

Influence des polycations du fer et de l'aluminium sur les propriétés des argiles

M. ROBERT, G. VENEAU et M. HERVIO

I.N.R.A. - Station de Science du Sol
78000 VERSAILLES.

SOMMAIRE

L'influence du fer et de l'aluminium sur les propriétés des argiles est étudiée expérimentalement en faisant agir des solutions de polycations de rapport $r = \frac{OH}{cation}$ fixé entre 0 et 3 sur des argiles (montmorillonite Na et kaolinite Na). Des études minéralogiques et chimiques ont permis de connaître la forme et la localisation par rapport aux argiles. L'influence sur la couleur, la dispersion et l'aptitude à la rétention d'eau des associations a été étudiée.

Des études en microscopie électronique à balayage permettent de mettre en évidence des modifications des tactoïdes et des associations de particules.

INTRODUCTION

On sait que dans la plupart des sols, les argiles sont associées avec des composés de nature complexe le plus souvent mal cristallisés de fer et d'aluminium. La présence de ces composés modifie considérablement les organisations et les propriétés qui en dépendent (G. BARBIER, 1938). Actuellement, les travaux fondamentaux réalisés sur le comportement du fer ou de l'aluminium permettent de réaliser expérimentalement la synthèse de composés bien définis. Il est donc possible d'avoir des références en vue d'interpréter ce qui se passe dans les sols.

En milieu acide le fer ferrique et l'aluminium ont un comportement en solution assez parallèle qui conduit à la formation de composés polycationiques de composition très variable en fonction des conditions d'acidité de la solution. Il est assez classique de distinguer 4 stades correspondant à des taux d'hydroxylation croissants en fonction du pH : $M(H_2O)_6^{3+}$, $M(H_2O)_5OH^{2+}$, $M(H_2O)_4(OH)_2^+$ et enfin $M(H_2O)_3(OH)_3^0$.

En même temps que le nombre d'hydroxyles augmente, apparaît une polymérisation croissante pouvant rassembler 2 puis 6, puis des multiples de 6 cations (P.H. HSU et T.F. BATES, 1964 ; J.D. HEM et C.E. ROBERSON, 1967 ; J.V. BOTTERO, 1979). Ces polycations ont une très grande réactivité chimique et en particulier, on observe leur très forte adsorption sur les argiles ; on peut donc prévoir que les propriétés de ces dernières seront assez profondément modifiées et c'est ce que nous nous proposons d'étudier expérimentalement dans ce travail.

MÉTHODES

A) PRÉPARATION DE SOLUTION DE FER ET D'ALUMINIUM A TAUX D'HYDROXYDATION DÉTERMINÉS.

Les solutions de départ sont les solutions de chlorure (AlCl_3 , FeCl_3) et deux réactifs sont traditionnellement utilisés pour la neutralisation : le bicarbonate de sodium (T.G. SPIRO et al. 1966) et la soude (J. DOUSMA et P.L. de BRUYN, 1978). L'apport de NaOH nécessite des vitesses d'ajout très faible. B.B. ABU TALIB (1981) par exemple utilise NaOH 0,5 M versé à $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, afin d'éviter des concentrations locales d'ions hydroxydes élevées provoquant la formation immédiate de composés fortement polymérisés et la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$.

En nous référant aux travaux de L. NALOVIC (1974) et J.-K. BOTTERO (1979), nous avons choisi comme rapport d'hydroxydation $r = \frac{\text{nombre de OH}^- \text{ apportés}}{\text{nombre de Al}^{3+} \text{ ou Fe}^{3+} \text{ mis en solution}}$ les valeurs de 0 ; 2 ; 2,4 ; 2,85 et 3. Pour obtenir ces rapports, nous avons versé des volumes de bicarbonate de sodium 0,2 M (avec un débit de 2 ml/minute sous agitation et courant d'azote pour chasser CO_2 formé) dans des solutions de chlorure ferrique et chlorure d'aluminium $2,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Nous avons veillé à ce que les diverses solutions préparées aient la même concentration en Na.

Evidemment le pH diffère et varie de 3,9 à 5,8 pour les diverses solutions de Al et de 2,7 à 4,2 pour les solutions de fer lorsque r croît de 0 à 2,85.

B) FIXATION DES COMPOSÉS HYDROXYLÉS SUR LES ARGILES.

Les argiles étudiées (montmorillonite grecque de capacité d'échange égale à 112 meq/100 g et kaolinite de Saint-Austell) rendues Na et lavées ont été introduites dans les solutions de Fe et Al à valeurs de r données, sous agitation maintenue dix minutes. Les quantités fixées atteignent très vite un palier. En nous référant aux travaux de ABU TALIB (1981) relatifs à la fixation du fer et à ceux de KOZAK et P.M. HUANG (1971) sur l'aluminium, nous avons utilisé des apports de Fe et Al correspondant aux quantités maximales fixées observées par ces auteurs, soit $1,7 \cdot 10^{-3}$ et $19,7 \cdot 10^{-3}$ mole de chlorure d'aluminium ou chlorure ferrique par gramme de montmorillonite et $1,7 \cdot 10^{-3}$ mole par gramme de kaolinite. Les suspensions ont été ensuite centrifugées et lavées.

C) ÉTUDE DES COMPOSÉS FORMÉS.

Pour déterminer les quantités de fer et d'aluminium fixées sur les argiles, on a utilisé successivement KCl N (Al et fer « échangeable »), puis l'oxalate d'ammonium à l'obscurité (Tamm). Les déterminations des éléments dans les solutions ont été faites par absorption atomique avec four graphite (laboratoire d'Arras). Les échantillons d'argiles ont été étudiés par diffraction X, analyses thermiques (ATD, ATP) et microscopie électronique à balayage après congélation dans le fréon (dispositif cryoscan et Jeol 35 M). La couleur des échantillons secs a été caractérisée à l'aide du code Munsell. Les propriétés de dispersion dans l'eau et l'étude d'hydratation à différentes contraintes ont été en outre abordées. Quant aux surfaces externes, elles ont été déterminées par la méthode BET à l'azote.

ÉTUDE DES ASSOCIATIONS DU FER ET DE L'ALUMINIUM AVEC LES ARGILES

A. LOCALISATION DES COMPOSÉS.

Cas de la montmorillonite. La figure 1 a trait aux variations des teneurs en ions Al et Fe échangeables (traitement par KCl N). On constate que l'aluminium est présent en quantité supérieure à la capacité d'échange, lorsque le polycation aluminium hydroxylé est ajouté à un rapport compris

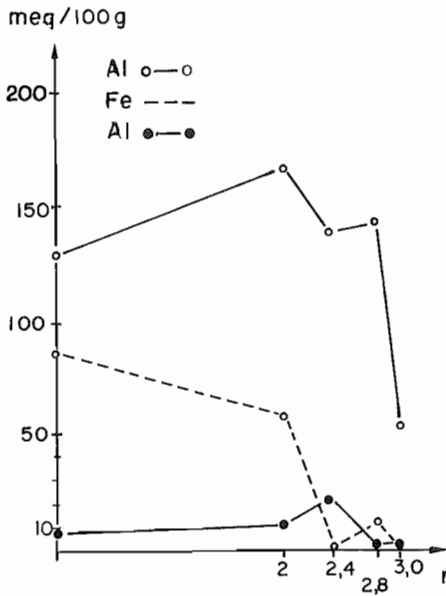


FIGURE 1. Extraction d'Aluminium et fer échangeables de la montmorillonite par KCl N (en meq/100 g rapporté à 110 °C). La courbe d'aluminium la plus basse concerne la montmorillonite traitée par le fer.

— KCl échangeable aluminium and Iron on montmorillonite (in meq/100 g at 110 °C). The lower curve concerns Al^{3+} of Fe treated montmorillonite.

entre 0 et 2,8. Pour la valeur de 3, on observe une diminution importante de l'aluminium qui n'occupe plus que la moitié de la capacité d'échange. Les ions fer échangeables sont moins abondants. Leur quantité correspond à la valeur de la BEC seulement pour un rapport égal à 0. A partir d'un rapport égal à 2,4, les quantités trouvées sont très faibles (10 meq ou moins). Remarquons que sur la montmorillonite traitée par $FeCl_3$ avec un rapport r de 2 et 2,4, l'aluminium échangeable est respectivement de 10 et 20 meq/100 g, ce qui n'est pas négligeable. La montmorillonite étant saturée au départ par du sodium, ce cation continue à occuper la majorité des sites d'échange pour les valeurs élevées du rapport r . La figure 2 représente les quantités de fer ou d'aluminium fixées sous forme « amorphe » sur la montmorillonite, telles qu'elles peuvent être déterminées par un traitement oxalate NH_4 à l'obscurité succédant au traitement KCl N; dans la mesure où ce traitement est suffisant pour extraire tout le fer et l'aluminium extérieur au réseau de l'argile, il y a donc absence de composés bien cristallisés. On constate que pour l'aluminium les quantités fixées, faibles dans le cas du monomère atteignent rapidement, lorsque r augmente, un palier qui se situe entre 5 et 7 %. Dans le cas du fer, on observe une fixation beaucoup plus importante qui croît également avec le rapport $r = OH/Fe$. Il faut noter qu'à un pH donné, le degré d'hydroxylation du cation Fe^{3+} est beaucoup plus grand que celui de Al^{3+} et donc les domaines d'existence des différents ions se trouvent décalés pour le Fer, vers les pH acides; ceci explique d'ailleurs le domaine restreint d'existence des argiles saturées par du fer échangeable.

D'une manière générale, on peut dire que les fractions échangeables et amorphes évoluent de manière opposée, lorsque le rapport $OH/élément$ augmente: il y a en général diminution de la fraction échangeable et augmentation de la fraction amorphe. La première a une localisation majoritairement interfoliaire, la seconde est plutôt présente sur les surfaces externes et est représentée par des hydrates mal cristallisés.

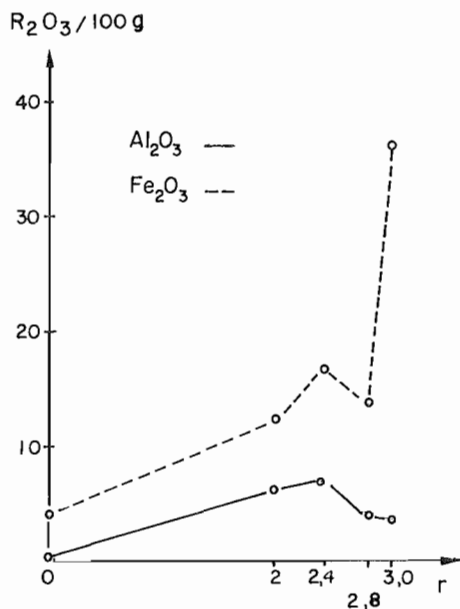


FIGURE 2. Fer et aluminium extraits des échantillons de montmorillonite par l'oxalate d' NH_4 à l'obscurité (g d'oxyde pour 100 g de montmorillonite séchée à 110 °C).

— Iron and Aluminium extracted by NH_4 oxalate (in the dark) on montmorillonite samples (g of oxide/100 g of clay heated at 110 °C).

Cas de la kaolinite. Etant donné la faible valeur de la capacité d'échange de la kaolinite de St-Austell (1 à 2 meq/100 g), seule a été mesurée (tableau 1) la quantité d'élément libre amorphe (qui correspond à la totalité de la fraction oxyhydrate libre). On constate que la quantité fixée sur les cristallites augmente régulièrement lorsque le rapport OH/cation croît. Là encore, les quantités fixées sont plus importantes pour le fer que pour l'aluminium.

TABLEAU I. Fer et aluminium extraits par un traitement oxalate NH_4 (à l'obscurité) sur la kaolinite (% d'argile séchée à 110 °C).

r	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0	1,2	0,2
2	3,5	1,2
2,8	5,9	1,6
3	13,5	4,3

B. ÉTUDES MINÉRALOGIQUES.

Les résultats permettent de préciser la nature et la localisation des composés fixés sur les argiles. L'examen des courbes d'analyse thermo-différentielle met en évidence, après les pics endothermiques de basse température ($< 150^\circ$) dus à l'eau, des pics exothermiques situés vers 350°C qui, pour nous, sont caractéristiques d'un état mal cristallisé des hydrates de fer et d'aluminium.

Dans le tableau 2 a été reporté le comportement de la montmorillonite en diffraction X. Précisons que la montmorillonite saturée Na avant traitement par les solutions de fer ou d'aluminium, a une distance d_{001} de $12,50 \text{ \AA}$; le fait que l'on retrouve une distance de $12,8$ à $12,50 \text{ \AA}$ pour la montmorillonite traitée par le fer avec un rapport $r > 2,4$, prouve que le sodium reste majoritaire sur le complexe et que les ions fer n'occupent pas une position interfoliaire. Par contre, dans le cas du traitement par l'aluminium, l'occupation interfoliaire par le sodium n'est décelable que pour $r > 2,8$.

De plus, dans certaines expériences où l'on apporte de fortes quantités d'aluminium sous une forme polymérisée ($r > 2$), on observe des distances d_{001} comprises entre 18 et 20 \AA qui peuvent être relativement stables après chauffage à 450°C .

Ces résultats sont en accord avec ceux de D.D. CARSTEA (1968) et C.I. RICH (1968) sur les montmorillonites hydroxyalumineuses ou hydroxyferriques. Mais en utilisant de manière complémentaire la diffraction des rayons X et les extractions chimiques KCl et oxalate (fig. 1 et 2), il est possible de préciser la localisation des composés. Ainsi les ions Al^{3+} échangeables situés en position interfoliaire sont peu à peu relayés à partir de $r = 2$ par des formes polymérisées d'abord interfoliaires, puis situées en position externe par rapport aux tactoïdes. Dans le cas du fer, on peut noter le faible domaine d'existence des montmorillonites saturées par Fe^{3+} ($r \leq 2$); les ions polymérisés qui prennent le relais se plaçant dès le rapport 2 en position externe.

TABLEAU II. *Etude par diffraction des rayons X du comportement de la montmorillonite + fer ou aluminium (valeur de d_{001} en Å à humidité relative 45 %, à cette humidité d_{001} pour une montmorillonite Na est de $12,50 \text{ Å}$).*

	r	0	2	2,4	2,85	3
Quantités moyennes apportées en solution ($1,7 \cdot 10^{-3}$ mole de FeCl_3 ou AlCl_3/g de montmorillonite)	Fer	15,54	12,60 + 14,24	12,83	12,64	12,54
	Al	15,09	14,25	14,66	13,16	13,16
Fortes quantités apportées en solution ($19,7 \cdot 10^{-3}$ mole de FeCl_3 ou AlCl_3/g de montmorillonite)	Fer	14,54	12,83 + 14,66	13,87	12,67	
	Al	15,78	19,73	18,32	18,32 + 20,52	
Argile traitée KCl et chauffée à 450°C		13,68	14,25	16,55 + 18,32	11,40	

C. MESURES DE SURFACE.

Des mesures de **surface externe** ont été réalisées en utilisant l'azote avec la méthode BET. La surface interne a été déterminée par différence en mesurant la surface totale par adsorption de bromure de cétypyridium (D.J. GREENLAND et J.P. QUIRK, 1964). Les résultats (tableau 3) montrent que pour la kaolinite, la fixation des composés métalliques se traduit par une augmentation de surface externe qui est plus importante lorsque les composées sont polymérisés.

TABLEAU III. Valeurs des surfaces externes en m²/g (mesurées à l'azote), des surfaces totales (mesurées avec le bromure de cetylpyridium) et des surfaces internes des minéraux.

	Na	Fe				Al			
		0	2	2,8	3	0	2	2,8	3
<u>SURFACE EXTERNE</u>									
Kaolinite	17	27	28	34	36	16	28		34
Montmorillonite	35	25	62	79		4	10		17
<u>SURFACE INTERNE</u>									
Montmorillonite	> 800	611	525	626		812	454	663	821
<u>SURFACE TOTALE</u>									
Montmorillonite	> 800	636	587	705		816	464		838

TABLEAU IV. Couleur des argiles (code de Munsell) en fonction du degré de polymérisation du fer.

MONTMORILLONITE

	r = 0	2	2,4	2,85	3
Quantités moyennes de Fer	7,5 YR 7/6 Brun pâle	5 YR 5/8 Rouge	2,5 YR 5/6	2,5 YR 4/6	2,5 YR 3/6 Rouge foncé
Fortes quantités	10 YR 7/4 Brun jaune	5 YR 5/8	5 YR 5/6	2,5 YR 4/6 Rouge foncé	

HEMATITE (TRACE)

7,5 à 10 R

GOETHITE (TRACE)

5 YR à 10 YR

KAOLINITE

	r = 0	2		2,8	3
Quantités moyennes de Fer	10 YR 8/2	10 YR 8/4		10 YR 7/4	5 YR 7/4

Dans le cas de la montmorillonite la surface externe*, qui atteint une valeur de 35 lorsque la montmorillonite est saturée par du sodium, diminue fortement lors de tous les traitements d'aluminium. La diminution la plus forte apparaissant lorsque la capacité d'échange est saturée par des ions Al^{3+} .

En ce qui concerne le fer, on n'observe une diminution de surface que lorsque des ions Fe^{3+} en quantité suffisante saturent le complexe. Ensuite la fixation de polymères se traduit par une augmentation de la surface.

Pour les **surfaces internes** de la montmorillonite, on obtient une valeur très élevée pour le minéral témoin (Na) et une diminution importante pour tous les traitements et en particulier pour $r = 2$. Pour expliquer cette diminution de surface, on peut invoquer une inaccessibilité de certaines surfaces internes aux molécules organiques du fait de la présence de composés polymérisés de taille moyenne entre les feuillets.

RÔLE DES COMPOSÉS FIXES SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ARGILES

A) COULEUR DES ARGILES.

La couleur jaune ou rouge des argiles est en général reliée à la présence du fer existant sous des formes minéralogiques différentes. Rappelons que si la couleur jaune a été reliée à la présence de goéthite, la couleur rouge est mise en relation soit avec la présence de formes mal cristallisées (P. SEGALEN, 1964), soit de proto-hématite (BRESSION, 1976), soit d'hématite. Le tableau 4 rassemble les couleurs mesurées au code Munsell, sur des argiles contenant uniquement du fer mal cristallisé, avec des rapports OH/Fe différents. On peut voir que pour la montmorillonite, lorsque r passe de 0 à 3, la couleur passe du brun pâle au rouge foncé. Le fait que l'on obtienne la même gradation dans les couleurs en fonction du rapport r lors d'apports de fer en faible ou forte quantité, montre que ce n'est pas la quantité globale qui joue mais bien le degré de polymérisation. Dans le cas de la kaolinite, les couleurs obtenues sont systématiquement plus faibles.

B) PROPRIÉTÉ DE DISPERSION.

Nous avons réalisé les expériences de dispersion des associations argile Fe ou Al, soit dans l'eau, soit dans une solution de NaCl en faible concentration (N/1000).

Le comportement de la montmorillonite a été caractérisé avant ou après un séchage à l'air (figure 3) : les résultats sont relativement nets. La montmorillonite avant traitement est saturée par Na et se trouve donc entièrement dispersée dans l'eau ou dans une solution NaCl diluée. Après un traitement par l'aluminium et un séchage à l'air, la montmorillonite est sous une forme complètement floculée pour un rapport r de 0 à 2,4. Par contre, pour les valeurs du rapport 2,8 et 3, une dispersion voisine de 50 % intervient.

Dans le cas du fer, la floculation intervient de $r = 0$ à $r = 2$; pour des valeurs supérieures du rapport r , la dispersion est totale. Si on examine le comportement des montmorillonites avant tout séchage préalable, de légères différences sont observables. Pour $r = 0$ en particulier, le fer a un pouvoir floculant plus élevé que l'aluminium.

Ces résultats viennent compléter ceux obtenus par A.V. BLACKMORE (1973) par fixation d'hydrate de fer sur une montmorillonite. En effet, on peut noter qu'il y a une assez bonne coïncidence entre la floculation et la présence d'ions aluminium ou fer sous forme de monomère ou de polymère chargé, occupant une position interfoliaire majoritaire par rapport au sodium. Par contre, on peut dire, que la présence en forte quantité d'hydrates de fer ou d'aluminium, en position externe par rapport aux feuillets, n'empêche pas la dispersion de la montmorillonite.

Les résultats concernant la kaolinite (fig. 4) sont plus difficiles à interpréter. Notons qu'il existe dans la littérature des données assez contradictoires quant à l'action des ions Fe ou Al, sous forme de monomère ou de polymère, sur l'aptitude à la dispersion des argiles. Il faut dire que les conditions de dispersion des kaolinites pures sont assez mal définies. Pour R.-K. SCHOFIELD et H.-R. SAMSON (1953) une kaolinite saturée par Na et placée en solution diluée se trouve à l'état floculé et la dispersion n'interviendrait qu'au point de charge nulle. Néanmoins, avant d'obtenir cette floculation, ces auteurs traitent cette argile en milieu acide pour enlever certains éléments trivalents présents, ce qui n'est peut-être pas sans effet sur le comportement de la kaolinite.

Dans nos expériences, la kaolinite de Saint-Austell saturée par Na est à l'état dispersé. Le traitement par de l'aluminium provoque sur échantillons séchés à l'air une floculation à 50 % pour $r = 0$, à 100 % pour $r = 2$; pour les valeurs de r supérieures à 2, l'aluminium polymérisé a un effet dispersant sur la kaolinite. Le comportement avec le fer est encore plus variable dans la mesure où des rapports de 0 à 2 provoquent une floculation, un rapport de 2,8 une dispersion et 3 une nouvelle floculation. Il semble que de telles variations de l'aptitude à la dispersion de la kaolinite de Saint-Austell soit à mettre en relation avec sa faible charge (1 meq/100 g).

* Déterminée sur matériau séché à l'air.

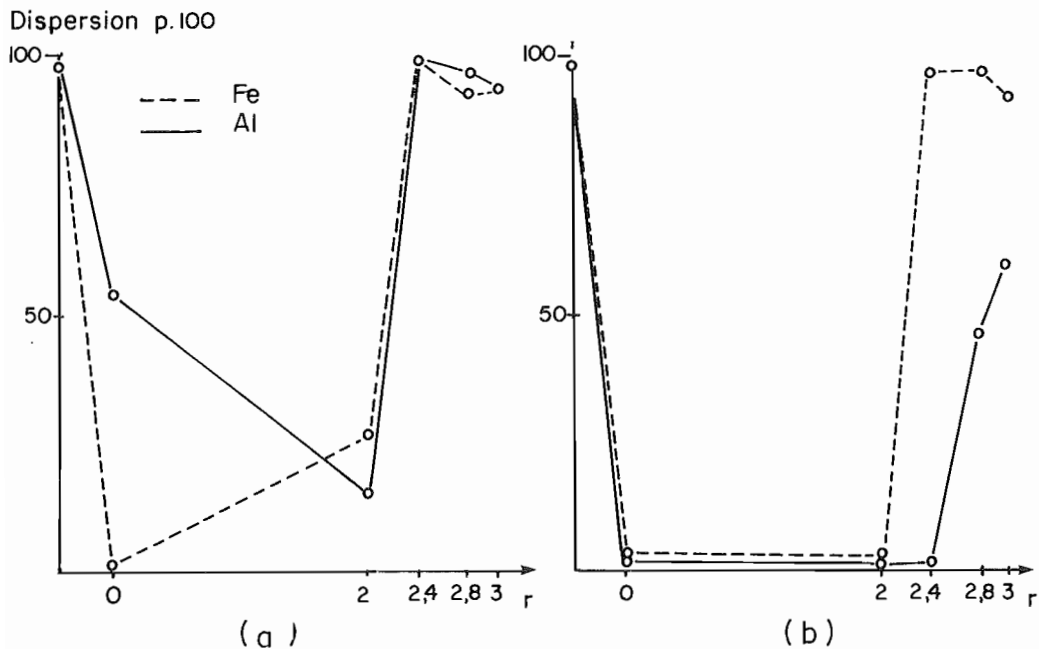


FIGURE 3. Dispersion de la montmorillonite en présence des composés de fer et d'aluminium.

- (a) Echantillons non séchés à l'air.
- (b) Echantillons après séchage à l'air.

Montmorillonite dispersion after different treatments by Al and Fe.

- (a) Without air drying.
- (b) After air drying.

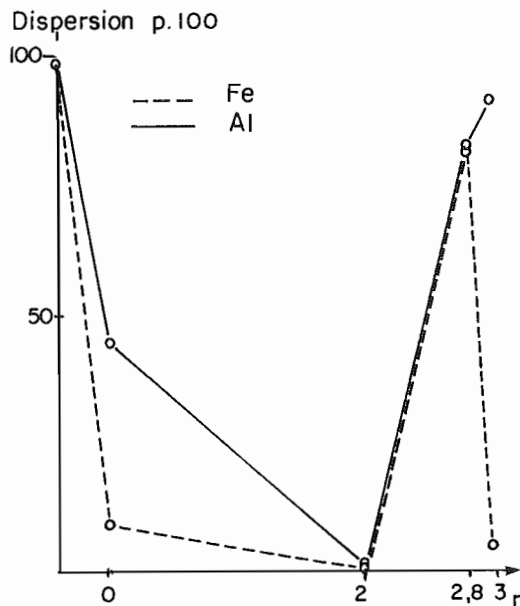


FIGURE 4. Dispersion de la kaolinite (après séchage à l'air).

Kaolinite dispersion (after air drying).

C) MODIFICATION DES PROPRIETES HYDRIQUES (RÉTENTION DE L'EAU)

Nous avons mesuré la rétention en eau des échantillons à différents pF, sans séchage préalable à l'air (donc en dessiccation), ou après séchage préalable (en réhumectation). Les résultats ont tout d'abord été exprimés en pour cent pondéral et nous discuterons ensuite les modifications intervenant en nous référant à une expression en volumique.

• Si l'on considère les propriétés hydriques des composés amorphes fer et aluminium fabriqués avec un rapport r voisin de 3 (fig. 5), on peut noter deux points essentiels : la très forte rétention d'eau à pF 1 ou 2 (fixation de 10 à 15 fois leur poids d'eau) et le fait qu'un séchage (à pF 6 ou même pF 4) provoque la perte des propriétés de réhydratation. Tout se passe comme si le séchage provoquait des modifications de structure suffisantes pour que les composés acquièrent à la réhydratation un comportement hydrique voisin de celui des composés cristallisés (très faible rétention d'eau).

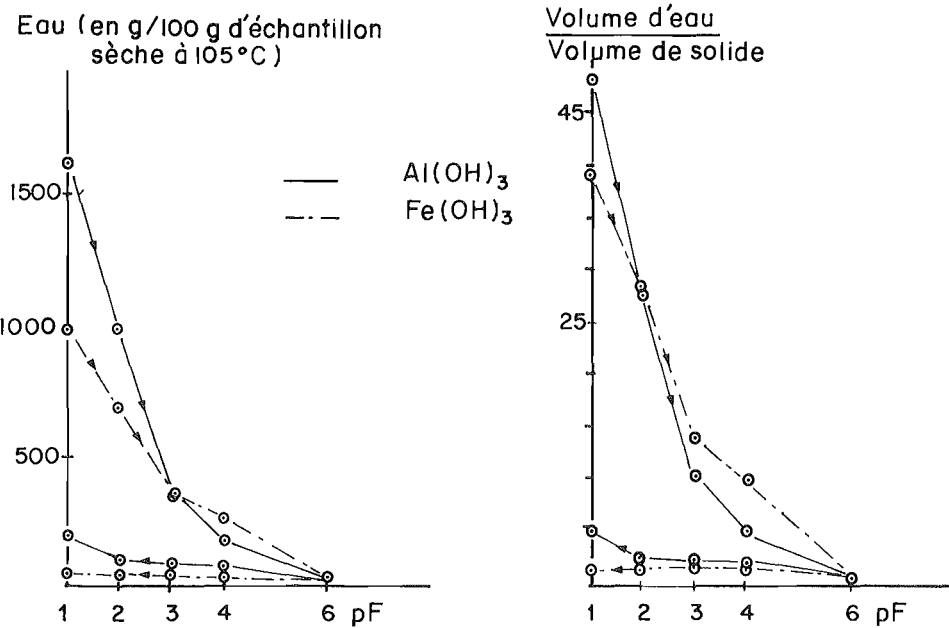


FIGURE 5. Rétention en eau des hydrates de fer et d'aluminium en fonction du pF.

(a) En g d'eau/100 g d'échantillon séché à 105 °C.

(b) En volume d'eau par rapport au volume de solide :

→ Evolution en fonction des pF croissants (1^{re} déshydratation).

← Evolution en fonction des pF décroissants (après un premier séchage à pF 6).

Water retention with pF of Fe and Al hydrates.

(a) g of water/100 g of sample (heated at 105 °C).

(b) Volume of water :

→ Evolution with increasing values of pF (first dessiccation).

← Evolution with decreasing values of pF (after a first drying at 105 °C).

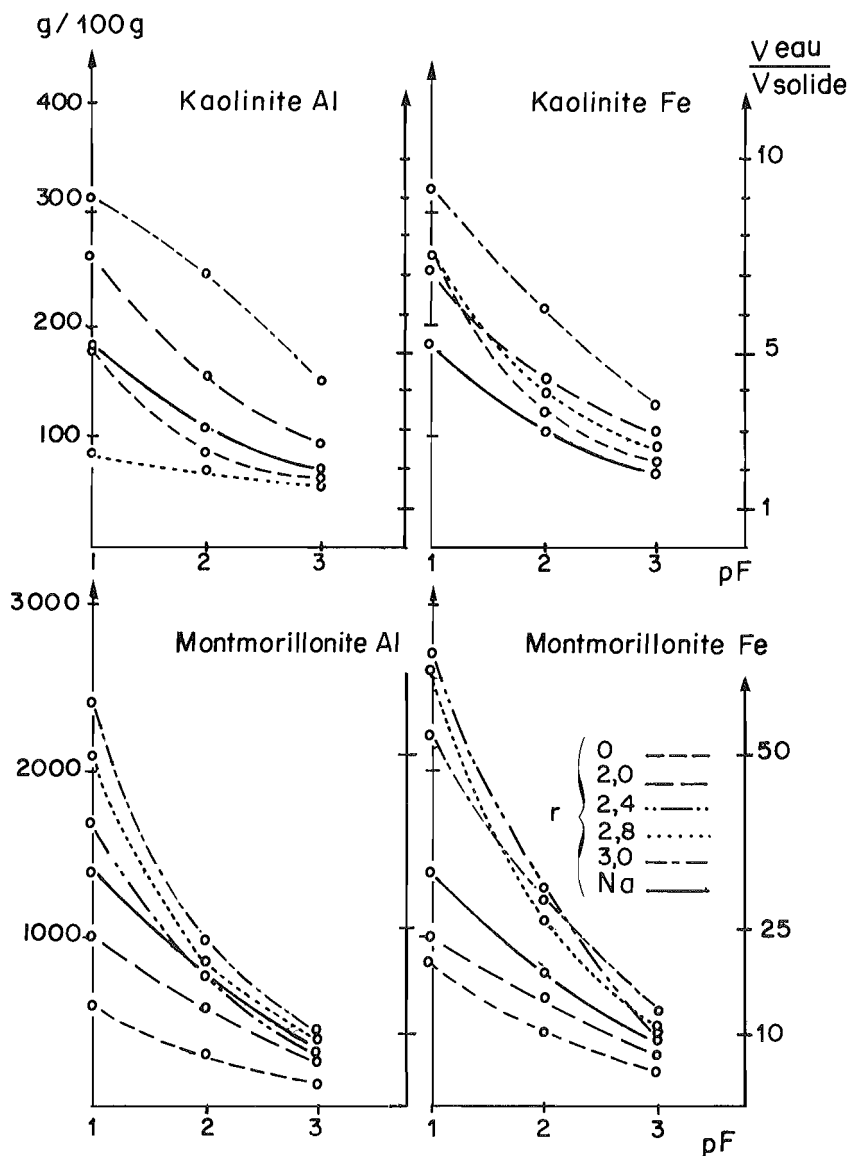


FIGURE 6. Rétention en eau des associations argiles Fe ou Al (à différents rapports r) en fonction du pF. Résultats en g/100 g argile séchée à 105 °C (ordonnée de gauche) ou en volume d'eau/volume de solide (ordonnée de droite).

Water retention with pF ou Fe and Al associations (with different values of r). Results in g/100 g of clay heated at 105 °C (left axis) or in volume of water/volume of solid (right axis).

• Les résultats concernant la kaolinite sont reportés sur la figure 6. Pour les associations kaolinite + fer soumises à des pF croissants, on observe une augmentation des propriétés d'hydratation à tous les pF qui va avec une augmentation du rapport r, mais également avec des quantités croissantes de fer fixées (tableau I). Au contraire, après une dessiccation (tableau V) toutes les associations retiennent moins d'eau à pF 1 que la kaolinite Na.

Dans le cas de, l'aluminium les augmentations de rétention pour des échantillons soumis à des pF croissants ne se produisent que pour r = 2 et r = 3. Par contre, après une dessiccation toutes les associations retiennent moins d'eau à pF 1 que la kaolinite Na.

• Pour les associations montmorillonite fer soumises à des pF croissants, on observe une diminution des quantités d'eau fixées pour les rapports 0 et 2, c'est-à-dire tant que les ions fer peu polymérisés sont dominants sur le complexe d'échange. Par contre, pour les rapports 2,4 et 2,8 où le fer fixé est externe et fortement polymérisé, les associations voient leurs propriétés d'hydratation augmenter. Après dessiccation, on constate pour les rapports 0 et 2 une très forte diminution des propriétés d'hydratation; la fixation d'eau à pF 1 devient inférieure à 100 % (tableau V).

Pour les associations montmorillonite - aluminium, on a encore 2 types de courbes en dessiccation : celles concernant un rapport < 2,4 où les ions Al³⁺ interfoliaires et prédominants provoquent une diminution de l'eau fixée et celles correspondant à r > 2,4 où les ions polymérisés externes provoquent par contre une augmentation notable de l'eau retenue. Lorsque la réhumectation est précédée d'une dessiccation, on observe à nouveau un effet intense des ions Al échangeables (eau fixée < 100 %), mais également une diminution pour les autres rapports d'hydroxylation sauf pour le fer avec r > 2 (tableau V).

TABLEAU V. Eau retenue (en g) à pF 1 (suivant pF 6) par le mélange argiles - hydroxydes contenant 100 g d'argile.

		<u>MONTMORILLONITE</u>		<u>KAOLINITE</u>	
		Montmorillonite Na : 1154		Kaolinite Na : 80	
		Montmorillonite Fe	Montmorillonite Al	Kaolinite Fe	Kaolinite Al
r = 0		71	68	74	70
2		74	44	69	76
2,4		1087	57		
2,8			214	70	48
3,0		1247	484	89	84

Tous les résultats précédents ont été exprimés en % pondéral; en réalité la meilleure représentation est celle qui rapporte le volume d'eau au volume de la phase solide.

Dans le cas des associations riches en fer, celui-ci qui a une densité de 4,1 pour Fe₂O₃ intervient de manière notable par rapport à l'argile Na de densité 2,7. On a donc calculé le volume de solide selon la formule de D. TESSIER (1984) :

$$\text{masse volumique } \omega \text{ (échantillon avec fer)} = \omega \text{ (échantillon Na)} + 0,02 \times \text{où } \times = \text{teneur en fer.}$$

Si l'on compare la rétention en eau des hydroxydes de fer et d'aluminium seuls (fig. 5), la représentation de la teneur en eau par rapport au volume de solide entraîne une modification notable des courbes, l'une par rapport à l'autre.

Pour les associations argiles Al ou Fe, les unités relatives au rapport $\frac{\text{volume d'eau}}{\text{volume de solide}}$ sont reportées sur l'axe des ordonnées situé à droite de la figure 6. On peut remarquer, dans le cas de la montmorillonite des volumes importants d'eau fixée ($\times 50$ à pF 1) si l'argile est traitée par des hydrates de rapport r élevé. Pour les kaolinites, l'effet est également notable en particulier pour le fer : volume d'eau pratiquement égal à 10 fois le volume de solide à pF 1.

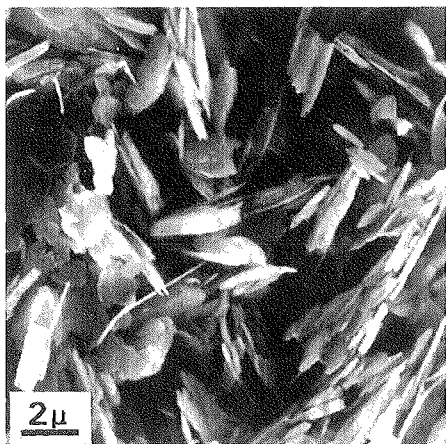


Photo 1. *Kaolinite-Al* $r = 0$ $pF 1$.

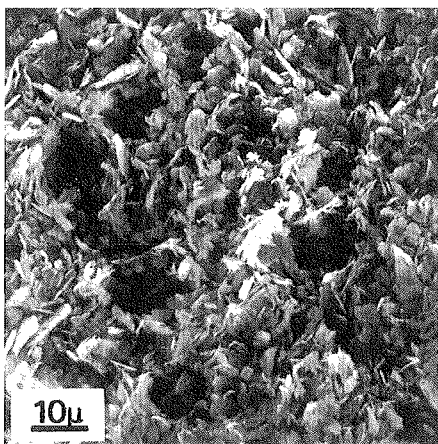


Photo 2. *Kaolinite-Fe* $r = 3$ $pF 1$.

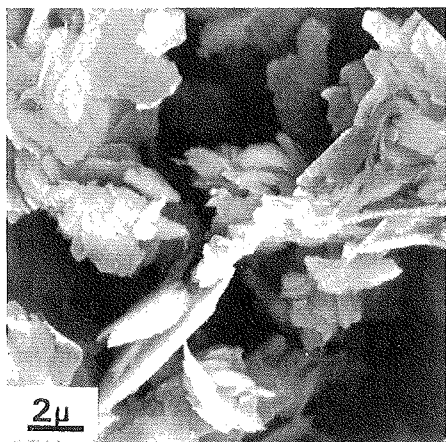


Photo 3. *Kaolinite-Al* $r = 3$ $pF 1$.

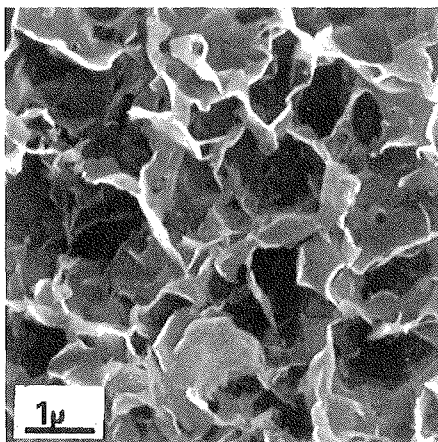
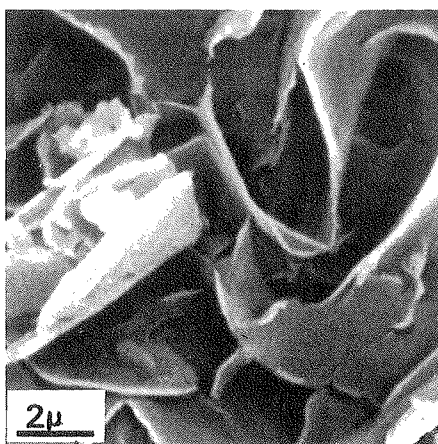
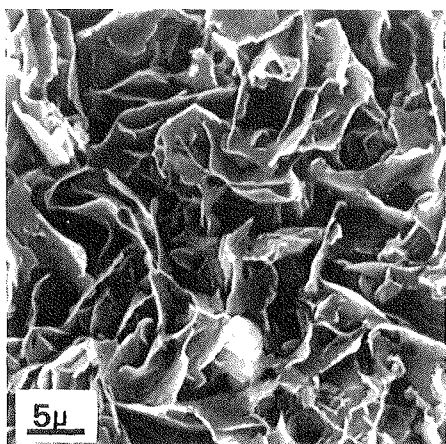


Photo 4. *Montmorillonite-Na* $pF 1$.



Photos 5 et 6. *Montmorillonite-Fe* $pF 1$ $r = 0$.

PLANCHE I

Caractérisation de la morphologie des argiles au microscope électronique à balayage (JEOL J SM 35).

Clay morphological aspect with scanning electronic microscope (JEOL J SM 35).

Tous ces résultats convergent et ils permettent de préciser le rôle des différentes formes du fer et de l'aluminium sur les propriétés de rétention en eau des argiles. Ainsi, dans le cas de la kaolinite, où les composés amorphes associés sont toujours situés à l'extérieur des particules, les propriétés de rétention des mélanges sont fortement influencées par les propriétés hydriques des composés amorphes : ceci explique la rétention d'eau plus forte avant séchage et au contraire plus faible après que l'on ait séché.

Dans le cas de la montmorillonite, on peut distinguer le rôle de Al et Fe en tant que cations compensateurs de charges de celui joué par les revêtements amorphes sur les tactoïdes. Présents sous forme de cations Al^{3+} et Fe^{3+} , ils diminuent le gonflement et donc l'hydratation des smectites, ceci étant encore plus net après un séchage ; présents en tant que revêtements amorphes, le fer et l'aluminium augmentent au contraire les propriétés de rétention en eau. Tout séchage des composés du fer et de l'aluminium existant à l'état libre ou fixé sur les minéraux en position interfoliaire ou en position externe par rapport aux feuillettes ou aux particules, provoque leur évolution irréversible avec modification de leurs propriétés. Il semble cependant que la présence de l'argile empêche une évolution complète vers des composés cristallisés ; en particulier, les composés du fer fixés à la surface de l'argile restent sous forme de très petites particules de 40 Å de diamètre (S.A. EL SWAIFY, 1965 et E.A.C. FOLLETT, 1965).

D) CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DES ASSOCIATIONS ARGILES-CATIONS HYDROXYLÉS (A L'AIDE DU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE)

Les échantillons ont été caractérisés à un état correspondant à l'état humide après congélation dans le fréon.

En ce qui concerne les kaolinites, on peut distinguer deux aspects différents : pour $r = 0$, que cela soit avec l'aluminium ou le fer, les particules sont associées par des liaisons bord-face dans un état qui peut être caractéristique de l'état floculé (planche I, 1).

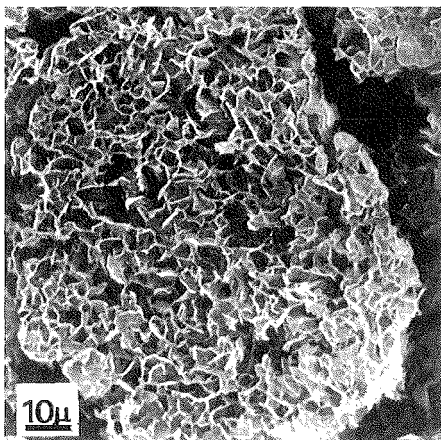
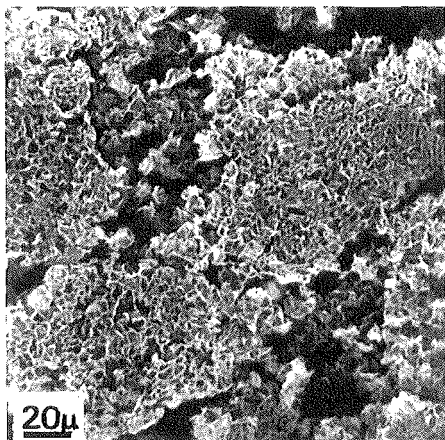
Pour $r = 3$, on peut mettre en évidence la présence de composés amorphes de fer et d'aluminium déposés à la surface des particules (M. ROBERT et al. 1981 - planche I, 2) ou établissant des ponts entre celles-ci (planche I, 3) : ceci peut conduire à l'individualisation de cages tridimensionnelles analogues à celles observées par A. CHAUVEL et al. 1976.

Pour les montmorillonites, la morphologie varie aussi avec la valeur du rapport r . Les quasicristaux ou tactoïdes (TESSIER, 1984) de la montmorillonite forment normalement avec une saturation Na un réseau continu tridimensionnel souple (planche I, 4). Pour $r = 0$ avec l'aluminium ou le fer, les tactoïdes prennent un aspect rigide et ont tendance à se rompre, ce qui conduit à l'individualisation de particules (planche I, 5 et 6) de 1 à 2 μ de long et d'épaisseur relativement importante (près de 200 Å). Tout ceci justifie la faible valeur de la surface externe trouvée (4 à 10 m^2/g pour Al).

Pour un rapport r compris entre 2 et 2,8, une modification encore plus importante se produit : il y a, sans qu'aucune dessiccation intervienne, rupture du réseau continu de la montmorillonite et formation d'agrégats bien individualisés de forme grossièrement sphérique dont la taille est comprise entre 5 et 50 μ (planche II, 7 et 8). Si la porosité intra-agrégat ne dépasse pas 1 micron, la porosité inter-agrégats paraît importante (fissures de plus de 10 μ) et jointive. L'effet des polycations de rapport $2 < r < 2,8$ serait donc particulièrement bénéfique pour les propriétés physiques. Il pourrait s'expliquer par une certaine hydrophobie des composés fixés en relation avec leur structure (J.-K. BOTTERO et al. 1980).

Lorsque de fortes concentrations de composés du fer sont fixées sur la montmorillonite, ceux-ci épousent la forme des tactoïdes en donnant un aspect plus irrégulier (planche II, 9).

Si une dessiccation à pF 6 intervient, il va se produire lors de la réhumectation un réseau de fissures (planche II, 10) beaucoup plus important que celui qui peut être obtenu pour une montmorillonite Ca (D. TESSIER et al. 1980). La densité de ce réseau augmente avec la valeur du rapport r . Ceci expliquerait les valeurs élevées obtenues sur la conductivité hydraulique par divers auteurs (H.-M.-E. EL RAYAH et D.-L. Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010



Photos 7 et 8. Montmorillonite-Fe ou Al $r = 2$ pF 1.

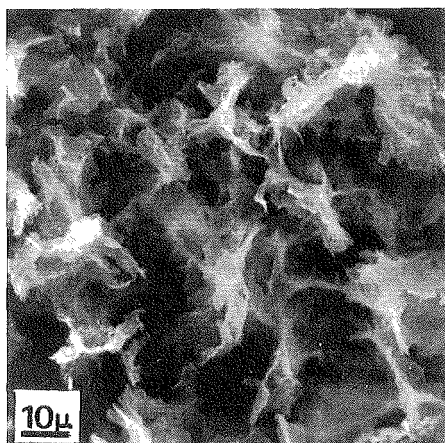


Photo 9. Montmorillonite-Fe $r = 2,8$
(forts apports) pF 1.

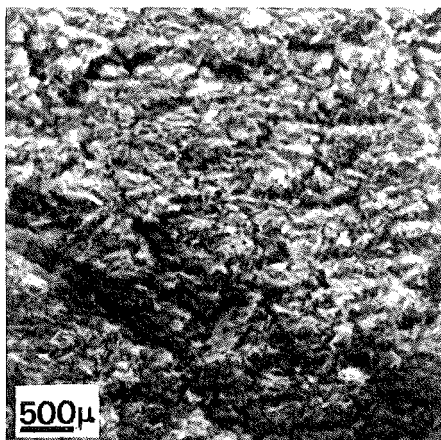


Photo 10. Montmorillonite-Fe $r = 0$ pF 1
après séchage à l'air.

PLANCHE II

Caractérisation de la morphologie des argiles au microscope électronique à balayage (JEOL J SM 35).

Clay morphological aspect with scanning electron microscope (JEOL J SM 35).

Le mécanisme de fissuration est explicable par la présence de deux phases distinctes accolées, dont l'une (la phase gel Fe ou Al très hydratée mais peu hydratante) a un comportement irréversible au séchage et rend l'ensemble hétérogène lors de la réhydratation. Les études morphologiques mettent donc en évidence une évolution progressive du réseau des argiles gonflantes :

- pour $r = 0$, on aurait un phénomène de « microdivision » du réseau conduisant à des particules, qui résulteraient de l'action des cations Al^{3+} ou Fe^{3+} très chargés (forces d'attraction de type Coulomb élevées);
- pour > 2 , on a une simple division; le nombre de points de ruptures du réseau est moins important et conduit à l'individualisation de micro-agrégats en liaison avec un certain recouvrement des surfaces;
- pour r égal à 3, il y a conservation du réseau tridimensionnel; mais celui-ci ne se rompt plus, bien que le recouvrement des surfaces s'accroisse. Un réseau important de fissures se développe alors.

CONCLUSION

Une étude antérieure (M. ROBERT et al. 1981) a pu montrer que par rapport à des oxydes et hydroxydes relativement inertes, les hydrates mal cristallisés sont capables de jouer le rôle de liant entre les particules d'argiles. En réalité, ces composés précipités (de rapport $r = \frac{OH}{\text{cation}} = 3$)

sont l'aboutissement d'une évolution, qui passe par des formes solubles moins polymérisées et beaucoup plus réactives, dont nous avons cherché, dans ce travail, à préciser à la fois la localisation et le rôle.

Ainsi, en utilisant différentes méthodes (extractions chimiques sélectives, diffraction des rayons X), il est possible de distinguer à côté des hydrates de rapport $r = 3$ neutres ou peu chargés, au moins deux autres formes de cations hydroxylés. L'une très chargée, peu polymérisée ($r \leq 2$) occupe la capacité d'échange des argiles de type kaolinite et les espaces interfoliaires des minéraux 2/1 (vermiculites - smectites) où elle peut d'ailleurs évoluer par polymérisation jusqu'à un rapport OH/cation voisin de 2,5 souvent observé dans les intergrades avec Al.

L'autre forme, de rapport $2 < r \leq 2,8$, va se fixer en général en dehors des espaces interfoliaires, donc en majorité sur les surfaces externes. Même si on observe un certain nombre de variations en fonction du type de cation (Fe ou Al) ou du type de minéral sur lequel elles se fixent, ces deux formes conduisent à une série de propriétés des argiles très différentes.

Ainsi, si on considère les propriétés de dispersion des argiles, seules les formes peu polymérisées ont une action de floculation, alors que les plus polymérisées n'empêchent pas et peut-être favorisent même la dispersion des argiles. Ceci est important, dans la mesure, où cela peut expliquer la migration de certaines argiles, d'une part en présence d'aluminium en milieu acide, par exemple dans les sols lessivés dégradés (J.-C. BEGON et M. JAMAGNE, 1973) ou les planosols (D. BAIZE, 1983), d'autre part en présence de fer libre dans les sols fersiallitiques lessivés (M. BORNAND, 1978). Notons à ce sujet, que ce sont d'ailleurs les composés les plus polymérisés du fer qui confèrent aux argiles la couleur la plus rouge.

Au niveau des propriétés de rétention en eau, les différences apparaissent nettement. Les composés peu polymérisés occupant des sites échangeables provoquent une diminution des propriétés d'hydratation et de gonflement (ceci par rapport à une argile saturée par Na ou Ca). Par contre, les composés fortement polymérisés, qui sont eux-mêmes très hydratés augmentent très notablement les propriétés de rétention, en particulier pour de faibles valeurs du pF. Mais l'on doit noter l'importance fondamentale prise par les phénomènes de dessiccation sur l'évolution irréversible des composés du fer ou de l'aluminium (sans doute vers des composés mieux cristallisés) et les propriétés de leurs associations avec les argiles. Ainsi, toute dessiccation atteignant en particulier un pF de 4 modifie irrémédiablement les propriétés de rétention en eau. Les conséquences concernent déjà l'étude des composés mal cristallisés ou les associations synthétisés au laboratoire, mais surtout celles présentes dans le milieu naturel. Si on veut les caractériser, il faut donc éviter tout

séchage à une contrainte supérieure à celle qu'ils ont subi dans le milieu naturel et une mise au point des méthodes d'étude d'échantillons à l'état humide est nécessaire pour les mesures de surface ou de porosité par exemple.

C'est en particulier en effectuant des études micromorphologiques dans ces conditions, à l'aide du microscope électronique à balayage, qu'il a été possible de caractériser l'effet des différents composés du fer et de l'aluminium sur les montmorillonites : effet de rupture du tactoïde par les composés peu polymérisés et formation d'agrégats séparés par une porosité importante par les composés de rapport $2 < r < 2,8$.

Les effets de ces polycations sur les principales propriétés des argiles apparaissent donc importants et en relation nette avec le degré d'hydroxylation des cations.

Ces produits ont été préparés au laboratoire à des pH acides et on peut se poser la question de leur existence dans les conditions normales des sols. En réalité, on sait que la présence de composés organiques (K.-F. KE KWONG and P.-M. HUANG, 1978) de silice (DEMOLON et BASTISSE, 1942) ou d'éléments de transition (NALOVIC, 1976) déplace leur domaine d'existence, ce qui leur confère malgré tout une grande importance dans le milieu naturel.

SUMMARY

INFLUENCE OF FE AND AL POLYCATIONS ON CLAY PROPERTIES

The influence of iron and aluminum on the clay properties was determined experimentally by observing the action of polycation solutions with a ratio $r = \frac{OH}{cation}$ from 0 to 3 upon clays (Montmorillonite Na and kaolinite Na).

Mineralogical and chemical studies (selective extractions) allowed to determine the form (cationic, exchangeable or more or less polymerized) and localization (interlayer or external) of polycations as compared to clays. The effects of associations upon the color, dispersion and water retention capacity were studied.

Marked differences were found as a function of ratio r . Thus, little polymerized exchangeable forms ($AB Fe^{3+}$) cause clay flocculation and a decrease in clay water retention capacity.

Polymerized forms in non exchangeable external position, do not prevent clay dispersion and do increase clay water retention capacity before dehydration. Any dehydration (pF 4) irreversibly changes the properties of Fe and Al alone or associated with clays.

Scanning electron microscopic examination can be used for determining the modifications in tactoïds (for smectites) and particle associations (for kaolinites). Compounds with a ration $r = 2 - 2.8$ cause smectite microaggregation.

Références bibliographiques

- ABU Talib, 1981. — Phosphate and iron interactions with clays and soils. Thèse Univ. de Gent.
- BARBIER G., 1938. — Ann. Agron. 34-43.
- BAIZE D., 1983. — Les planosols de champagne humide. Pédogénèse et fonctionnement. Thèse doctorat ès Sciences Nancy, 285 p.
- BEGON J.-C. et JAMAGNE M., 1973. — Pseudogley and gley. Comptes rendus V and VI commiss. Int. Soc. Soil Sci. 771 p. 307-318, ed. E. Schlichting, U. Schwertmann.
- BLACKMORE A.-V., 1973. — Aust. J. Soil Res. 11, 75-82.
- BORNAND M, 1978. — Altération des minéraux fluvio-glaciaires gènèse et évolution des sols sur terrasses quaternaires dans la moyenne vallée du Rhône. Thèse Doct. Etat Université de Montpellier - 379 p. + annexes.
- BOTTERO J.-Y., 1979. — Etude de l'hydrolyse des solutions aqueuses de chlorure d'aluminium. Thèse, Nancy - Institut National Polytechnique de Lorraine.
- BRESSON L.-M., 1976. — Sci. du Sol, 1, 3-32.
- CARSTEA D.-D., 1968. — Clays clay Miner., 16, 231-238.
- CHAUVEL A., PEDRO G., TESSIER D., 1976. — Science du Sol, 2, 101-113.
- DEMOLON A. et BASTISSE E., 1942. — C.R. Acad. Sc. Paris.
- DOUSMA J. et de BRUYN P.-L., 1976. — J. Coll and interface Sci. 56, 526-539.
- EL RAYAH H.-M.-E. et ROWELL D.-L., 1973. — J. Soil Sci. 24, 136-144.
- EL SWAIFY S.-A. et EMERSON W.-W., 1975. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39, 1056-1063.
- FOLLETT E.-A.-C., 1965. — J. Soil Sci. 16, 334-341.
- GREENLAND D.-J. et QUIRK J.-P., 1964. — J. Soil Sci., 14-15, p. 178-191.
- HEM J.-D. et ROBERSON C.-E., 1967. — U.S. geol. surv. water-supply paper 1827 A.
- HSU, Pa Ho, et BATES T.-F., 1964. — Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, 763-769.
- KOSAK L.-M. et HUANG P.-M., 1971. — Clays clay Miner., 19, 95-102.
- KWONG, Ng KEE et HUANG P.-M., 1975. — Clays clay Miner. 23, 164-165.
- NALOVIC L.-J., 1976. — Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols. Thèse Univ. Paris ORSTOM, Travaux et documents n° 66, 235 p.
- RENGASAMY P. et OADES J.-M., 1977. — I. Aust. J. Soil Res. 15, 221-33; II. Aust. J. Soil Res. 15, 235-42.
- RICH C.-I., 1968. — Clays and Clay Minerals 16, 15-30.
- ROBERT M., BERRIER J., VENEAU G. et VICENTE M.-A., 1981. — Proc. Int. Clay Conf. Pavie, 411-422.
- SAWHNEY B.-L., 1968. — Clays and clay Miner., 16, p. 157-163.
- SCHOFIELD R.-K. et SAMSON H.-R., 1954. — Discuss. Faraday, Soc., 18, 135-145.
- SEGALEN P., 1964. — Le fer dans les sols. ORSTOM - Initiations - Documentations techniques n° 4, 150 p., Paris.
- SHANMUGANATHAN R.-T. et OADES J.-M., 1982. — J. Soil Sci. 33, 451-465.
- SPIRO T.-G et al., 1966. — J. Am. Chem. Soc. 88, 2721-2726.
- TESSIER D., 1984. — Etude expérimentale de l'organisation des argiles. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Univ. Paris VII.
- TESSIER D., PEDRO G. et CAMARA L., 1980. — C.R. Acad. Sc. Paris, 290, D, 1169-1172.

