

UNIVERSITE DE PARIS
Faculté des Sciences de Paris
9, quai St-Bernard - PARIS V°

M E M O I R E

présenté

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

LE DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES

par

M. KOUKOU

Sujet :

EXTRACTION DES MINERAUX ARGILEUX AUX ULTRASON

Soutenu le

devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs Jean NICOLAS

Président

Alain POIGNANT
Georges AUBERT
Maurice PINTA

Examinateur
Examinateur
Examinateur

O. R. S. T. O. M.

PARIS

1971

AVANT - PROPOS

Ce travail est dédié

1° à Monsieur le Directeur général de l'O.R.S.T.O.M. qui a bien voulu me maintenir plus de dix ans au poste qui m'a été attribué.

2° à Monsieur le Professeur G. AUBERT qui, malgré ses occupations multiples, m'a toujours témoigné sa sympathie coutumière et m'encouragé beaucoup au sujet de la préparation de ce D.E.S., préparation dont il a tenu personnellement à être régulièrement informé jusqu'à son aboutissement.

3° à Monsieur PINTA, mon Chef de service, qui a tenu absolument à me guider dans mes travaux et qui n'a pas épargné sa peine pour m'aider efficacement dans l'interprétation des résultats.

4° enfin au DIRECTEUR, aux chercheurs, techniciens et tous ceux de mes collègues du S.S.C. qui n'ont jamais hésité à m'assister soit de leurs conseils, soit de leurs services, totalement désintéressés.

A tous, ici, je présente l'expression de ma profonde gratitude.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud.

2. The second part of the document outlines the specific requirements for record-keeping, including the need to maintain original documents and to ensure that all records are properly indexed and filed.

3. The third part of the document discusses the importance of regular audits and reviews of the records to ensure their accuracy and completeness.

4. The fourth part of the document discusses the importance of maintaining the confidentiality of the records and of ensuring that they are protected from unauthorized access.

5. The fifth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly preserved and that they are available for use when needed.

6. The sixth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly disposed of when they are no longer needed.

7. The seventh part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly maintained and that they are available for use when needed.

8. The eighth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly disposed of when they are no longer needed.

9. The ninth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly maintained and that they are available for use when needed.

10. The tenth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly disposed of when they are no longer needed.

11. The eleventh part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly maintained and that they are available for use when needed.

12. The twelfth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly disposed of when they are no longer needed.

13. The thirteenth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly maintained and that they are available for use when needed.

14. The fourteenth part of the document discusses the importance of ensuring that the records are properly disposed of when they are no longer needed.

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

L'extraction des argiles par les méthodes classiques risque de provoquer leur dégradation par suite de l'emploi de divers réactifs chimiques.

Le but de l'utilisation des ultrasons dans cette opération est de parvenir à les obtenir dans leur état originel et d'éviter même de dissoudre certains éléments traces qu'elles peuvent contenir.

Il en résulte la proscription des réactifs chimiques, facteurs principaux d'altération des minéraux étudiés. Tout au moins leur emploi doit être limité à certains d'entre eux et seulement pour un temps très court.

Ce procédé d'extraction a l'avantage d'être rapide comparativement aux méthodes classiques traditionnelles ; il rend les conditions du travail commode, le rendement meilleur avec économie de réactifs.

Dans la première partie de ce travail, nous faisons un rappel aux différentes méthodes classiques d'extraction des minéraux. Ensuite la description de la dispersion des argiles aux ultrasons.

La deuxième partie sera l'application de la méthode à l'analyse des sols et à l'étude des minéraux extraits avec présentation des résultats d'analyse thermique et examen aux rayons X, selon les méthodes classiques et aux ultrasons.

Enfin la conclusion dégagée des résultats expérimentaux des deux modes d'extraction des minéraux argileux.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring transparency and accountability in financial operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support effective decision-making.

3. The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the collected data. It discusses the various statistical and analytical tools used to identify trends, patterns, and insights from the data.

4. The fourth part of the document discusses the application of the analyzed data to various business and organizational contexts. It highlights how the insights derived from the data can be used to optimize performance, identify areas for improvement, and inform strategic decision-making.

5. The fifth part of the document discusses the challenges and limitations associated with data analysis and interpretation. It highlights the need for careful consideration of the context and quality of the data, as well as the potential for bias and error in the analysis process.

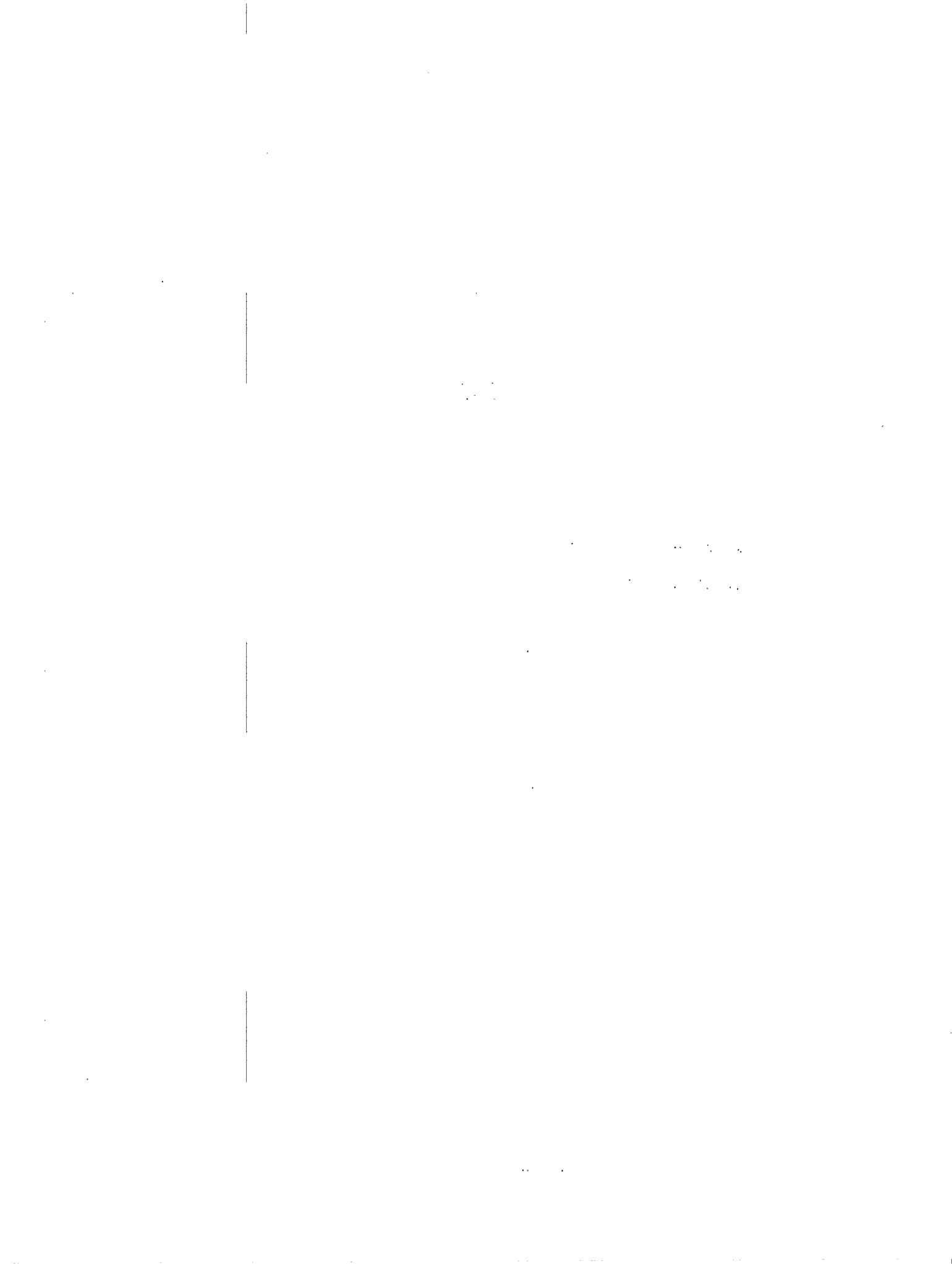
6. The sixth part of the document discusses the future of data analysis and interpretation. It highlights the ongoing evolution of data analysis techniques and the increasing importance of data-driven decision-making in various industries and organizations.

PREMIERE PARTIE

METHODES DE DISPERSION

Chapitre I - Rappel des méthodes classiques

Chapitre II - Dispersion aux ultrasons



CHAPITRE I

RAPPEL DES METHODES CLASSIQUES DE DISPERSION DES MINERAUX ARGILEUX

PRINCIPE

Parmi les méthodes classiques internationales couramment utilisées depuis une quarantaine d'années, nous citerons pour mémoire, la dispersion à la soude, à l'ammoniaque, aux chlorures de K et de Mg ; au citrate de sodium, au pyro et à l'hexamétaphosphate de sodium.

Dans le souci de conserver l'argile dans son état originel après dispersion et celui de ne pas détériorer l'appareillage d'analyse thermique différentielle (constitué essentiellement de matériaux en Silice) par ces divers agents chimiques à base de Na et de K, nous avons préféré pour l'extraction des argiles destinées à l'analyse thermique différentielle et à l'examen aux rayons X, la dispersion à l'ammoniaque qui a l'avantage de se séparer du minéral sous forme d'ammoniac NH_3 .

Le processus des opérations successives est le suivant :

- après destruction de la matière organique à l'eau oxygénée, l'échantillon subit une désaturation à l'acide HCl N/20.

Les chlorures ainsi formés et l'excès d'acide HCl sont lavés plusieurs fois à l'eau jusqu'à neutralité. On introduit l'ammoniaque qui transforme l'argile H^+ en argile NH_4^+ , laquelle, après prélèvement

et évaporation à température modérée aboutit au minéral H₄ par voie ammoniacale.

L'usage d'un autre dispersant tel que la soude nous conduirait à l'argile sodique.

La soude dénature non seulement le minéral, mais constitue avec la silice (support des couples thermoélectriques et de l'échantillon étudié) du silicate de sodium, substance vitreuse qui met l'appareil d'A.T.D. hors d'usage, par destruction du support et isolement des couples de l'échantillon - cause de mauvaise détection des réactions chimiques du minéral.

C'est la raison pour laquelle la dispersion ammoniacale nous semble préférable à toute autre dispersion.

METHODE D'EXTRACTION AMMONIACALE DE LA FRACTION ARGILEUSE

destinée aux analyses thermiques et à l'examen aux rayons X.

Elle consiste à effectuer sur 30 à 40g de sol tamisé au tamis de 2 mm.

1° - La destruction de la matière organique

C'est l'élimination du milieu terreux, au moyen d'eau oxygénée, des substances organiques d'origine animale et végétale, sous forme d'anhydride carbonique et d'eau.

L'excès de cette eau oxygénée est décomposée par chauffage et agitation de la solution, sur plaque ou sur bain de sable.

2° - La désaturation

La terre est un milieu hétérogène assez complexe. Après destruction de la matière organique, elle ne renferme pas moins d'autres éléments tels que des sels et cations divers qui peuvent saturer l'argile ; il faut l'en débarrasser. Pour y parvenir, deux cas sont à considérer :

a) Le sol est non calcaire

L'opération de désaturation d'un tel sol consiste en la dissolution de ses sels et en l'échange de cations par l'action d'une solution d'acide Chlorhydrique N/20 : ils sont entraînés sous forme de chlorures solubles.

se substitue ainsi aux cations dont l'argile du sol s'est enrobée et permet à cette dernière de se trouver sous sa forme H+, selon la réaction classique :



Cette transformation de la fraction argileuse X+ en fraction argileuse H+ au moyen d'acide HCl N/20 ou désaturation se pratique systématiquement dans le cas des sols "non calcaires", c'est-à-dire, en pratique, ceux dont la teneur en CaCO₃ n'excède pas 5%.

b) Le sol est calcaire (teneur en CaCO₃ supérieure à 5%).

La décarbonatation de tels sols est une des opérations des plus délicates à réaliser dans le but d'obtenir des minéraux argileux proprement dits ; la décarbonatation du carbonate, surtout du carbonate de calcium, nécessite une acidité plus forte que la désaturation du sol non calcaire.

Une augmentation d'acidité risque fort de solubiliser, en plus des sels et cations du sol, l'aluminium (ou le magnésium) des silicates hydratés et de précipiter la silice des minéraux argileux qui sont décomposés. Pour éviter cet inconvénient, on peut n'utiliser HCl qu'à la normalité N/20 comme précédemment, mais on risque alors de ne pas détruire suffisamment les grains de calcaire, en particulier dans le cas de calcaire dur ou de grains très fins de la taille des particules argileuses, qui demeurent intimement mêlés à l'argile (surtout dans le cas des sols marneux).

La solubilité de ces particules "réfractaires" peut se réa-

liser cependant au moyen d'une solution d'acide HCl N/5. L'opération s'effectue alors en étapes successives.

Après destruction de la matière organique, le sol est attaqué à plusieurs reprises par de l'acide HCl N/5. Il se forme du chlorure de Ca qui floccule la fraction argileuse.

Par décantations, on sépare les chlorures du dépôt terreux. Le résidu est lavé 4 à 5 fois à l'eau chaude dans le but d'entraîner la totalité du chlorure de Ca provenant des carbonates décomposés.

Le point isoionique est atteint lorsque la décantation s'avère difficile, après 8 heures de dépôt de la solution terreuse.

La désaturation est achevée lorsqu'en présence du $\text{Ag}+\text{NO}_3^-$ et de l'Oxalate d'ammonium, quelques gouttes de solution de lavage final n'indiquent point de précipité dû au Cl^- ou au Ca^{++} .

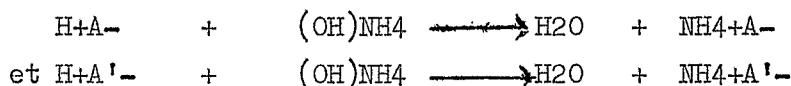
3° La dispersion ammoniacale

Dans un liquide tel que l'eau, il se manifeste une force de répulsion F entre deux particules argileuses $\text{H}+\text{A}^-$ et $\text{H}+\text{A}'^-$. Cette force se traduit par l'éloignement l'une de l'autre de ces particules de charges égales : c'est la dispersion. Elle a lieu à partir d'un pH déterminé, suivant la nature de l'argile étudiée.

C'est le point d'équilibre des particules du minéral ou le point de dispersion commençante. Il se vérifie par la relation :

$$\begin{aligned} \text{H}+\text{A}^- - \text{H}+\text{A}'^- &= 0 \\ \text{puisque : } \quad \text{H}+\text{A}^- &= \text{H}+\text{A}'^- \\ \text{soit : } \quad \text{A}^- &= \text{A}'^- \end{aligned}$$

A ce point isoionique, augmentons le pH du milieu par adjonction de l'ammoniaque : chacune des particules d'argile. $\text{H}+$ se transforme en particule d'argile NH_4^+ selon :



NH₄+A⁻ et NH₄+A'⁻ représentent bien l'argile dispersée sous sa forme ammoniacale.

4° - Le prélèvement

Après agitation rotative 2 heures, la solution ammoniacale de terre est ajustée à 1 litre avec de l'eau distillée dans une allonge et laissée à sédimenter.

Après 16 heures de dépôt, on siphonne sur 20 cm de profondeur la fraction $\leq 2\mu$.

On reprend le dépôt en complétant le volume de l'allonge à 1 litre avec de l'eau ; on agite et on laisse au repos encore 16 heures, l'on siphonne à nouveau comme précédemment. On réunit les 2 prélèvements de manière à avoir une quantité suffisante du minéral.

5° - L'évaporation

L'argile siphonnée est recueillie dans un bécher forme basse et évaporée sur plaque chauffante (ou sur bain de sable) jusqu'à environ 2 cm du fond. L'évaporation de l'eau est achevée à l'é-tuve à 60° C, température qui ne risque pas de modifier certaines réactions endothermiques de quelques minéraux tels que la montmoril-lonite, la métahalloysite, les amorphes etc...

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

CHAPITRE II

DISPERSION AUX ULTRASONS

Le but de cette méthode est de disperser les argiles tout en les maintenant dans leur état originel, sans altérer les éléments traces qui peuvent y être présents.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la destruction préalable de la matière organique à l'eau oxygénée et la désaturation à l'acide chlorhydrique des échantillons peuvent en effet provoquer d'importantes modifications des minéraux ; en particulier dans le cas des montmorillonites calcaïques ou magnésiennes.

Dans la deuxième partie de ce travail nous procéderons à des comparaisons des produits extraits par les méthodes classiques et celle des ondes ultrasonores.

DESCRIPTION DU PRINCIPE

L'émission de courte durée dans l'eau (pour les sols basiques) dans l'eau et dans une solution ammoniacale (pour les sols acides) des ondes ultrasonores, provoque des phénomènes d'agitation et de cavitation qui exercent sur les surfaces des lamelles argileuses adhérentes les unes aux autres, de brusques variations de fortes pressions locales, de l'ordre de 500 Kg/cm², capables d'arracher aux éléments argileux, leurs lamelles constitutives.

Ces lamelles sont ainsi libérées, les sels contenus se dissolvent dans le liquide et une certaine ionisation se produit.

Chaque unité cristallise repoussant l'unité cristalline voisine de même charge, provoque dans la masse argileuse, un mouvement brownien se traduisant par la dispersion générale des minéraux.

Après sédimentation, on prélève et centrifuge la fraction argileuse que l'on sépare ainsi de la solution saline.

Après quelques lavages à l'eau, on sèche l'argile, soit à l'air, soit à une température de l'ordre de 40 à 60°C.

DESCRIPTION DE LA METHODE

Le générateur à ultrasons

L'appareil utilisé est le Générateur transistorisé "N S U 157" Ultrasonic d'une puissance de 170 W et fonctionnant sur 110 - 220 volts monophasé. Sa fréquence est de 40 kHz.

Il est muni d'une cuve inoxydable de 220 x 170 x 150, reliée au Générateur par l'intermédiaire d'un cordon blindé (schéma)

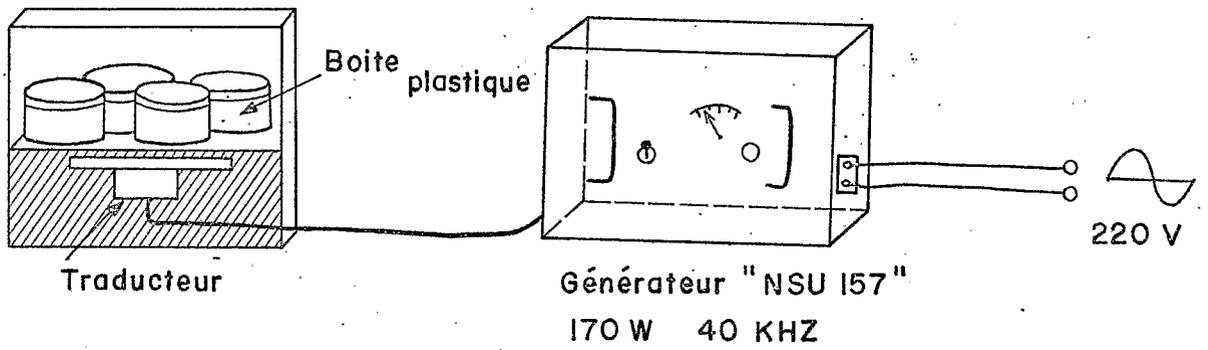
Utilisation : dans une boîte plastique munie de son couvercle et contenant 100 à 150 cc d'eau, on introduit 30 à 40g de terre tamisée au tamis de 2 mm.

La cuve à ultrasons étant garnie d'eau, on y introduit la boîte et son contenu et l'on soumet l'ensemble aux ondes ultrasonores 5 minutes.

Le contenu de la boîte est ensuite transvasé dans une allonge et ajusté à 1 litre.

Après 16 heures de sédimentation, la fraction argileuse est prélevée sur une hauteur de 20 cm et centrifugée, une demi-heure, à 3 000 tours/mn.

Cuve à eau



L'argile est séparée de sa solution par décantation, lavée et séchée à l'étuve à 60°C, après adjonction d'eau oxygénée pour la destruction de la matière organique résiduelle.

ETUDE DES PARAMETRES OPERATOIRES

Cette recherche a été depuis longtemps et reste encore l'objet des travaux de divers auteurs soucieux de trouver des conditions idéales d'extraction des minéraux argileux ; en particulier : G. MILLOT et G. NOISETTE (1948) - A. MATHIEU-SICAUD et G. LEVASSEUR (1948-1949) - A.E. CRAWFORD (1955) - R. SALY (1967).

Les conditions opératoires représentées par les diagrammes ci-après sont celles que nous avons mises au point et que nous pratiquons couramment, depuis deux ans, dans les laboratoires pédologiques de l'O.R.S.T.O.M.

- ESSAIS DE DISPERSION DES ARGILES DES SOLS (acides ou carbonatés) avec sédimentation dans un volume de liquide constant (1 000cc) et poids de terre variable.

Etude des pourcentages de dispersion ; influence du pH.

Avant d'étudier avec suffisamment de détail les principaux paramètres opératoires, et pour pouvoir mieux structurer notre recherche, nous avons tenu à vérifier rapidement sur quelques échantillons traités suivant la méthode suivie depuis plus de deux ans (dispersion aux ultrasons), l'influence possible du poids de terre utilisé et du pH de dispersion.

a) Dispersion des argiles des sols acides dans 150 cc d'eau (dispersion stabilisé au litre à pH 9 par de l'eau ammoniacale à 1%) à volume de liquide constant (1 000cc) et poids de terre variable.

Soit quatre échantillons de sols acides à pH5 portés, par "lavages successifs à pH7" et dispersés à raison de 4, 10, 20 et 40 g dans 150cc d'eau.

On stabilise la dispersion à pH9 par une solution ammoniacale à 1% (10cc d'ammoniaque concentrée par litre de solution).

Les pourcentages d'argile recueillie dans chaque cas et pour chaque échantillon sont ceux réunis ci-après (tableau n°1, et diagrammes fig. 1).

Pour une variation de poids de terre (de 4 à 40 g) dispersée dans 150cc d'eau et stabilisée dans un litre de solution, les pourcentages d'argile recueillie sont pratiquement égaux et pas très différents des pourcentages granulométriques préalablement déterminés.

TABLEAU N°1			
POURCENTAGES D'ARGILE DES SOLS ACIDES			
EN FONCTION DE LA VARIATION DE LEURS POIDS *			
Echantillon	Poids de terre	Argile %	% argile granulométrique
KA 33	4	19	20,5
	10	19	
	20	18,5	
	40	18,5	
KA 855	4	16,25	21,-
	10	17	
	20	17,5	
	40	17,5	
KP 10,1	4	15	21,-
	10	16	
	20	17	
	40	17	
KP 13,1	4	16,25	21,-
	10	17	
	20	17,5	
	40	17,5	

* Voir diagrammes d'analyse thermique et diffractométrique des échantillons p. 32.

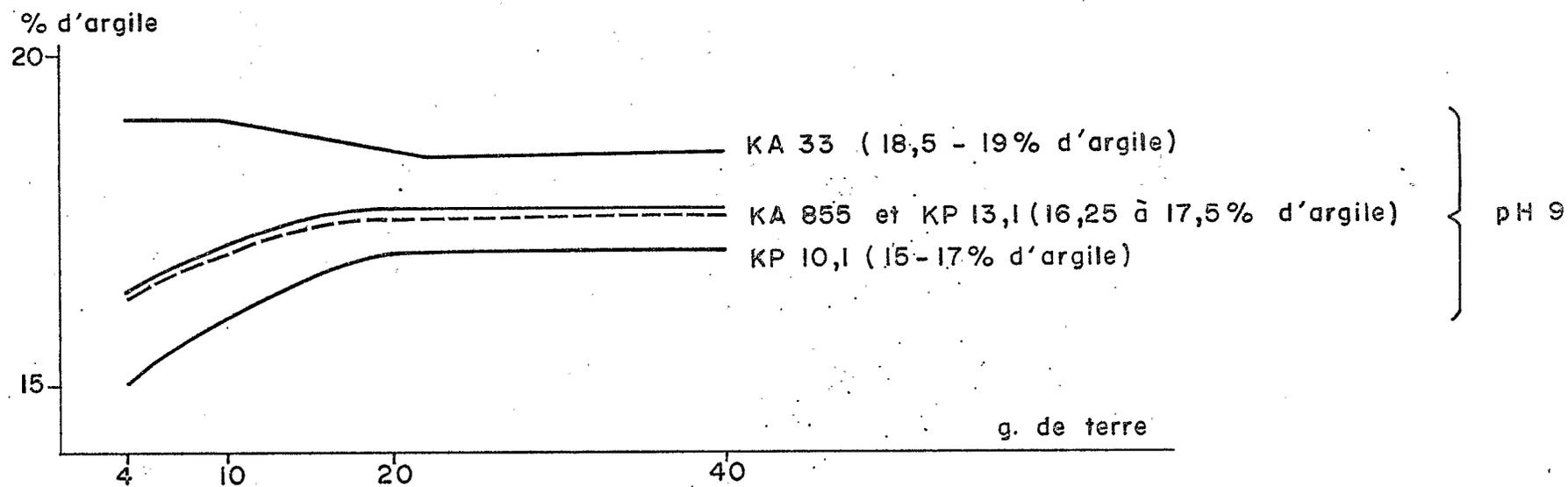


Fig. 1

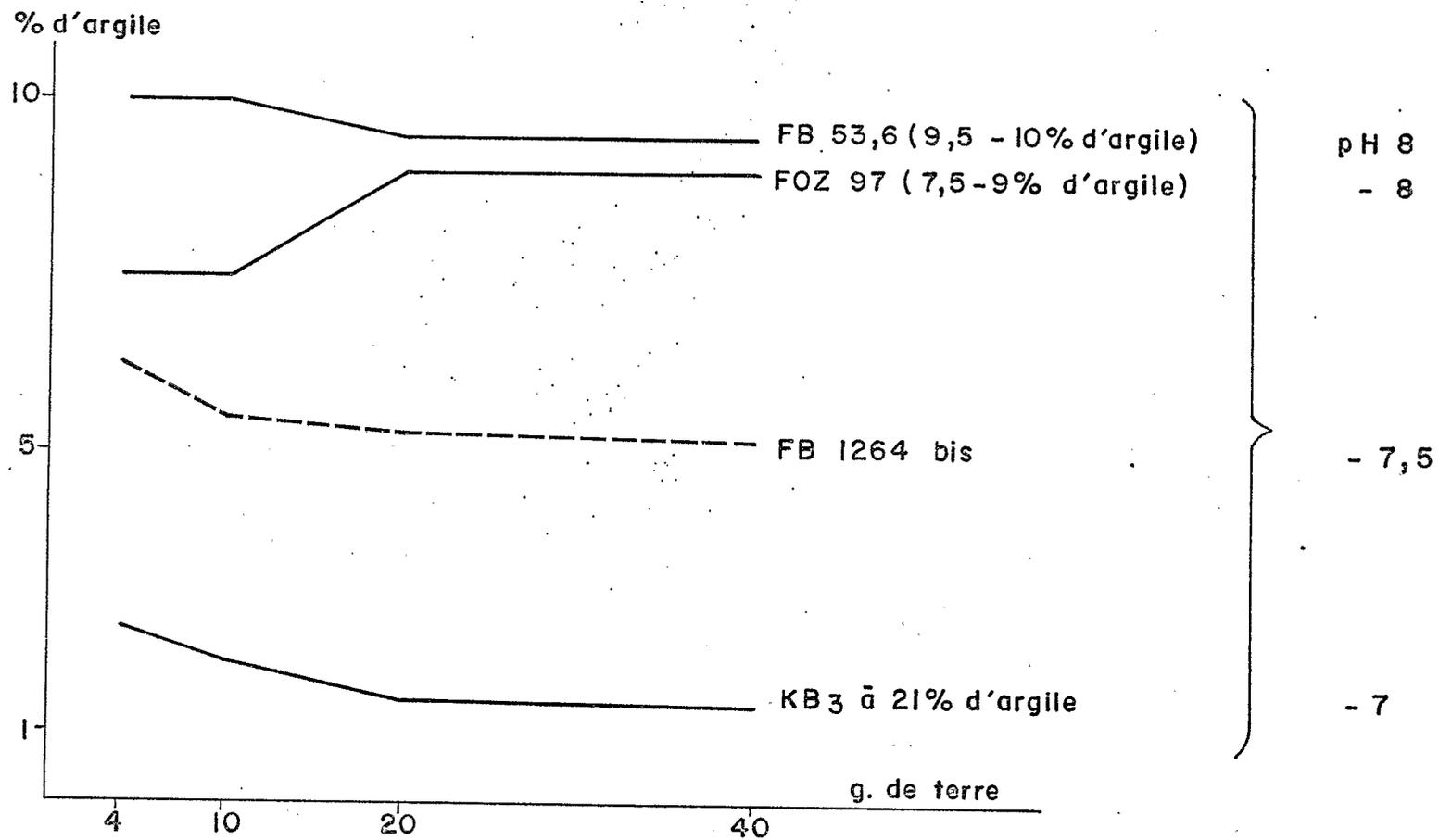


Fig. 2

b) Dispersion des argiles des sols carbonatés (dans l'eau) à volume de liquide constant et poids de terre variable.

Comme dans le cas précédent, nous avons utilisé des poids de terre variable de 4 à 40 g dans 150 cc d'eau et avons laissé sédimenter 16 heures par litre de solution.

Les pourcentages d'argile recueillie lors de la dispersion de ces sols carbonatés ne dépassent guère les 50 % des valeurs granulométriques ; ce maximum est obtenu dans le cas des sols à pH 8.

A pH 7, la dispersion est pratiquement nulle (diagramme fig.2, échantillon KB 3 à 21 % d'argile granulométrique), mais elle augmente en fonction du pH de l'échantillon (tableau n°II, diagrammes fig.2).

TABLEAU II

POURCENTAGE D'ARGILE DES SOLS CARBONATÉS EN FONCTION DE LA VARIATION DE LEURS POIDS				
Echantillon	Poids de terre	Argile %	% argile granulométrique	pH
FB 53,6	4	10	19	8
	10	10		
	20	9,5		
	40	9,5		
FOZ 97	4	7,5	19	8
	10	7,5		
	20	9		
	40	9		
FB 1264 bis	4	6,25	18	7,5
	10	5,5		
	20	5,25		
	40	5		
	4	2,5	21	7
	10	2		
	20	1,5		
	40	1,375		

c) Influence du pH sur la dispersion des minéraux argileux à volume de liquide constant et poids de terre variable.

Sur le graphique (fig.3) nous avons reporté avec les mêmes axes de coordonnées, les diagrammes des figures 1 et 2. Cela fait bien ressortir l'accroissement de la dispersion de l'argile en fonction du pH de la solution. Elle est pratiquement nulle à pH 7 (pour les sols décarbonatés par lavage) et presque totale en milieu ammoniacal, à pH 9 (pour les sols acides).

B - ETUDES DE LA VARIATION DES PRINCIPAUX FACTEURS DE DISPERSION DES MINERAUX ARGILEUX sur sols acides et sur sols carbonatés.

L'étude précédente a fait ressortir que les résultats de la dispersion varient très largement en fonction du pH du milieu et plus faiblement en fonction de la proportion de terre par rapport au liquide de dispersion.

Dans la série d'analyses suivantes, nous avons cherché à préciser ces influences en utilisant soit l'eau pure, soit l'eau ammoniacale à pH variable.

Le temps de dispersion a toujours été de 5 minutes, durée la plus courte, pratiquement pour obtenir le maximum de dispersion comme le montre la figure 4 ci-après.

Les résultats d'analyse thermique différentielle de l'argile dispersée en fonction du temps sont ceux représentés fig.5 où les températures des réactions endothermiques des eaux d'hydratation à 140° C et celles de constitution entre 590° - 615 ° de kaolinite sont pratiquement invariables d'un diagramme à l'autre.

Dans une première série de mesures, nous avons maintenu la prise d'essai à 10 g de sols acides à pH 5 et à pH variable de 7 à 8,5 dans le cas des sols carbonatés.

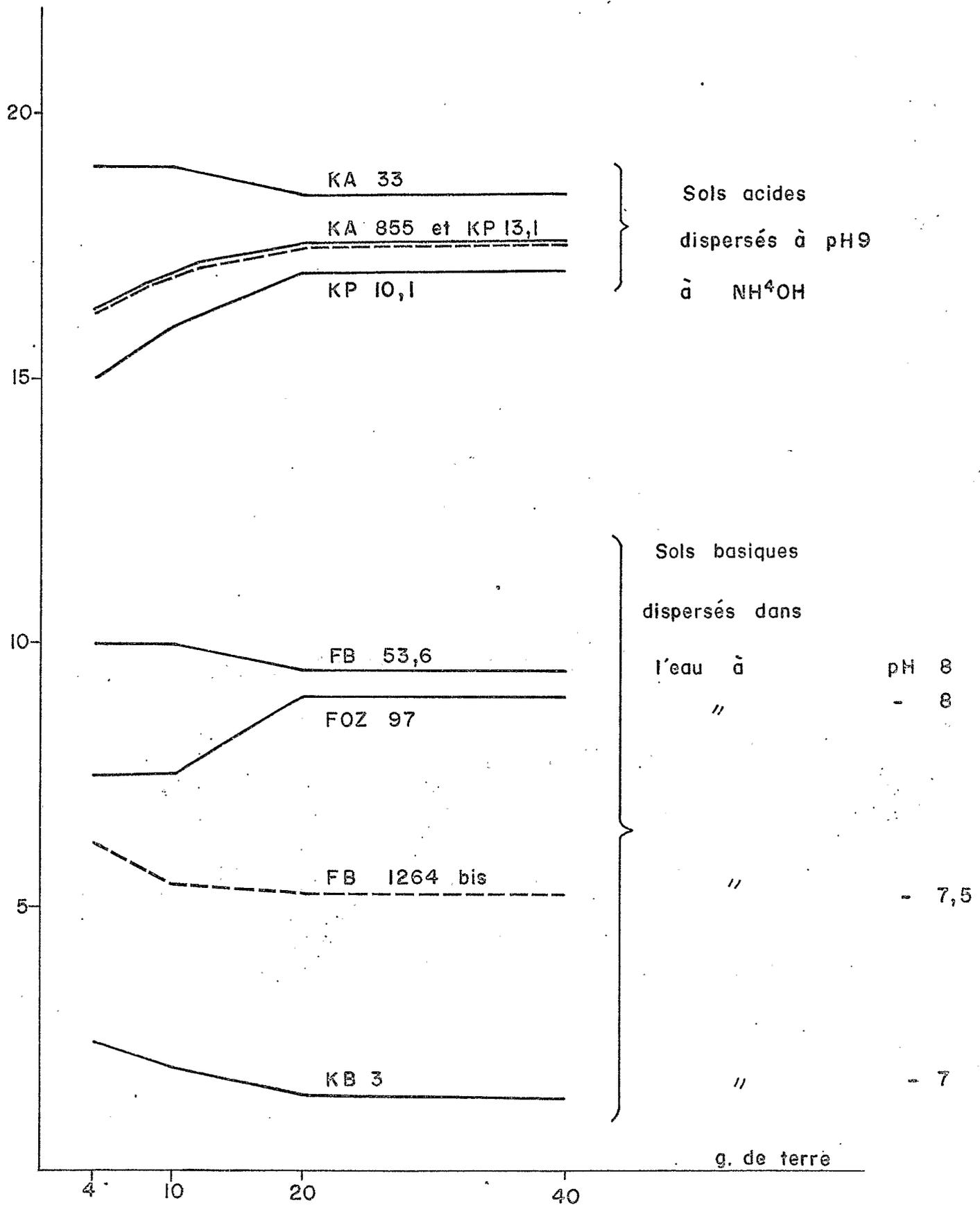


Fig : 3

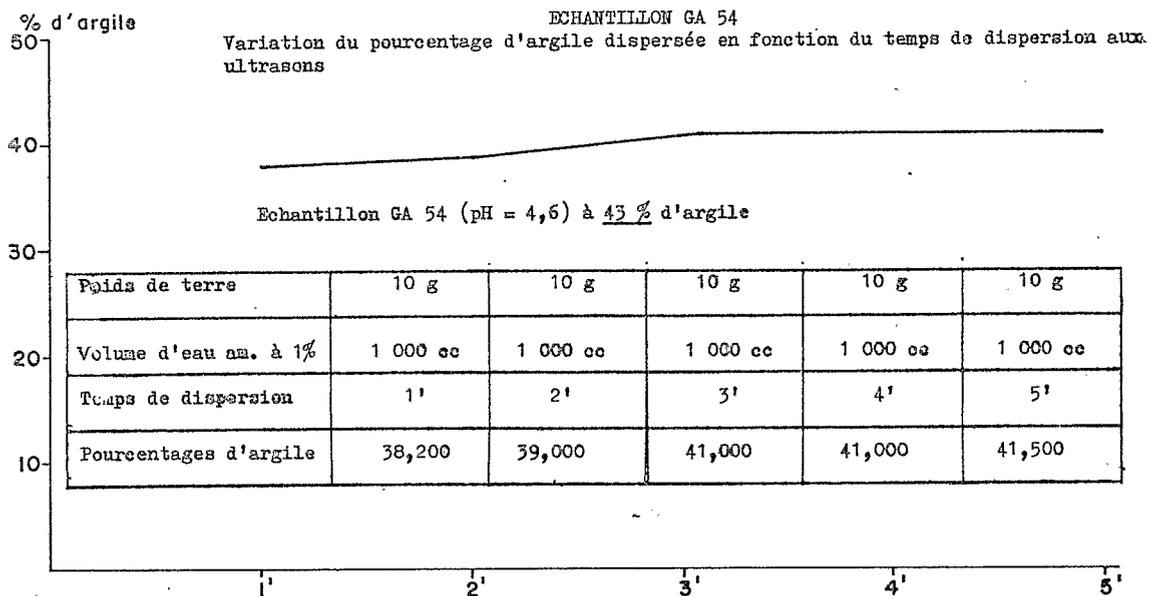


Fig. 4

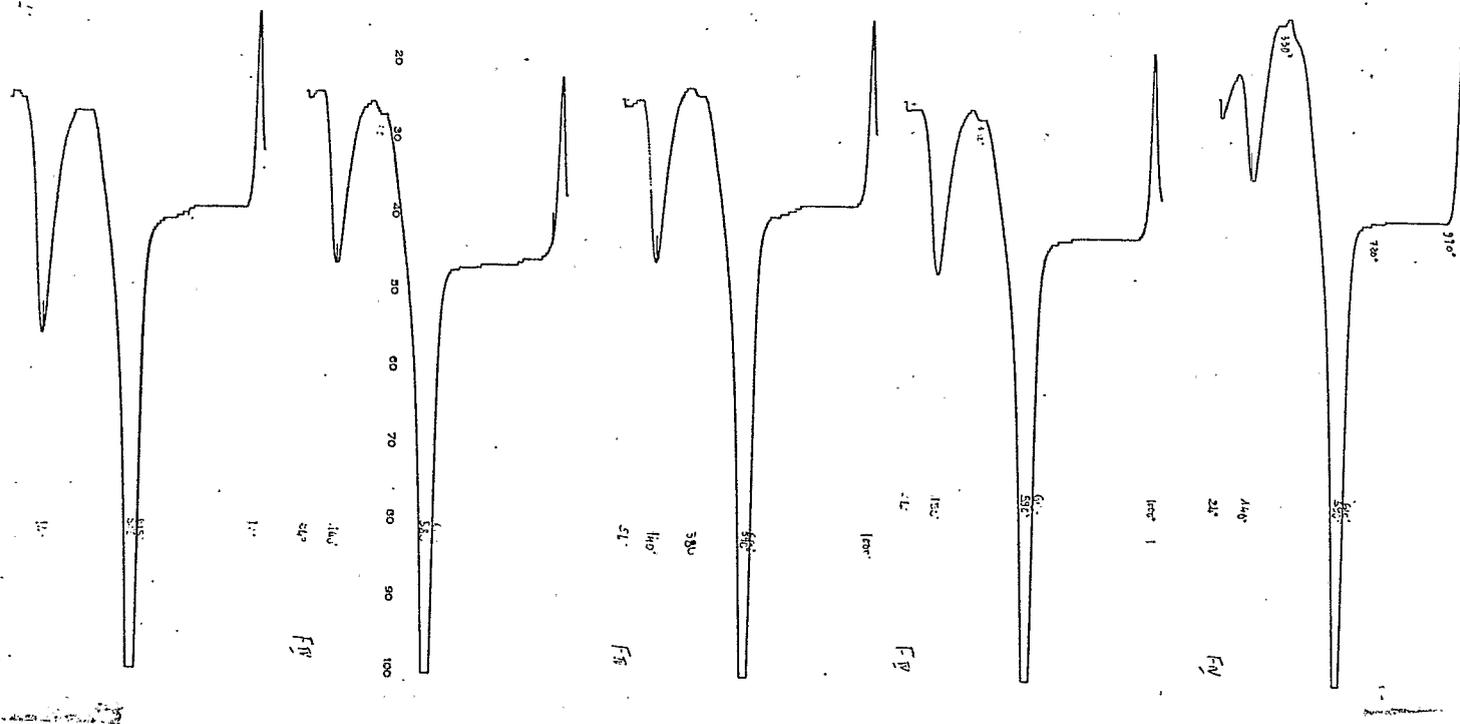


Fig. 5 - Echantillon GA 54
A.T.D. qualitative des argiles recueillies en fonction de temps.

Dans une seconde série, nous gardons le pH du milieu comme ci-dessus, mais pour un volume de 300cc de liquide pour les sols acides et de 400cc, dans le cas des sols carbonatés ; nous avons fait varier le poids de terre de 5 à 15 g.

Dans une troisième série, pour une prise d'essai de 10g de sol dispersé dans 150cc d'eau et laissés sédimenter dans un litre de solution, on a fait varier le pH de celle-ci, grâce à l'addition d'ammoniaque, de 5,5 ou 6,5 à 9 pour les sols non carbonatés et de 7,5 à 9,2 ou 8,15 à 9,4 pour les sols carbonatés.

DISPERSION DANS L'EAU A pH DETERMINE

1° - Poids de terre constant (10g) - volume d'eau variable

Etude du volume d'eau nécessaire à la dispersion totale de l'argile contenue dans un échantillon de sol acide.

Trois échantillons de sols acides KA 33 - KA 855 et KP 10,1 de teneur respective en argile : 20% , 21% et 21% ont été dispersés et sédimentés, tels quels à raison de 10g, aux ultrasons dans l'eau à volume variant de 100 à 500cc comme indiqué tableaux III, page 20

Les maxima de pourcentages d'argile recueillie se situent à 300cc et ils correspondent alors, à une unité près, aux pourcentages respectifs d'argile granulométrique, déterminés par ailleurs, de chacun de ces échantillons.

Les diagrammes de la figure 6 montrent qu'entre 100 et 300cc, la dispersion de l'argile dans l'eau augmente ; elle atteint un maximum pour 300cc dans les conditions de cette expérimentation.

Au delà de 300cc d'eau, on note une régression qui, en fait, correspond à une trop grande dispersion des particules argileuses dans un volume de liquide important. Ceci se traduit par une diminution du pourcentage d'argile recueillie. Les quelques résultats rapportés

ci-dessous font ressortir la rapidité du phénomène.

TABLEAU III

SOLS ACIDES					
POIBS CONSTANT (10g PAR VOLUME) ET VOLUME VARIABLE					
ECHANTILLON n°1 ou KA33 A 20,5% d'ARGILE GRANULOMETRIQUE					
Volume	100	200	300	400	500cc
% d'argile	11,18	14,--	20,58	16,36	18,30
ECHANTILLON n°2 ou KA855 A 21% d'ARGILE THEORIQUE					
Volume	100	200	300	400	500cc
% d'argile	0,14	7,50	19,92	10,60	11,40
ECHANTILLON n° 3 ou KP10,1 à 21% d'ARGILE THEORIQUE					
Volume	100	200	300	400	500
% d'argile	6,72	10,92	19,82	13,38	13,50

Les diagrammes d'analyses thermiques et diffractométriques (p. 32) montrent que les produits d'extraction ne contiennent que des minéraux argileux, en particulier dans l'échantillon extrait dans un volume de 300cc.

% d'argile
25

Fig. 6

20

15

10

5

0

100

200

300

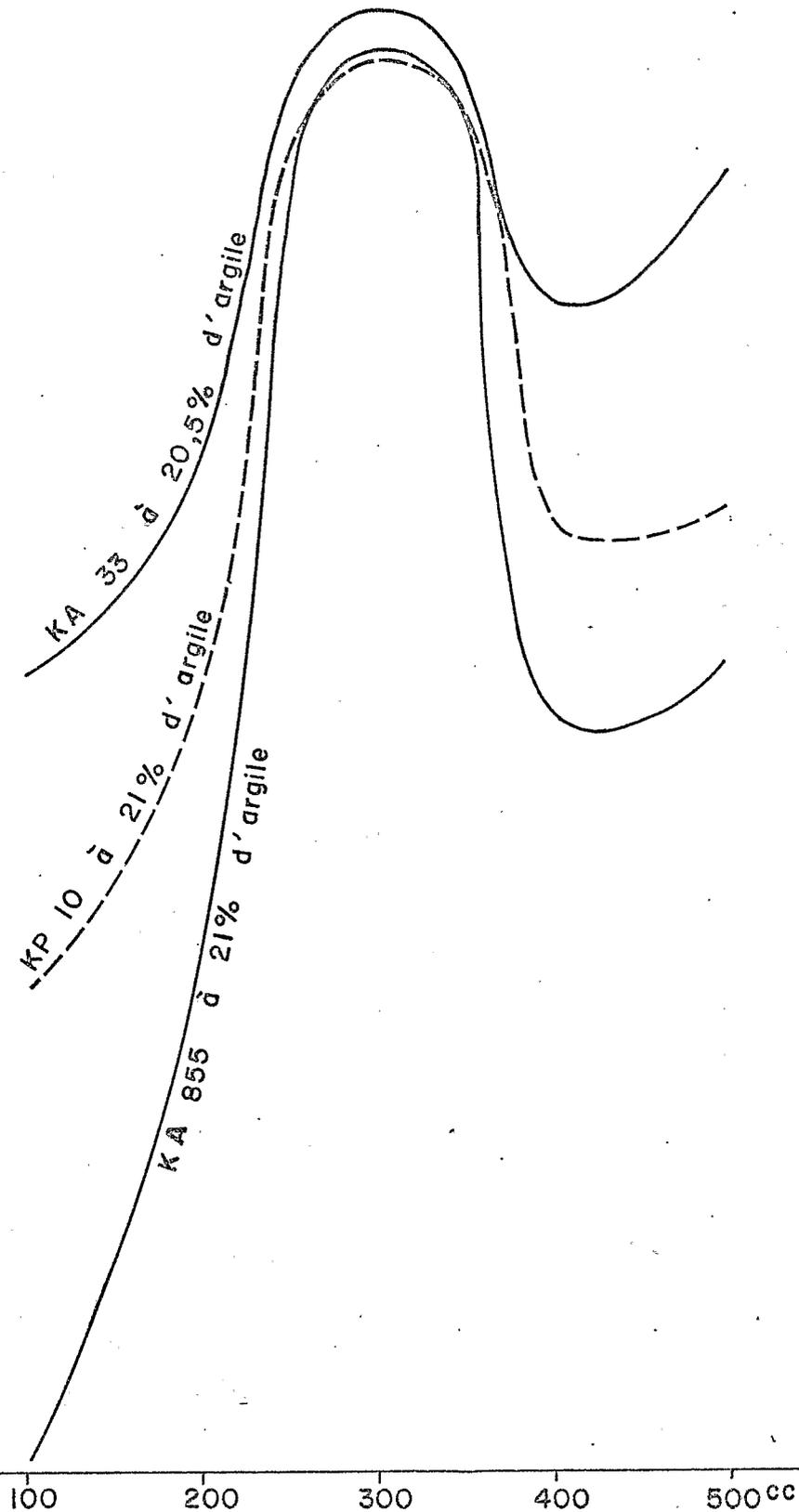
400

500 cc

KA 33 à 20,5% d'argile

KP 10 à 21% d'argile

KA 855 à 21% d'argile



Sols carbonatés :

Dans l'eau, les argiles des sols basiques sont généralement autodispersibles lorsqu'ils ne sont pas en même temps suffisamment calcaires.

Cette dispersion demeure partielle pour une basicité trop forte du milieu. C'est ce qui s'observe sur les trois échantillons carbonatés :

KB 3, EB 53,6 et EB 1264 bis

de teneurs respectives en argile de :

23% 19% et 18%

et en carbonatés : 37,7%, 24,7% et 18,9%.

Comme le font ressortir les tableaux IV et la figure 7, on observe un accroissement de la dispersion entre 100 et 400cc. Mais le maximum de pourcentage d'argile recueillie pour 400cc ne dépasse pas 50% de la valeur granulométrique, pour les sols à teneur moyenne en carbonates (18 - 18,9%).

Ce pourcentage tend vers une valeur nulle lorsque la teneur en carbonates atteint environ 38% (diagramme fig. 7)

Comme dans le cas des sols acides, une augmentation de volume de solution provoque la dilution de cette argile ; ce qui se traduit également par une diminution régulière du pourcentage d'argile recueillie entre 400 et 500cc de solution.

TABLEAU IV

SOIS BASIQUES DE pH ALLANT DE 7 A 8 DANS L'EAU POIDS CONSTANT (10g PAR LITRE) ET VOLUME VARIABLE					
ECHANTILLON n°1 OU KB3 (pH7) A 23% D'ARGILE THEORIQUE					
Volume	100	200	300	400	500cc
% d'argile	0,75	0,70	0,66	1,16	0,85
ECHANTILLON n°2 ou FB 53,6 (pH8) A 19% d'ARGILE THEORIQUE					
Volume	100	200	300	400	500cc
% d'argile	0,13	0,62	1,92	9,24	2,70
ECHANTILLON n°3 ou FB 1264 bis (pH 7,5) A 18% d'ARGILE THEORIQUE					
Volume	100	200	300	400	500cc
% d'argile	0,19	0,92	2,04	9,36	2,60

2° - Volume d'eau constant - poids de terre variable

Sols acides

Nous avons pu déterminer expérimentalement (pages 19 et 20) que la quantité d'eau nécessaire à la dispersion totale de l'argile de 10g des sols acides est 300cc.

Nous avons voulu réaliser une vérification en maintenant ce volume constant et en faisant varier (en trois valeurs seulement, par suite de la trop faible quantité d'échantillon disponible) le poids de terre.

Nous avons choisi : 5, 10 et 15g.

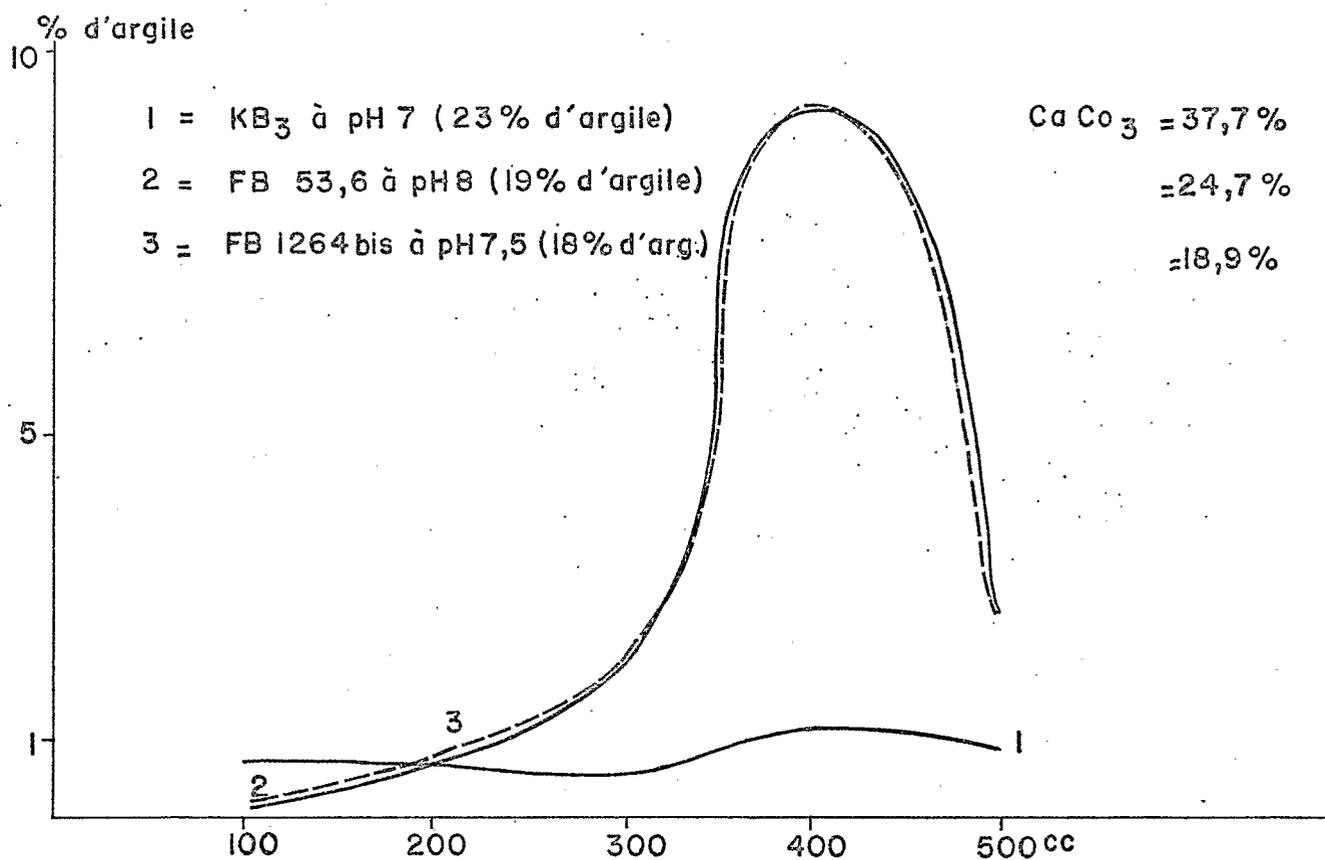


Fig. 7

Le tableau V montre les faits suivants :

Le maximum de dispersion est obtenu pour 10g, il correspond à peu près à la valeur obtenue par la méthode habituelle d'analyse granulométrique.

Le pourcentage d'argile diminue pour un poids de sol inférieur à 10g, par suite de la trop grande dispersion des particules minérales dans un volume important de liquide ;

Pour un poids - des mêmes sols - supérieur à 10g, le pourcentage d'argile recueillie est toujours inférieur à la valeur granulométrique. La quantité de liquide utilisé apparaît donc insuffisante ; les particules argileuses paraissent se trouver limitées dans leur mouvement, par suite d'un poids excessif de matière argileuse.

TABLEAU V

SOIS ACIDES A pH 5			
POIDS VARIABLE ET VOLUME CONSTANT (300cc) PRISE = 10 cc			
ECHANTILLON n° 1 ou KA 33 à 20% d'ARGILE THEORIQUE			
Poids de terre	5 g	10 g	15 g
% d'argile	20,16 g	20,50 g	17,10 g
ECHANTILLON n° 2 ou KA 855 à 21% d'ARGILE THEORIQUE			
Poids de terre	5 g	10 g	15 g
% d'argile	4,80	23,50	1,24
ECHANTILLON n° 3 ou KP 10,1 à 21% d'ARGILE THEORIQUE			
Poids de terre	5 g	10 g	15 g
% d'argile	13,4	23,4	9,8

Sols carbonatés.

De même que dans le cas des sols acides, en nous fondant sur les résultats précédemment obtenus, nous avons repris les sols carbonatés et vérifié leur dispersion dans 400cc de solution pour 5, 10 et 15g de terre.

Les résultats sont reportés dans le tableau VI.

On y observe que :

pour un poids de sol inférieur à 10g dans 400cc d'eau, les argiles à disperser sont trop diluées et les pourcentages obtenus sont très faibles ;

pour 10g, la dispersion est la plus forte. Elle reste très faible dans le cas du sol à pH 7 ; elle est beaucoup plus forte pour les sols à pH 7,5 et 8. Elle peut atteindre alors 40 à 65% des teneurs en argile granulométrique deséchantillons.

pour un poids de sol supérieur à 10g dans 400cc, la quantité d'eau utilisée paraît insuffisante et la dispersion obtenue est nettement inférieure. Elle devient même très faible dans le cas du sol à pH 7,5 assez bien dispersé avec 10g pour 400cc.

TABLEAU VI

SOLS CARBONATES DE pH 7 à 8			
POIDS VARIABLE ET VOLUME CONSTANT (400cc) PRISE = 10cc			
ECHANTILLON n° 1 ou KB3 à pH 7 et à 23% d'ARGILE THEORIQUE			
Poids de terre	5 g	10 g	15 g
% d'argile	0,56 g	0,64	0,64

TABLEAU VI (suite)

SOLS CARBONATES DE pH 7 à 8			
POIDS VARIABLE ET VOLUME CONSTANT (400cc) PRISE = 10 cc			
ECHANTILLON n° 2 ou FB 53,6 à pH 8 et à 19% d'ARGILE THEORIQUE			
Poids de terre	5g	10g	15g
% d'argile	3,52	8,0	6,60
ECHANTILLON n° 3 ou FB 1264bis à pH 7,5 et à 18% d'ARGILE THEORIQUE			
Poids de terre	5g	10g	15g
% d'argile	1,44	12	1,6

DISPERSION DANS L'EAU A pH VARIABLEPoids de terre et volume d'eau constants

Sols acides

Nous avons constaté (pages 23) que la dispersion dans 300cc d'eau de 10g de chacun des échantillons acides : KA 33 - KA 855 et KP 10,1 a donné des pourcentages correspondant plus ou moins suivant les cas aux pourcentages granulométriques préalablement déterminés (page 16, fig.1).

Nous avons cherché à vérifier si les valeurs obtenues dépendraient des pH de dispersion.

Nous avons fait varier celui-ci en ajoutant aux solutions aqueuses de dispersion acides, des quantités croissantes d'ammoniaque concentrée.

Nous avons obtenu les résultats suivants (tableau VII).

Il y a lieu de remarquer que :

Les maxima des dispersions se situent généralement entre pH 8 et pH 9 ; (fig.8)

Les pourcentages d'argile recueillie paraissent supérieurs aux valeurs granulométriques sur ces échantillons tels quels.

Il y a donc lieu d'effectuer des lavages de ces sols à l'eau à pH 7 avant l'addition de l'ammoniaque, parce que les solutions de lavage de ces sols acides auxquelles ont été ajoutés 10 cc d'ammoniaque concentrée,

TABLEAU VII

SOLS ACIDES					
POIDS ET VOLUME CONSTANTS (10 g par litre) - pH-VARIABLE - PRISE = 10cc					
ECHANTILLON n° 1 ou KA 33 à 20,5 % d'ARGILE THEORIQUE					
Ammoniaque	0 cc	1,25 cc	2,50 cc	5 cc	10 cc
pH	6,5	8,80	8,80	8,85	9
% d'argile	16,6	20,3	25,2	18,0	19,0
ECHANTILLON n° 2 ou KA 855 à 21 % d'ARGILE THEORIQUE					
Ammoniaque	0 cc	1,25 cc	2,50 cc	5 cc	10 cc
pH	6,4	8,70	8,9	8,9	9,1
% d'argile	17,6	21,0	23,1	23,2	17,0

ont laissé, après évaporation à l'air, des précipités que nous pensons être des sels ammoniacaux, probablement dus à la présence des acides organiques tels que les acides humiques ; ou minéraux tels que les sulfates .. etc

Mais l'importance des pourcentages d'argile recueillie nous amènera à rechercher, lors des travaux ultérieurs, quels autres phénomènes peuvent intervenir comme la destruction de pseudosables, souvent indiqués,

par les auteurs (CHAUVEL) dans le cas des sols analogues à ceux que nous étudions ici. Le sol KP 10,1 possède d'ailleurs une quantité appréciable d'oxydes et d'hydroxydes de fer (hématite, goéthite) qui apparaissent sur le diagramme de rayons X (fig 10, page 33)!

Fig. 8

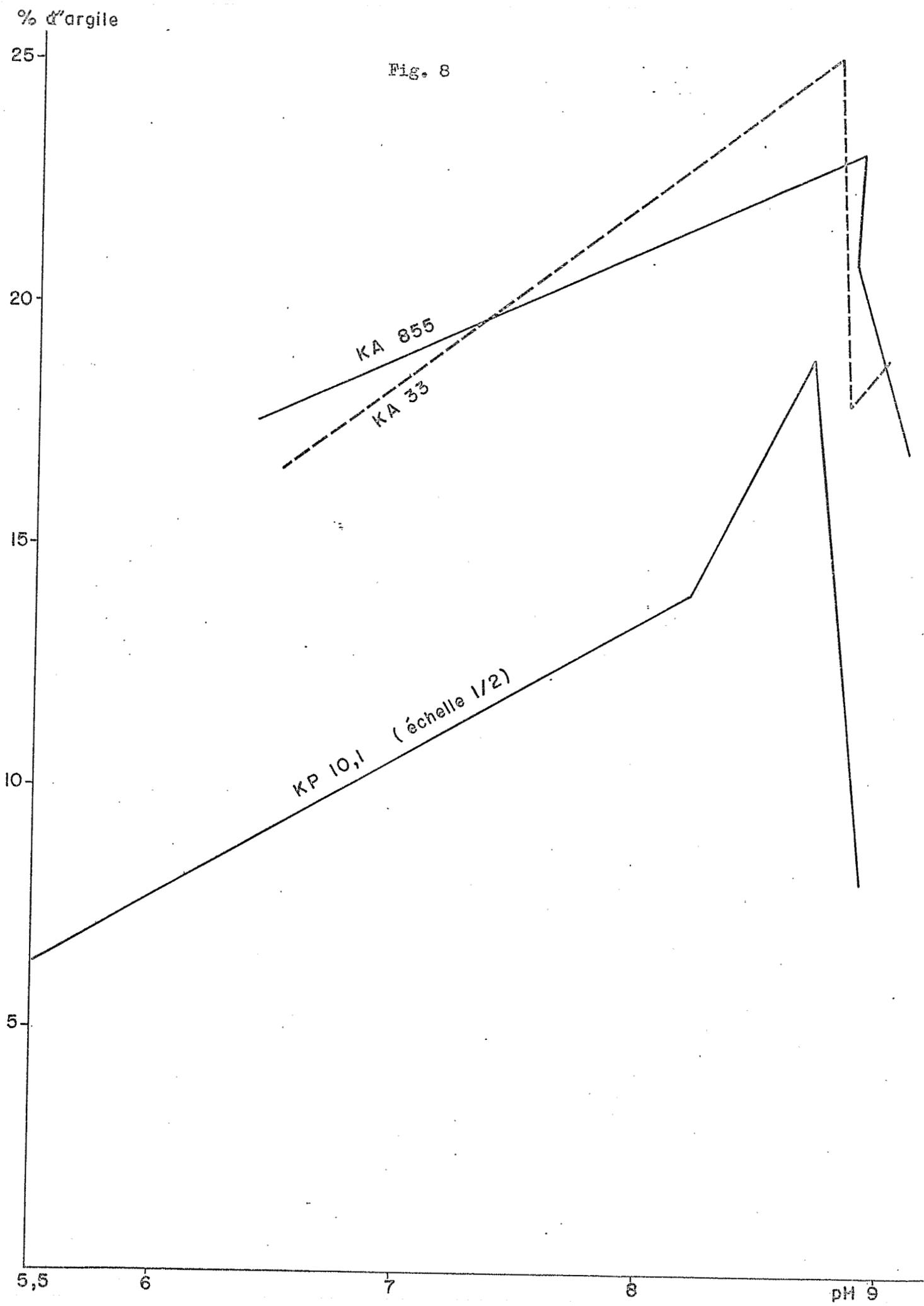


TABLEAU VII (suite)

SOLS ACIDES					
POIDS ET VOLUME CONSTANTS (10g par litre) - pH VARIABLE - PRISE = 10 cc					
ECHANTILLON n° 3 ou KP 10,1 à 21% d'ARGILE THEORIQUE					
Ammoniaque	0 cc	1,25 cc	2,50 cc	5 cc	10 cc
pH	5,5	8,2	8,7	8,9	8,9
% d'argile	12,8	28,2	38,2	16,4	16,2

Une autre série de 6 lots d'un échantillon de sol acide à pH 4,6 (GA 84 à 54 % d'argile) a été constituée à raison de 10g de sol dispersé :

après lavage répété à pH 7 dans une solution ammoniacale à 1%,
tel quel à pH 4,6 (échantillon témoin)
enfin à pH variant de 5,2 à pH 10,5, par addition de :
1,25 - 2,50 - 5 et 10 cc d'ammoniaque concentrée.

Les résultats obtenus sont représentés tableau VIII.

Pour l'échantillon de sol lavé à pH 7 (6,8) le pourcentage d'argile recueillie se rapproche beaucoup plus de la valeur granulométrique (59,40% au lieu de 54).

Ce pourcentage est nettement supérieur dans tous les autres cas où NH_4OH est ajoutée directement au sol non lavé dans l'eau.

TABLEAU VIII

SOL GA 84 à 54 % d'ARGILE THEORIQUE-GRANULOMETRIQUE					
PRISE = 10 cc		POIDS ET VOLUME CONSTANTS (10 g par litre)			
pH variable à l'ammoniaque					
lavé à pH 6,8	Tel quel (pH 4,6)				
bouteille n° 1	n° 6	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5
+ 1% d'ammoniaque	0 cc	1,25 cc	2,50 cc	5 cc	10 cc
pH = 10,5	pH = 5,2	pH = 10	pH = 10,2	pH = 10,3	pH = 10,5
59,4% d'argile	0,1 %	65,8 %	68,3 %	65,5 %	67,8 %

Comme indiqué plus haut (page 26, dernier paragraphe) cette augmentation de poids nous paraît provenir pour une part de la formation de sels d'ammonium due à des acides solubles tels que probablement, acides organiques, nitriques etc., et pour une autre part, des processus tels que la destruction de pseudosables.

On notera la stabilité du pH du milieu malgré la variation des quantités d'ammoniaque ajoutée aux sols dont le pourcentage d'argile continue à augmenter.

Cette anomalie est courante dans les mesures du pH des sols dont l'homogénéité n'est que granulométrique (tamisage à 2 mm).

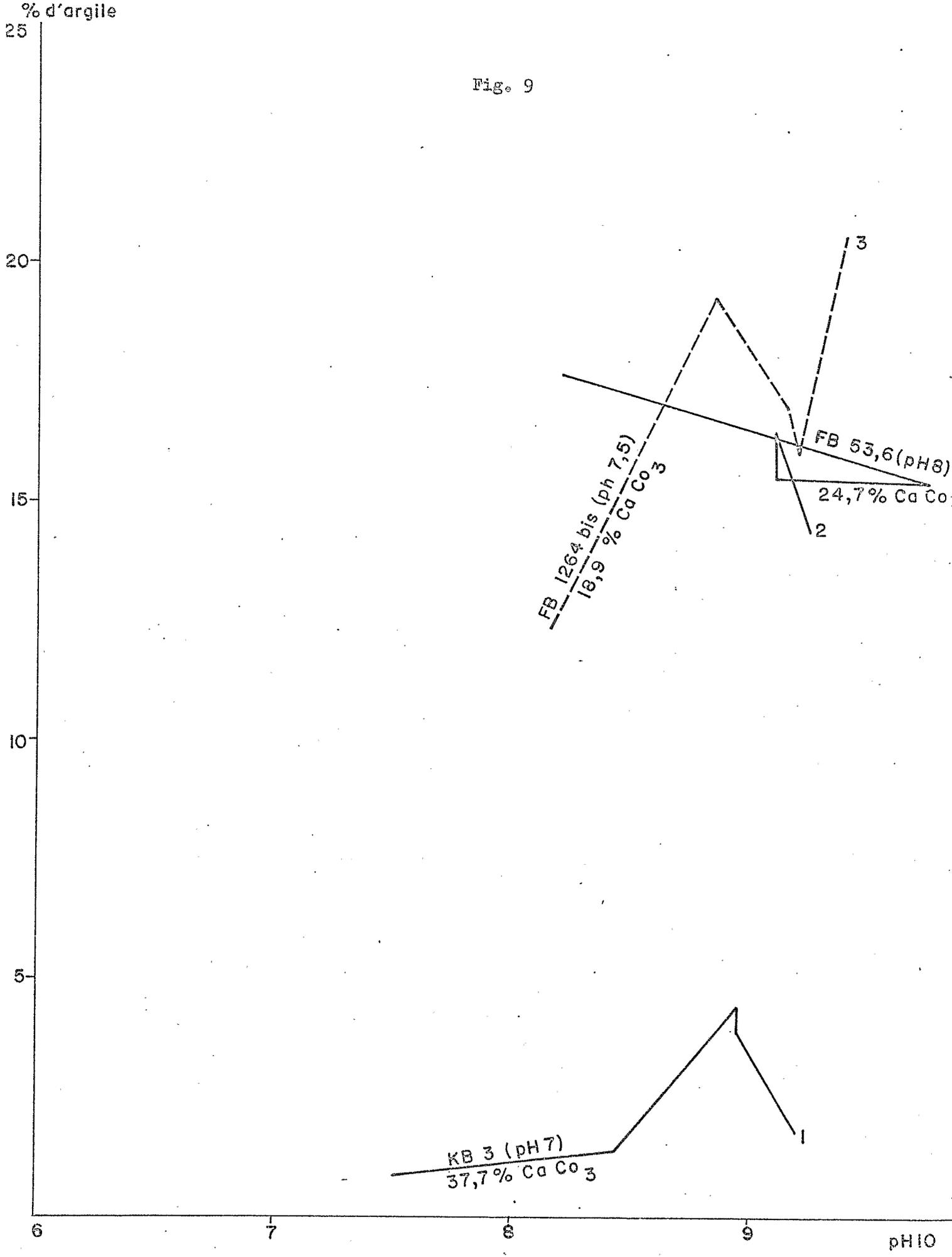
Sols carbonatés.

Nous avons remarqué (pages 22 fig.7) qu'entre pH 7, (et pH 8) les sols carbonatés ont leurs argiles dispersées dans l'eau. Mais le poids d'argile recueillie est inférieur à la valeur granulométrique préalablement déterminée. Il n'en dépasse guère 50%.

Par variation progressive du pH du milieu ammoniacal (tableau IX ci-dessous), les pourcentages d'argile recueillie paraissent supérieurs à ceux obtenus dans le cas de la dispersion dans l'eau;

% d'argile

Fig. 9



mais un excès d'ammoniaque au-dessus de pH 9 provoque la régression de cette dispersion!

Il y a lieu d'éviter cette floculation par lavages préalables à l'eau à pH 7 de ces échantillons carbonatés. Nous remarquons encore dans les exemples des 3 échantillons (tableau IX et fig. 9) que les maxima de dispersion se situent entre le pH 8 et pH 9.

TABLEAU IX

SOLS CARBONATES LAVES à pH 7 et PORTES à pH 9 à 1% NH4 OH POIDS et VOLUME CONSTANTS (10 g par litre) - pH VARIABLE - PRISE = 10 cc					
ECHANTILLON n°1 ou KB3 à pH 7,5 et 21% d'ARGILE THEORIQUE					
NH4 OH	0	1,25	2,50	5,0	10,0 cc
pH	7,5	8,45	8,95	8,95	9,2
% d'argile	0,9	1,4	4,4	3,9	1,8
ECHANTILLON n°2 ou FB 53,6 à pH 8,20 et à 19% d'ARGILE THEORIQUE					
NH4 OH	0	1,25	2,50	5,0	10,0 cc
pH	8,20	9,75	9,1	9,1	9,25
% d'argile	17,7	15,4	15,5	16,5	14,4
ECHANTILLON n°3 ou FB 1264 bis à pH 7,5 et à 18% d'ARGILE THEORIQUE					
NH4 OH	0	1,25	2,50	5,0	10,0 cc
pH	8,15	8,85	9,15	9,20	9,40
% d'argile	12,4	19,3	17,0	16,0	20,6

C - VERIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX OBTENUS A PARTIR DES SOLS ACIDES ET DES SOLS
CARBONATES

Cette vérification du maintien des minéraux argileux dans leur état originel a été faite au moyen de :

l'analyse thermique différentielle

l'examen aux rayons X.

Elle porte sur les argiles extraites, de sols acides aussi bien que de sols carbonatés, soit à l'eau, soit à l'eau additionnée de quantités variables d'ammoniaque en vue d'obtenir des pH différents.

Les appareillages employés sont les suivants :

a) l'appareil d'A.T.D. mis au point au laboratoire, est constitué essentiellement de :

- un four à chauffe continue et progressive au moyen d'un rhéotor (auto-transformateur à curseur) à tension variable en fonction du temps ;

- trois couples thermoélectriques dont :

deux, en chromel, chromel-alumel, de diamètre 4/10 de mm, montés en opposition, pour les mesures de ΔT .

le troisième - relié au galvanomètre à miroir tournant - en platine, platine - rhodié, de même diamètre que les précédents, repère, à tout instant, la température T° des diverses réactions du minéral étudié.

L'enregistreur utilisé est le Speedomax MECI (licence Leeds et Northrup) de tension - 500 + 500 μW sur 250 mm.

Durée de l'analyse (de 20 à 1000°C) : 45 minutes, soit à une vitesse moyenne de chauffe de 21,7 °/mn.

Porte-échantillons : tubes de silice.

Elément de référence : kaolinite calcinée à 1 000°C.
Quantité d'échantillon : 350 à 400 mg d'argile.

b) Diffractométrie aux rayons X

Le générateur utilisé est le "Cristallobloc C. G. R." à tube démontable de la compagnie générale radiologie.

Le rayonnement est produit par une anti-cathode au cobalt de radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$), alimentée sous 45 KV, 4mA.

Cette radiation est sélectionnée au moyen d'un filtre de fer et mesurée au compteur semi-proportionnel.

De 2 à 30°, les largeurs des fentes sont :

fente d'entrée	: 1,50 mm
l'anti-diffusante	: 2,25 mm
et celle d'analyse	: 1,-- mm

L'enregistreur des diagrammes est le MECI (licence Leeds et Northrup).

I - SOLS ACIDES

Echantillon KA 855

Analyse thermique différentielle

a) de l'argile extraite à l'eau à volume variable

Les diagrammes (fig. 10) indiquent tous la présence de la kaolinite bien cristallisée contenant un peu d'eau hygroscopique (réaction endothermique à 150°C). On notera la similitude des réactions endothermiques correspondant au départ de l'eau de constitution se présentant toujours entre 585 et 640° et celle des réac-

tions exothermiques spécifiques du minéral entre 950 et 1010°C.

b) de l'argile extraite à l'eau ammoniacale à pH variable : influence du pH.

A pH variable, les diagrammes d'analyse thermique différentielle (fig. 10) ne paraissent pas modifier notablement les diverses réactions endo et exothermiques de la kaolinite puisqu'elles se situent respectivement à 150° et entre 600 et 640°C pour les endothermiques, et entre 950 et 1010°C, pour les exothermiques.

Examen aux rayons X

de l'argile extraite à l'eau comparée à l'argile extraite à l'ammoniaque à pH variable (fig. 10).

L'argile extraite à l'eau est à pH 6,4.

Celles obtenues à l'ammoniaque sont respectivement à pH : 8,70 8,90 et 9,10.

Soumise aux rayons X, chacune de ces argiles a permis la caractérisation desraies.

de la kaolinite

à : 7,1 Å - 4,36 Å - 3,56 Å - 2,33 Å ;

du quartz à 3,35 Å

et de l'hématite (invisible à l'A.T.D.)

à : 3,67 Å - 2,68 - 2,50 - 1,83 - 1,69 et 1,45 Å.

On notera la bonne cristallisation de la kaolinite par la hauteur de ces pics caractéristiques.

Nous reportons (fig. 10) ci-après, les diagrammes d'A.T.D. et de R.X. de deux autres échantillons de sols acides dispersés dans l'eau et dans l'eau ammoniacale à pH variable.

Les minéraux qu'on y caractérise sont les suivants :

échantillon KA-33

A.T.D. : goethite - kaolinite

R.X. : goethite - hématite et kaolinite, plus un peu de quartz.

Fig. 10 - Echantillon KA 855 - extraction d'argile, à l'eau à volume variable, du sol acide.

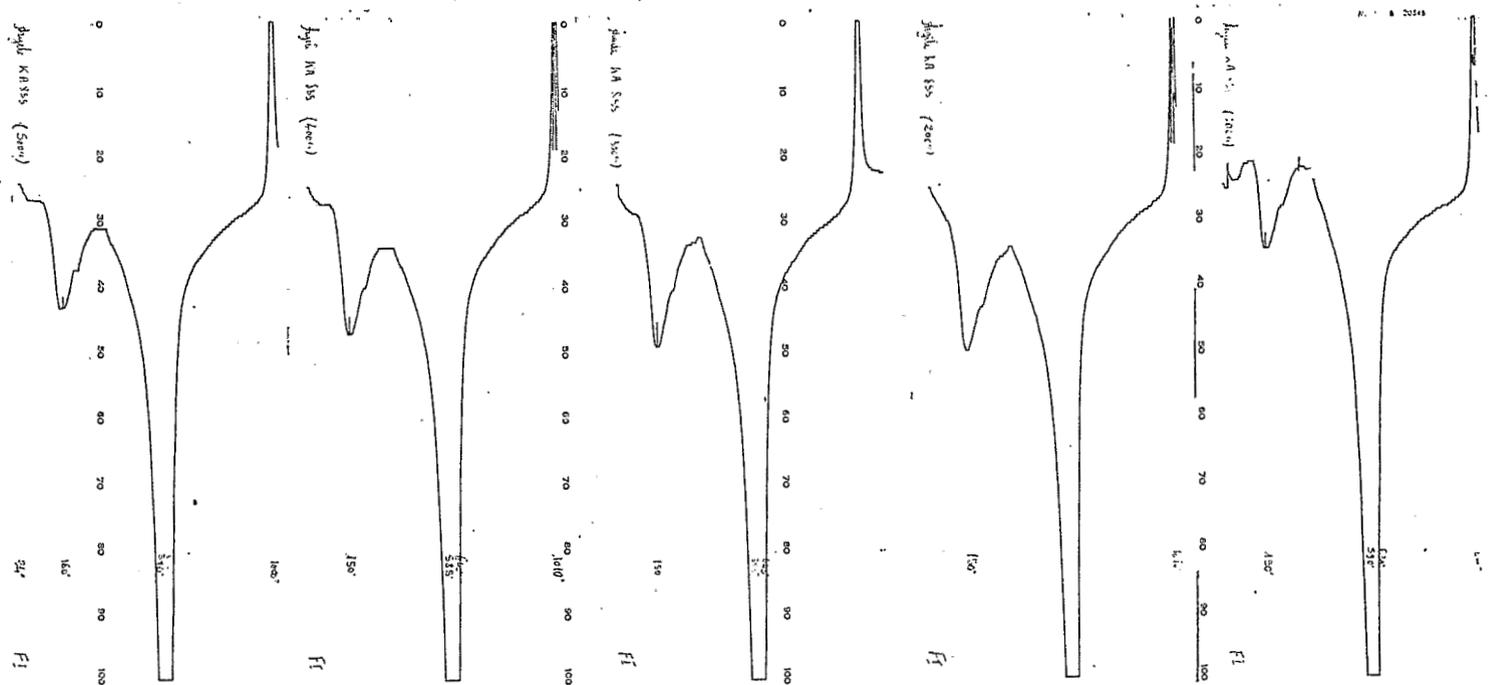


Fig. 10 - Echantillon KA 855 - Extraction d'argile de sol acide

Dans l'eau à pH 6,4 Dans l'eau ammoniacale à pH variable

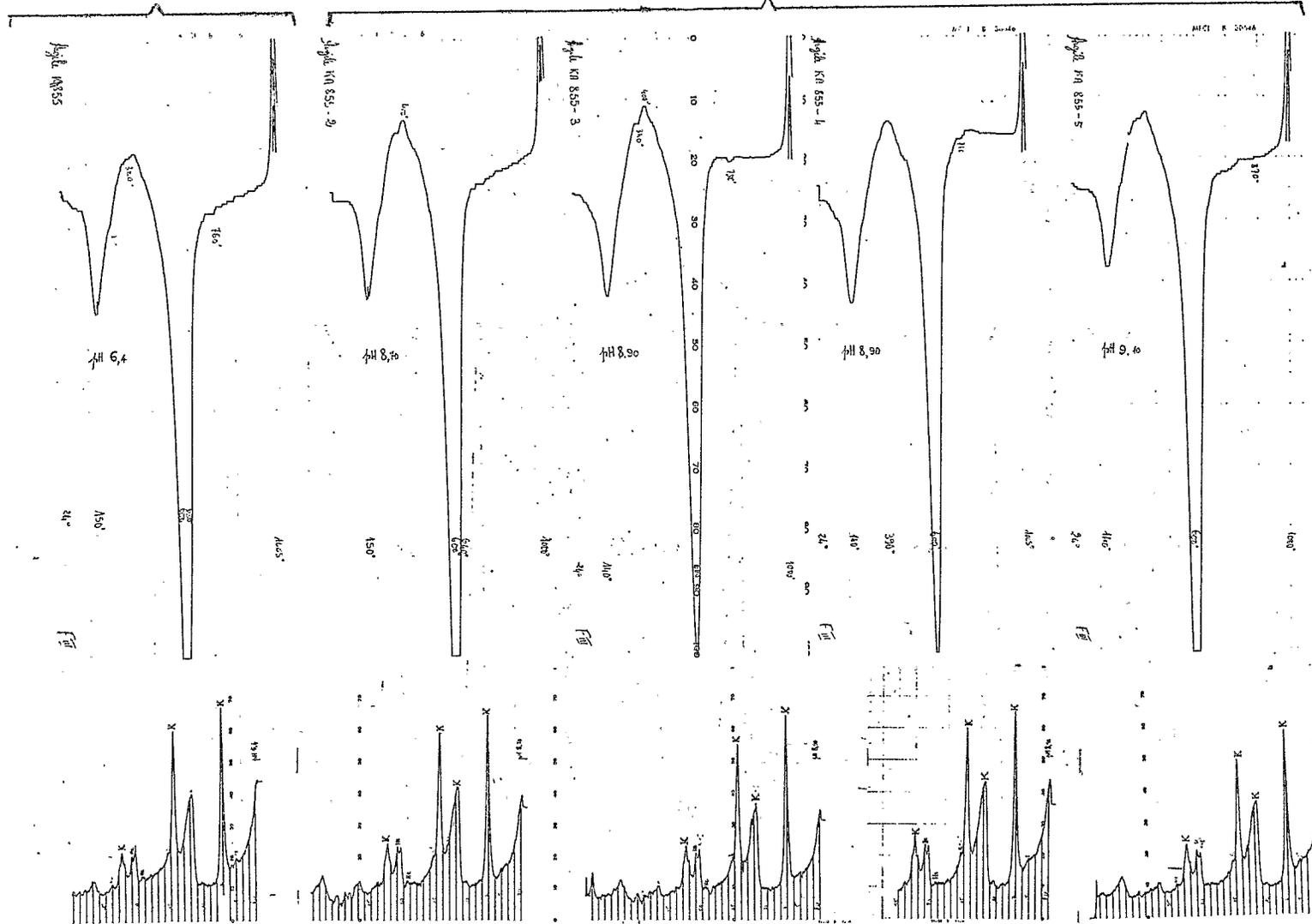


Fig. 10 - Echantillon KP 10,1 - Extraction d'argile de sol acide

Dans l'eau à pH 5,55

Dans l'eau ammoniacale à pH variable

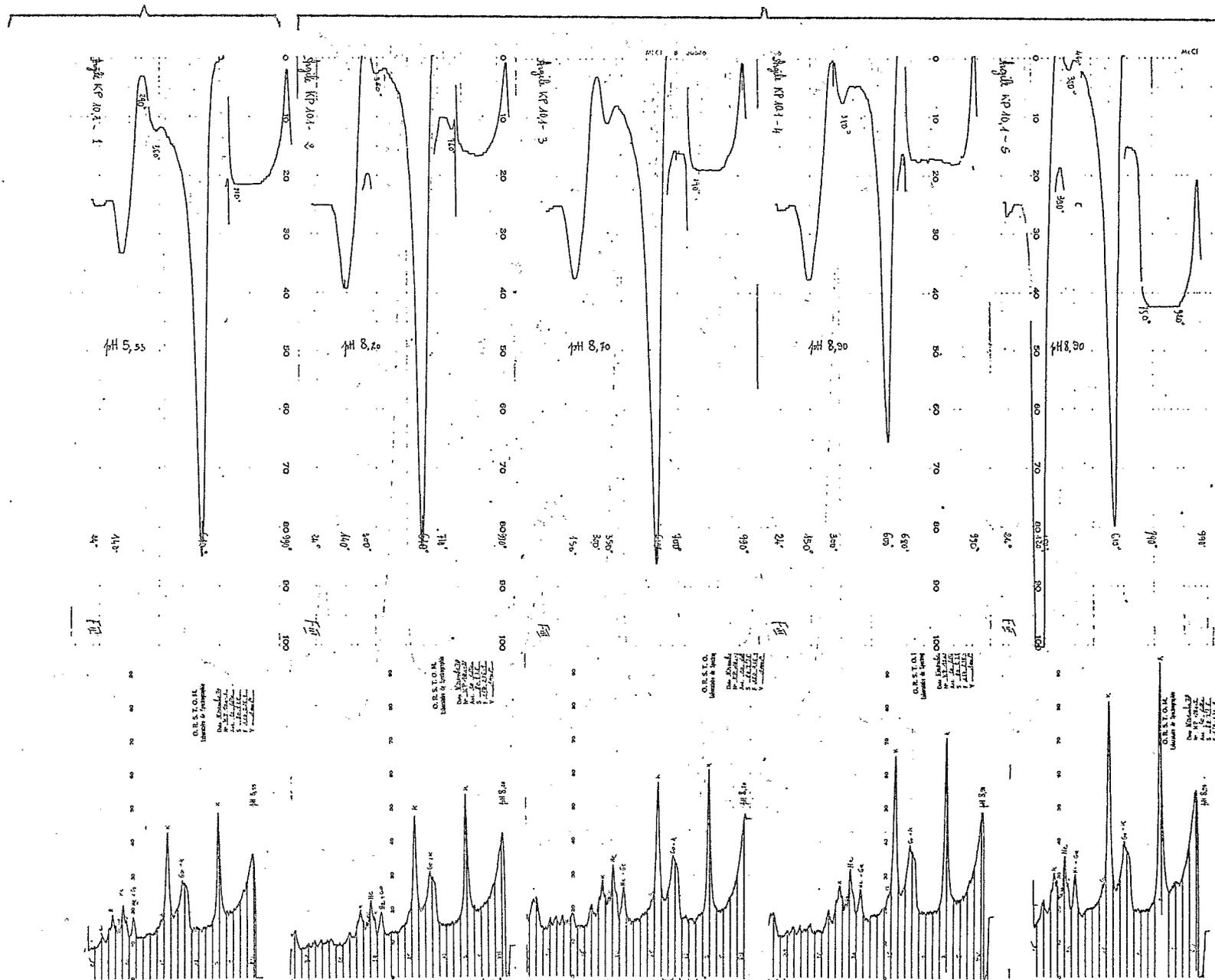
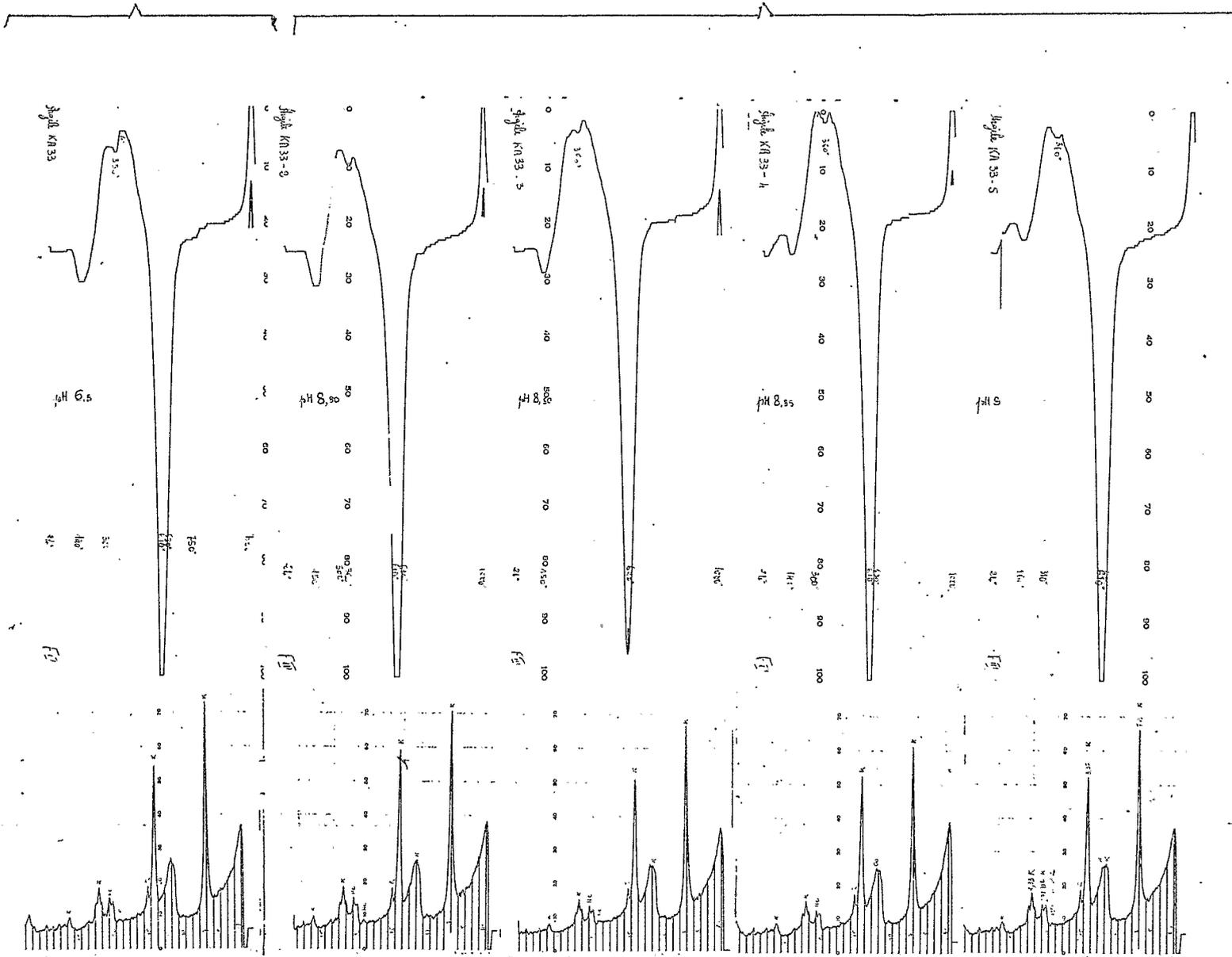


Fig. 10 → Echantillon KA 33 - Extraction d'argile de sol acide

Dans l'eau à pH 6,5

Dans l'eau ammoniacale à pH variable



échantillon KP - 10,1

A.T.D. : goethite - hématite et kaolinite

R.X. : goethite - hématite - kaolinite et quartz.

II - SOLS CARBONATES

En milieu ammoniacal à 1%, les pics des diagrammes des argiles (montmorillonite et illite) des sols carbonatés ne paraissent pas subir de variation notable avec l'augmentation du pH de leurs solutions d'extraction.

Nous avons réalisé une série de déterminations sans destruction du calcaire. Toutefois, en pratique, l'argile prélevée doit être convenablement décarbonatée ; c'est pourquoi nous l'avons traitée ensuite à HCl N/5, lavée plusieurs fois à l'eau et séparée de sa solution par centrifugations comme nous le précisons page 35.

Les résultats des déterminations effectuées après ces opérations sont donnés plus loin :

a) Avant décarbonation

Analyse thermique différentielle

dans l'eau) pH 7,5 ;

dans l'eau ammoniacale aux pH :

8,45 - 8,95 - 9,20 et 9,95.

Echantillons KB-3, FB-53,6 et FB-1256 bis.

Comme dans le cas des argiles des sols acides, les températures de réaction de ces minéraux demeurent inchangées à l'A.T.D. quelle que soit la variation du pH de la solution de dispersion (voir fig. 11).

En dehors de la présence notable de la matière organique (réaction exothermique à 400°C) et de carbonates (réaction endothermique au-dessus de 750°), les minéraux identifiés à l'A.T.D. sont :

illite : réactions endothermiques à 160° - 830° et 920° C ;
kaolinite : réaction endothermiques à 600° et l'exo à 970° C ;
montmorillonite : réactions endothermiques : 160° et 700-750° C.

Examen aux rayons X

La calcite exceptée, les pics des diagrammes des rayons X des argiles des sols carbonatés paraissent peu développés ; la destruction des carbonates améliore la hauteur de ces pics, indices de la purification des minéraux étudiés (voir diagramme des rayons X de la montmorillonite pure, fig. 13, page 40).

Minéraux identifiés à l'examen aux rayons X.

Echantillons KB-3 et FB-53,6

CaCO₃ à 3,035 Å 2,28 Å et 2,09 Å

illite à 10 Å 4,45 3,72 3,32 et 2,5 Å

kaolinite à 7,1 Å 4,36 3,56 et 2,33 Å

montmorillonite à 14,25 5,10 4,15 3,10 et 2,25 Å

quartz à 3,35 Å

Echantillon FB-1256 bis : mêmes minéraux, moins les raies de l'illite

b) Après décarbonatation

Méthode - ces sols sont d'abord dispersés dans l'eau, aux ultrasons.

On ajuste la solution à 1 litre et on laisse sédimenter 16 heures.

Après prélèvement du mélange argile - carbonates, on détruit les carbonates à l'acide HCl N/5. Le milieu passe ainsi de son état basique à l'état acide.

On centrifuge et lave à l'eau jusqu'à neutralité pour séparer les chlorures et l'excès d'acide de l'argile à laquelle ajoute la quantité nécessaire d'eau oxygénée pour la destruction de la matière organique.

Fig. 11 - Echantillon FB 53,6 - Extraction d'argile de sol carbonaté

Dans l'eau à pH 8,20

Dans l'eau ammoniacale à pH variable

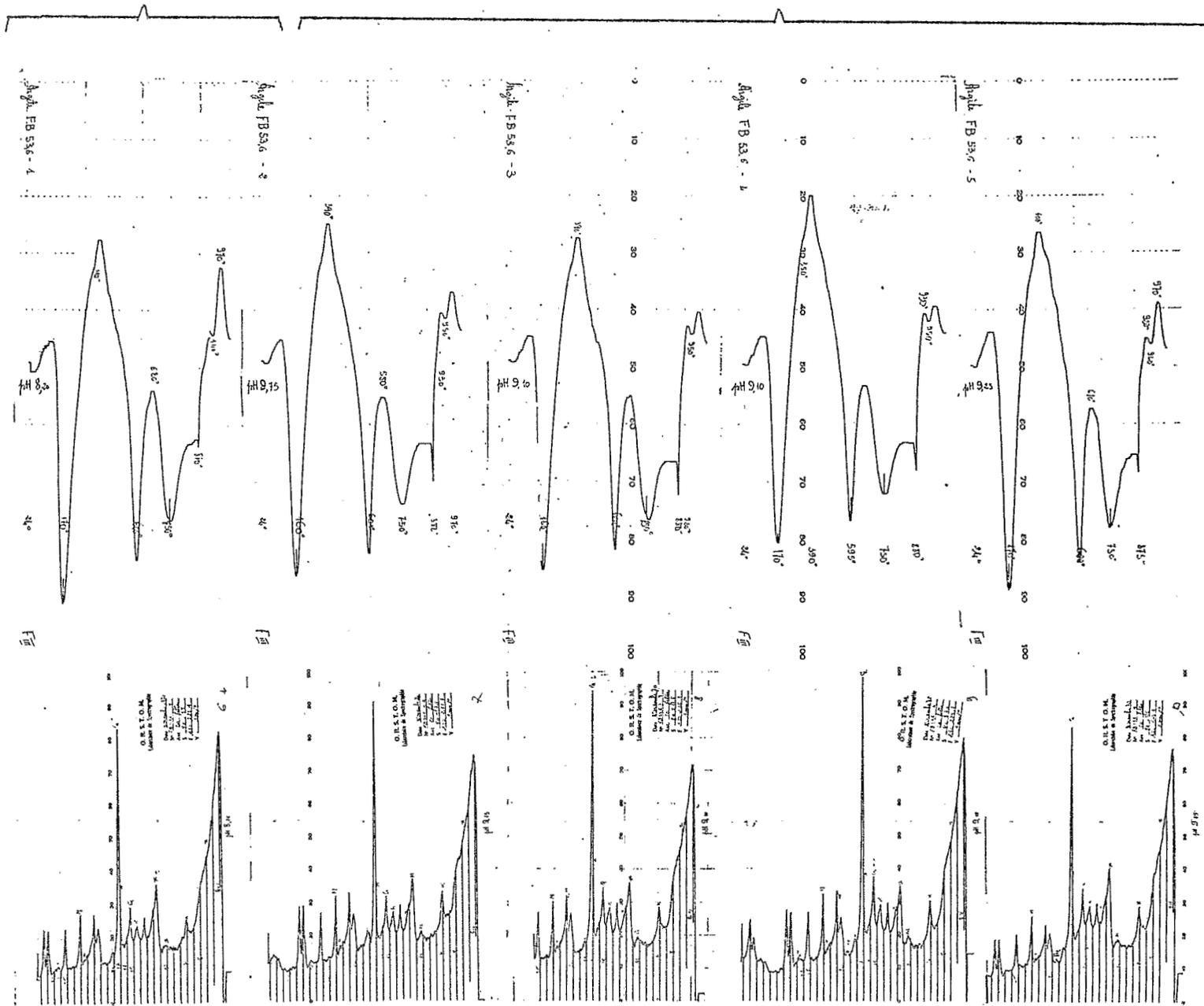


Fig. 11 - Echantillon KB 3 - Extraction de l'argile de sol carbonaté

Dans l'eau à pH 7,5

Dans l'eau ammoniacale à pH variable

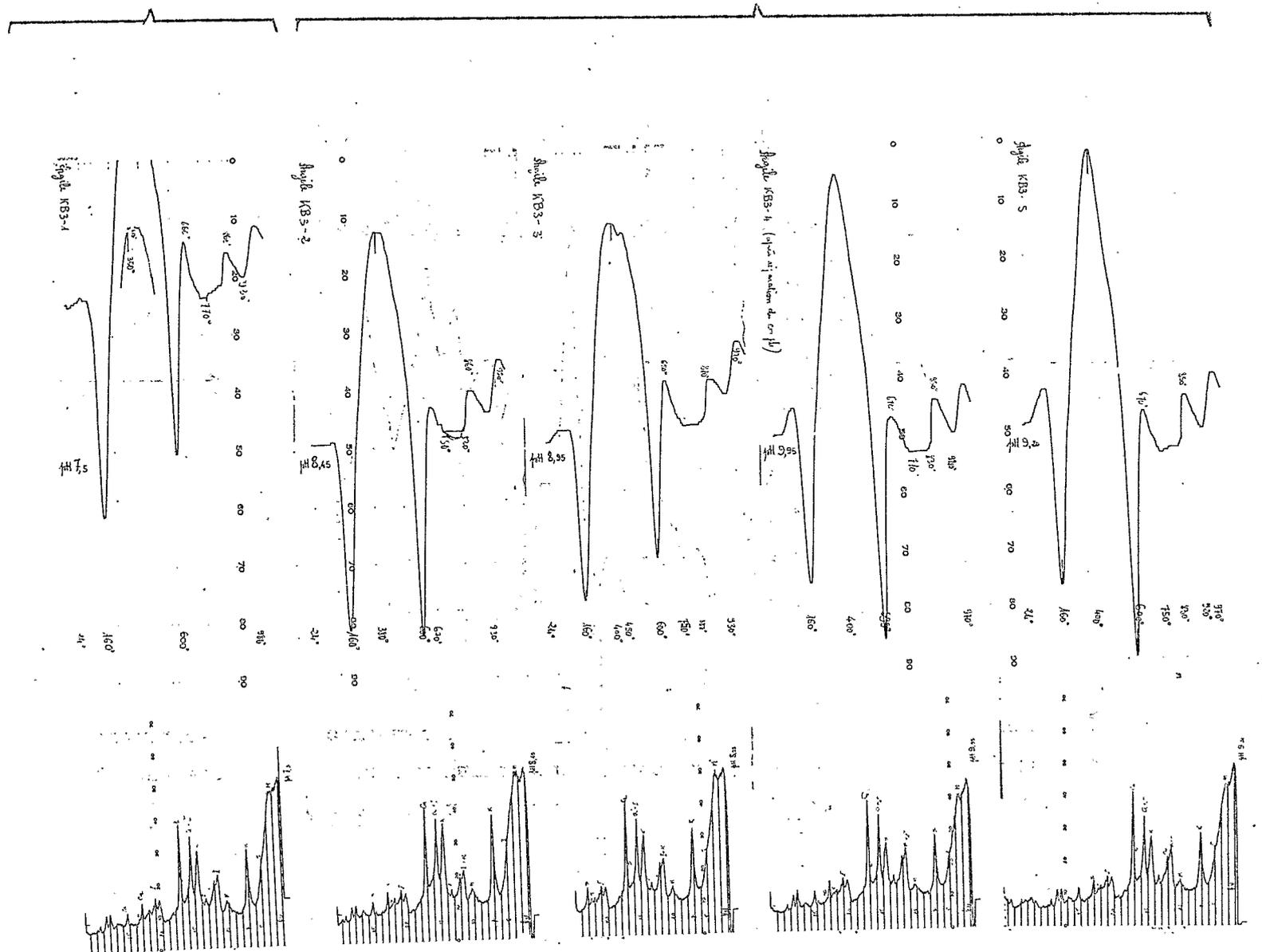


Fig. 11 - Echantillon FOZ 97

1° dispersé à l'eau aux ultrasons avec prélèvement mélange argile-carbonates

2° dispersé à l'eau aux ultrasons suivi de décarbonatation du mélange argile - carbonates

3° extraction classique dispersion après désaturation chlorhydrique

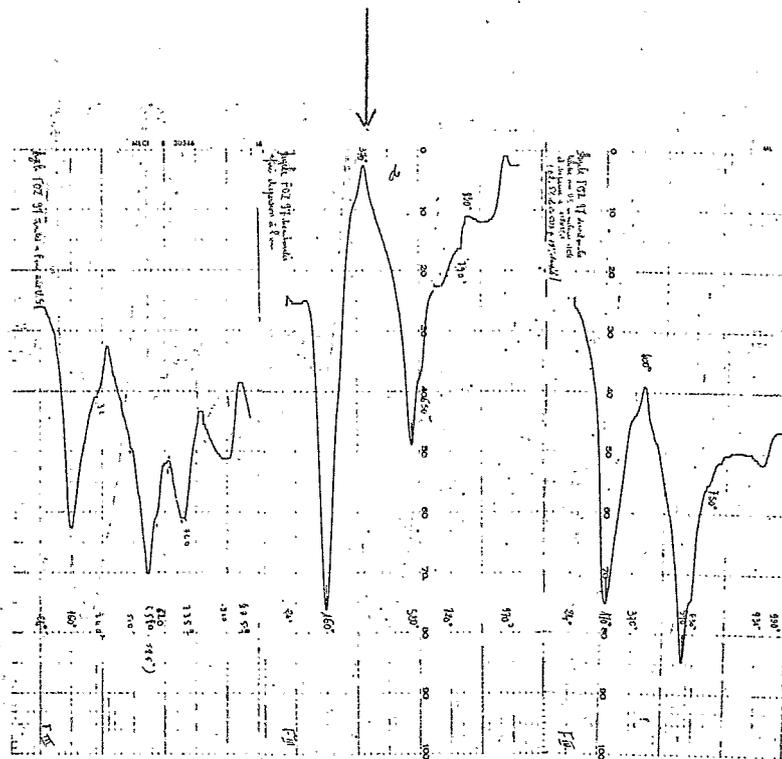
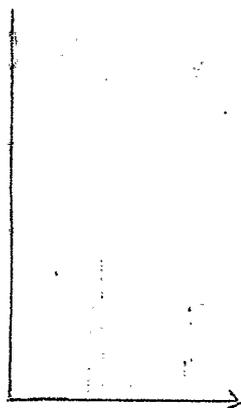
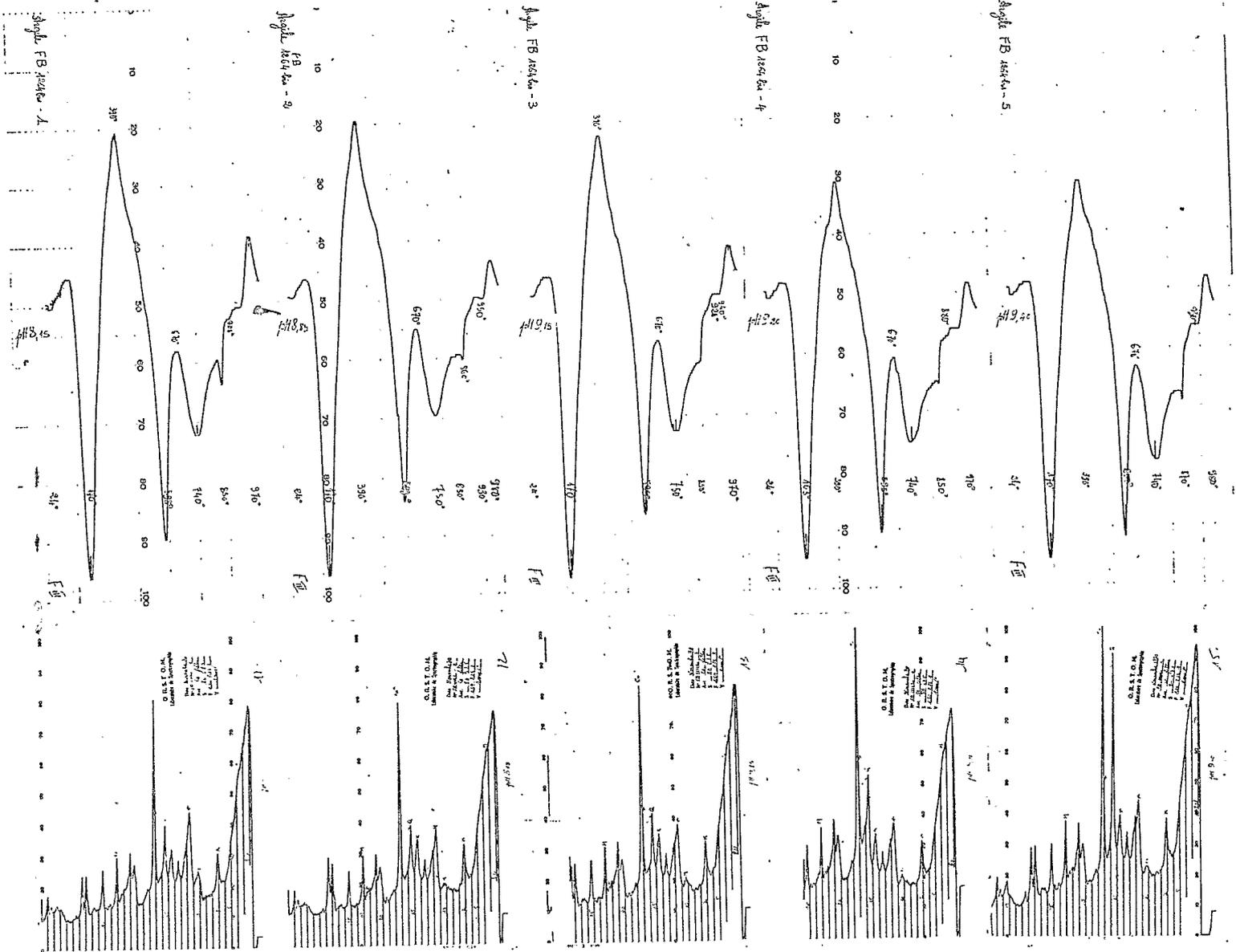


Fig. 11 - Echantillon FB 1256 bis - Extraction d'argile de sol carbonaté

Dans l'eau à pH 8,15

Dans l'eau ammoniacale à pH variable



Le tout est porté à sec dans une étuve à 60°C.

Résultats

La figure 11 ci-dessus montre les résultats d'A.T.D. d'une telle extraction.

De gauche à droite, nous avons les diagrammes du même échantillon FOZ-97.

- 1° - traité à l'eau aux ultrasons avec prélèvement du mélange argile-carbonates ;
- 2° - l'échantillon traité à l'eau aux ultrasons suivi de décarbonatation ;
- 3° - enfin l'échantillon traité suivant la méthode traditionnelle, c'est-à-dire décarbonatée avant dispersion aux ultrasons en milieu HCl et NH₄OH, après lavage à neutralité.

Dans le premier cas (fig. 11), après la réaction d'eau de constitution de la kaolinite à 580°, les réactions endothermiques à 740° et 975° sont dues aux carbonates mélangés à l'argile plutôt qu'aux eaux de constitution de la montmorillonite.

Après décarbonatation (second cas), la disparition de ces deux réactions laisse apercevoir à 720°, la faible réaction endothermique d'eau de constitution de la montmorillonite dont l'eau hygroscopique à 160° est nettement plus importante.

Enfin en 3, l'attaque préalable du sol à HCl avant la dispersion de l'argile provoque la destruction des carbonates mais aussi d'une partie de la montmorillonite dont on n'aperçoit plus le crochet dû au départ de son eau de constitution.

Remarque sur la possibilité de variation du pH d'un sol acide ou basique.

Par lavages successifs à l'eau, suivis de centrifugations et décantations, les particules argileuses d'un sol acide peuvent être

amenées à leur point isoionique.

De même, par lavages successifs à l'eau, un sol basique, de pH de l'ordre de 8 à 9, peut être conduit à un pH voisin de 7.

Il est à noter qu'à un tel pH, la dispersion des minéraux argileux de ce sol est possible aux ultrasons dans l'eau.

A pH 7, la dispersion dans l'eau d'un sol préalablement acide, est fréquemment suivie de floculation, dans le cas de son traitement aux ultrasons. Il y a lieu d'augmenter le pH à 9 au moyen d'une solution ammoniacale à 1% dans l'eau pour que cette dispersion se stabilise.

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION A L'ANALYSE DES SOLS

(en vue de la détermination des argiles)

COMPORTEMENT DES MINÉRAUX ARGILEUX AUX ULTRASONS

Si l'extraction des minéraux argileux aux ultrasons a l'avantage d'éviter presque entièrement l'usage des réactifs chimiques, facteurs principaux de pollution ou d'altération de ces minéraux, il nous a paru prudent, avant son application systématique à l'analyse des sols, de vérifier les produits finaux obtenus par rapport à quelques minéraux types utilisés.

C'est pourquoi nous commencerons cette étude par quelques minéraux argileux tels que la kaolinite de constitution assez résistante, et la montmorillonite qui, par contre, est facilement décomposable.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'application à l'analyse des argiles des sols.

ARGILES TYPES

1° - de la kaolinite BIB (du laboratoire du Bois de Boulogne) a été analysée par la méthode thermique différentielle, d'abord comme produit brut, c'est-à-dire telle quelle ;

ensuite, après l'avoir traitée 5 minutes aux ultrasons dans l'eau et l'avoir séchée à l'air ;

enfin, en la considérant comme un échantillon de sol, après lui avoir fait subir tous les traitements de la méthode classique d'extraction des argiles.

La comparaison des trois diagrammes obtenus permet de rapprocher ceux correspondant à l'argile après traitements aux ultrasons et à l'argile naturelle, alors que le diagramme du produit obtenu par la méthode classique, semble réduit, par suite de la destruction partielle de l'argile probablement par les agents chimiques.

L'examen aux rayons X (fig. 12) de cette kaolinite indiquant des raies à 9,87 Å - 4,95 Å - 3,33Å nous a d'abord amenés à penser que la réduction du diagramme du minéral traité par la méthode classique était due à la dissolution de l'illite contenue malheureusement dans l'échantillon étudié, à côté de la kaolinite.

Nous avons repris les trois expériences sur une autre kaolinite brute, d'origine inconnue, et exempte d'illite.

La similitude des nouveaux diagrammes obtenus avec les trois de la kaolinite BIB, fait ressortir l'action destructrice des réactifs chimiques utilisés dans la méthode classique habituelle (voir diagrammes fig. 12).

Nous avons aussi analysé, dans les mêmes conditions, de la montmorillonite bien plus fragile vis à vis des agents chimiques.

Le diagramme du produit traité aux ultrasons se rapproche parfaitement du diagramme du produit originel. Seul, s'en éloigne par sa forte réduction, le diagramme de la montmorillonite ayant subi l'attaque des agents chimiques (fig. 13).

La répétition des mêmes phénomènes de réduction du diagramme, ayant été observés dans l'analyse de l'attapulgite (fig. 14) traitée par la méthode classique, tout naturellement nous a amenés à abandonner celle-ci et à la remplacer par la méthode aux ultrasons, pour l'extraction des minéraux argileux.

Les diagrammes des produits finaux obtenus par cette nouvelle méthode ne diffèrent en effet en rien - ou très peu - des diagrammes des minéraux d'origine.

Fig. 12 - Analyses comparées de la kaolinite BLB et d'une kaolinite brute

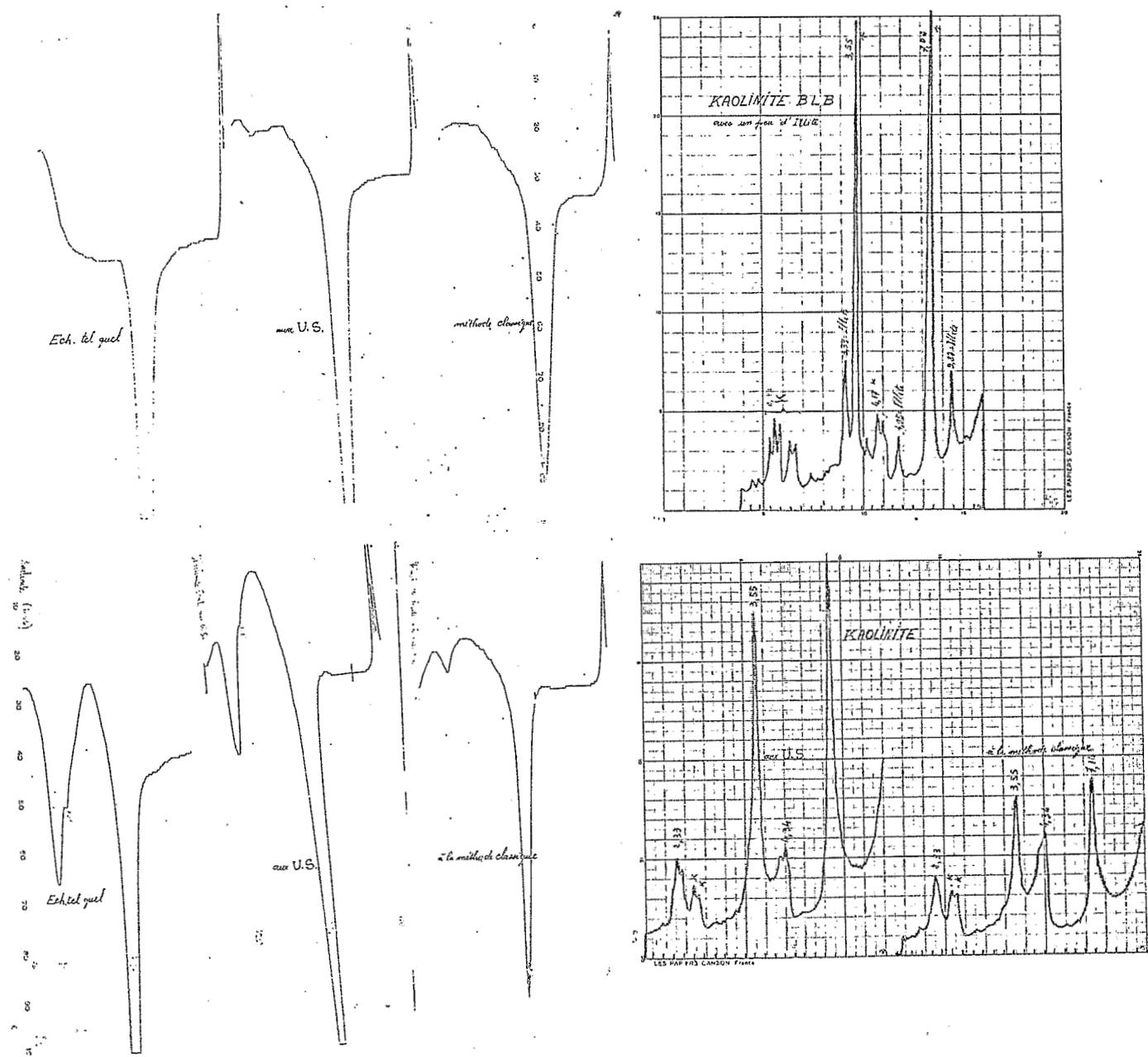


Fig. 13 - Analyses comparées de la Montmorillonite du Camp Berteau et d'une montmorillonite brute

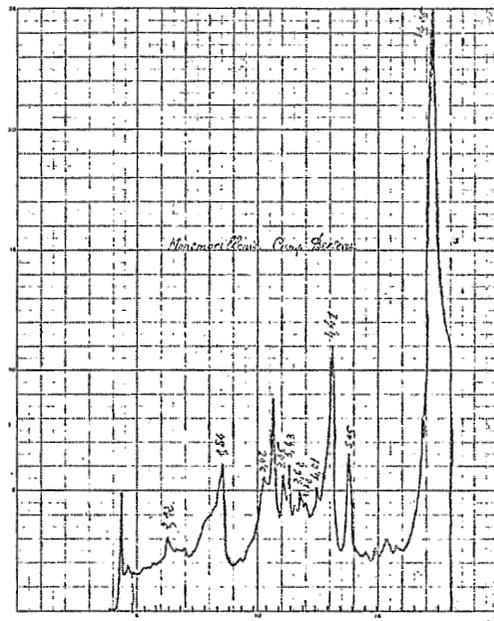
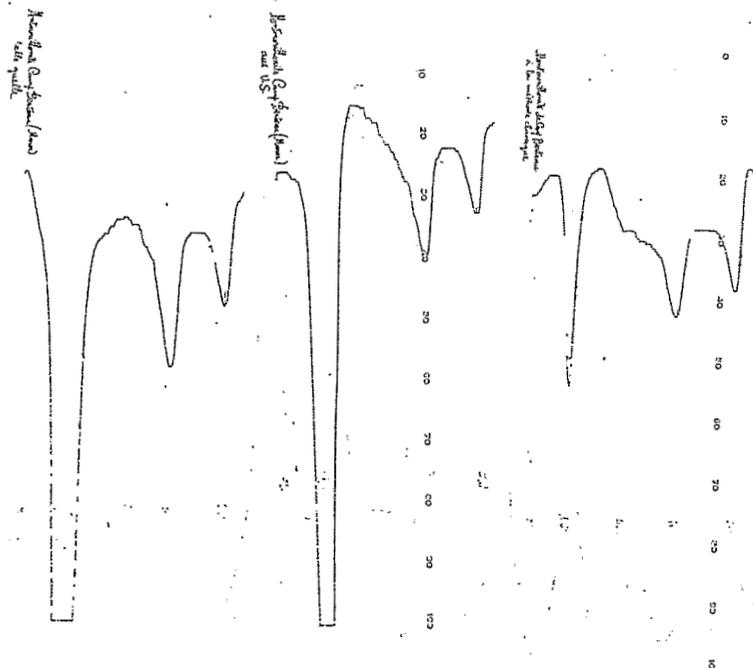
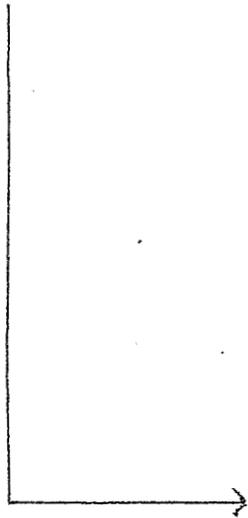
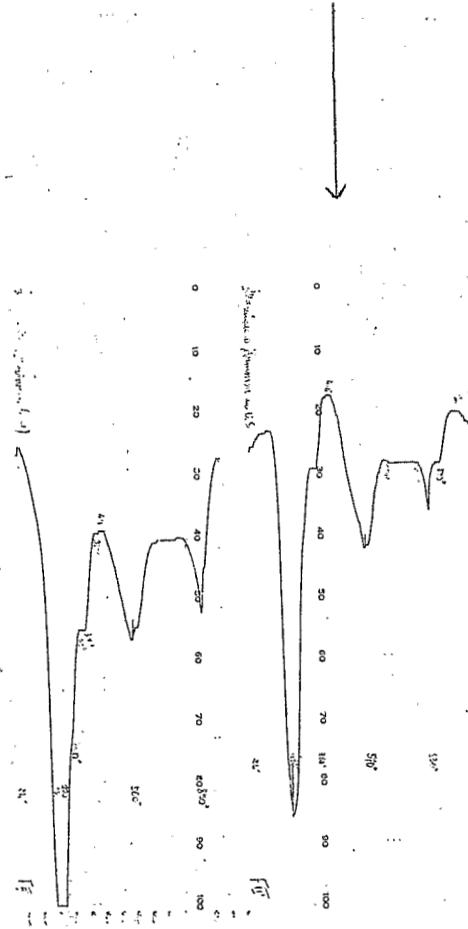


Fig. 14 - Attapulgite A.T.D.

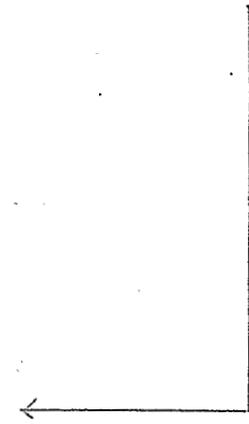
1° du produit tel quel



2° du produit traité à l'eau aux ultrasons



3° du produit traité suivant la méthode classique internationale



APPLICATION A L'ANALYSE DES ARGILES DES SOLS

Si l'extraction aux ultrasons est préférable à la méthode classique d'extraction pour l'étude des argiles types, comme nous venons de le montrer, elle doit l'être aussi pour les argiles des sols, en général.

Nous avons donc constitué une gamme d'échantillons d'horizon de sols de diverses localisations dont nous avons extrait les argiles par les deux procédés.

Les résultats comparés d'A.T.D. et de diffractométrie aux rayons X de ces échantillons sont présentés ci-après.

Comparaison de la méthode classique et de la méthode aux ultrasons

Pour chaque profil de sol, il a été procédé à deux groupes d'analyse thermiques et d'examen aux rayons X.

Le premier groupe comprend les diagrammes des échantillons du profil traité par la méthode classique; le second groupe qui lui est parallèle, indique les diagrammes des mêmes échantillons du même profil, traités par les ultrasons.

Cette présentation des résultats permet d'apprécier la qualité de l'extraction des minéraux de chaque échantillon, suivant le procédé utilisé.

En comparant les diagrammes obtenus dans les deux cas dans l'analyse thermique différentielle, les deux figures apparaissent comme très voisines; la base du crochet endothermique entre 580 et 630°, étant cependant un peu plus large, lors de l'utilisation de la méthode aux ultrasons.

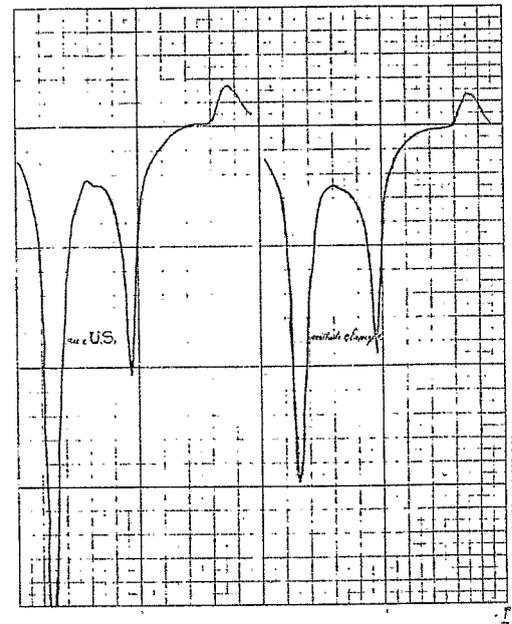
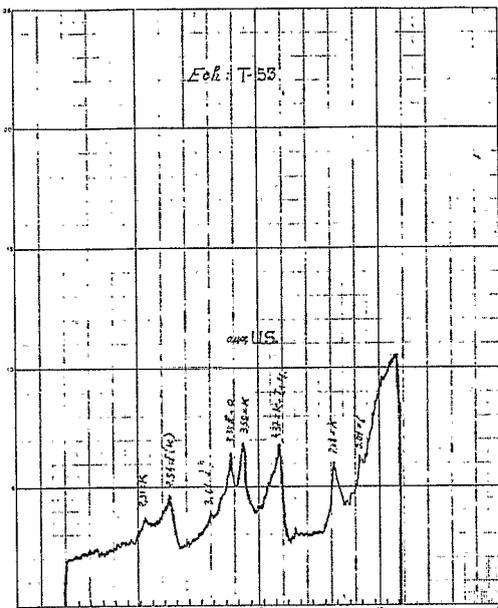
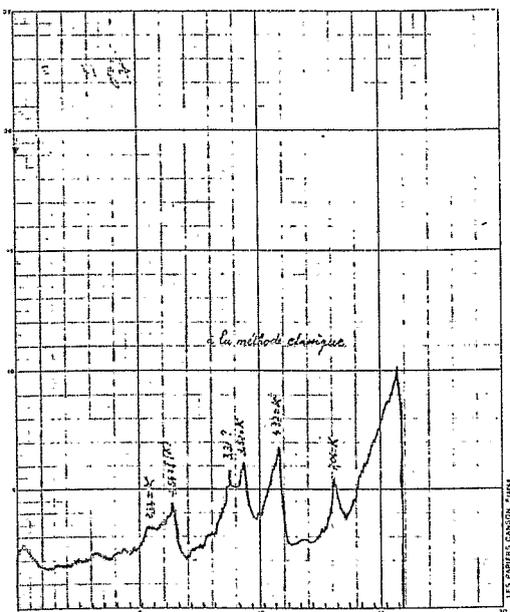
Par contre, la diffraction aux rayons X fait apparaître des différences plus importantes; en particulier des pics du diagramme correspondant à la kaolinite sont nettement plus faibles dans le cas

de la méthode classique ; il en est de même, quoiqu'à un moindre degré, pour les pics de l'hématite.

D'autres exemples de ces phénomènes peuvent être présentés : on retrouve les mêmes faits sur les échantillons T 15 et T 53 dont les diagrammes correspondants sont donnés ci-après (voir fig. 15).

Il apparaît donc que la méthode habituelle qui fait appel à l'emploi de réactifs chimiques trop violents provoque un début de dégradation des minéraux, probablement en particulier lors de leur désaturation.

Fig. 15 - Echantillon T 53



MISE EN EVIDENCE DE L'ALTERATION DES MINERAUX ARGILEUX
PAR LES AGENTS CHIMIQUES

L'altération des minéraux argileux peut être mise en évidence par les expériences suivantes (fig. 16) effectuées sur divers minéraux types parmi lesquels nous avons choisi la kaolinite et la montmorillonite.

Dans quatre béchers de 50cc tarés, nous avons :

- introduit respectivement dans les deux premiers :
1g de kaolinite et 1g de montmorillonite.

A chacun de ces minéraux sont ajoutés 40cc d'acide HCl N/20.

- dans les deux autres béchers, nous avons introduit respectivement :
1g de kaolinite et 1g de montmorillonite auxquels il a été ajouté 40cc d'eau permutée.

On soumet ces quatre béchers 5 minutes aux ultrasons.

Après 16 heures de sédimentation, on décante et on évapore chacun des quatre béchers, à l'étuve et l'on pèse les résidus secs restants.

On fait subir aux minéraux, cinq fois les mêmes traitements soit à l'acide, soit à l'eau, comme il vient d'être décrit.

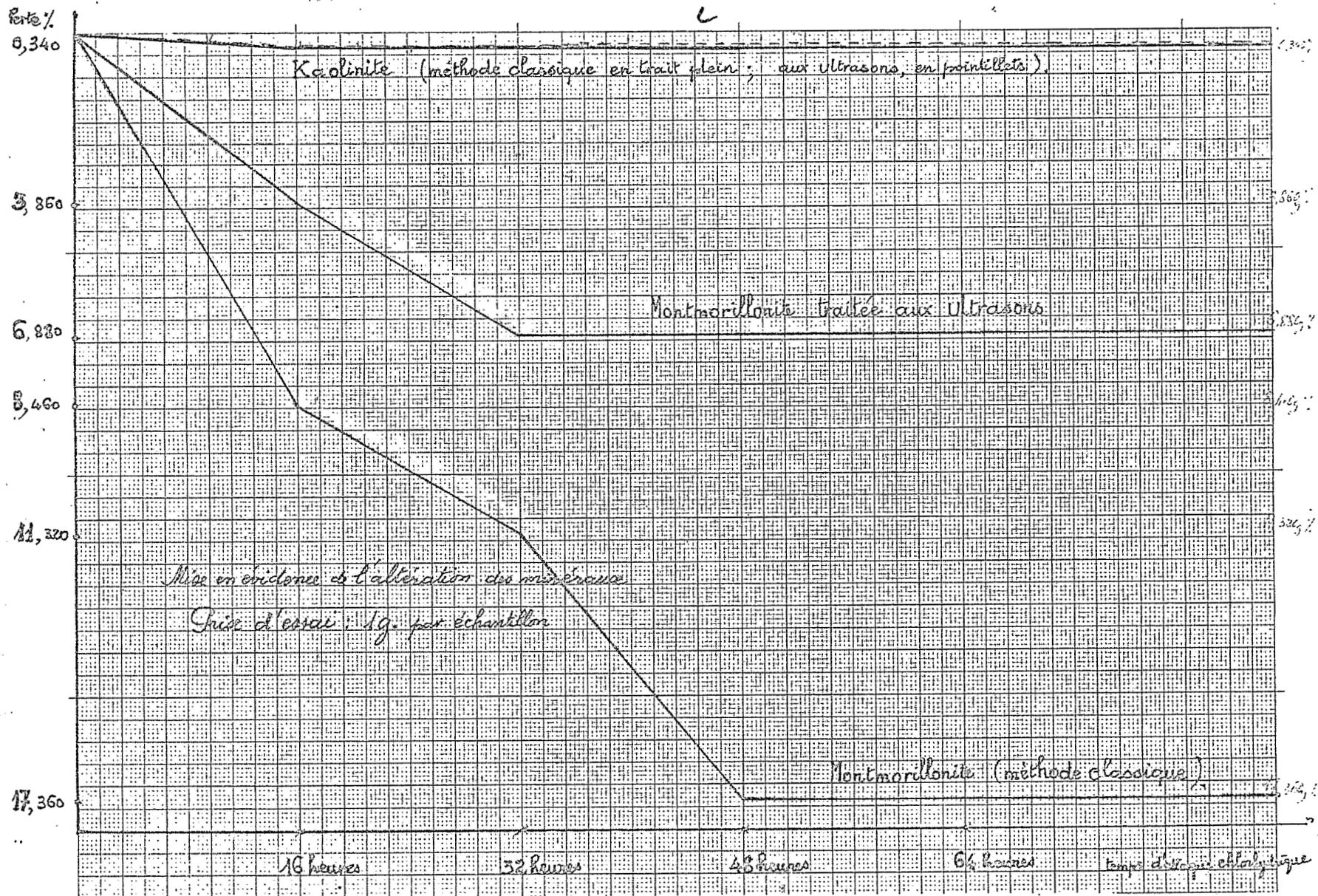
Les pertes de poids obtenus après chaque évaporation ont permis les tracés des diagrammes ci-après (fig. 16).

Pour la kaolinite, la résistance à la dissolution est remarquable dans le cas de l'eau aussi bien que dans l'acide HCl N/20.

Quant à la montmorillonite, si une perte appréciable est attribuable à l'ionisation de ses cations dans l'eau, cette perte devient trop importante dans le cas de la solution HCl N/20 pour être due uniquement à l'augmentation de la solubilité de ses cations en milieu acide (voir diagrammes Fig. 16).

En milieu chlorhydrique, en effet, l'aluminium du réseau argileux, déjà si largement et facilement remplaçable par Ca^{++} , Fe^{+++} et surtout Mg^{++} , peut être dissous et provoquer la dégradation d'une partie du minéral.

Fig. 16 - Altération des argiles par les agents chimiques



C O N C L U S I O N

Les essais précédents montrent les avantages de la dispersion des argiles des sols aux ultra sons par rapport aux procédés traditionnels d'agitation classique par retournements, on ne peut évidemment pas en dégager des conditions de dispersion universelles applicables à tous les types de sols. Nous avons montré que la prise d'essai dépendait bien sûr du taux d'argile du sol, ainsi que du volume du dispersant aqueux. Soulignons que le temps d'agitation dans tous les cas ne dépasse pas quelques minutes avec un générateur d'ultra sons de 170 W, de 40 K Hz de fréquence. Pour les sols acides dispersés à raison de 30 à 40 g dans 150 ml la suspension est amenée à pH 9 avec la quantité juste suffisante d'ammoniaque. Les sols basiques non calcaires d'ailleurs auto dispersables doivent être au préalable lavés à l'eau. Enfin nous avons montré que, dans le cas des sols carbonatés, il était préférable de disperser l'argile avant la décarbonation, ceci contrairement aux conditions de la méthode classique ; il est inutile dans ce cas, d'ajouter de l'ammoniaque au milieu dispersant. La décarbonation est finalement effectuée sur l'argile séparée et à l'aide d'acide chlorhydrique dilué.

Si il est vrai que dans certains cas on assiste à une faible altération de certains minéraux argileux (montmorillonite) lors de la dispersion aux ultra sons, il a été montré que cette altération est très nettement inférieure à celle obtenue dans la dispersion classique.

La dispersion d'un sol aux ultras sons s'avère beaucoup plus efficace et plus rapide que la dispersion classiquement pratiquée : on a vu que le taux du produit séparé est parfois très supérieur au taux d'argile "granulométrique" : ceci nous a amené à envisager l'hypothèse de l'extraction des produits autres que des minéraux argileux notamment des pseudo sables dispersables au cours de l'agitation ultrasonique ; ce problème devra faire l'objet d'une recherche ultérieure.

Enfin, la dispersion aux ultra sons telle que nous l'avons pratiquée fait intervenir des quantités minimales de réactif, ammoniaque et acide chlorhydrique, ce qui présente le double avantage de limiter l'altération chimique et la contamination du milieu par les impuretés des réactifs.

The following information was obtained from a review of the files of the [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted].

The following information was obtained from a review of the files of the [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted].

The following information was obtained from a review of the files of the [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted].

The following information was obtained from a review of the files of the [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted]. The information was obtained from [redacted] and [redacted] on [redacted] and [redacted].

BIBLIOGRAPHIE

- CRAWFORD (A.E.) - 1959 - Technique des ultrasons. Applications à basse et haute puissances. Dunod, Paris.
- DEMOLON (A.) - 1952 - Principes d'agronomie, t. I : Dynamique du sol - 5è éd. Dunod, Paris, p. I et p. 87.
- DUCHAUFOUR (Ph) et coll. - 1970 - Précis de Pédologie - 3è éd. Masson, Paris, p. 10 - 24.
- MATHIEU-SICAUD (A.) et LEVASSEUR (G.) - 1948 - 1949 - G.C.R., Acad. Sci., Paris 227, (1948) 196
ibid. 228, (1949) 393.
- MILLOT (G.) NOISETTE (G.) - 1948 - C.R. acad. Sci., D, t. 227, p. 974 - 975.
- SALY (R.) - 1967 - Sov. soil Sci., II, p. 1547 - 1559.



TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS	1
INTRODUCTION	3
PREMIERE PARTIE	
Méthodes de dispersion	5
CHAPITRE I	
Rappel des méthodes classiques de dispersion des minéraux argileux	7
Principe	7
Méthode d'extraction ammoniacale de la fraction argileuse	8
CHAPITRE II	
Dispersion aux ultrasons	13
Description du principe	13
Description de la méthode	14
Etude des paramètres opératoires	15
Essais de dispersion des argiles des sols (acides ou carbonatés)	15
Etude de la variation des principaux facteurs de dispersion des minéraux argileux	18
Dispersion dans l'eau à pH déterminé	19
Dispersion dans l'eau à pH variable	25
Vérification des minéraux argileux obtenus à partir des sols acides et des sols carbonatés	30
Sols acides	31
Sols carbonatés	33
DEUXIEME PARTIE	
Application à l'analyse des sols	37
Comportement des minéraux argileux aux ultrasons	39
Argiles types	39
Application à l'analyse des argiles des sols	41
Mise en évidence de l'altération des minéraux argileux par les agents chimiques	43
CONCLUSIONS	45
BIBLIOGRAPHIE	47
TABLE DES MATIERES	49