq/100 g (tableau 4-1), les 6 meq/100 g déterminés par la méthode à l'acétate sont alors pour moitié des charges variables gagnées par l'élévation du pH jusqu'à 7 pour cette détermination. On peut également rappeler que le moindre déplacement d'Al par les lavages $NaNO_3$ 0,1 M par rapport à KCl N tient à la concentration mais aussi à la moindre affinité des sites cationiques des sols vis-à-vis de Na par rapport à K (NYE et al., 1961). D'autres solutions salines sont préconisées pour l'étude des propriétés d'échange de ces sols à charges variables (COCHRANE & GOMES DE SOUZA, 1985 ; GILLMAN, 1979), mais en ce qui concerne l'aluminium, ces auteurs retrouvent des résultats proches de ceux obtenus avec l'extraction KCl.

e) Les traitements affectant les charges variables :

L'analyse granulométrique par sédimentation nécessite que la suspension soit stable, c'est-à-dire que la distribution de taille ne varie pas au cours du temps, qu'il n'y ait pas de "floculation lente". Les particules, élémentaires ou agrégats, doivent se repousser. Cette stabilité est obtenue très souvent en élevant le pH (9-9,5). Il se pose donc l'effet de ce pH basique sur le résultat de l'analyse granulométrique (une désagrégation lente serait une nouvelle cause d'instabilité). Cette question d'ordre méthodologique nous ramène en même temps et encore à l'étude des mécanismes à cause de l'existence des charges de surface variables avec le pH. Nous avons utilisé le carbonate de sodium, qui, par

son pouvoir tampon, assure un pH > 9 pendant plusieurs jours lors d'analyses avec les pipettes Robinson ou Andreasen. Nous avons finalement constaté l'effet désagrégeant d'un pH élevé à l'échelle de la journée ; l'effet désagrégeant est moindre avec la soude. Du point de vue de l'exposé des méthodes, il faut préciser l'importance de cet effet : le matériau, juste après une agitation limitée avec Na_2CO_3 (p H 9,3) suivie du temps nécessaire à la sédimentation, donne 8 % de particules < 2 µm, mais 14 % le lendemain (12 % avec la soude, à pH 9,5). Pour relativiser ces valeurs, il faut noter que le traitement Tamm permet de trouver environ 55 % de particules < 2 µm, soit la totalité de la kaolinite et des oxydes de fer. De plus, les premiers points, déterminant pratiquement l'allure de la courbe granulométrique sont obtenus en quelques heures avec la méthode la moins rapide (Robinson).

f) Les autres traitements complexants :

D'autres traitements ont enfin été effectués alors que se dégageait des premiers essais l'importance des réactifs complexants, des molécules pouvant se chimisorber à la surface des oxydes : contact de deux heures avec des solutions de phosphate de sodium ou d'ammonium à différentes concentrations et pH et avec des mélanges d'acide citrique et de citrate de sodium.

Le tableau 4-2 résume tous les traitements dont les résultats vont être discutés. Pour complèter ce résumé de l'exposé des traitements, il faut réitérer les remarques suivantes :

- certains traitements signifient essentiellement l'extraction de tel ou tel élément (Fe,Al);
- certains correspondent davantage à la mise en oeuvre de tels phénomènes aux interfaces (modification des charges variables, chimisorption, modification du complexe d'échange);
- certains combinent les deux aspects (complexation,

chimisorption);

- en dehors des traitements proprement dits, les lavages avec $NaNO_3$ et la stabilisation des suspensions par l'élévation du pH, produisent de façon limitée le même effet que certains traitements ; déplacement d'une partie de l'Al échangeable par Na, désagrégation faible par l'élévation du pH. On peut faire qualitativement la même remarque pour la mise en stabilité des suspensions concentrées pour le Sédigraph avec l'aide de polyacrylate (voir § 3).

2. L'AGITATION MECANIQUE NECESSAIRE A L'APPLICATION DES TRAITEMENTS ET A LA MESURE GRANULOMETRIQUE

Une agitation standardisée de deux heures, à 20°C dans le rapport sol : solution 1:10, s'applique à tous les échantillons au moment du traitement chimique. Celui qui est agité dans l'eau sert de témoin vis-à-vis de l'effet de cette agitation. Des lavages sont ensuite nécessaires. En effet, l'idée de comparer les granulométries obtenues en diluant simplement les suspensions traitées a été testée. Mais la présence de, par exemple, Fe^{2+} dissous à 0,1 % du solide (ceci correspond aux traitements les plus poussés par réduction), après dilution compatible avec la dernière technique granulométrique utilisée, modifie en fait la taille des particules (expérience réalisée sur des suspensions préalablement < 2 µm auxquelles on ajoute ou non, un sel ferreux à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M).

Les lavages classiques à l'eau en centrifugeant suffisamment pour séparer culot et surnageant impliquent une désagrégation importante, notamment au moment de la remise en suspension. Une première expérience avec différents traitements et ces lavages à l'eau a donné les pourcentages suivants en < 2 µm : 58 % (traitement Tamm), 57 %, 57 %, 59 %, 53 % (eau).

Ainsi donc, on a progressivement adopté une technique de floculation-centrifugation : après le traitement, une solution de $NaNO_3$, ou dans certains cas le sel solide a été ajouté de telle façon que la suspension devienne environ N/10 en Na. Elle est centrifugée lentement (2 à 3000 tr/mn), le culot est repris successivement pour lavages avec $NaNO_3$ N/10. Les premiers contacts sont rapides (simple dilution), puis sont prolongés avec des agitations manuelles fréquentes Cette technique présente les avantages suivants :

1 : elle supprime pratiquement toute désagrégation mécanique, les culots-floculats se remettant très facilement en suspension;
2 : elle arrête assez rapidement la réaction et permet le recueil de plus de 99 % de la solution d'extraction au bout de trois ou quatre lavages.

Des essais de traitements à travers des membranes à dialyse ont montré qu'il existait de grands écarts entre les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur des boudins ; ainsi et selon les réactifs utilisés, la réaction peut se poursuivre plusieurs heures. Cette technique a cependant apporté certains résultats confirmant assez précisément ceux qui vont être rapportés (désagrégation très limitée par Na_2CO_3 ou NaOH à pH 9,5 ; effet drastique du réactif Tamm).

Les surnageants provenant des traitements et lavages avec $NaNO_3$ subissent immédiatement une centrifugation poussée (20.000 tr/mn, soit 40.000 g, pendant 30 mn) en vue de leur analyse chimique. Le solide qui se retrouve au fond de ces tubes est finalement repris donc perturbé, mais il représente une faible part du total (voir ci-dessous). Le lavage est poursuivi par dialyse jusqu'à ce que la concentration en Na à l'extérieur soit inférieure à 1 ppm. Les lavages avec centrifugations-floculations durent en tout environ six heures et la dialyse une semaine.

3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

On peut placer ici quelques remarques sur les éventuelles pertes de matériau, puisque l'analyse granulométrique consiste en la détermination de la distribution en masse des particules selon leur taille.

Lorsque les surnageants sont versés après une centrifugation lente, un peu de solide est entraîné qui paraît essentiellement fin. Ces surnageants versés dans des tubes de centrifugeuses subissent 40.000 g pendant 30 mn. Les culots de ces tubes, qui contiennent très peu de solution et en masse de solide moins de 5 % de l'échantillon, sont récupérés après l'agitation nécessaire (ultrasons) et remis dans les suspensions correspondantes au moment de la dialyse (ou des tamisages la précédant).

Après traitement, lavages et une dernière remise en suspension dans le récipient de départ, le matériau est versé sur un tamis, ou dans un boudin à dialyse, en vue de l'analyse granulométrique, les pertes sont inférieures à 1 %

Ainsi, presque tout (99 %) le matériau traité est soumis à l'analyse granulométrique ; une partie (< 5 %) a subi une centrifugation poussée et une remise en suspension à l'aide des ultrasons.

Des points de l'analyse granulométrique sont obtenus par tamisage. La suspension lavée par $NaNO_3$ est versée sur le tamis. Le tamisage se fait sous eau par basculements et translations. Les fractions-refus sont lavées du sel et pesées. Ce sont donc les suspensions tamisées qui sont dialysées.

Lors des dernières expériences, ne cherchant à obtenir qu'un point à 2 µm, les suspensions totales (< 200 µm) sont dialysées.

Trois dispositifs ont été utilisés ensuite pour déterminer les courbes cumulées en masse pour les particules de taille inférieure à un diamètre de Stokes donné. La détermi-

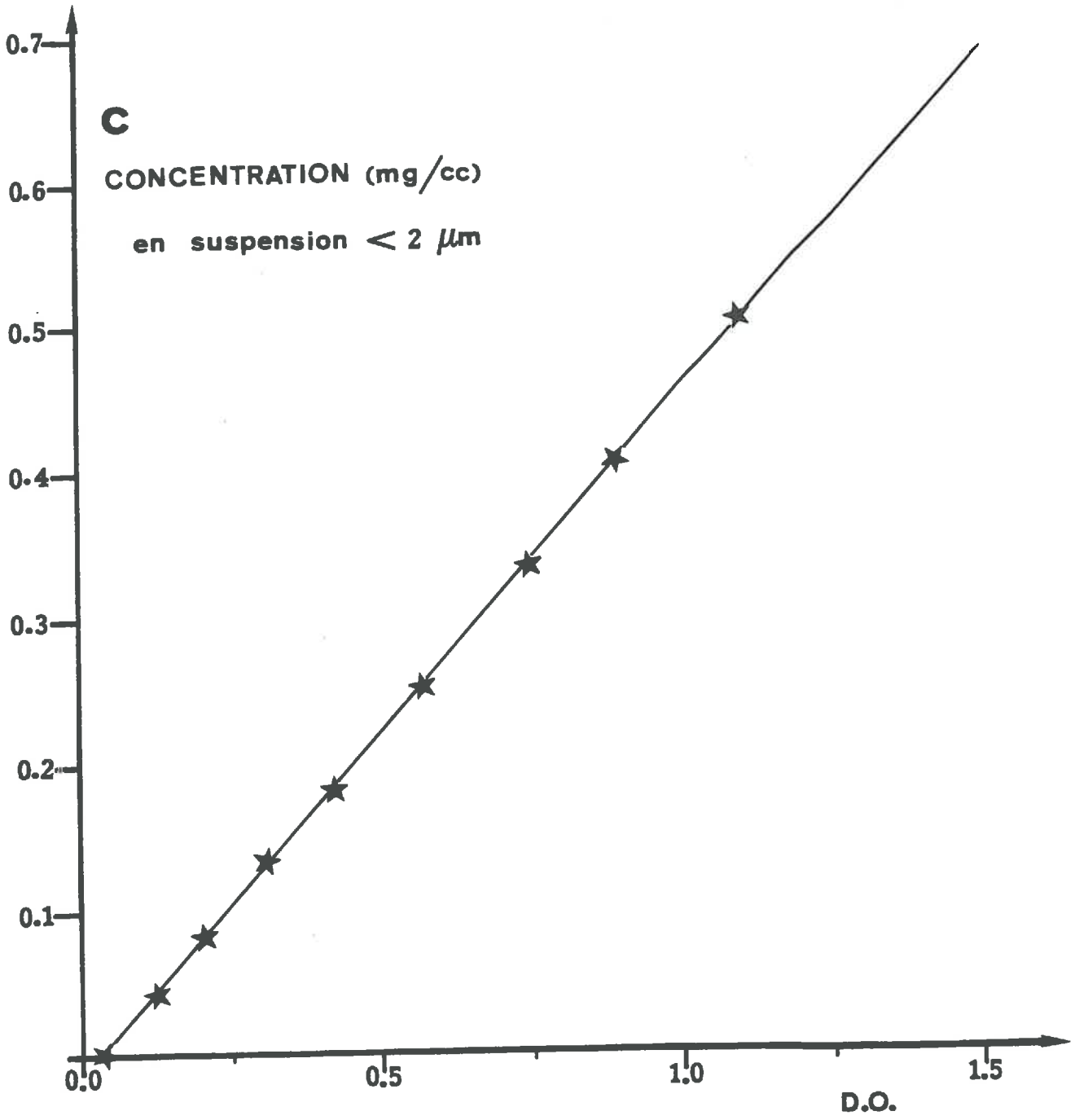
nation de ce diamètre repose toujours sur les principes de la sédimentation (DEMOLON, 1960). La mesure de la concentration se fait différemment selon les trois dispositifs :

a) Allonges de 1 ou 2 litres et pipettes Robinson ou Andreasen :

Les suspensions < 50 µm de concentration voisine de 4 g/l, stabilisées à pH 9,5, subissent un ou plusieurs prélèvements à la pipette sous agitation ; la masse de solide séché à 105°C sert de référence pour le point < 50 µm. La suspension au repos dans une enceinte thermostatée est soumise à d'autres prélèvements à un temps et une profondeur donnés par la loi de Stokes. Les masses séchées à 105°C donnent le pourcentage d'inférieur au diamètre de Stokes calculé. Le point vers 2 µm correspond à un temps de l'ordre de quatre heures, les derniers points à un temps de l'ordre de quelques jours.

b) Sédigraph Coultronics 5000 :

Une fiole contenant la suspension, un système de pompage, une cellule dans laquelle circule la suspension, une source et un détecteur de rayons X sont dans une enceinte dont la température se stabilise vers 30°C. L'absorption du faisceau X par la cellule mesure la concentration de la suspension. En effet, l'absorption est sensiblement proportionnelle à la masse atomique des éléments. Le règlage du "100 %" est fait alors que la suspension circule et le 0 % contre le liquide porteur. A l'instant initial, le flux s'arrête, le point de traversée du faisceau X se déplace par rapport à la cellule du bas vers le haut. Cette combinaison de variations du temps et de la profondeur de sédimentation permet, toujours selon la loi de Stokes, de couvrir les diamètres entre, par exemple, 40 et 0,2 µm en deux heures. Les courbes obtenues sont transformées pour tenir compte du pourcentage d'inférieur à 50 µm par rapport à la fraction totale de départ (< 200 µm).



Droite de régression C (mg/cc) = 0.4753 × D.O. − 0.01565

r = 0.99989

Figure 4-1 : Droite d'étalonnage dans la troisième technique de granulométrie (détermination de la fraction < 2 µm par mesure de la densité optique).

La principale difficulté dans l'utilisation de cet appareil, compte-tenu de notre objectif qui est de caractériser un état d'agrégation, est la stabilité d'une suspension concentrée. Il faut en effet, pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant, que l'absorption des rayons X par le solide soit non négligeable par rapport à l'absorption par l'eau, ce qui signifie avec des silicates un rapport sol : solution de l'ordre de 1:10. La stabilité de telles suspensions a été obtenue en ajoutant une quantité mesurée de défloculant : un polyacrylate. Cette molécule (PM = 5000) adhère aux particules, élémentaires ou agrégats, sans entraîner de désagrégation notable, puisque la courbe témoin "eau" de la figure 4-3, relative à un échantillon qui a subi l'agitation de deux heures, les lavages et cette mise en suspension avec le polyacrylate montre une proportion très faible d'argile granulométrique. Ainsi, on ne retrouve pas l'inconvénient de l'action du monomère métacrylate utilisé en inclusion (chapitre 2) qui pénètre dans toute la porosité et sépare les cristallites.

Par contre, après une seconde série de traitements, les échantillons ont subi un seul tamisage à 100 µm, en vue de diminuer la part d'incertitude qui provient des tamisages Les suspensions < 100 µm étaient alors difficiles à agiter suffisamment pour établir un flux homogène à travers la cellule de mesure du Sédigraph. L'agitation nécessaire pour soulever les particules grossières et l'abrasion consécutive ont commencé à désagréger des matériaux qui ont été éliminés La figure 4-4 ne reprend que les courbes significatives, c'est-à-dire celles pour lesquelles le 100 % a été rapidement stable et les courbes reproduites une seconde fois entre 40 et quelques microns.

c) Données granulométriques par des mesures de densité optique :

La densité optique d'une suspension, $A = \log(I_0/I)$, où I_0 est l'intensité du faisceau incident et I l'intensité du

TABLEAU 4-3

Mesures des densités optiques des prélèvements des fractions < 2 µm, à partir de 5 suspensions < 50 µm, identiques sauf vis-à-vis du pH :

Densité optique	0,604	0,610	0,617	0,598	0,577
pH	9,05	9,15	9,45	9,6	9,7

Densité optique moyenne = 0,602 $\pm$ 16 $(\sigma_n - 1)$
ou 0,608 $\pm$ 9 sans la mesure à pH 9,7

faisceau transmis, est fonction de la concentration, de la nature et de la géométrie des particules. Une partie de I_0 est absorbée, une autre est diffusée. Cependant, si l'on considère des suspensions diluées ayant la même distribution de taille, on trouve que A varie proportionnellement avec la concentration, comme dans le cas d'une solution qui respecte la loi de De Beer-Lambert. Nous l'avons vérifié avec des suspensions de la fraction < 2 µm de Casamance rouge traité aux ultrasons et dispersées à pH 9,3. Les suspensions de concentration variable et connue sont placées dans une cuve dans le faisceau d'un spectrophotomètre (nous n'avons pas placé de cuve, dans le faisceau de référence) et la densité optique à 520 nm est mesurée. On obtient la figure 4-1 qui nous servira de courbe d'étalonnage.

La manipulation complète dissolution-détermination de la fraction < 2 µm consiste à recueillir dans des bouteilles 500 mg du matériau < 200 µm traité, lavé et dialysé. On obtient 450 g de suspension à pH 9,3. 5 ml sont prélevés à une profondeur visée au cathétomètre au bout d'un temps de l'ordre d'une heure, de telle façon que le prélèvement corresponde à la fraction < 2 µm. Ces 5 ml sufissent à rincer et à remplir la cellule du spectrophotomètre. Les valeurs de densité optique sont directement transcrites en % < 2 µm à l'aide de la droite de régression de la figure 4-1. La reproductibilité sur une même suspension < 2 µm est excellente. L'incertitude provient essentiellement du prélèvement Aussi, à partir d'une même suspension < 50 µm et presque au même moment de son agitation, des volumes égaux sont dilués dans différentes bouteilles à proportions égales avec des quantités légèrement différentes de Na_2CO_3. Sédimentations, prélèvements < 2 µm sont opérés sur les cinq bouteilles et donnent les résultats du tableau 4-3. Les pH mesurés après les prélèvements sont indiqués. On trouve que le résultat de cette analyse granulométrique ne dépend pas de la valeur de ce pH entre 9,2 et 9,6 et que l'incertitude relative sur la détermination par cette technique de la teneur en < 2 µm d'une suspension donnée est environ 2 %.

4. LES ANALYSES CHIMIQUES

La majeure partie des dosages de Fe et Al ont été faits en formant les complexes colorés respectivement avec l'ortho-phénantroline et le pyrocatéchol. Le premier complexe est en fait formé avec l'ion ferreux, réduit par la chlorhydrate d'hydroxylamine (JACKSON, 1956). Le complexe de l'aluminium est formé en présence de ces deux réactifs, hydroxylamine et O-phénantroline, qui masquent les ions de Fe. Les molécules génantes telles que citrate ou oxalate sont minéralisées avant dosage par l'eau régale. Une comparaison avec les résultats obtenus sans cette minéralisation montre que les complexes colorés sont en fait complètement dominants et les résultats sont ainsi confortés. Avec le phosphate, la meilleure solution a semblé être de comparer les extraits avec une gamme contenant la même concentration de phosphate.

On a choisi de tenir compte du milieu pour toutes les analyses effectuées au Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA à Arras : les éléments Al, Mn et Fe sont dosés en absorption atomique, les éléments Si et Ti en fluorescence X.

Les résultats qui appellent des remarques sont ceux obtenus pour l'extraction d'Al par le dithionite. Il est difficile de doser Al en présence de 100 ou 1000 fois plus de fer, surtout en colorimétrie ; néanmoins, la signification des résultats est confirmée. Par ailleurs, pour l'extraction par le phosphate, il n'est pas possible de trouver une grande quantité d'Al dans le milieu utilisé, car dès les premiers points d'une gamme, il se forme un précipité insoluble.

D. RESULTATS

Les numéros correspondent aux références du tableau 4-2. Ils sont repris dans les figures et d'autres tableaux.

1. PREMIERE SERIE (GRANULOMETRIES AVEC LES PIPETTES)

a) Analyses granulométriques :

La figure 4-2 reprend des données déjà évoquées dans la présentation des METHODES. Les points noirs sont déterminés à la pipette Robinson, après tamisage à 50 µm sous eau et mise en suspension de concentration et pH convenables :

- Courbe 6 : le matériau de Casamance rouge < 200 µm n'a pas subi d'autres traitements;
- Courbe 7 : ce matériau a subi l'agitation de deux heures par retournements nécessaire à tous les traitements qui suivent;
- Courbe 8 : ce matériau a subi en outre trois lavages -centrifugations-floculations avec $NaNO_3$ 0,1 M.

On voit que les différences entre les points obtenus ne sont pas significatives d'un effet désagrégeant de ces techniques et que le tamisage donne 1 à 2 % de fraction < 50 µm de plus pour 7 et 8 par rapport à 6. Le résultat du tamisage est donc reproductible au moins pour des échantillons qui n'ont vu que de l'eau.

Les courbes 1 à 5 de cette figure 4-2 donnent les résultats des expériences pour lesquelles les échantillons étaient contenus dans un boudin à dialyse, pendant l'agitation de deux heures et pendant les lavages contre de grands volumes d'eau déminéralisée. Les points en-dessous de 30 µm sont obtenus avec la technique des pipettes Andreasen courtes au laboratoire de Sédimentologie d'Orsay (RIVIERE,

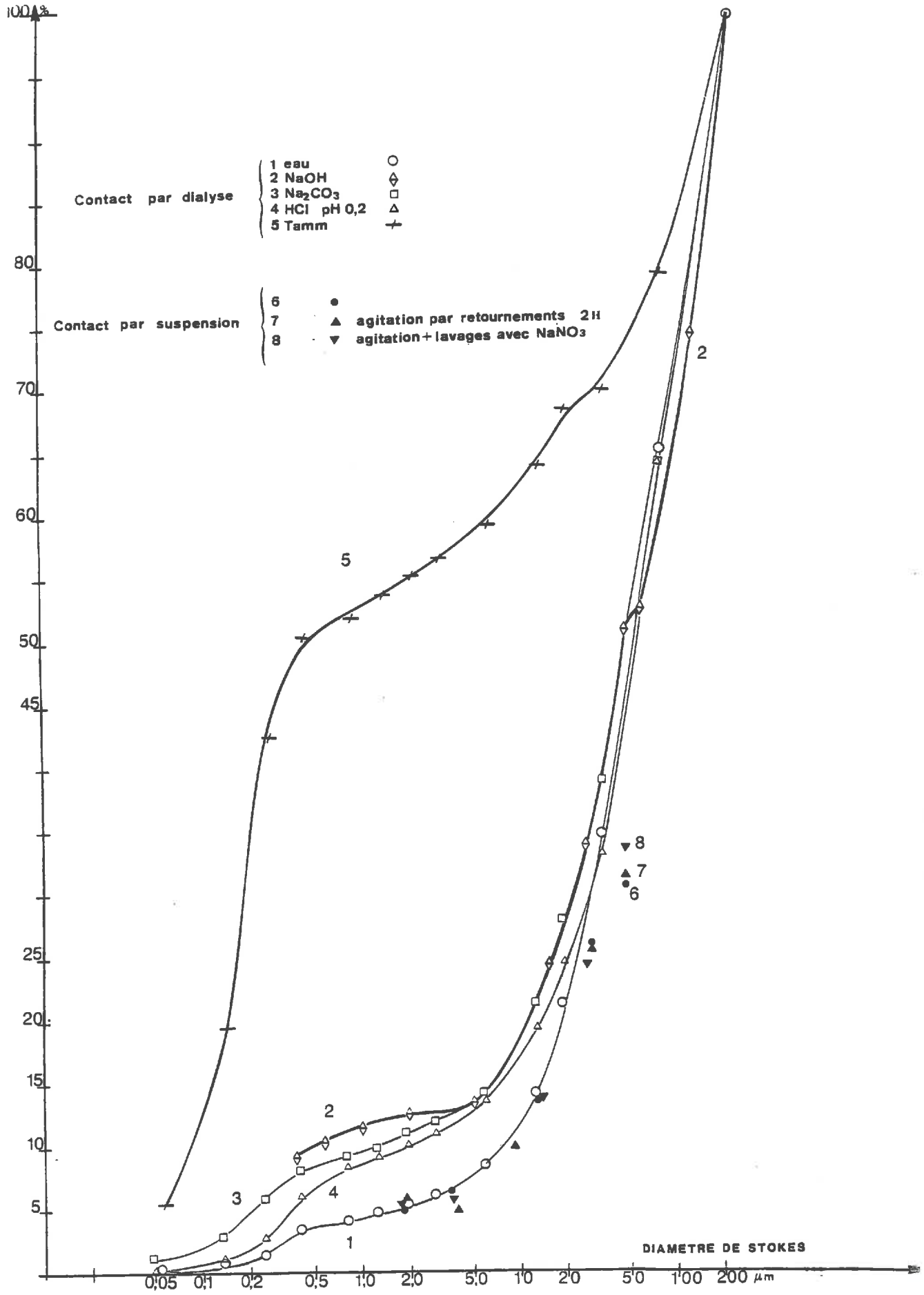


Figure 4-2 : Courbes d'analyses granulométriques (tamisages et pipettes).
Le tableau 4-2 reprend les numéros de référence.

1967). On retrouve la courbe "eau" (= 1) au même niveau vers 2 µm que les courbes 6, 7, 8. Mais les tamisages à 80 et 35 µm ont divisé les agrégats davantage que le seul tamisage à 50 µm. Ce sont donc des manipulations qui modifient une suspension mais, en examinant les points à 80 et 35 µm des courbes basses (1 et 4, 3 dans une moindre mesure), on peut répéter qu'elles apportent des résultats reproductibles à 2 % près lorsqu'elles sont effectuées par la même personne avec le même matériel. Ces conditions sont remplies pour les séries suivantes (Fig.4-3 et 4-4).

Il existe des problèmes de raccordement des courbes au niveau des points tamis-pipettes. Ils seront mieux vus dans les courbes suivantes.

Les autres commentaires sur la figure 4-2 concernent plus directement l'effet des réactifs sur la courbe granulométrique :

- l'élévation du pH vers 9,5 pendant deux heures dans la suspension 1:10 et pendant le temps nécessaire pour stabiliser la suspension et obtenir les points jusqu'à 2 µm, a un effet limité : 5 % < 2 µm pour les courbes "eau", 11 % pour la courbe Na_2CO_3. Avec un pH plus élevé (9,8) la soude amène une légère libération supplémentaire d'argile : 12,5 %.

- le traitement Tamm entraîne, comme il est connu, une libération quasi complète de l'argile : l'échantillon contient 41 % de quartz, 1 à 2 % d'oxyde de titane essentiellement > 2 µm et 56 % de kaolinite + oxyde de fer. On trouve 55 % < 2 µm.

- le traitement acide (courbe 4) désagrège peu.

b) Analyses chimiques :

Seuls ces deux derniers traitements extraient des éléments de façon significative. A travers la membrane et avec un rapport sol : solution inhabituellement élevé, le

TABLEAU 4-4

Résultats des extractions d'éléments (ppm)
au cours des traitements du tableau 4-2

Référence	Traitement	Fe	Al	Si	Mn	Ti
9	eau	tr.	12			
16	eau	tr./<1	69/52	24	9	< 0,1
31	eau	< 10	78			
32	eau	< 10	68			
10	Na_2CO_3	tr.	66			
17	"	tr./<1	107	50	8	< 0,1
33	"	tr.	40			
34	"pH ∿ 10,5	tr.	51			
35	Al échangeable	25	144			
44	"	< 10	121	42		
11	Dithionite 80	1016	22			
18	"	970/933	7	41	14	0,3
19	Dithionite 160	∿ 3000	∿ 40	36	24	0,2
12	HCl pH ∿ 0,2	78	734			
20	(suspension)	79/83	806	266	8	0,4
4	dialyse	∿ 60	∿ 800			
13	acide citrique	22	-			
14	citrate pH 2,55	67	513			
21	"	59/56	682	28	7	0,3
5	Tamm (dialyse)	∿ 300	∿ 2000			
	suspension	470	2250			
15	Tamm/10	154	1000			
23	"	149/154	798	178	8	0,6
41	"	140	1015			
42	Tamm/30	94	861			
-	Tamm/100	26	510			
43	"	17	409			
22	phosphate 0,1MpH ∿ 8,5	tr./< 1	tr./< 3	43	< 1	<0,1
47	ph.0,05MpH 8,8	< 10	< 5	91		
48	" pH 7,5	< 10	9	67		
49	" pH 4,52	< 10	24	164		
45	tétraborate	∿ 10	144	216		
46	"	< 10	48	99		

réactif Tamm extrait seulement ∿ 300 ppm Fe et ∿2000 ppm Al. Le traitement acide extrait deux fois moins d'Al et très peu de fer (tableau 4-4).

2. DEUXIEME ET TROISIEME SERIES (GRANULOMETRIES PAR LE SEDIGRAPH)

a) Analyses chimiques :

On peut considérer les résultats d'extraction des éléments de façon générale, afin de mieux constater et de garder à l'esprit les différences entre les traitements employés. Le tableau 4-4 concerne les traitements et les granulométries des figures 4-2, 4-3 et 4-4 et en partie le tableau 4-5 et les figures s'y rapportant. Une ligne correspond à une solution qui a recueilli les surnageants correspondant à un traitement (premier surnageant + trois à cinq lavages sauf pour 4 et 5). Deux données sur une même ligne pour un même élément (par exemple 149/154 pour le fer, ou tr.< 3 pour l'aluminium) font appel pour la même solution à deux techniques de dosage (colorimétrie/absorption atomique) Ces lignes, contenant une double donnée pour le fer et les données pour Si, Mn, Ti, correspondent à la deuxième série d'expériences avec le Sédigraph (Fig.4-4). Mais on peut considérer que la première série (9 à 15) et la seconde (16 à 23) extraient les mêmes quantités d'éléments. Les écarts observables les plus importants sont pour l'Al extrait par l'eau (12 ppm pour la première série et environ 60 pour la seconde) et Na_2CO_3. Il s'agit en fait de différences de traitement au moment des lavages avec la solution saline qui déplacent plus ou moins d'Al échangeable.

En dehors de ces séries, les résultats concordent également (voir par exemple les différents Tamm/10, qui concernent des masses très différentes, de 500 mg à 10 g, mais toujours en suspension 1:10 ; voir aussi les résultats estimés pour les contacts par dialyse).

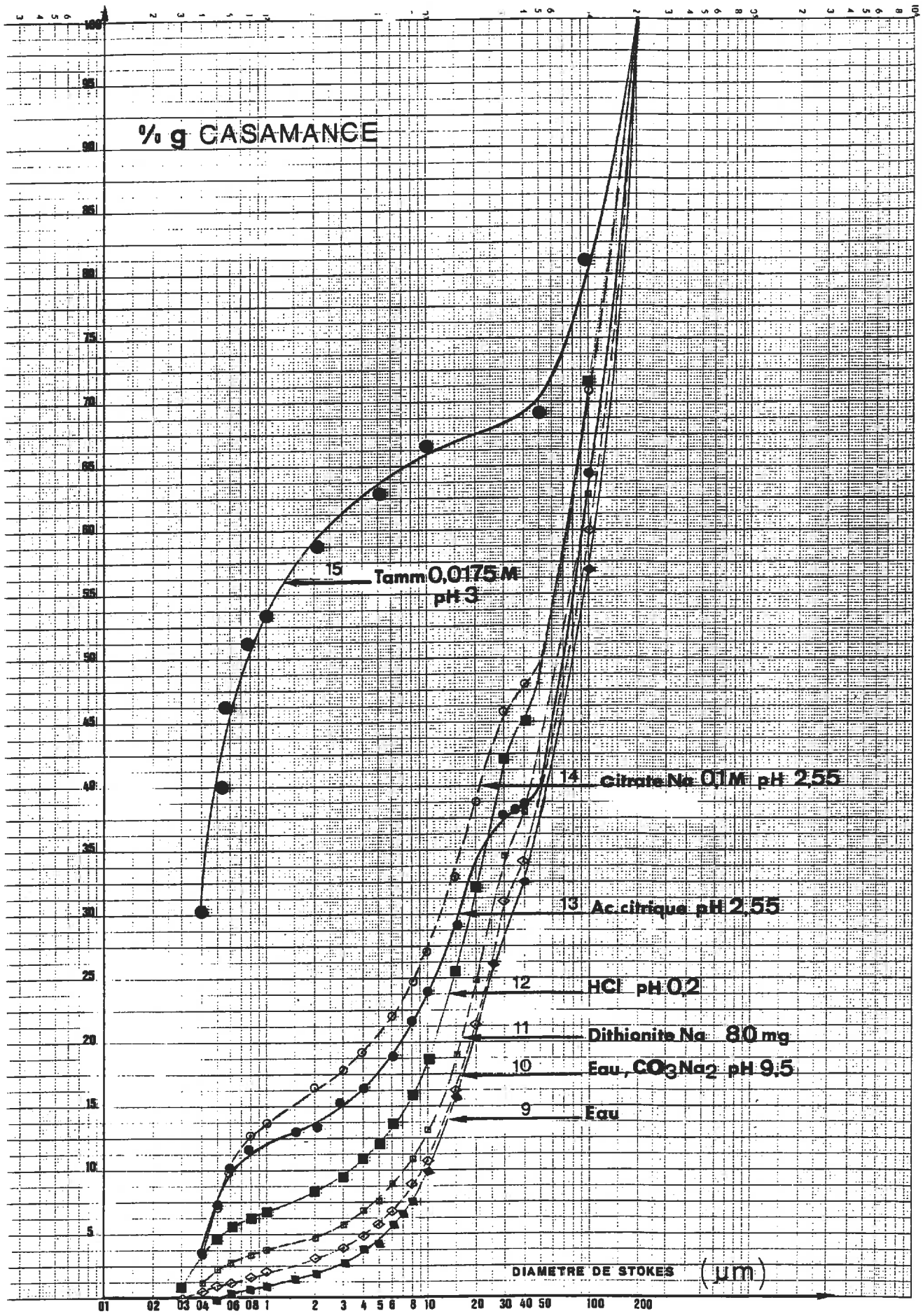


Figure 4-3 : Courbes d'analyses granulométriques (tamisages à 100, 50 µm et Sédigraph). Se référer au tableau 4-2.

b) Analyses granulométriques :

Les résultats d'analyse granulométrique (Fig.4-3 et 4-4) sont moins concordants que ceux des extractions, car des modifications techniques faibles semblent avoir des conséquences sensibles (quantité de matériau, tamisages, mise en suspension). Avec les tamisages, on ne mesure pas vraiment uniquement la répartition en taille des agrégats, mais aussi leur stabilité. Ces deux notions sont liées lorsque l'on considère dans ce travail une série d'échantillons différents seulement du fait d'un contact avec des réactifs. Et ce qui est cohérent entre les différentes analyses granulométriques, c'est la réponse du matériau aux traitements et le classement des courbes à l'intérieur de chaque série.

Un accident au niveau du raccord entre les données tamis et les données sédimentation déjà relevé dans la figure 4-2, s'explique aisément : les diamètres tamis et Stokes ne sont pas équivalents. De plus, pour déduire par la loi de Stokes le diamètre des particules en fonction de leur vitesse de sédimentation, il faut connaître leur densité. La densité retenue (2,65) convient aux silicates du matériau, mais est certainement trop élevée pour les agrégats poreux. Il semble par ailleurs, que les conditions de travail avec le Sédigraph exagèrent légèrement les écarts entre les courbes ; il est certain que des suspensions concentrées et concentrées en particules grossières ("eau" = 9 sur la figure 4-3), peuvent amener une sous-estimation des fines par entraînement. Compte-tenu de ces remarques, il reste que les courbes à l'intérieur de chaque figure 4-3 et 4-4 sont particulièrement significatives de l'effet des différents traitements sur l'état des liaisons entre les constituants du matériau.

c) Synthèse :

Rapprochons maintenant les données d'extraction et de

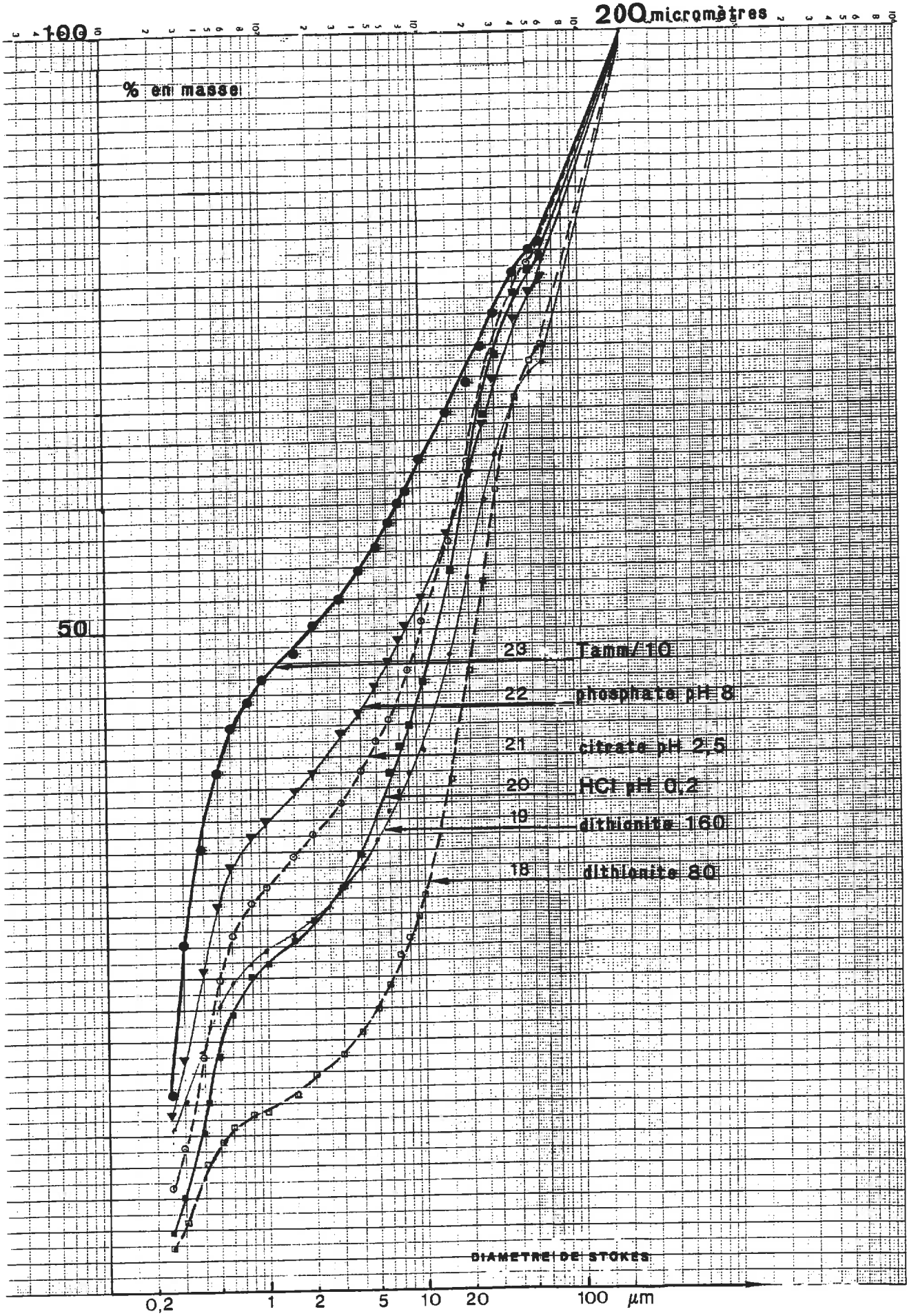


Figure 4-4 : Courbes d'analyses granulométriques (tamisage à 100 µm et et Sédigraph). Se référer au tableau 4-2.

granulométrie.

On voit que l'extraction d'Al par le réactif Tamm reste importante lorsqu'on le dilue (divisée par 2 après une dilution 10 fois). L'extraction de fer diminue également et devient de plus en plus faible comparativement à Al : retenons 150 ppm Fe avec Tamm/10, qui libère comme le réactif Tamm en deux heures la quasi totalité de l'argile. La concentration de l'acide minéral (HCl, 12 et 20) a été ajustée pour ne marquer qu'un début de désagrégation, alors que le niveau d'extraction d'Al avoisine celui atteint par Tamm/10, respectivement 800 et 1000 ppm. Avec le dithionite, la dose ajustée de 80 mg entraîne la dissolution de bien plus de fer que Tamm/10 : 1000 ppm et très peu d'Al. Une dose supérieure (160 mg) n'extrait encore pas beaucoup d'Al, mais beaucoup de fer qu'il est délicat d'exporter ; malgré cette difficulté, le passage de 1000 à 3000 ppm de Fe extrait par le dithionite correspond à un début de désagrégation (Fig.4-4 et autres expériences).

L'acide citrique ou le mélange avec le citrate, avec des quantités de Fe et Al dissous plus faibles que par HCl, dispersent davantage. Les courbes citrate se trouvent cependant bien en-dessous des courbes Tamm. Enfin, la courbe phosphate se situe entre les 2 (Fig.4-4). C'est donc le deuxième réactif efficace vis-à-vis de la désagrégation, à une concentration et un pH qui n'entraîne pas de dissolution (sauf un peu de Si). On se trouve en fait en situation où l'Al soluble doit précipiter avec le phosphate.

Pour parler des autres éléments pouvant être évoqués dans un rôle de "ciments", le tableau 4-4 indique que les extractions de Mn et Ti sont toujours très faibles, les plus importantes étant pour Mn avec la réduction par le dithionite. On pourrait donc considérer le cas de Mn en même temps que celui de Fe, en retenant que ce matériau ferrallitique contient très peu d'oxydes de manganèse. TiO_2 est très insoluble et certainement très peu actif du point de vue des liaisons entre les constituants. Enfin, l'ordre des traite-

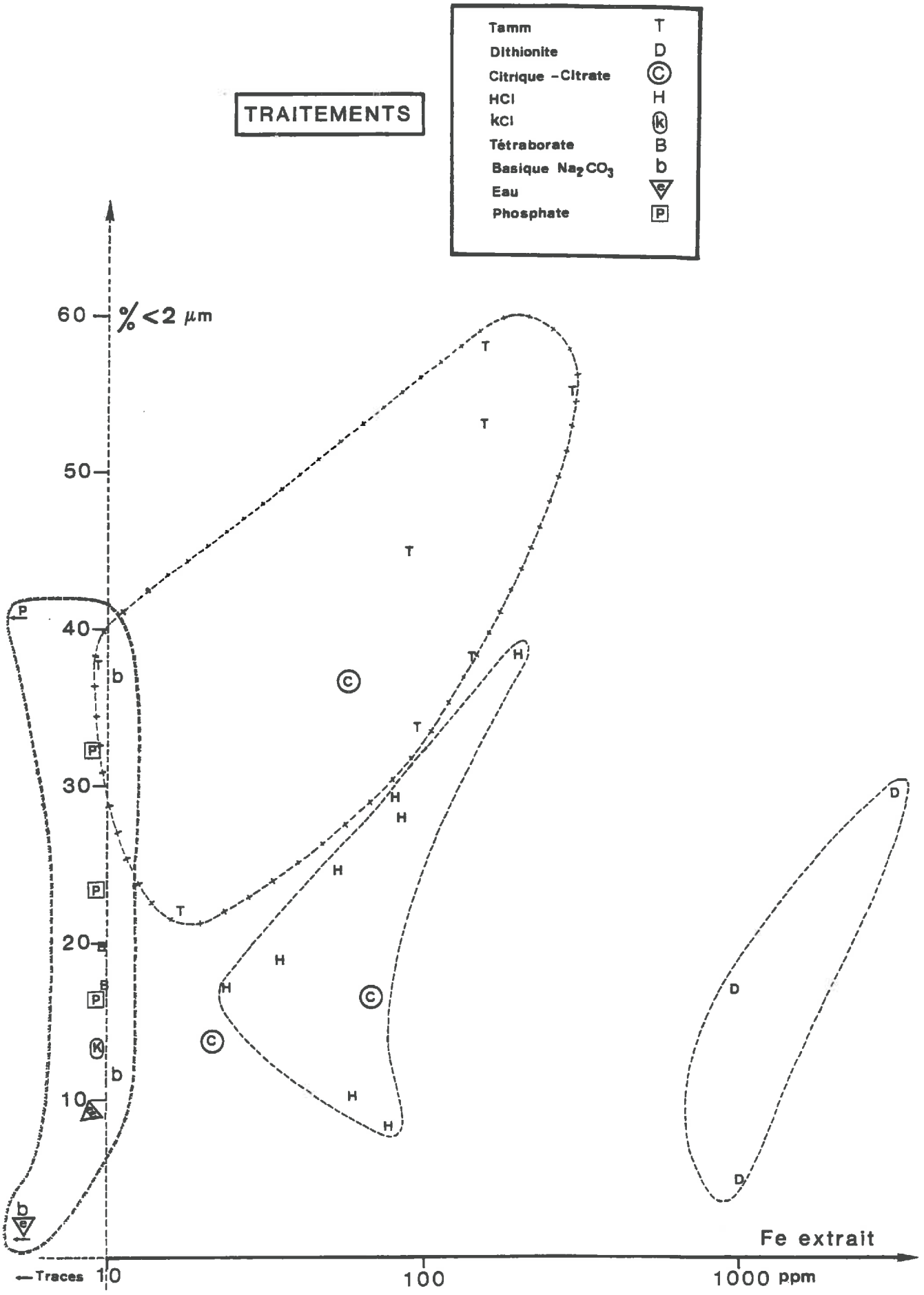


Figure 4-5 : Ensemble des déterminations fractions < 2 µm - extraction de fer.

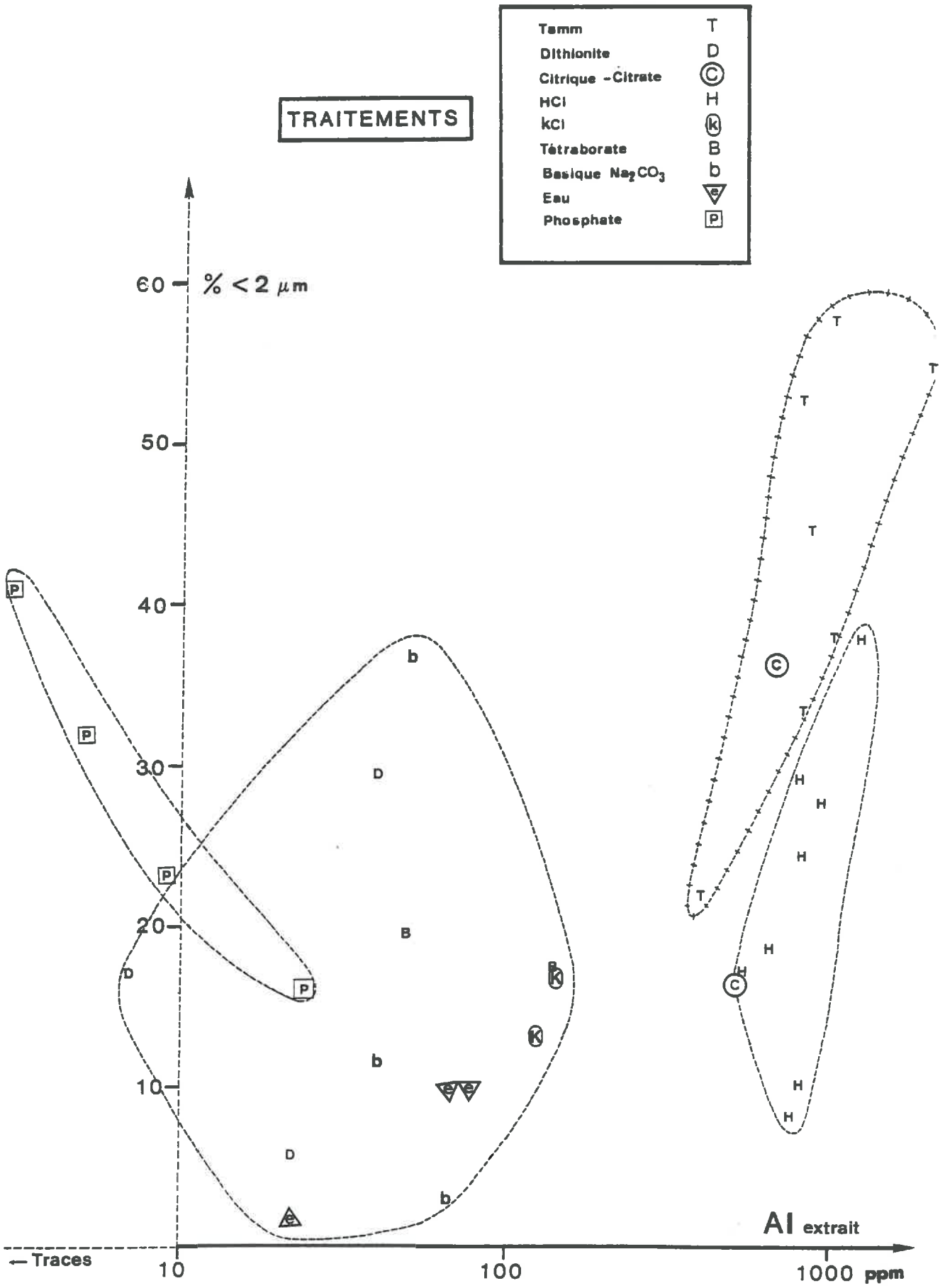


Figure 4-6 : Ensemble des déterminations fraction < 2 µm - extraction d'Al.

TABLEAU 4-5

Données fraction argileuse (< 2 µm)
en fonction des quantités d'éléments extraits (ppm)

Traitement chimique	Al	Fe	Si	% < 2 µm
Dernières déterminations (par mesure de la densité optique) : références 31 à 51				
Tamm/10	870	90	222	44,9
Tamm/30	?	< 10	107	37,7
KCl N	121	< 10	42	13,3
B_4O_7 0,2 N 20 cc/500 mg(*)	144	10	216	17,3
B_4O_7 0,2 N 5 cc/500 mg	48	< 10	99	19,9
PO_4 0,05 M pH 8,83	< 5	< 10	91	32,1
PO_4 0,05 M pH 7,5	9	< 10	67	23,3
PO_4 0,05 M pH 4,52	24	< 10	164	16,3
Tamm/10	1015	140		38,2
Tamm/30	861	94		33,6
Tamm/100	409	17		22,0
KCl N	144	25		16,8
Na_2CO_3 pH∿ 9,5	40	∿ 10		11,6
Na_2CO_3 pH∿ 10,5	51	∿ 10		36,9
HCl > N	1208	200		38,3
HCl < N	937	84		27,9
"	806	54		24,6
"	657	35		18,9
"	535	24		17,1
eau	78	< 10		9,1
eau	68	< 10		9,1
cf. Figures 4-3 et 4-4 (Sédigraph 5000) : 9 à 23				
Tamm/10	1000	154		58
Acide citrique	?	22		13,7
Citrate	513	67		16,5
HCl pH 0,2	734	78		8,3
Dithionite 80	22	1016		4,8
Na_2CO_3	66	tr.		3
eau	22	tr.		2
Tamm/10	798	152	178	53
Citrate	682	58	28	36,5
PO_4 0,1 M pH 8,5	< 3	< 1	43	41,2
HCl pH 0,2	806	81	266	29,3
Dithionite 160	∿ 40	∿ 3000	36	29,6
Dithionite 80	7	950	41	17,1

(*) pH ∿ 9,7

ments selon leur capacité à dissoudre Si, soit HCl, puis Tamm/10, puis les traitements à pH basique (y compris le phosphate) et le dithionite, enfin le citrate et l'eau, n'augure pas d'une relation entre la destruction des liaisons et l'extraction de Si.

3. AUTRES DETERMINATIONS GRANULOMETRIQUES

Le tableau 4-5 résume les déterminations pour d'autres séries, partant de peu de matériau (500 mg), finalement amené à 450 g de suspension et seule la teneur en < 2 µm est connue par prélèvement selon la loi de Stokes et mesure de la densité optique. L'allure des courbes des figures 4-2 à 4-4 et d'autres obtenues avec les pipettes, montre en effet que la coupure à 2 µm est, pour cette fois, non-arbitraire : elle situe approximativement un palier pseudohorizontal et permet de classer les courbes selon le partage éléments grossiers-éléments fins. Considérons donc ces données, chimiques et granulométriques, du tableau 4-5. Les figures 4-5 et 4-6 reprennent pratiquement tous les points % < 2 µm (Fe ou Al), malgré les disparités entre les courbes des figures 4-2 à 4-4 et celles qui existent entre ces courbes et les dernières déterminations, du fait des techniques granulométriques différentes.

On observe notamment l'effet sur le matériau d'une saturation complète de la CEC avec un monovalent après extraction de l'Al échangeable par KCl N. Il faut extraire beaucoup plus d'Al par HCl pour parvenir à la même teneur en < 2 µm et on extrait en même temps plus de fer et de Si. A niveau d'extraction égal en Al et si l'on considère les résultats de façon globale, Tamm est toujours plus désagrégeant que HCl N. Cependant, l'extraction de l'Al échangeable (140 ppm), ne permet pas la désagrégation totale, au contraire du réactif Tamm. Enfin, les traitements phosphate donnent des % < 2 µm d'autant plus élevés que le pH est basique, en conséquence d'autant plus faibles que Al est dissous mais ces dissolutions sont de toute façon très faibles. On

retrouve par ailleurs la désagrégation faible par Na_2CO_3 à pH > 9, mais un pH plus élevé entraîne 37 % < 2 µm.

4. SPECTROSCOPIE IR

Les oxydes synthétiques après un contact de deux heures avec le réactif "Tamm/10", à raison d'environ 1 m^2 BET/ml sont lavés trois fois avec des solutions salines à 1 %, puis à l'eau. Les échantillons secs pressés dans des pastilles KBr montrent alors des bandes attribuables aux espèces oxaliques non désorbées (PARFITT & RUSSEL, 1977). La goethite lavée avec $NaNO_3$ montre une bande d'absorption de l'ion nitrate. On ne remarque pas de bande attribuable à l'ion ammonium pour celle lavée avec NH_4Cl ; donc les charges positives dominent au pH de l'eau des lavages (5,5). Le comportement de l'hématite est semblable.

Même en prolongeant les lavages avec des solutions salines décinormales deux fois deux jours, avec des échantillons d'hématite et goethite nouvellement traités par le réactif Tamm dilué, les bandes de l'oxalate ne diminuent pas. Elles paraissent au contraire renforcées, ce qui rappelle la fixation à deux vitesses du phosphate (MADRID & POSNER, 1979). L'irréversibilité de la chimisorption semble supérieure à celle constatée avec le phosphate (même référence).

E. DISCUSSION

On peut donc maintenant constater que les micro-agrégats sont plus ou moins détruits, alors qu'ils se retrouvent en suspension dans les mêmes conditions, après avoir subi pendant un temps limité un traitement variable. Ce traitement peut-il être seulement défini comme la dissolution de tel ou tel élément ou phase, autrement dit, posons

cette question maintes fois examinée : y a-t-il une relation entre la dissolution d'un élément, donc aussi d'un constituant et le résultat d'analyse granulométrique ?

1. DISSOLUTION ET DISTRIBUTION DE TAILLE DE PARTICULES

a) La question de la matière organique

L'extraction de matière organique par les différents traitements n'a pas été estimée. D'abord, le matériau n'en contient que 0,3 %. DESHPANDE et al. (1968) montrent que ce constituant exerce une très forte influence sur la stabilité des agrégats même à une teneur aussi faible que 1 %. Le rôle de la matière organique est incontestable en général, on peut cependant déjà remarquer que dans le travail cité la percolation d'un mélange tétraborate-iodate ou de tétraborate entraînent une bien moindre baisse de perméabilité que la même opération avec du pyrophosphate, alors que le tétraborate extrait, avec un grand nombre de sols, autant de carbone que le pyrophosphate (JEANROY, 1983). En ce qui concerne notre matériau et nos méthodes, CHAUVEL (1976) et PEDRO et al. (1976) constatent que la destruction de la matière organique avec H_2O_2 ne permet la libération que d'une partie de l'argile et nous avons repris ici les extractions au tétraborate, leur effet désagrégeant est limité, d'autant plus qu'il est en partie provoqué par le pH basique

b) Le fer et les éléments Mn, Si, Ti

Si l'on considère maintenant les éléments métalliques, DESHPANDE et al. (1968) trouvent que l'"Al actif" est certainement plus déterminant que le "fer libre" vis-à-vis des propriétés physiques des sols. PEDRO et al. (1976) trouvent que la teneur en argile (= < 2 µm) n'est pas en corrélation avec Al dissous, ni avec d'autres éléments (Si, Mn, Ti). Nous confirmons pour ces éléments que leur extraction n'a pas de rapport avec la désagrégation des micronodules, mais il faut aussi confirmer ce que soutiennent les autres

auteurs (1968), à savoir que l'on peut dissoudre beaucoup de fer, bien plus que lors de la désagrégation complète après un traitement Tamm/10, sans modifier les propriétés physiques du matériau. Il n'y a pas de relation entre la quantité de fer dissous (ni celle de Mn) et le pourcentage d'argile granulométrique (Fig.4-5).

c) L'aluminium

Le cas de l'Al est plus difficile. Hormis le cas du phosphate, il semble que les traitements les plus dispersants (Tamm et citrate) s'accompagnent de l'extraction de quantités irréductibles d'Al. Il faut diluer considérablement le réactif Tamm pour diminuer cette extraction d'Al (de ∿ 2000 à ∿ 500 ppm) et l'effet désagrégeant diminue également. Pour atteindre au contraire le niveau d'extraction en Al de 1000 ppm avec l'acide minéral, il faut concentrer fortement cet acide et l'effet désagrégeant croît sensiblement. Cependant, par rapport à ces tendances, on peut quand même isoler des "nuages" ou domaines comme sur la figure 4-6, qui montrent qu'à niveau d'extraction de Al égal, les traitements Tamm et HCl ne sont pas équivalents (et ceci est plus net si l'on cesse de regrouper toutes les déterminations qui ne sont pas exactement comparables en revenant aux figures 4-3 et 4-4). Le réactif citrate se place entre les deux nuages. Avec les niveaux d'extraction plus faibles, on peut circonscrire un domaine au centre de la figure à l'intérieur duquel il n'y a toujours pas de relation entre le pourcentage d'argile et la quantité d'Al dissous, (il existe une relation entre ce pourcentage et le type de traitement et le degré de son application : pH basique, dithionite qui dissout le fer...). Enfin, le traitement phosphate donne le matériau le plus désagrégé après Tamm sans dissoudre Al. Les auteurs cités dans cette partie constatent l'effet dispersant de l'hexamétaphosphate, du pyrophosphate, sans doser les éléments extraits. Les niveaux d'extraction d'Al et de Fe par le pyrophosphate sont certainement comparables à ceux obtenus avec Tamm (JEANROY,

1983). BRUAND (1985) trouve qu'un traitement Tamm et un traitement hexamétaphosphate donnent des résultats très voisins du point de vue des éléments extraits et de la courbe granulométrique obtenue, à partir d'un sol fersiallitique. Mais dans ce travail, Al en présence de phosphate (ortho) est très peu soluble, d'autant moins que le pH est élevé, alors que le traitement phosphate le plus basique est le plus désagrégeant, après le traitement Tamm. Dans ce sens, il n'y a aucun rapport entre la dissolution de quelque élément par un traitement chimique et son effet sur la libération de l'argile.

d) Conclusion sur le lien entre dissolution et effet désagrégeant

Cependant, on peut remarquer que, dans le cas du phosphate, si l'aluminium ne peut passer en solution, les atomes d'Al les moins stables sont néanmoins déplacés par une fixation-précipitation. Ce déplacement peut produire le même effet qu'une dissolution. La précipitation modifie en outre l'état des surfaces. Le meilleur argument en faveur de l'absence de lien entre quantité d'Al dissous et désagrégation reste la délimitation de domaines distincts dans la figure 4-6, alors que les traitements Tamm et HCl par exemple donnent des résultats encore plus distincts si on les considère à nouveau à l'intérieur de chaque série. En fait, s'il n'y a pas de corrélation entre la libération de l'argile et la dissolution de tel élément, il en existe une évidente avec le type de réactif utilisé.

Pour reprendre le cas des phosphates dans différentes conditions, ces molécules présentent toujours une grande réactivité vis-à-vis des éléments Al et Fe, ou de leurs surfaces d'oxydes. Si le pyrophosphate désagrège davantage que le tétraborate, notre interprétation est que c'est en rapport avec cette réactivité et non avec un pouvoir dissolvant de la matière organique, ou de quelque élément.

On peut penser, que l'on n'extrait pas le même fer avec le dithionite qu'avec l'oxalate et qu'il existe bien finalement un lien entre la libération de l'argile et la dissolution d'un constituant défini, tel le fer amorphe, ou un "coating" d'aluminium, mais de telles définitions ont été produites indépendamment et quantifiées grâce à des études cinétiques ; or nous avons par exemple dilué le réactif Tamm, augmenté le rapport sol : solution, de telle façon que le fer extrait est devenu bien inférieur au fer Tamm classique. Il ne nous reste pour comprendre les mécanismes de désagrégation et ensuite éventuellement identifier les "ciments" ou "liants", qu'à décrire les mécanismes réactionnels mis en jeu par les différents traitements ; nous nous aiderons des données chimiques pour une semi-quantification de l'effet de ces mécanismes par rapport aux différentes surfaces des constituants de l'échantillon.

2. MECANISMES DE DESAGREGATION

a) La dissolution de fer seul par réduction :

Le traitement purement réducteur apporte des électrons au voisinage des surfaces d'oxydes de fer qui permettent l'oxydation de $S_2O_4^{2-}$. La transformation de Fe^{3+} en Fe^{2+} déstabilise la structure cristaline ou non-cristalline et permet le passage progressif de Fe^{2+} en solution. Cette attaque concerne tous les constituants où Fe^{3+} est un cation majeur, avec sans doute des cinétiques différentes selon leur nature (goethite, hématite, amorphes). On peut essayer de quantifier les extractions par rapport aux aires des surfaces en cause : les oxydes de fer sont en majeure partie des particules discrètes d'hématite et goethite développant environ 6 m^2/g d'échantillon. On peut compter 5 à 10 atomes Fe/nm^2 pour les surfaces d'hématite, selon la définition, l'"épaisseur" de la surface (OTTO & SHELEF, 1970). L'échantillon présente donc en surface des oxydes, 2800 à 5600 ppm Fe. On voit donc que, par le traitement dithionite 160, toutes les particules d'oxyde de fer peuvent

être dissoutes de l'épaisseur d'une couche moléculaire (-Fe-O). Ce calcul perd de la signification si les cinétiques diffèrent beaucoup selon la nature (et pas seulement l'aire) des différentes espèces ferriques.

Dans l'article de 1968, DESHPANDE et al. utilisent bien la dissolution de Fe par le dithionite seul et avertissent justement de toutes sortes de difficultés d'interprétation : les expériences de perméabilité, ainsi que les expériences de gonflement-teneur en eau, doivent tenir compte de la nature des cations en solution ; l'analyse granulométrique est modifiée du fait de la dissolution importante en masse des oxydes de fer (ils utilisent un polyphosphate pour stabiliser les suspensions en vue de l'analyse granulométrique, ce qui pose d'autres problèmes) ; les déterminations de stabilité des agrégats concernent des matériaux d'horizons A (entre 1,2 et 5,4 % de C organique). Aussi la conclusion de ces auteurs n'est-elle pas définitive : "their role (of iron oxides) is of secondary importance, organic materials exerting the most important effect on macro-aggregation".

Dans notre cas, avec une attaque moins complète et réussissant à exporter convenablement le fer dissous, on montre que la dissolution des particules d'oxydes de fer commence à avoir un effet désagrégeant, lorsque certainement toutes les surfaces sont attaquées. On peut remarquer en outre que l'extraction de fer à partir de ces oxydes doit entraîner la mise en solution de l'aluminium contenu dans leur réseau, soit, en prenant un rapport molaire 0,1 (chapitre 1) 48 ppm Al pour 1000 ppm Fe. Ainsi, le traitement dithionite 160 ne touche réellement que les surfaces d'oxydes de fer (tableau 4-4 : $\sim$ 3000 ppm Fe et 40 ppm Al) et aucun autre constituant. Dans ces conditions, après avoir constaté que l'extraction de fer seul par le dithionite montre que ce traitement est, à niveau d'extraction de fer comparable, considérablement moins efficace que le traitement Tamm, le début de dispersion

observé, en dissolvant une partie des oxydes de fer seuls, à un pH proche de la neutralité, avec une force ionique peu élevée, nous montre que les surfaces du constituant oxyde de fer sont bien impliquées dans les liaisons maintenant la stabilité des microagrégats de l'association naturelle kaolinite-oxyde de fer.

b) L'attaque avec un acide minéral :

En ce qui concerne les mécanismes d'attaque par l'acide minéral, on peut faire la même description que pour la réduction : elle déstabilise en surface les structures contenant en majeure partie Al ou Si et fait passer ces éléments en solution. On sait que les cinétiques sont très différentes selon, en premier lieu l'aire développée, puis la nature du composé. On sait aussi que dans les phyllosilicates, la couche octaédrique est plus sensible que la couche tétraédrique, de telle façon que le squelette des tétraèdres SiO_4 est vidé en partie de sa substance alumineuse avant d'être lui-même dissous. La densité d'Al en surface de la kaolinite est plus faible que celle de Fe en surface d'oxyde ferrique, puisque l'aluminium ne se présente que sur une face basale (8 Al/nm^2) et sur les faces latérales avec une densité de 4 Al/nm^2. Les extractions d'Al avec HCl au niveau 800-1000 ppm "valent" donc, en supposant qu'elles concernent une couche moléculaire de cette densité, 5 m^2/g d'échantillon, moins que les surfaces latérales seules ($\sim$ 9 m^2).

Ainsi, avec les attaques, soit par des électrons, soit par des protons, peu spécifiques vis-à-vis de la cristallinité, mais spécifiques vis-à-vis de tel élément, Fe ou Al, on trouve qu'il faut atteindre l'ordre de grandeur correspondant à la dissolution d'une couche moléculaire sur l'étendue des surfaces, soit des oxydes de fer, soit des bords de kaolinite, pour commencer à détruire les liaisons existant au sein des micronodules.

Ainsi, il est concevable que le niveau d'attaque non-spécifique (acide, réduction) nécessaire pour commencer à

désagréger le matériau, soit celui pour lequel toutes les surfaces de la même nature que celles assurant les liaisons aient été attaquées ; alors les étendues de ces surfaces qui contractent réellement les liaisons et qui sont inaccessibles en début d'attaque se réduisent de façon centripète et progressivement deviennent accessibles.

c) Les charges de surface, leur compensation et leurs modifications avec le pH :

Après avoir considéré ces deux types de dissolutions "non spécifiques", considérons les traitements qui modifient les interactions électrostatiques dans le système en suspension kaolinite-oxyde de fer-cations. Il s'agit de l'élévation de pH et de l'échange cationique incluant Al^{3+} L'interaction entre les surfaces minérales et Al^{3+} ne répond justement pas au modèle simple électrostatique (charge ponctuelle). Il n'y a pas deux cas de figures, adsorption spécifique, chimisorption, d'une part et interaction électrostatique d'autre part, mais tout au plus un classement des ions vis-à-vis d'un type de site selon lequel le premier terme électrostatique ($ze\psi$) diminue relativement et devient négligeable devant les autres termes énergétiques. Examinons donc cette contribution des interactions électrostatiques.

Pendant le traitement KCl N, avec l'augmentation de la force ionique, les couches diffuses au voisinage des surfaces chargées sont écrasées, la répulsion entre les particules négatives diminue. Par ailleurs, Al^{3+} présent dans la couche de Stern, annule localement le potentiel créé par les surfaces chargées. Il est donc un effet de l'extraction d'Al échangeable, qui ne peut assurément être enregistré qu'une fois la force ionique diminuée par les lavages et qui est identique à celui de l'élévation de pH : la répulsion dont l'origine est l'existence de charges négatives augmente. Cet effet ne se manifeste cependant pas comme si les liaisons entre particules de l'association

naturelle kaolinite-oxyde de fer étaient purement dues à l'attraction électrostatique : des expériences simples de cofloculation et redispersion avec des particules d'argile et d'oxydes de fer montrent que les réactions de ce mélange aux modifications de pH sont instantanées et réversibles, tandis qu'avec un pH de 9 au-delà duquel toutes les charges sont de même signe, la cinétique de désagrégation de notre système naturel est partielle et lente. Cette désagrégation n'est pas obtenue après quelques heures lorsque toutes les charges accessibles à la solution sont rendues négatives. Si l'importance des charges est certaine en ce qui concerne la fabrication d'associations argile-oxyde (GREENLAND, 1975), il ne faut pas considérer ce facteur comme décisif vis-à-vis de l'état actuel des liaisons dans un système naturel et leur évolution. Alors que les conditions physicochimiques (pH, ions de la solution) sont telles que l'état complètement stable du système est la suspension de particules dispersées, des liaisons de nature à déterminer sont rompues en respectant une certaine cinétique, comme dans tout phénomène pour lequel une barrière de potentiel doit être franchie.

d) Les complexants de Fe et Al :

Les réactifs qui paraissent les plus efficaces pour désagréger complètement les micronodules sont les complexants du fer et de l'aluminium. Comparer l'efficacité des réactifs de façon absolue, sans faire référence aux concentrations, est impossible. Par exemple, le réactif réputé le plus efficace (Tamm) désagrège en fait moins que KCl N si on le dilue jusqu'à atteindre le même niveau d'Al mis en solution ; mais nous avons vu que ce dernier traitement est loin de détruire toutes les liaisons renforçant les micronodules. Le phosphate a été employé avec une concentration élevée, mais inférieure à celle normale du KCl et il n'attaque pas le matériau au sens de la dissolution. L'appréciation de cette efficacité vis-à-vis de la désagrégation étant donc assez subjective, on regroupe les derniers

traitements en fait d'abord du point de vue des mécanismes de leur action : les réactifs oxalate, citrate, phosphate sont complexants du fer et de l'aluminium et peuvent être chimisorbés à la surface de leurs oxydes.

A titre d'illustration, on peut évoquer la comparaison des effets désagrégeants des traitements à la soude et avec le carbonate, comme tout à l'heure, mais à un degré bien supérieur, la comparaison du pyrophosphate et du tétraborate : nous avons constaté au cours de nos expériences que Na_2CO_3 désagrégeait un peu plus que NaOH au même pH ; ceci peut être dû à la spécificité de la fixation du carbonate sur les surfaces d'oxydes.

Pour en revenir aux deux molécules carboxyliques et au phosphate, ces réactifs sont bien connus pour se fixer énergiquement sur les surfaces d'oxydes de fer et d'aluminium. C'est dans tous les cas la première étape des mécanismes de leur action. La seconde étape peut varier : ils peuvent extraire des atomes d'Al ou Fe en position peu stable (amorphes), ou bien former une phase solide tridimensionnelle (précipitation), ou enfin, il peut ne rien se passer, les molécules prolongeant en quelque sorte les plans cristallins suffisamment stables pour se conserver avec cette couche chmisorbée. Une troisième étape est considérée par plusieurs auteurs : après lavages et dilutions, la modification des propriétés physiques est rapprochée de l'augmentation des charges négatives. CHAUVEL et al., PEDRO et al. (1976) l'attribuent au déplacement d'espèces ferriques qui compensent partiellement la CEC du système avant traitement Tamm notamment, ainsi que CAVALLARO & Mac BRIDE (1984). Nos résultats en spectroscopie IR montrent que les surfaces au moins d'oxydes de fer fonctionnent après ce traitement avec des anions chimisorbés. Mais il faut ici être surtout précis quant aux moments respectifs de la désagrégation et de la modification des charges, quelles qu'en soient les origines : au cours d'un contact avec les molécules citrate ou phosphate, à pH acide, les densités de charges résultantes, à la surface d'oxydes et en englobant

la couche chimisorbée (ou couche de Helmhotz), sont en valeur absolue inférieures à celles sans la présence des complexants (BOWDEN et al., 1980, pour la goethite ; BREEUWSMA & LYKLEMA, 1973, pour l'hématite). A pH basique par contre, les charges négatives augmentent avec la chimisorption. Dans un sol à pH acide, le signe des charges des différents constituants minéraux est rendu le même (-) au moment d'un contact avec une molécule complexante (BOLAN & BARROW, 1984) mais l'élévation à pH > 9, sans complexant, provoque des densités de charges négatives plus élevées (BOWDEN et al. 1980). On ne trouve pas dans la littérature des exemples de tous les cas de figures, mais nous pouvons tirer les conclusions suivantes : durant les traitements acides avec l'oxalate ou le citrate, la répulsion entre les surfaces est nettement moindre que dans la solution diluée basique, sans molécules complexantes ; après ces traitements complexants et les lavages et l'élévation du pH, la répulsion est certainement plus grande que dans les mêmes conditions sans traitement préalable, du fait de l'enlèvement d'oligomères cationiques ou de la rétention d'anions. Mais la désagrégation a bien lieu expérimentalement, durant les traitements : c'est évident d'après l'observation des suspensions, juste après les deux heures de traitement, qui ont alors changé d'aspect et de couleur du fait de la nouvelle distribution de taille des particules ; c'est évident également car l'élévation de pH n'a pas été le seul moyen ayant servi à stabiliser les suspensions : le polyacrylate neutre utilisé pour les expériences avec le Sédigraph 5000 (Fig.4-3 et 4-4) stabilisait presque instantanément les suspensions dans l'état de division où elles se trouvaient en enrobant les particules, élémentaires ou agrégats.

Maintenant, avec le traitement au phosphate à pH > 8, les densités de charges sont accrues pendant le traitement, (il s'agit toujours des densités au-delà de la couche de Helmhotz). Cependant, nous avons utilisé des concentrations fortes qui éliminent la répulsion électrostatique entre les

surfaces du fait de la compression de la couche diffuse. BREEUWSMA & LYKLEMA (1973) montrent en effet la plus grande stabilité, dans un plus grand domaine de pH (> 6-7), des suspensions d'hématite en présence de phosphate pour des concentrations allant jusqu'à 0,01 M, mais ils montrent un domaine de coagulation de ces suspensions, général (quel que soit le pH), pour des concentrations supérieures à 0,03 M environ ; une fois encore, on observe expérimentalement que la désagrégation a lieu avant les lavages.

3. NATURE DES LIAISONS

On retrouve donc de façon logique que la désagrégation n'est pas due au fait de la modification des interactions électrostatiques. Il faut exclure également les forces de type Van der Walls. Ces dernières pourraient s'opposer aux forces électrostatiques dans le cas des suspensions non désagrégées à pH > 9, dans la mesure où elles s'intègrent sur des étendues grandes par rapport à l'échelle atomique (Van OLPHEN, 1977 ; ADAMSON, 1982 ; LYKLEMA, 1983). Mais ces forces s'exercent à longue distance depuis les volumes des particules (mêmes références). On ne voit pas comment l'irruption de molécules telles que l'oxalate, qui a un effet qualitativement différent de celui de l'augmentation des charges négatives de la surface, modifierait l'état de ces forces de Van der Walls. Autre chose se passe donc au cours même des contacts avec les réactifs complexants ; en revenant à la première étape, dite de chimisorption, il paraît concevable que les constituants solides contractent entre eux des liaisons chimiques, qui ne sont rompues que lorsqu'un troisième agent (phosphate, citrate, oxalate) réagit chimiquement avec au moins un constituant.

Nous sommes passés de la description des mécanismes de désagrégation à la question de la nature des liaisons, mais nous savons bien que les deux choses sont liées. On peut encore, pour être plus précis, éliminer un type de liaison

chimique, les liaisons hydrogène, qui existent de façon abondante dans la suspension, notamment entre le solvant et certains sites de surface des solides ; il s'agirait donc entre les constituants des micronodules de liaisons plus fortes, de type métal-ligand-métal par exemple.

4. SEMI-QUANTIFICATION DES ETENDUES CONCERNEES PAR LES LIAISONS

Revenons alors à la description des mécanismes des traitements qui désagrègent le matériau. Le mélange Tamm, avec une concentration en espèces oxaliques de l'ordre de M/100 et un pH de 3, qui permettent d'atteindre le palier de fixation sur les surfaces d'oxydes (PARFITT et al., 1977), entraîne la rupture de toutes les liaisons, mais dissout seulement 150 ppm Fe. Nous avons trouvé là les conditions où les plans cristallins limites des particules d'oxyde de fer (les plus développés étant les plans 001 pour l'hématite, 100, 010 et 110 pour la goethite) sont recouverts par les molécules sans dissolution. Ces 150 ppm de Fe "valent" alors, avec une densité en surface d'hématite de 7 atomes/nm^2, de l'ordre de 0,2 m^2/g d'échantillon, soit 4 % de la surface des particules d'oxyde. Il est probable que, au niveau des liaisons rompues, des atomes de fer se retrouvent en position instable et passent en solution ; ils forment alors un minimum dissous lorsque le réactif Tamm désagrège complètement le matériau. Ils coïncideraient approximativement à ces 150 ppm de fer qui apparaissent comme un seuil (Fig.4-5). Poursuivons le calcul jusqu'au bout : des oxydes développant 80 m^2/g se présentent sous forme de grains de 15 nm de diamètre, soit d'aire environ 700 nm^2 ; 4 % de cette surface découvrent alors 2 à 300 atomes Fe. Il s'agit en fait d'une surestimation car d'autres atomes de Fe pourraient être dissous par le réactif Tamm dilué : les bords et extrémités de cristaux, ou bien les plans cristallins différents des plans de clivage et des plans naturellement développés des particules d'oxydes. Avec ou sans surestimation, on peut affirmer que des liaisons

entre particules résistant à une agitation de quelques heures dans l'eau, à un pH pour lequel toutes les surfaces sont de même signe, liaisons contractées au travers d'étendues si faibles (avec un diamètre de l'ordre de la distance entre 10 atomes Fe), s'accomodent bien de l'hypothèse de leur nature chimique.

Nous n'avons pas trouvé les conditions où les surfaces alumineuses libres ne seraient pas attaquées, où les liaisons entre surfaces interagissantes seraient rompues et par là juste ce qu'elles représentent d'aluminium dissous Nous avons trouvé des traitements désagrégeants qui n'extraient pas de fer, mais beaucoup d'aluminium des surfaces de la kaolinite, sans doute parce que ces surfaces ou plutôt une partie d'entre elles disposent toujours des atomes d'Al en équilibre avec la solution complexante (cf l'Al libre, régénéré en surface par autolyse : GASTUCHE 1957). Avec les traitements phosphate, dans des conditions de précipitation, on ne dispose pas de données quantitatives significatives par rapport au problème des atomes engagés dans les liaisons entre les particules. Ces traitements confirment qualitativement que ce sont bien les surfaces alumineuses qui sont engagées et non des surfaces Si-O, car au niveau de ces dernières, il ne peut se passe rien de déterminant : peu de dissolution, pas de réaction chimique ni de précipitation.

F. CONCLUSION

Nous avons conduit ces calculs avec le peu de chiffres dont nous disposons (essentiellement les 150 ppm de Fe), alors qu'il est d'abord apparu dans l'ensemble brut des résultats qu'il n'y avait pas de relation entre modification des propriétés physiques et éléments dissous. Mais certains seuils, apparaissant notamment dans les figures 4-5 et 4-6 : 1000 ppm de Fe dithionite, 1000 ppm d'Al HCl et citrate, 150 ppm Fe Tamm ; bien qu'étant des ordres de grandeur plutôt que des données précises, ces seuils ne sont certainement pas vides de sens et doivent se rapporter aux grandeurs que nous avons établies au cours des chapitres 1 et 3 concernant les étendues des surfaces de différentes natures. C'est ce que nous allons maintenant résumer et enfin, nous replacerons ces déterminations de laboratoire vis-à-vis des mécanismes et activités se déroulant dans le sol vivant en place.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons fait porter des efforts de caractérisation sur un système naturel simple, dans lequel les constituants fins sont la kaolinite et principalement l'hématite, puis la goethite. Ces constituants sont mal cristallisés, développent des surfaces importantes. Mais ceci est relatif, il existe des kaolinites dont les aires spécifiques atteignent 70-80 m^2/g, des hématites de plus petite taille que celle trouvée dans ce matériau ferrallitique, des goethites davantage substituées, mal cristallisées, fines et microporeuses ; plus généralement, nous avons ici un système ignorant les formes les plus réactives, les plus amorphes, telles des argiles gonflantes ou interstratifiées, qui présentent une surface, une réactivité hydrique bien supérieure à celles de l'argile kaolinite et les hydrates ferriques, ferreux-ferriques, ou d'autres formes organo-minérales réputées plus actives sur le plan des propriétés physiques et physico-chimiques. Nous avons finalement dans ces pseudosables qui présentent les évidences macroscopiques de liaisons entre des particules fines et très fines, une domination presque exclusive des formes cristallines. Les formes solubles par les réactifs tels que Tamm (à l'obscurité) sont rares, à tel point qu'il faut se demander si elles possèdent leur signification habituelle (réelles particules, réel constituant de nature amorphe). Elles sont plus probablement des espèces disponibles en surface des constituants cristallisés, en tout cas pour l'élément Al, puisqu'il n'existe pas de couverture des surfaces par le fer.

Les tentatives de désagrégation suite à différentes dissolutions sélectives vont dans ce sens ; elles montrent notamment qu'on peut s'éloigner des conditions standards de quantification du fer ou de l'aluminium "Tamm", en conservant l'effet désagrégeant du traitement chimique. Les mécanismes de désagrégation par un type d'agents chimiques (complexants) comprennent la réaction de chimisorption qui

est en même temps la destruction des liaisons chimiques existant entre les particules solides. Des espèces alumineuses sont également déplacées provenant de surfaces étendues lieux ou non des liaisons entre particules.

Un autre mécanisme possible est la dissolution par réduction des composés ferriques ; la désagrégation commence quand toutes leurs surfaces sont attaquées. Les surfaces libres étant plus rapidement dissoutes, les surfaces interagissant suivent la dissolution d'environ une couche monomoléculaire partout ailleurs. Les particules d'oxydes ferriques et d'argile sont liées au sein des micro-agrégats.

Nous avons par ailleurs précisé, poursuivi à des échelles plus fines, l'étude des relations spatiales entre les constituants. De même que les propriétés physiques macroscopiques sont expliquées essentiellement par l'existence et la disposition des micro-agrégats, la géométrie de l'espace poral à la plus petite échelle est définie par les cristallites de kaolinite, s'associant selon plusieurs niveaux d'organisation. Sans doute encore ce matériau est modèle et d'autres, avec une teneur supérieure en limons par exemple, ou la rencontre de deux argiles minéralogiques de taille différente, présenteraient une distribution de taille de pores plus étalée et monotone et des frontières entre les niveaux d'organisation plus floues. Mais donc ce matériau modèle présente bien 3 ou 4 niveaux d'organisation des cristallites de kaolinite :

- le cristallite ;
- la particule ou pile de cristallites ;
- le microdomaine orienté, de forme globale relativement isométrique ;
- le micro-agrégat.

Les frontières entre la particule et le microdomaine peuvent sembler difficiles à discerner, à conceptualiser même. En fait, cette frontière est réellement pratique, dans la mesure où elle définit l'état de division du système soumis à des actions désagrégeantes physiques et/ou

chimiques : il apparaît en effet que c'est le cristallite qui présente un intérêt faible, car l'état de division correspondant est rarement, si jamais, atteint. Il existe certainement une définition physicochimique des particules, à savoir une interface importante entre les cristallites inaccessible à l'azote et à tous les solutés.

Au-delà de la disposition des cristallites qui complète la description micromorphologique des matériaux ferrallitiques, les relations spatiales entre argile et oxyde de fer apparaissent variées et ne pas concerner chaque particule d'argile. Mais des liaisons en quelques points pour des dizaines de ces particules peuvent suffire, assorties d'effets stériques, à stabiliser les microdomaines et les micro-agrégats. Les études en microscopie électronique rapportées dans ce mémoire n'ont pas été suffisantes pour achever la représentation (Fig.2-5), en incluant précisément toutes les particules d'oxyde de fer, de toutes tailles, contractant des liaisons.

Les conclusions de cette étude caractérisant les constituants, l'organisation, la nature et la réactivité des surfaces d'un matériau de sol et montrant les mécanismes qui en laboratoire conduisent à la destruction de cette organisation, peuvent-elles aider à la compréhension des phénomènes observés dans la nature concernant ce sol, en particulier la transformation des sols rouges en sols beiges ? Et peuvent elles s'appliquer à mieux connaître, voire mieux utiliser, d'autres sols ?

A la première question, il faut d'abord répondre non. Car les conditions de laboratoire et celles dans la nature n'ont rien de semblable. Les concentrations en acide oxalique du réactif Tamm, même dilué, ne se rencontrent guère dans les sols, a fortiori dans un sol ferrallitique, à deux mètres de profondeur. Les potentiels, hydrogène ou redox, infligés à notre matériau sont vraiment durs par rapport aux conditions naturelles. Il n'y a d'ailleurs pas

de modifications de propriétés telles que celles observées dans le chapitre qui précède en deux heures de temps dans un sol.

Mais justement, comme nos expériences de désagrégation s'éloignent du terrain également par le facteur durée, choisie ridiculement courte, on peut penser que ces mécanismes décrits sont toujours valables, qu'ils expliquent la transformation des sols rouges, à structure micronodulaire, en sols beiges, dans lesquels l'argile est en grande partie libérée, migre. Le chapitre précédent, dans la mesure où nous n'avons pas omis de mécanismes possibles, indique parmi quels mécanismes se trouvent ceux mis en jeu en Casamance.

Il précise que l'acidité mobilise d'abord l'aluminium et peut provoquer la désagrégation. Ou que la réduction mobilise le fer et, quand cette mobilisation devient importante, les liaisons commencent à être rompues entre les constituants. Enfin, des acides carboxyliques, présents dans les sols surtout dans les horizons organiques, et dont la concentration peut s'élever lors de certaines pratiques culturales, ont un effet cumulatif qui modifie également les interactions entre les constituants ; il faut savoir si ce cumul est probable ou bien s'il est toujours pris de vitesse par la dégradation des molécules.

Dans un autre chapitre, nous avons vu que des traitements physiques modifient l'organisation du matériau rouge, que la porosité inter-micronodulaire disparaît assez rapidement du fait d'agitations mécaniques. Si des traitements semblables à ceux du chapitre 2 (tamisages, agitation en suspension) encore une fois ne peuvent atteindre le sol en place, les cycles humectations-dessiccations peuvent produire les mêmes effets (CHAUVEL & PEDRO, 1978b).

Cette étude aide donc à décrire les mécanismes de transformation de ce sol rouge, sans permettre de choisir absolument quelle voie est réellement suivie. Mais tentons de répondre à la deuxième question, l'application à d'autres sols.

Les mécanismes d'action des acides carboxyliques vis-à-vis de ce type d'agrégation n'ont aucune raison de ne pas se produire dans des horizons plus superficiels, partout où la décomposition de la matière organique libère des quantités non négligeables de ces acides complexants. C'est la conséquence de la démarche adoptée, la compréhension des mécanismes, puisque ceux-ci sont universels. La description du matériau rouge n'a rien d'universel, et on sait que, justement dans les horizons organiques, ou bien dans les milieux occasionnellement hydromorphes, il se trouve des constituants, respectivement et par exemple les polysaccharides, ou bien la "green rust", qui imposent un autre type d'interaction avec les argiles, un autre type d'agrégation. On peut remarquer la convergence avec les travaux récents de GIOVANNINI (1986) qui montrent que deux types d'agrégation existent dans les sols et diffèrent, et que l'on passe du type "ciments amorphes", au type décrit dans ce mémoire, interactions entre particules cristallisées, lors des incendies de forêt en superficie des sols calcinés. Même si la première agrégation semble préférable, il faut constater ce fait et y insister : l'importance accordée aux composés les plus mal cristallisés (organométalliques) vis-à-vis des propriétés physiques des sols, a été souvent étendue a priori à tous les systèmes naturels, ceci étant apparemment étayé par les expériences sur des associations fabriquées au laboratoire et l'on a cherché quelle était la part la plus amorphe, supposée la plus active, dans des systèmes qui contiennent très peu de composés amorphes. Les travaux de ce mémoire montrent que cette attitude nous a dévié de l'étude de l'interaction essentielle dans ces systèmes, à savoir des liaisons de nature chimique entre particules de kaolinite et d'hématite, au travers de surfaces de contact faibles. Ces interactions conditionnent le fonctionnement de sols couvrant de vastes étendues, et existent sans doute également dans bien d'autres sols qui présentent en même temps d'autres constituants et d'autres relations entre eux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADAMSON A.W., 1982. Physicochemistry of surfaces (4th edition). John Wiley and sons, New York

ALPEROVITCH N., SHAINBERG I., KEREN R. & SINGER M.J., 1985. Effect of clay mineralogy and Al and Fe oxides on the hydraulic conductivity of clay-sand mixtures. Clays and Clay Min. 33, 443-450

ANDERSON M.A. & RUBIN A.J., 1981. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Science. The Butterworth Group. Ann Arbor, Michigan

ATKINSON R.J., POSNER A.M. & QUIRK J.P. 1968. Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels. J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2371-2381

BARBER R.G. & ROWELL D.L., 1972. Charge distribution and the cation exchange capacity of an iron-rich kaolinitic soil. J. Soil Sci. 23, 2, 135-146

BARRIOS J., PLANÇON 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 and Clay Min. 25, 422-429

BARRON V., RENDON J.L., TORRENT J. & SERNA C.J., 1984. Relation of infrared, crystallochemical, and morphological properties of Al-substituted hematites. Clays and Clay Min. 32, 475-479

BIGHAM J.M., GOLDEN D.C., BOWEN L.H., BUOL S.W. & WEED S.B., 1978. Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols - I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical techniques. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 816-825

BIGHAM J.M., GOLDEN D.C., BUOL S.W., WEED S.B. & BOWEN L.H., 1979. Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols - II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 825-830

BLACKMORE A.V., 1973. Aggregation of clay by the products of Fe III hydrolysis. Aust. J. Soil Res. 11, 75-82

BOLAN N.S. & BARROW N.J., 1984. Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. J. Soil Sci. 35, 273-281

BOLLAND M.D., POSNER A.M. & QUIRK J.P., 1976. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. Aust. J. Soil Res. 14, 197-216

BOLLAND M.D., POSNER A.M. & QUIRK J.P., 1980. pH-independent and pH-dependent surface charges on kaolinite. Clays and Clay Min. 28, 412-418

BOWDEN J.W., NAGARAJAH S., BARROW N.J., POSNER A.M. & QUIRK J.P., 1980. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. Aust. J. Soil Res. 18, 49-60

BREEUWSMA A. & LYKLEMA J., 1973. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite. J. Colloid Interface Sci. 43, 437-448

BRESSON L.M., 1980. Iron micromilling applied to ultramicroscopic study of soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 568-573

BRINDLEY G.W. & BROWN G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London

BRUAND A., 1985. Contribution à l'étude de la dynamique de l'organisation de matériaux gonflants : application à un matériau provenant d'un sol argilo-limoneux de l'Auxerrois. Thèse. Université Paris VII

BUOL S.W. & ESWARAN H., 1978. The micromorphology of oxisols. Proc. 5 th Working Meeting on Soil Micromorphology, Granada, 325-347

CAILLERE S., GATINEAU L. & HENIN S., 1960. Préparation à basse température d'hématite alumineuse. C.R. Acad. Sci. Paris, 250, 3677-3679

CAMBIER P., 1984. Relation entre surface spécifique, taille et morphologie des particules - Application à la kaolinite. Clay Miner. 19, 195-204

CAMBIER P., 1986. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size : I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies. Clay Miner. 21, 191-200

CAMBIER P. & PROST R., 1978. Etude structurale d'une kaolinite associée à des oxyhydroxydes de fer. Groupes de Contact. Fonds National de la Recherche Scientifique, Bruxelles

CAMBIER P. & PROST R., 1981. Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique. Agronomie 1, 713-722

CAMPBELL A.S. & SCHWERTMANN U., 1985. Evaluation of selective dissolution extractants in soil chemistry and mineralogy by differential X-ray diffraction. Clay Miner. 20, 515-519

CASES J.M., CUNIN P., GRILLET Y., POINSIGNON C. & YVON J., 1986. Methods of analysing morphology of kaolinites : Relations between crystallographic and morphologic properties. Clay Miner. 21, 55-68

CAVALLARO N. & Mac BRIDE M.B., 1984. Effect of selective dissolution on charge and surface properties on an acid soil clay. Clays and Clay Min. 32, 283-290

CEBECI O.Z., 1980. The intrusion of conical and spherical pores in Hg intrusion porosimetry. J. Colloid Interface Sci. 78, 383-388

CHAUVEL A., 1976. Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques de Casamance (Sénégal). 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. 5th Int. Meet. Soil Micromorph., Granada, 179-213

CHAUVEL A. & PEDRO G., 1978a. Genèse des sols beiges (ferrugineux tropicaux lessivés) par transformation des sols rouges (ferrallitiques) de Casamance (Sénégal). Cah. ORSTOM, sér. Pédol. 16, 231-249

CHAUVEL A. & PEDRO G., 1978b. Sur l'importance de l'extrême dessiccation des sols (ultradessiccation) dans l'évolution pédologique des zones tropicales à saisons contrastées. C.R. Acad. Sci. Paris, D, 286, 1581-1584

CHAUVEL A., PEDRO G. & TESSIER D., 1976. Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaolinitiques. Science du Sol 2, 101-105

COCHRANE T.T. & GOMEZ DE SOUZA D.M., 1985. Measuring surface charge characteristics in oxisols and ultisols. Soil Sci. 140, 223-229

CORNELL R.M. & SCHINDLER P.W., 1980. Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α-FeOOH and amorphous Fe (III) hydroxide. Colloid & Polymer Sci. 258, 1171-1175

DAVIS J.A., JAMES R.O. & LECKIE J.O., 1978. Surface ionisation and complexation at the oxide-water interface - I : Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. J. Colloid Interface Sci. 63, 480-499

DEB B.C., 1950. The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. J. Soil Sci. 1, 212-220

De ENDREDY A.S., 1967. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. Clay Miner. Bull. 29, 209-217

DEMOLON A., 1960. Principes d'agronomie - I. Dynamique du sol. Dunod, Paris

DESHPANDE T.L., GREENLAND D.J. & QUIRK J.P., 1964a. Role of iron oxides in the bonding of soil particles. Nature 201, 107-108

DESHPANDE T.L., GREENLAND D.J. & QUIRK J.P., 1964b. Charges on iron and aluminium oxides in soils. Trans. 8th int. Congr. Soil Sci., 3, 1213-1225

DESHPANDE T.L., GREENLAND D.J. & QUIRK J.P., 1968. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides. J. Soil Sci. 19, 108-122

DIAMOND S., 1970. Particle size distributions in clays. Clays and Clay Min., 18, 7-23

DUCAROIR J., CAMBIER P., LEYDECKER J.P. & PROST R., 1986. Séparation granulométrique et densimétrique des fractions fines de sols : application à la minéralogie et à la localisation d'éléments. Troisième Congrès de l'Association Internationale de Science du Sol. Hambourg

DUVIGNEAUD P.H. & DERIE R., 1980. Shape effects on crystallite size distributions in synthetic hematites from X-ray line profile analysis. J. Solid State Chem. 34, 323-333

EL-SWAIFY S.A. & EMERSON W.W., 1975. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated Al and Fe hydroxides - I : Swelling and aggregate stability after drying. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39, 1056-1063

EL-SWAIFY S.A., 1976. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated Al and Fe hydroxides - II : Colloidal interactions in the absence of drying. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 516-520

ESPIAU P. & PEYRONEL A., 1976. L'acidité d'échange dans les sols. Science du Sol 3, 161-175

ESSINGTON M.E., MATTIGOD S.V. & ERVIN J.O., 1985. Particle sedimentation rates in the linear density gradient. Soil Sci. Soc. Am. J. 49, 767-771

FAYOLLE M., 1979. Caractérisation analytique d'un profil d'argile à silex de l'ouest du Bassin de Paris. Thèse, Université Paris VII

FERRIS A.P. & JEPSON W.B., 1975. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. J. Colloid and Interface Sci. 51, 245-259

FEY M.V. & LEROUX J., 1977. Electric charges on sesquioxidic soil clays Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 359-364

FIES J.C., 1978. Porosité du sol : étude de son origine texturale. Thèse, Strasbourg

FIES J.C., 1984. Analyse de la répartition du volume des pores dans les assemblages argile-squelettes : comparaison entre un modèle d'espace poral textural et les données fournies par la porosimétrie au mercure. Agronomie 4, 891-899

FOLLET A.C., 1965. The retention of amorphous, colloidal "ferric hydroxide" by kaolinites. J. Soil Sci. 16, 334-341

FORDHAM A.W., 1969-1973. Sorption and precipitation of iron on kaolinite :
I: factors involved in sorption equilibria. Aust. J. Soil Res. 7, 185-197
II : Sorption isotherms and ionic equilibria. 7, 199-212
III : Solubility of Fe III hydroxides precipitated on kaolinite. 8, 107-122
IV : Further characteristics of sorption from 0.15 M solutions. 11, 185-195
V : Comparison between kaolinite and ion exchange materials. 11, 197-207

FORDHAM A.W., 1973. The location of iron 55, strontium 85, iodide 125 sorbed by kaolinite and dickite particles. Clays and Clay Min. 21, 175-184

FRANCIS C.W., BONNER W.P. & TAMURA P., 1972. An evaluation of zonal centrifugation as a research tool in Soil Science : I. Methodology. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 366-372

FREVEL L.K. & KRESSLEY L.J., 1963. Modifications in mercury porosimetry. Analytical Chem. 35, 1492-1502

FRIPIAT J.J., CHAUSSIDON J. & JELLI A., 1971. Chimie -physique des phénomènes de surface : application aux oxydes et aux silicates. Masson et Cie, Paris

FRIPIAT J.J. & GASTUCHE M.C., 1952. Etude physicochimique des surfaces des argiles : les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer III. INEAC, 60 p.

FYSH S.A. & CLARK P.E., 1982. Aluminous goethite : a Mössbauer study. Phys. Chem. Minerals 8, 180-187

FYSH S.A. & CLARK P.E., 1982. Aluminous hematite : a Mössbauer study. Phys. Chem. Minerals 8, 257-267

FYSH S.A. & FREDERICKS P.M., 1983. Fourier transform infrared studies of aluminous goethites and hematites. Clays and Clay Min. 31, 377-382

GAKHAMANI A.B., 1977. Extractable and exchangeable aluminium in synthetic compounds, minerals and subtropical and tropical soils. Sov. Soil Sci. 9, 654-664

GALLEZ A., JUO A.S.R., HERBILLON A. & MOORMAN F.F., 1975. Clay mineralogy of selected soils in Southern Nigeria. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39, 577-585

GALLEZ A., JUO A.S.R. & HERBILLON A., 1976. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 601-608

GANGAS N.H., SIMOPOULOS A., KOSTIKAS A., YASSOGLOU N.J. & FILIPPAKIS S., 1973. Mössbauer studies of small particles of iron oxides in soil. Clays and Clay Min. 21, 151-160

GASTUCHE M.C., 1957. L'aluminium libre en surface de la kaolinite. Bull. Gr. Fr. Argiles 49-59

GILES H., Mac EVAN T.H., NAKHWA S.H. & SMITH D., 1960. Studies in adsorption XI, J. Chem. Soc. 3, 3973-3993

GILLMAN G.P., 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. Aust. J. Soil Res. 17, 129-140

GILLMAN G.P. & SUMPTER E.A., 1985. KCl-extractable aluminium in highly weathered soils. Is it exchangeable ? Commun. in Soil Sci. Plant Anal. 16, 561-568

GIOVANNINI G. & SEQUI P., 1976. Iron and aluminium as cementing substances of soil aggregates - II : Changes in stability of aggregates following extraction of Fe and Al by acetylacetone-benzene. J. Soil Sci. 27, 148-153

GIOVANNINI G., 1986. Communication. Treizième Congrès de l'Association Internationale de Science du Sol, Hambourg

GOLDBERG S. & SPOSITO G., 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils - I : Reference oxide minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 772-778

GOLDBERG S., 1985. Chemical modeling of anion competition on goethite using the Constant Capacitance model. Soil Sci. Soc. Am. J. 49, 851-856

GOLDEN D.C., BOWEN L.H., WEED S.B. & BIGHAM J.M., 1979. Mössbauer studies of synthetic and soil-occuring aluminium -substituted goethites. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 802-808

GRAHAME D.C., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Rev. 41, 441-501

GRATON L.C., FRASER H.J., 1935. Systematic packing of spheres with a particular relation to porosity and permeability. J. Geol., 43, 785-909

GREENLAND D.J., 1975. Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes. Clay Miner. 10, 407-416

GREENLAND D.J. & OADES J.M., 1968. Iron oxides and clay surfaces. Proc. 9th Int. Congr. Soil Sci., Adelaide, 1, 657-668

GUINIER, 1956. Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris

HALL P.L., 1980. The application of ESR to studies of clay minerals. I : Isomorphous substitutions and external surface properties. Clay Miner. 15, 337-349

HASHIMOTO I. & JACKSON M.L., 1960. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite. Proc. 7th Nal. Confer. Clays and Clay Miner. 102-113

HENDERSHOTT W.H. & LAVKULICH L.M., 1983. Effect of sesquioxide coatings on surface charge of standard minerals and soil samples. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 1252-1260

HERBILLON A., 1974. Modifications des propriétés de charge provoquées par l'altération chimique. Rôle du processus de désilicification. Pédo. 24, 100-118, Gand

HERBILLON A., 1980. Mineralogy of oxisols and oxic materials, in THENG B.K.G., Soils with variable charges. New Zealand Society of Soil Science

HERBILLON A., MESTDAGH M.M., VIELVOYE L. & DEROUANE E.G., 1976. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. Clay Miner. 11, 201-220

HINGSTON F.J., 1981. A review of anion adsorption, in ANDERSON & RUBIN, 1981

HINGSTON F.J., POSNER A.M. & QUIRK J.P., 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I : The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil. Sci. 23, 177-192

HOMSHAW L.G. & CAMBIER P., 1980. Wet and dry pore size distribution in a kaolinitic soil before and after removal of iron and quartz. J. Soil Sci. 31, 415-428

JACKSON M.L., 1956. Soil chemical analysis advanced course, Department of Soil Science, University of Madison, Wisconsin

JAMES R.O. Surface ionisation and complexation at the colloid/aqueous electrolyte interface, in ANDERSON & RUBIN, 1981

JANOT C. & GIBERT H., 1970. Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 93, 213-223

JANOT C., GIBERT H. & TOBIAS C., 1973. Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 96, 281-291

JEANROY E., 1983. Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques et apports de la spectrométrie Mössbauer, Thèse Université de Nancy

JONAS K. & SOLYMAR K., 1979. Preparation, X-ray, derivatographic and infrared study of aluminium-substituted goethites. Acta Chimica Scientiarum Hungaricae 66, 383-394

JONES R.C., HUDUALL W.H. & SAKAI W.S., 1982. Some highly weathered soils of Puerto Rico. II : Mineralogy. Geoderma 27, 75-137

KÄMPF N. & SCHWERTMANN U., 1982. The 5M-NaOH concentration treatment for iron-oxides in soils. Clays and Clay Min. 30, 401-408

KLEIJN W.B. & OSTER J.D., 1983. Effects of permanent charge on the electrical double-layer properties of clays and oxides. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 821-827

KOENIGS F.F.R., LEFFELAAR P.A., BREIMER T. & VOLLENBROEK F.A., 1981. The cation and anion exchange characteristics of soils with a large sesquioxide surface area. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 144, 87-100

KRISHNA MURTI G.S.R., SARMA V.A.K & RENGASAMY P., 1976. Amorphous ferri-aluminosilicates in some tropical ferruginous soils. Clay Miner. 11, 137-146

KÜNDIG W., BÖMMEL H., CONSTABARIS G. & LINDQUIST R.H. 1966. Some properties of supported small α-Fe_2O_3 particles determined with the Mössbauer effect. Phys. Rev. 142, 327-333

LAMOUROUX M. & QUANTIN P., 1973. Utilisation de courbes de vitesse de dissolution dans la méthode cinétique de Ségalen. Cah. ORSTOM, série Pédol., 11, 3-14

LAMOUROUX M., LOYER J., BOULEAU A. & JANOT C., 1977. Formes du fer des sols rouges et bruns fersiallitiques. Application de la spectrométrie Mössbauer. Cah. ORSTOM, sér. Pédol. 15, 199-210

LAWRENCE G.P., 1978. Stability of pore sizes in fine -textured soils : a review of existing techniques. J. Soil Sci. 29, 299-304

LE BISSONNAIS Y., 1985. Rôle des conditionneurs de sols dans la microorganisation des argiles et les propriétés hydriques, DEA, Orléans

LIABASTRE A.A. & ORR C., 1978. An evaluation of pore structure by mercury penetration. J. Colloid and Interface Sci. 64, 1-18

LIETARD O., 1977. Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

LOWELL S. & SCHIELDS J.E., 1981. Effect of contact angle in mercury porosimetry. J. Colloid and Interface Sci. 80, 192-196

LYKLEMA J., 1983. Interactions in colloidal systems, in Colloïdes et Interfaces (Ecole d'été, Aussois). Responsables scientifiques : CAZABAT A.M. & VEYSSIE M., Les Editions de Physique, Les Ullis (France)

MACKENZIE R.C., 1954. Free iron oxides removal from soils. J. Soil Sci. 5, 167-172

MACKENZIE R.C., 1970. Differential thermal analysis. Academic Press, New York

Mac KYES E., SETHI A. & YONG R.N., 1974. Amorphous coatings on particle of sensitive clay soils. Clays and Clay Min. 22, 427-433

MADRID L. & POSNER A.M., 1979. Desorption of phosphate from goethite. J. Soil Sci. 30, 697-707

MATIJEVIC E. & SCHEINER P., 1978. III : Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe III chloride - nitrate, and - perchlorate solutions. J. Colloid Interface Sci. 63, 509-524

MEADS R.E. & MALDEN R.J., 1975. ESR in natural kaolinites containing Fe^{3+} and other transition metal ions. Clay Miner. 10, 313-345

MEHRA O.P. & JACKSON M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Min. 7, 317-327

MENDELOVICI E., YARIV S.H. & VILLALBA R., 1979. Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites. I : Infrared and chemical dissolution evidence. Clay Miner. 14, 323-331

MOREL F.M., WESTALL J.C. & YEASTED J.G., 1981. Adsorption models : a mathematical analysis in the framework of general equilibrium calculations, in ANDERSON & RUBIN, 1981

MULJADI D., POSNER A.M. & QUIRK J.P., 1966. The mechanisms of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudo-boehmite. I : The isotherms and the effect of pH on adsorption. J. Soil Sci. 17, 212-229

MURAD E. & SCHWERTMANN U., 1983. The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite. Clay Min. 18, 301-312

MURAD E. & SCHWERTMANN U., 1986. Influence of Al-substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. Clays and Clay Min. 34, 1-6

NAGARAJAH S., POSNER A.M. & QUIRK J.P., 1968. Desorption of phosphate from kaolinite by citrate and bicarbonate. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32, 507-510

NEUMANN A.W. & GOOD R.J., 1979. Technique of measuring contact angles. Surface and Colloid Science 11, 31-91

NORRISH K. & TAYLOR R.M., 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. J. Soil Sci. 12, 294-306

NYE P., CRAIG D., COLEMAN N.T. & RAGLAND J.L., 1961. Ion exchange equilibria involving aluminium. Soil Sci. Soc. Proc., 14-17

OADES J.M., 1986. Association of colloidal materials in soils. Treizième Congrès de l'Association Internationale de Science du Sol, Hambourg

OTTO K. & SHELEF M., 1970. The adsorption of NO on iron oxides. J. Catalysis 18, 184-192

PARFITT R.L., 1977. Phosphate adsorption on an oxisol. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 1064-1067

PARFITT R.L., 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. Advances in Agronomy 30, 1-50

PARFITT R.L., FARMER V.C. & RUSSEL J.D., 1977. Adsorption on hydrous oxides : I. Oxalate and benzoate on goethite. J. Soil Sci. 28, 29-39

PARFITT R.L., FRAZER A.R., RUSSEL J.D. & FARMER V.C., 1977. Adsorption on hydrous oxides : II. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. J. Soil Sci. 28, 40-47

PARFITT R.L. & RUSSEL J.D., 1977. Adsorption on hydrous oxide. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. J. Soil Sci. 28, 297-305

PEDRO G., CHAUVEL A. & MELFI A.J. 1976. Recherches sur la constitution et la genèse des Terra Rossa Extructurada du Brésil. Ann. Agron. 27, 265-294

PELLERIN F.M., 1980. La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches. Bull. Liaison Labo. Ponts et Chaussées 106, 2456, 105-116

PETRUSHENKO S.Y.E. & MASLENKOVA G.L., 1973. Floculating effect of synthetic polymers and sesquioxide and humic acid soils on kaolin suspensions. Sov. Soil Sci., 438-444

PLANÇON A., 1976. Phénomènes de diffraction produits par les systèmes stratifiés comportant simultanément des feuillets 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

PLANÇON A. & TCHOUBAR C., 1977. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction. II : Nature and proportion of defects in natural kaolinites. Clays and Clay Min. 25, 436-450

RENDON J.L. & SERNA C.J., 1981. IR spectra of powder hematites : effects of particle size and shape. Clay Miner. 16, 375-381

RENGASAMY P. & OADES J.M., 1977. Interaction of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. II : Changes in surface properties of clays after additions of Fe III. Aust. J. Soil Res. 15, 235-242

RINGBOM A., 1967. Les complexes en chimie analytique, Dunod, Paris

RITTER H.L. & DRAKE L.C., 1945. Pore-size distribution in porous materials - Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. Industrial and Engeneering Chem. (Anal.) 17, 782-786

RIVIERE A., 1967. Méthodes granulométriques en géologie. Mises à jour 2, Gauthiers-Villars

ROBERT M. & TESSIER D., 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Ann. Agron. 25, 859-882

ROBERT M., VENEAU G., HERVIO M., 1983. Influence des polycations du fer et de l'aluminium sur les propriétés des argiles. Science du Sol, 34, 235-251

RUBIN A.J. & MERCER D.L., 1981. Adsorption of free and metal complexed metals from solution, in ANDERSON & RUBIN, 1981

RYDEN J.C. & SYERS J.K., 1975. Charge relationships of phosphate sorption. Nature 255, 51-53

RYDEN J.C., SYERS J.K. & Mac LAUGHLIN J.R., 1977. Effects of ionic strength on chemisorption and potential-determining sorption of phosphate by soils. J. Soil Sci. 28, 62-71

SAUNDERS W.M.H., 1959. Al extracted by neutral citrate dithionite reagent. Nature 4704, 2037

SCHINDLER P.W. Surface complexes at oxide-water interfaces, in ANDERSON & RUBIN, 1981

SCHOFIELD R.K., 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. J. Soil Sci. 1, 1-8

SCHULZE D.G., 1982. The identification of iron oxides by differential X-ray diffraction and the influence of aluminium substitution on the structure of goethite. Ph. D. Technische Universität München Freising - Weihenstephan, R.F.A.

SCHULZE D.G., 1984. The influence of aluminium on iron oxides. VIII : Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. Clays and Clay Miner. 32, 36-44

SCHULZE D.G. & SCHWERTMANN U., 1984. The influence of aluminium on iron oxides. X : Properties of Al-substituted goethites. Clay Miner., 19, 521-539

SCHWERTMANN U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. Z. Pflanzenernaehr., Dueng., Bodenkd. 105, 194-202

SCHWERTMANN U., 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Can. J. Soil Sci. 53, 244-246

SCHWERTMANN U., 1984. Aluminiumsubstitution in pedogenen Eisenoxiden - eine Ubersicht. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 147, 385-399

SCHWERTMANN U., 1985. Some properties of soil and synthetic iron oxides, in NATO Advanced Study Institute on : Iron in soils and clay minerals, STUCKI J.W., GOODMAN B.A. & SCHWERTMANN U. ed., Bad Windsheim, 550-614

SCHWERTMANN U., CAMBIER P. & MURAD E., 1985b. Properties of goethites of varying crystallinity. Clays and Clay Min. 33, 369-378

SCHWERTMANN U. & FECHTER H., 1982. The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. Clay Miner. 17, 471-476

SCHWERTMANN U., FITZPATRICK R.W. & LE ROUX J., 1977. Al-substitution and differential disorder in soil hematites. Clays and Clay Min. 25, 373-374

SCHWERTMANN U., FITZPATRICK R.W., TAYLOR R.M. & LEWIS D.G., 1979. The influence of aluminium on iron oxides. II : Preparation and properties of Al-hematites. Clays and Clay Min. 27, 105-112

SCHWERTMANN U. & KÄMPF N., 1985a. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. Soil Sci. 139, 344-350

SEGALEN P., 1968. Note sur une méthode de détermination des produits amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. ORSTOM, série Pédol., 6, 103-126

SHANMUGANATHAN R.T. & OADES J.M., 1982. Modification of soil physical properties by addition of Fe III polycations : influence on plant growth. J. Soil Sci. 33, 639-647

SILLS I.D., AYLMORE L.A.G. & QUIRK J.P., 1973a. A comparison between mercury injection and nitrogen sorption as methods of determining pore size distributions. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31, 535-537

SILLS I.D., AYLMORE L.A.G. & QUIRK J.P. 1973b. An analysis of pore size in illite-kaolinite mixtures. J. Soil Sci. 24, 480-490

SKJEMSTAD J.O. & KOPPI A.J., 1983. Chemical and charge characteristics of kaolinitic soils of South-east Queensland. Aust. J. Soil Res. 21, 271-283

SPOSITO G., 1982. On the use of Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena : II. The "two -surface" Langmuir equation. Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 1147-1152

SPOSITO G., 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New-York and Oxford

STUMM W., HUANG C.P. & JENKINS S.R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. Croat. Chem. Acta 42, 1223-1245

SUMNER M.E., 1963. Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils. Clay Miner. Bull. 5, 218-226

SUMNER M.E. & REEVE N.G., 1966. The effect of iron impurities on the positive and negative adsorption of chloride by kaolinites. J. Soil Sci. 17, 274-279

TAMM O., 1922. Meddel Stat., Skogsforsakaust 19, 385-404

TCHOUBAR C., RAUTUREAU M., CLINARD C. et RAGOT J.P., 1973. Technique d'inclusion appliquée à l'étude des silicates lamellaires et fibreux. Journal de Microscopie 18, 147-154

TESSIER D., 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux - Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse, Université de Paris VII

THENG B.K.G., 1980. Soils with variable charge. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt

TRONC E. & JOLIVET J.P., 1986. Surface effects on magnetically coupled " $-Fe_2O_3$" colloids. Hyperfine Interactions 28, 525-528

TWENEBOAH C. K., GREENLAND D.J. & OADES J.M., 1967. Changes in charge characteristics of soils after treatment with 0.5 M calcium chloride at pH 1.5. Aust. J. Soil Res. 5, 247-261

VACHIER P., CAMBIER P. & PROST R., 1979. Structure d'un milieu poreux : la craie. Ann. Agron. 30, 247-263

Van OLPHEN H., 1973. An introduction to clay colloid chemistry : for clay technologists, geologists and soil scientists (2nd edition). John Wiley and Sons, New York

Van VAMBEKE A., ESWARAN H., HERBILLON A. & COMERMA J., 1983. Oxisols, Chapter 9 in WILDING et al., 1983

VIOLANTE A. & HUANG P.M., 1986. Influence of selected clay minerals on identification of pseudoboehmite. Treizième Congrès de l'Association Internationale de Science du Sol, Hambourg

Von STEINWEHR H.E., 1967. Gitterkonstanten im System $-(Al, Fe, Cr)_2O_3$ und ihr Abweichen von der Vegardregel. Z. Kristallogr. Mineral. 125, 377-403

WADA K. & GREENLAND D.J., 1970. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. Clay Miner. 8, 241-254

WEY R., 1956. Etude de la rétention des anions phosphates par les argiles : montmorillonite et kaolinite. Ann. Agron., 1-62

WIELEMAKER W.G., 1984. The importance of variable charge due to amorphous siliceous clay constituents in some soils from Kenya. Geoderma 32, 9-20

WILDING L.P., SMECK N.E. & HALL G.F., 1983. Pedogenesis and soil taxonomy. II : The soil orders. Elsevier, Amsterdam

WINSLOW D.N., 1978. The validity of high pressure mercury intrusion porosimetry. J. Colloid Interface Sci. 67, 42-47

YONG R.N., SETHI A.J. & SUZUKI A., 1980. Contribution of amorphous material to properties of a laboratory-prepared soil. Can. Geotech. J. 17, 440-446

YOON R.H., SALMAN T. & DONNAY G., 1979. Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides. J. Colloid Interface Sci. 70, 483-493