

Ce travail a été effectué en collaboration avec les laboratoires de Mécanique des Sols et de Fluorescence X de l'Ecole Nationale des Techniques Industrielles et des Mines de Douai et avec le laboratoire de Géochimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

A l'heure des remerciements, je voudrai exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs J.L. BASSAL et P. DEBRABANT qui, en m'accueillant dans leurs laboratoires respectifs, m'ont donné à la fois la formation scientifique et les moyens techniques nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur l'Ingénieur en Chef des Mines A.C. LACOSTE, Directeur de l'Ecole Nationale des Techniques Industrielles et des Mines de Douai, qui en accueillant un universitaire chercheur-boursier a tissé un lien de plus entre l'Université de Lille I et l'Ecole des Mines de Douai.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur A. BONTE, Professeur de Géologie Appliquée à l'Université de Lille I, de bien vouloir accepter la Présidence du jury, après m'avoir prodigué son précieux enseignement lors de ma scolarité.

Grâce à la franche amitié et au dévouement de mes collègues de laboratoire : P. ADAMIEC, J.M. PAPILLON, A. LEPARLIER à Douai, M.C. DUTERAGE, J. FOULON et H. MAILLOT à Lille, j'ai trouvé un cadre favorable à ce travail.

Je remercie tout le personnel technique de l'Ecole des Mines pour leur aide matérielle constante et en particulier Mademoiselle C. GALET qui a frappé ce travail.

A ma mère, et à ma femme Marie-Josèphe, je dédie ce mémoire.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé - Abstract

Historique

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

I - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES DES MINERAUX ARGILEUX UTILISES

1.1. Les Phyllosilicates - Rappels Fondamentaux

1.1.1. Couches élémentaires et structures cristallines

1.1.1.1. Arrangements élémentaires

1.1.1.2. Structures cristallines et compatibilité électro-chimique

1.1.1.3. Rappels de géochimie

1.1.2. Classification des Phyllosilicates

1.1.2.1. Critères de classification

1.1.2.2. Classification des Phyllosilicates (Groupe Français des Argiles)

1.1.3. Propriétés minéralogiques des trois argiles utilisées

1.1.3.1. Famille de la Kaolinite

1.1.3.2. Famille de la Montmorillonite

1.1.3.3. Famille de l'Illite

1.2. Propriétés mécaniques des minéraux argileux

1.2.1. Définition - Généralités

1.2.2. Les limites de consistance ou limites d'Atterberg

1.2.3. La cohésion et l'angle de frottement interne - Le cisaillement à la boîte

1.2.3.1. Cohésion et angle de frottement interne

1.2.3.2. Essai de cisaillement direct

...

1.3. Propriétés physico-chimiques des minéraux argileux utilisés

1.3.1. Localisation - description

1.3.2. Propriétés physiques

1.3.2.1. Sédimentométrie

1.3.2.2. Analyses par diffraction de rayons X

1.3.2.3. Poids spécifique

1.3.2.4. Surface spécifique

1.3.3. Propriétés chimiques

1.3.3.1. Calcimétrie

1.3.3.2. Analyse chimique des minéraux argileux naturels

1.4. Conclusion de la première partie

DEUXIEME PARTIE

II - CONSOLIDATION ELECTRO-CHIMIQUE ET MODIFICATIONS MECANQUES ET STRUCTURALES

2.1. L'échange cationique et la consolidation électro-chimique

2.1.1. Les paramètres physico-chimiques des argiles

2.1.1.1. Forces électriques agissant entre particules

2.1.1.1.1. Forces de répulsion

2.1.1.1.2. Forces d'attraction

2.1.1.2. Le système eau-argile

2.1.1.2.1. L'eau de constitution

2.1.1.2.2. L'eau fortement liée

2.1.1.2.3. L'eau faiblement liée

2.1.1.2.4. L'eau libre

2.1.2. L'échange cationique

2.1.2.1. Les causes de l'échange cationique

2.1.2.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

2.1.2.2.1. Définition

2.1.2.2.2. La mesure de la CEC d'un minéral argileux par pH métrie

2.1.2.2.3. Les minéraux argileux et leur CEC.

...

2.1.3. La consolidation électro-chimique

2.1.3.1. L'électro-osmose et l'électrolyse

2.1.3.1.1. L'électro-osmose

2.1.3.1.2. L'électrolyse

2.1.3.2. La consolidation électro-chimique et les argiles homoioniques

2.1.3.2.1. Principe

2.1.3.2.2. Bac à consolidation électro-chimique

2.1.3.2.3. Argiles homoioniques

2.2. Les propriétés mécaniques des argiles homoioniques

2.2.1. Influence des cations absorbés sur les limites d'Atterberg

2.2.1.1. Les limites de consistance de la Kaolinite

2.2.1.2. Les limites de consistance de l'Illite

2.2.1.3. Les limites de consistance de la Montmorillonite

2.2.1.4. Conclusions sur les limites de consistance

2.2.1.5. Validité des résultats obtenus

2.2.2. Influence des cations absorbés sur la résistance au cisaillement

2.2.2.1. Conditions d'essais

2.2.2.2. La résistance au cisaillement de la Kaolinite

2.2.2.3. La résistance au cisaillement de l'Illite

2.2.2.4. La résistance au cisaillement de la Montmorillonite

2.2.2.5. Conclusions sur l'influence des cations dans la résistance au cisaillement des argiles

2.2.3. Relations existant entre les limites de consistance et la résistance mécanique

2.2.3.1. Relations entre limite de liquidité et angle de frottement interne

2.2.3.2. Relations entre indice de plasticité et angle de frottement interne

2.2.4. Influence de la concentration en électrolyte et du temps sur la résistance au cisaillement

2.2.4.1. Influence de la concentration en électrolyte

2.2.4.2. Influence du temps sur la résistance au cisaillement

2.2.5. Conclusions sur les propriétés mécaniques des argiles homoioniques

2.3. Modifications physico-chimiques et structurales apportées par l'échange cationique

2.3.1. Modifications physico-chimiques des argiles homoioniques

...

- 2.3.1.1. Analyses des modifications par fluorescence X et par émission dans la flamme
- 2.3.1.2. Analyses des modifications chimiques par la capacité d'échange cationique
- 2.3.1.3. Conclusions des analyses chimiques
- 2.3.2. Analyses structurales par diffraction de rayons X
 - 2.3.2.1. Variations de la distance inter-réticulaire
 - 2.3.2.2. Conclusions

CONCLUSION GENERALE

GLOSSAIRE

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

Fig. n° 1 a.b.	- Arrangement atomique compact	p 16
Fig. n° 1 c	- Arrangement atomique hexagonal	p 16
Fig. n° 2	- Répartition des éléments d'après le potentiel ionique	p 20
Fig. n° 3	- Structure de la Kaolinite	p 25
Fig. n° 4	- Structure de la Montmorillonite	p 27
Fig. n° 5	- Structure de la Muscovite (type Illite)	p 29
Fig. n° 6a.b.c	- Courbes d'absorption d'eau en fonction du temps de la Kaolinite, de l'Illite et de la Montmorillonite	p 31
Fig. n° 7	- Détermination de la limite de liquidité (méthode de Peltier)	p 33
Fig. n° 8 a	- Les limites d'Atterberg ou limites de consistance	p 33
Fig. n° 8 b	- Classification des matériaux selon leur indice de plasticité	p 33
Fig. n° 9	- Variations de l'indice de plasticité en fonction de la surface spécifique de quelques minéraux argileux	p 35
Fig. n° 10	- Types de courbes intrinsèques	p 35
Fig. n° 11	- Appareil de cisaillement de Casagrande	p 37
Fig. n° 12 a	- Résistance au cisaillement d'une argile	p 37
Fig. n° 12 b	- Variation de volume de l'échantillon en fonction du déplacement	p 37
Fig. n° 13	- Courbes intrinsèques d'une argile intacte puis remaniée	p 39
Fig. n° 14	- Coupe lithologique du bassin du Velay	p 39
Fig. n° 15	- Coupe E.W. sur la route Orzilhac - Coubon	p 41
Fig. n° 16 a	- Balance sédimentométrique F. Martin	p 43
Fig. n° 16 b	- Courbe représentant le poids d'argile sédimentée en fonction du temps de dépôt (balance Martin)	p 43
Fig. n° 17 a	- Courbes sédimentométriques des trois argiles utilisées	p 46
Fig. n° 17 b	- Diffractogrammes des minéraux argileux naturels	p 48
Fig. n° 18	- Mesure du poids spécifique (γ_s) par la méthode du picnomètre	p 50
Fig. n° 19	- Perméabilimètre de Blaine	p 52
Fig. n° 20	- Schéma montrant la structure d'une couche unique de molécules d'eau dans l'Halloysite $4 H_2O$	p 65
Fig. n° 20bis	- Variation de la concentration en Na^+ et du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule	p 65
Fig. n° 21	- Aspect de la couche d'eau liée	p 67
Fig. n° 22	- Variations des propriétés des argiles en fonction des types d'eaux qu'elles contiennent	p 69

...

Fig. n° 23	- Principe de la consolidation électro-chimique	p	78
Fig. n° 24	- Bac à consolidation électro-chimique	p	80
Fig. n° 25 a	- Variation du débit avec le voltage	p	80
Fig. n° 25 b	- Débits en fonction du temps	p	80
Fig. n° 26	- Valences des éléments chimiques	p	82
Fig. n° 27	- Comparaison des deux modes de préparation d'argiles homoioniques par la mesure du pH en fonction de leur concentration relative	p	83
Fig. n° 28	- Diagramme de plasticité des argiles traitées	p	95
Fig. n° 29	- Relation entre l'indice de plasticité et la limite de liquidité	p	96
Fig. n° 30	- Relation entre I_p et W_L pour quelques minéraux argileux	p	96
Fig. n° 31	- Courbes de consolidation de la Montmorillonite naturelle	p	99
Fig. n° 32	- Relation entre les composantes de la résistance au cisaillement et l'activité	p	101
Fig. n° 33	- Gain thixotropique des minéraux argileux	p	101
Fig. n° 34 a	- Effets des cations échangeables sur la résistance au cisaillement de la Kaolinite	p	104
Fig. n° 34 b	- Effets des cations échangeables sur la résistance au cisaillement de l'Illite	p	107
Fig. n° 34 c	- Effets des cations échangeables sur la résistance au cisaillement de la Montmorillonite	p	113
Fig. n° 35	- Relation entre ϕ et W_L	p	118
Fig. n° 36	- Relation entre ϕ et I_p	p	120
Fig. n° 37	- Relation entre l'angle de frottement interne à long terme ϕ et l'indice de plasticité I_p	p	121
Fig. n° 38	- Effets produits par différents chlorures sur la résistance au cisaillement d'une argile illitique et chloritique, remaniée et non drainée (pénétrömètre à cône)	p	124
Fig. n° 39 a	- Variations de la courbe intrinsèque de la Montmorillonite selon la normalité de la solution aqueuse de $TiCl_3$ employée	p	125
Fig. n° 39 b	- Influence de la normalité du $TiCl_3$ sur la contrainte tangentielle de la Montmorillonite	p	126
Fig. n° 39 c	- Influence de la normalité du $TiCl_3$ sur les paramètres mécaniques de la Montmorillonite	p	127
Fig. n° 40 a	- Variations de (001) et (002) chez la Kaolinite traitée	p	142
Fig. n° 40 b	- Variations des pics principaux de l'Illite	p	143
Fig. n° 40 c	- Migrations des pics (001) de la Montmorillonite traitée	p	144

...

LISTE DES TABLEAUX

Tableau n° 1	- Rayons ioniques de quelques éléments classés par ordre de taille	p 17
Tableau n° 2	- Coordinances géométriques théoriques	p 18
Tableaux n° 3a,b,c,d,e,f	- Classification des Phyllosilicates (S. Caillère et S. Hénin)	p 23, 24
Tableau n° 4 a	- Motifs unitaires types des minéraux à 7 Å	p 25
Tableau n° 4 b	- Familles des minéraux à 7 Å	p 25
Tableau n° 5 a	- Groupe des minéraux à 10 Å : motifs unitaires types	p 27
Tableau n° 5 b	- Groupe des minéraux à 10 Å : familles	p 29
Tableau n° 6	- Taille des particules en fonction des temps de prélèvement	p 45
Tableau n° 7	- Dimensions des feuillets argileux et moyens d'observation	p 45
Tableau n° 8	- Propriétés physico-chimiques des minéraux argileux employés	p 55
Tableau n° 9	- Analyses chimiques des minéraux argileux purs	p 57
Tableau n° 10	- Variation de l'épaisseur de la double couche en fonction de la concentration en électrolyte	p 61
Tableau n° 11	- Capacité moyenne d'échanges cationiques de quelques minéraux argileux types	p 75
Tableau n° 12 a	- Classement dans l'ordre décroissant des limites d'Atterberg de la Kaolinite traitée	p 85
Tableau n° 12 b	- Classement dans l'ordre décroissant des limites d'Atterberg de l'Illite traitée	p 88
Tableau n° 12 c	- Classement dans l'ordre décroissant des limites d'Atterberg de la Montmorillonite traitée	p 90
Tableau n° 13	- Variations des limites de consistance et des indices de plasticité des argiles en fonction de l'ion absorbé	p 93
Tableau n° 14	- Paramètres mécaniques de la Kaolinite traitée	p 105
Tableau n° 15	- Paramètres mécaniques de l'Illite traitée	p 108
Tableau n° 16	- Influence de l'échange cationique sur la valeur de T pour des argilites remaniées norvégiennes	p 110
Tableau n° 17	- Paramètres mécaniques de la Montmorillonite traitée	p 114
Tableau n° 18 a	- Analyses chimiques de la Kaolinite traitée	p 131
Tableau n° 18 b	- Analyses chimiques de l'Illite traitée	p 134
Tableau n° 18 c	- Analyses chimiques de la Montmorillonite traitée	p 136
Tableau n° 19	- Capacités d'échanges cationiques des argiles utilisées	p 139

RESUME

Le traitement électro-chimique des argiles permet, à la fois, un drainage électro-osmotique et une consolidation chimique irréversible de la masse argileuse. Après avoir traité trois minéraux argileux naturels par des cations de valence croissante, nous avons étudié les modifications mécaniques obtenues.

Les analyses chimiques des éléments et l'étude des diffractogrammes des échantillons traités permettent d'expliquer les nouveaux paramètres mécaniques.

L'importance fondamentale de la valence de l'ion employé est mis en évidence, ainsi que l'existence d'une concentration optimale de la solution saline aqueuse donnant la meilleure résistance au cisaillement. L'influence du temps de repos après traitement est aussi analysée.

ABSTRACT

Electro-chemical treatment induces, at once, an electro-osmosical drainage and an irreversible chemical consolidation of clay material. After treatments of there natural clay minerals by increasing valency cations, mecanical modifications are studied.

New mechanical parameters of treated samples are explained by chemical elements analysis and X. Ray diffraction investigations.

Ion valence has a fondamental consequence in electro-chemical consolidation. In each case, there is an optimum concentration of aqueous salted solution which is giving the best shear resistance. Pause-time after treatment is also analysed.

H I S T O R I Q U E

=====

Depuis la plus Haute Antiquité, l'Homme tire partie des propriétés favorables des argiles et évite certains de ses inconvénients.

La plasticité et l'imperméabilité du matériau lui permet, après séchage à l'air, la réalisation d'objets culinaires et de murs étanches pour son habitation.

Au cours des siècles, l'art du potier évolue des amphores phéniciennes à la porcelaine chinoise de Kao Ling.

Beaucoup plus tard Bernard Palissy devient le premier céramiste français et chacun connaît les difficultés qu'il rencontre lors de ses expériences.

Il faut attendre la fin du 19ème siècle pour que des analyses scientifiques rigoureuses soient faites sur ces minéraux. A. Lacroix découvre les propriétés optiques de la Kaolinite et de la Montmorillonite. H. Le Chatelier trouve un moyen d'identification en notant les températures de déshydratation des argiles pures.

Dès le début du 20ème siècle, les rayons X permettent de déterminer leur structure atomique en feuillets. L'affinage des techniques anciennes comme la Diffraction de rayons X, l'Analyse Thermique Différencielle et la découverte de nouveaux moyens d'investigations comme le microscope électronique, la spectrométrie infrarouge ... permettent alors, vers le milieu de ce siècle, une connaissance très précise de ces Phyllosilicates hydratés.

...

La multiplication des travaux avec ces matériaux entraîne hélas la multiplication de classifications et de nomenclatures. Aussi le Comité International pour l'Etude des Argiles (C.I.P.E.A.) s'est fixé pour objectif très proche, l'établissement d'une classification minéralogique unique.

Les origines de la Mécanique des Sols sont aussi très anciennes.

L'Homme préhistorique possède déjà une expérience de la charge portante des pilotis lorsqu'il bâtit ses cités lacustres. La confection des murs de boue séchée des cases africaines est aussi très ancienne. Les empereurs chinois font bâtir de nombreuses digues pour éviter les inondations.

Les peuples de l'Antiquité et surtout les Romains sont de grands bâtisseurs d'ouvrages monumentaux : théâtres, ponts, aqueducs... qui résistent très bien à l'épreuve du temps. Les cathédrales du Moyen-Age, bâties parfois sur des sols médiocres et toujours de poids imposant, parviennent jusqu'à nous avec un minimum de désordres structuraux.

L'étude des murs de soutènements fait un progrès considérable grâce au marquis de Vauban et nombre de citadelles prouvent actuellement la justesse de ses conceptions.

Quelques décénies plus tard, Coulomb met en évidence la notion d'angle de frottement et celle de cohésion, ceci dans le cas d'une rupture par glissement.

Le 19ème siècle permet la découverte de lois importantes : l'écoulement d'un fluide à travers un sol par DARCY, la stabilité des massifs pulvérulants par MACQUORN-RANKINE... La théorie mathématique de l'élasticité permet alors les travaux de LEVY, BOUSSINESQ...

...

Le début du 20ème siècle voit les travaux d'ATTERBERG sur les limites de consistance, ceux de MOHR sur une méthode de représentation géométrique de l'état de contraintes en un point d'un corps solide, homogène et isotrope.

Mais c'est en 1925 que K. TERZAGHI publie son ouvrage fondamental sur la Mécanique des Sols qui prend ainsi rang parmi les Sciences Appliquées. Il met en évidence l'importance de l'eau sur le comportement des sols fins. Il invente de nombreux appareils de laboratoire permettant de calculer les caractéristiques mécaniques des sols de fondation. Il est à l'origine des multiples travaux effectués depuis.

La Mécanique des Sols, science toute récente, analyse donc les propriétés mécaniques des sols, milieux hétérogènes par excellence. Les minéraux argileux constituent souvent un fort pourcentage de ceux-ci et diminuent leurs caractéristiques.

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

=====

De nombreux chercheurs, en particulier à l'Institut Norvégien de Géotechnique (MOUM et al 1968) et à la faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, ont étudié une stabilisation chimique des sols argileux (MIEUSSENS - 1967), le plus souvent par simple imprégnation. Les résines synthétiques ont été utilisées pour permettre le simple passage temporaire d'engins de travaux publics (GAUDIN - 1965). Toutefois peu parmi ceux-ci ont employé le drainage électro-osmotique pour permettre à une solution saline aqueuse de migrer à travers un terrain pratiquement imperméable (Cambefort - 1961). Des échanges ioniques sont alors possibles entre la structure argileuse et les cations ainsi véhiculés, ce qui induit des modifications mécaniques et cristallines qui sont irréversibles. Le but de ce travail est de rechercher les éléments chimiques capables, par le moyen de la consolidation électro-chimique, de stabiliser une argile pure et par là même le milieu naturel qui la renferme.

PREMIERE PARTIE

=====

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES DES

MINERAUX ARGILEUX UTILISES

1.1. - LES PHYLLOSILICATES - RAPPELS FONDAMENTAUX

1.1.1. - COUCHES ELEMENTAIRES ET STRUCTURES CRISTALLINES

1.1.1.1. Arrangements élémentaires

Schématiquement les minéraux phylliteux sont formés par une association d'oxygène, de radicaux hydroxyle, de silicium et de cations trivalents. Les ions oxygènes et les hydroxyles sont de taille relativement grande par rapport à la plupart des autres cations. Ces éléments sont assemblés selon des structures présentant une disposition en couches qui répondent à deux arrangements :

- En assimilant un élément ou un radical chimique à une sphère, nous pouvons juxtaposer les oxygènes et les hydroxyles sur des droites parallèles. En décalant d'une distance R_0 (rayon de la sphère) les rangées paires et en resserrant les rangées entre elles, nous obtenons un assemblage compact (fig. n° 1 a et b). Les centres de trois sphères les plus voisines forment un triangle équilatéral de côté $2R_0$.
- Un deuxième assemblage est également possible mais s'applique seulement pour les ions oxygènes. En retirant une sphère sur deux toutes les rangées paires, nous obtenons un assemblage hexagonal (fig. n° 1 c).

En superposant deux assemblages compacts de telle façon que les centres des sphères de la 1ère couche soient au-dessus des lacunes triangulaires de l'autre nous réalisons la densité volumique maximale.

Nous obtenons alors une couche octaédrique dont chaque octaèdre a trois sommets dans la 1ère couche compacte et 3 autres dans la seconde couche.

Lorsqu'une sphère d'une couche hexagonale coiffe 3 sphères d'une couche compacte, nous avons réalisé un tétraèdre. Cette superposition forme une couche tétraédrique.

Couche octaédrique et couche tétraédrique sont à la base de la structure en feuillets des phyllosilicates.

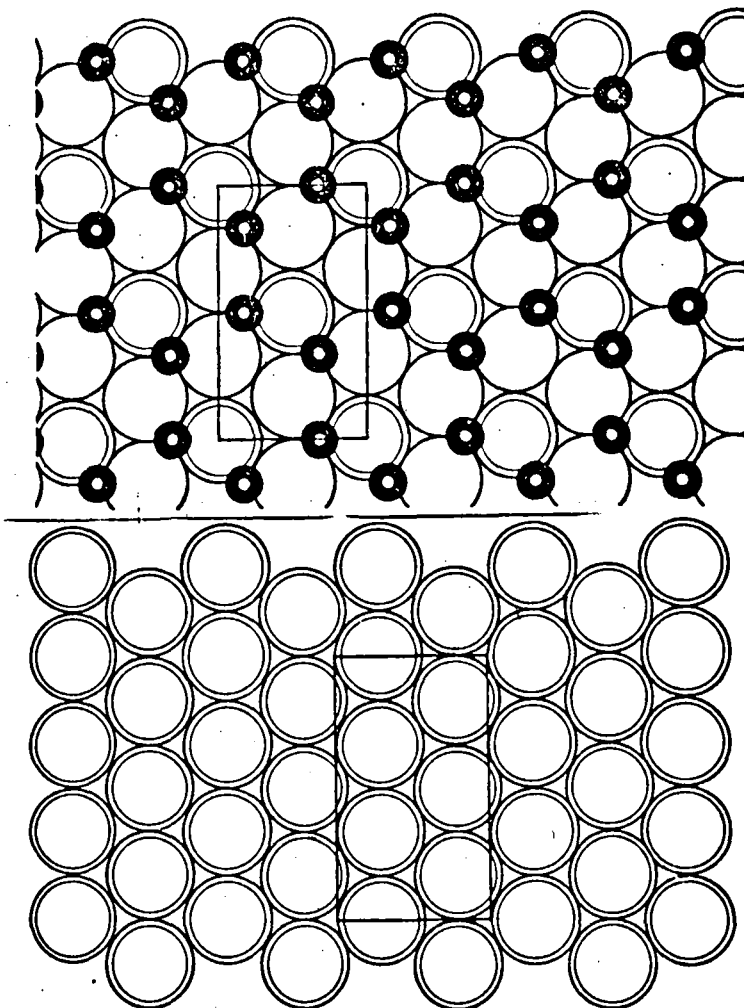


Fig. 1a et 1b - Arrangement atomique compact. Le rectangle de base a été tracé sur la seconde couche (fig 1a) ainsi que sur la couche suivante (fig 1b). On peut ainsi en superposant les figures 1a, 1b et 1c retrouver la correspondance des divers éléments. Les cercles simples figurent les ions oxygène, les cercles doubles les OH, les points noirs à centre blanc les éléments trivalents et les petits cercles noirs le silicium (1c). (D'après Caillère et Hénin - 1963).

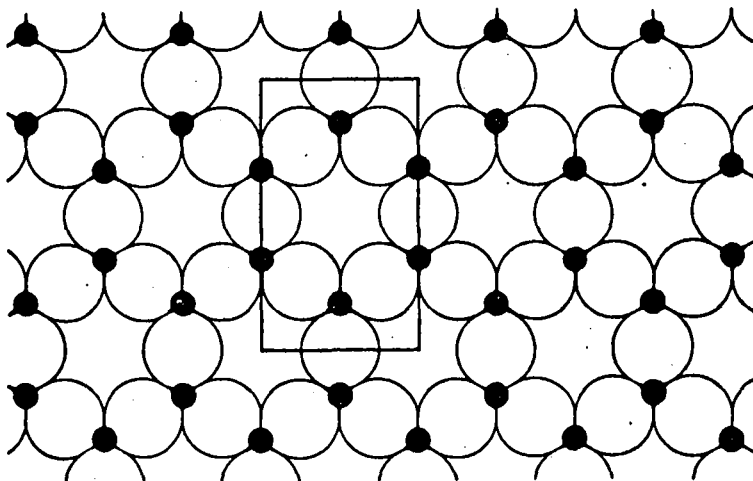


Fig 1c - Arrangement atomique hexagonal. Le rectangle représente la base de la maille découpée dans le feuillet tel qu'elle apparaît sur la couche hexagonale. La longueur du petit côté constitue le paramètre a, celle du grand côté le paramètre b, le paramètre c dépend du mode de superposition et du nombre de couches d'oxygène constituant le feuillet. (d'après Caillère et Hénin - 1963).



TABLEAU n° 1 - RAYONS IONIQUES DE QUELQUES
ELEMENTS CHIMIQUES CLASSES
PAR ORDRE DE TAILLE.

ELEMENTS	SYMBOLE IONIQUE	RAYON (Å) NON HYDRATE	RAYON (Å) HYDRATE	COORDINANCE
Hydrogène	H ⁺	0,15		2
Silicium	Si ⁺⁺⁺⁺	0,42		4
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,51	4,57	4 ou 6
Fer	Fe ⁺⁺⁺	0,64	4,02	4 ou 6
Magnésium	Mg ⁺⁺	0,66	3,45	6
Lithium	Li ⁺	0,68	2,36	6
Titane	Ti ⁺⁺⁺⁺	0,68		6
Nickel	Ni ⁺⁺	0,69	3,42	6
Fer	Fe ⁺⁺	0,74	3,42	6
Zinc	Zn ⁺⁺	0,74		6
Zirconium	Zr ⁺⁺⁺⁺	0,79		6
Manganèse	Mn ⁺⁺	0,80	3,42	6
Sodium	Na ⁺	0,97	1,83	6
Calcium	Ca ⁺⁺	0,99	3,07	6
Potassium	K ⁺	1,33	1,24	8 ou 12
Hydroxyle	OH ⁻	1,35		8 ou 12
Oxygène	O ⁻⁻	1,40		8 ou 12
Ammonium	NH ₄ ⁺	1,43		12

Rayons ioniques d'après Weast (1974)

Rayons hydratés d'après Sutra (1946) in Millot (1964)

Coordinances d'après Pauling in Aubouin et al (1968)



TABLEAU n° 2 - COORDINANCES GEOMETRIQUES THEORIQUES
(d'après Evans - 1954)

POLYEDRE ANIONIQUE	COORDINANCE	$R = \frac{R_{cation}}{R_{anion}}$
Triangle équilatéral	3	0,155 < R < 0,225
Tétraèdre régulier	4	0,225 < R < 0,414
Octaèdre régulier	6	0,414 < R < 0,732
Cube	8	0,732 < R < 1
Cubo-octaèdre	12	1 < R < ---

Rc = rayon cationique

--- Ra = rayon anionique



1.1.1.2. Structures cristallines et compatibilité électro-chimique

Octaèdres et tétraèdres vont délimiter une lacune dans laquelle un cation pourra venir se loger. Cependant il devra satisfaire aux conditions de compatibilité dimensionnelle et électrique.

Le tableau n° 2 indique le rapport dimensionnel que doit avoir un cation pour pouvoir se loger dans une structure donnée d'anions (Evans - 1954).

La coordinance ou le nombre d'anions dont peut s'entourer un cation donné, n'est valable évidemment que si nous considérons un cristal ionique, c'est-à-dire un cristal où chacun des constituants a gagné ou perdu un nombre d'électrons correspondant à sa valence. Dans ce cas, en effet, la distance entre deux éléments est égale à la somme des rayons respectifs alors que dans une liaison covalente il y a redistribution des électrons périphériques et donc une diminution de la distance entre éléments.

Le tableau n° 1 classe les éléments les plus répandus dans la Nature et susceptibles de s'insérer dans les structures argileuses. Il donne également le type de polyèdres anioniques au centre desquels les cations peuvent se glisser.

Nous constatons que le Silicium ne peut s'insérer que dans un tétraèdre, au contraire l'Aluminium, le chrome et le Fe^{3+} peut choisir comme site un tétraèdre ou un octaèdre.

Du Magnésium au Manganèse, les cations sont susceptibles de se loger dans les octaèdres de la couche octaédrique.

Ensuite, avec l'augmentation de taille des cations et donc l'augmentation de leur coordinance, nous obtenons des sites cubo-octaédriques. En effet chez les Micas, un ion potassium unit 2 fois 6 oxygènes entre deux feuillets élémentaires en formant cette structure.

1.1.1.3. Rappels de géochimie

Comme Goldschmidt (1937-1945), dressons le tableau des ions que nous avons utilisés, sur un graphique présentant les rayons ioniques en fonction de la charge. Nous pouvons distinguer trois groupes :

...

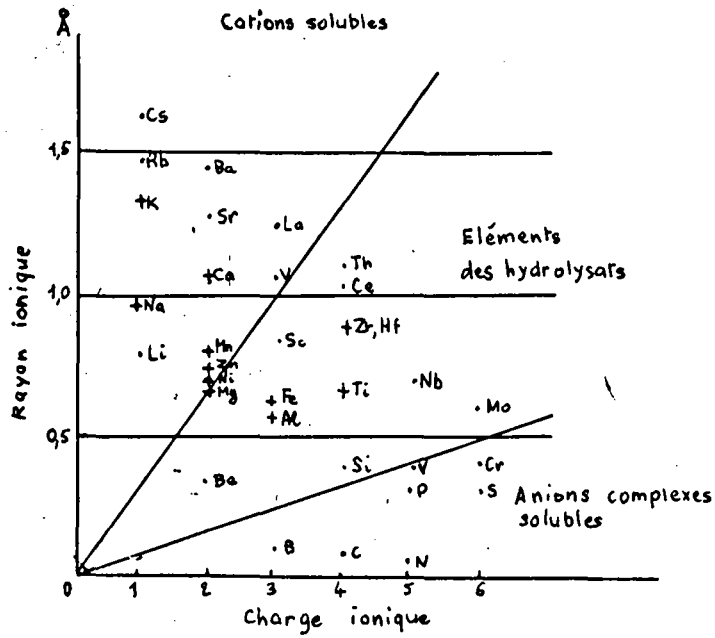


Fig. n° 2 : REPARTITION DES ELEMENTS D'APRES LE POTENTIEL IONIQUE
(d'après Goldschmidt - 1934, modifié pour indiquer les
cations utilisés dans cette étude (+))



- Groupe 1 : les ions à faible potentiel ionique restant en solution jusque des pH élevés (Na, K, Ca...)
- Groupe 2 : les ions à potentiel ionique moyen qui précipite à l'état d'hydroxyde à des pH alcalins (Al, Fe, Si...)
- Groupe 3 : les ions à potentiel ionique fort qui forment des anions complexes avec l'oxygène.

Le rôle du potentiel ionique dans les phénomènes d'absorption va être important. Les petits ions (tels Li^+ , Na^+ ...) à forte densité de surface s'entourent d'une couronne d'eau suffisamment importante pour rendre impossible leur intégration dans le réseau argileux.

Les ions de taille et de charge moyenne (Al, Fe...) n'exercent sur les hydroxydes d'une attraction limitée en formant des hydroxydes.

Les ions de fort diamètre (NH_4 , K, Ca), mono ou divalents, répartissent leur charge sur une grande surface. Le champ d'influence est alors vaste mais de force très faible.

1.1.2. - CLASSIFICATION DES PHYLLOSILICATES

1.1.2.1. Critères de classification

- Le critère le plus important de classification est l'épaisseur réelle du feuillet du minéral argileux, c'est-à-dire la somme selon z (axe perpendiculaire aux plans des feuillets argileux) des épaisseurs des couches octaédriques et tétraédriques.

En effet, la diffraction par rayons X donne l'équidistance interfeuillet, c'est-à-dire la somme des épaisseurs du feuillet majorée d'une ou plusieurs couches d'eau, de cations échangeables du type brucitique $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

On définit ainsi trois types structuraux :

- Te/Oc : minéraux à 7 Å telle la Kaolinite
- Te/Oc/Te : minéraux à 10 Å telle la Montmorillonite, l'Illite, les Micas
- (Te/Oc/Te)Oc : minéraux à 14 Å telle la chlorite.

- Les cavités octaédriques ou sites sont généralement occupés deux fois sur trois par des cations Al^{+++} .

Si les cations Mg^{++} remplacent ces cations Al^{+++} , ils occupent alors la totalité des sites octaédriques à raison de 3Mg^{++}

pour $2Al^{+++}$ ceci afin de conserver le potentiel électropositif de l'ensemble.

Ce critère permet de subdiviser les types argileux en minéraux dioctaédriques (deux sites occupés sur trois) et minéraux trioctaédriques (trois sites occupés sur trois).

- Selon la classification établie par Caillière et Hénin (1963), d'autres critères peuvent être mentionnés :

- l'équidistance apparente entre feuillets peut être stable ou variable s'il y a interposition de molécules d'eau ou d'ions échangeables.
- la couche tétraédrique peut avoir ses sites saturés ou incomplets en cations Si^{++++} (remplacés par d'autres cations)
- la couche octaédrique peut accuser une surcharge électrique.

Exemple :

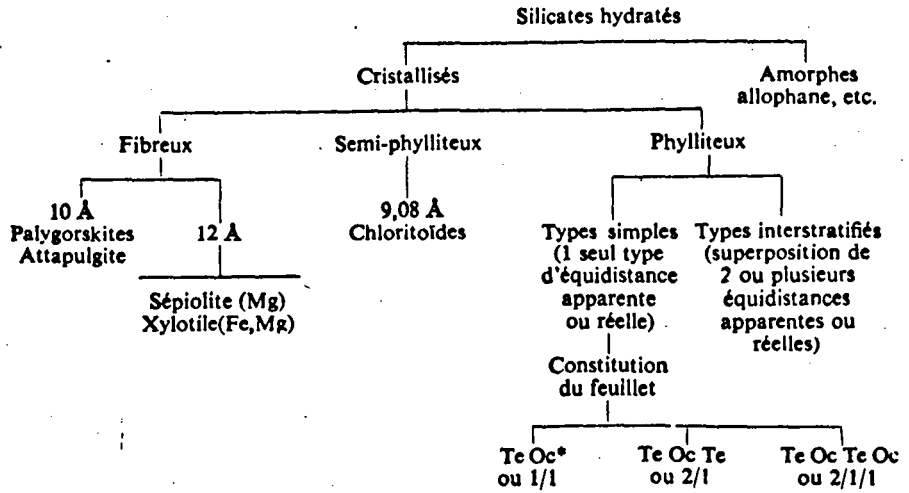
La vermiculite est du type Te/Oc/Te, dioctaédrique, d'équidistance apparente variable, $Te < 8 Si$ (dans la couche tétraédrique, sur 8 sites Si, certains sont remplacés par Al) $Oc > 12/12$ (la couche octaédrique a une surcharge électro négative composée par des cations échangeables).

Formule générale : $[Si_{(4-x)} Al_x] [R_y^{3+} R_{(3-y)}^{2+}] O_{10} (OH)_2 CE_{x-y}$

1.1.2.2. Classification des Phyllosilicates (d'après S. Caillière et S. Hénin 1963)

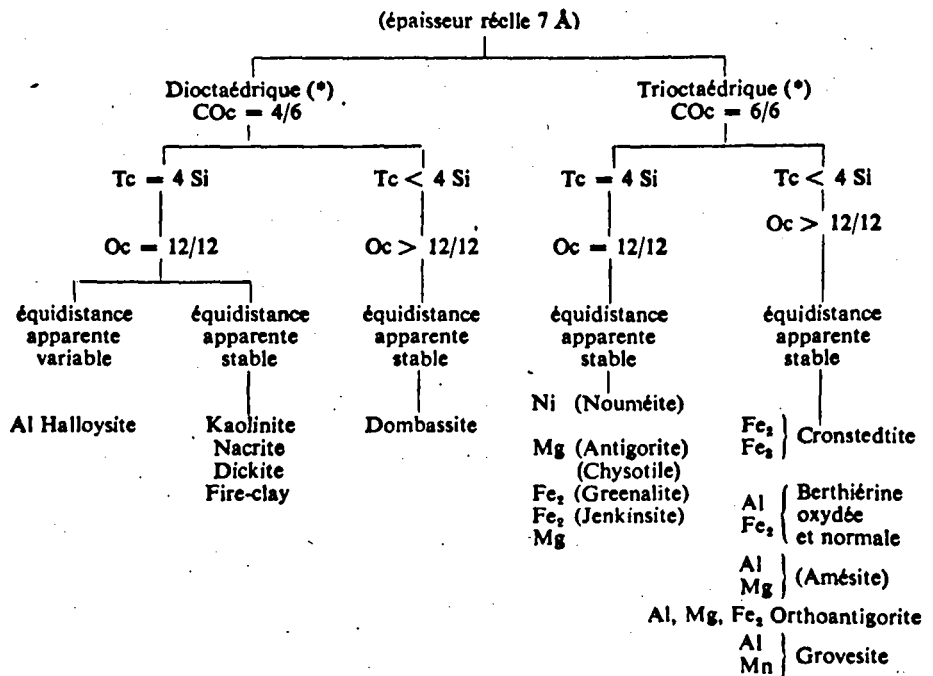
...

**TABLEAU n° 3 a -
CLASSIFICATION DES
PHYLOSILICATES**

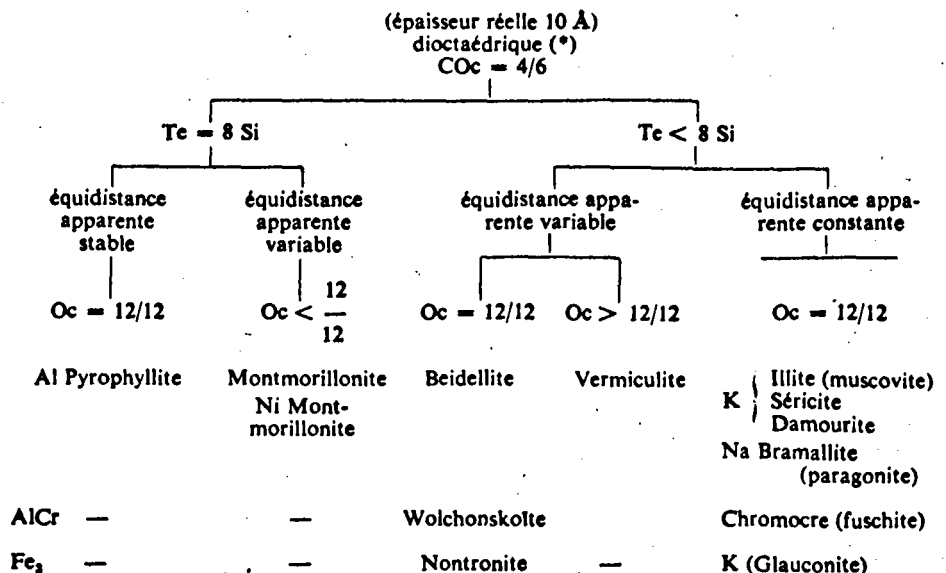


(*) Oc signifie charges octaédriques.

**TABLEAU n° 3 b -
FEUILLET DU TYPE
Te Oc (1/1)
(épaisseur réelle 7 Å)**



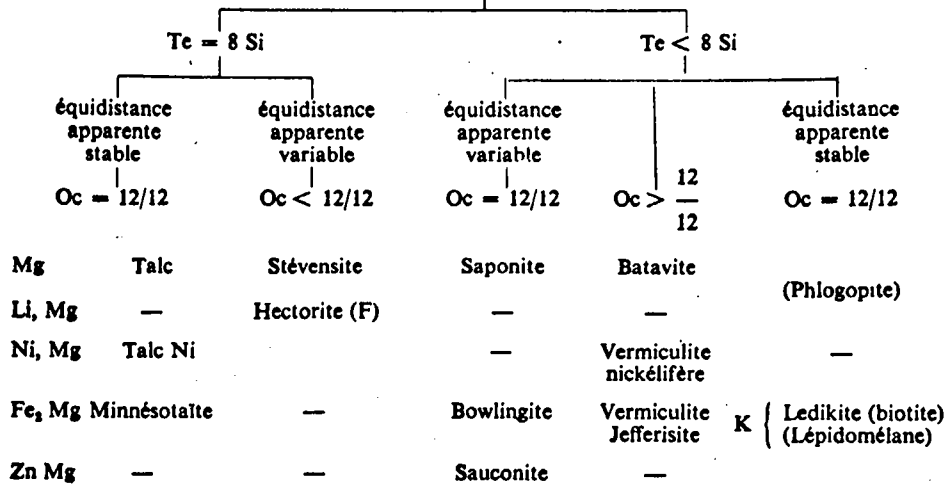
**TABLEAU n° 3 c -
FEUILLET DU TYPE
Te Oc Te (2/1)**



(*) COc signifie cations octaédriques.



(épaisseur réelle 10 Å)
trioctaédrique (*)
COc = 6/6



(*) COc signifie cations octaédriques; Oc charges octaédriques.

TABLEAU n° 3 d -

FEUILLET DU TYPE

Te Oc Te (2/1)

(épaisseur réelle 10 Å)
trioctaédrique

(épaisseur réelle 14 Å)

<i>Pseudochlorites</i>	<i>Chlorites vraies (faciès argileux, leptochlorites)</i>			
Equidistance variable	Equidistance stable			
Couche brucitique plus ou moins complète	Couche brucitique normale			
	Feuillet mica			
	Dioctaédrique		Trioctaédrique	
	Feuillet brucitique		Feuillet brucitique	
	Dioc-taédrique	Trioc-taédrique	Dioc-taédrique	Trioc-taédrique
Énumérer la nature des deux couches octaédriques en se référant aux chlorites vraies	chlorite décrite mais n'ayant pas encore de nom	manandonite quelques substitutions de Si par B	cookéite lithinifère	se subdivisent en tenant compte de l'importance des substitutions Si-Al puis de la nature des cations constituant les couches octaédriques

Comme variété, il faut tenir compte des oxydations (substitutions Fe²⁺ à Fe³⁺+H) et de la manière dont les feuillets sont empilés, 1 T, 2 T, 3 T et les désordonnées X.

TABLEAU n° 3 e -

FEUILLET DU TYPE

Te Oc Te - Oc (2/1/1)

(épaisseur réelle 14 Å)

Types à 10 Å Types mixtes 10-14 Å Types à 14 Å

10 Å stable 10 Å variable 10 Å variable 14 Å stable 14 Å variable

10 Å variable 14 Å variable 14 Å stable 10 Å stable 14 Å stable

Empilement irrégulier Hydromicas

Empilement régulier Rectorite

Allevardite

Types 14-7 Å

14 Å stable 14 Å variable

7 Å stable 7 Å stable

Types divers

Kaolinite-silice

Anauxite

TABLEAU n° 3 f -

TYPES INTERSTRATIFIÉS



Fig. n° 3 -

STRUCTURE DE LA
KAOLINITE

(d'après Gruner - 1932)

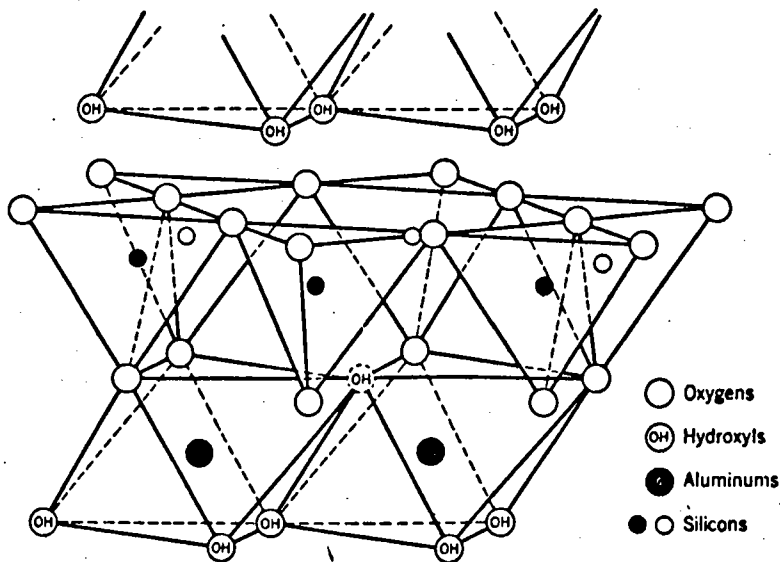


TABLEAU n° 4 a -

MOTIFS UNITAIRES TYPES
DES MINERAUX A 7 Å

(in Voïnovitch - 1971)

	Motif n°			Charges élec- triques	Couches élémentaires	Couches structurales
	1	2	3			
↑ 7 Å ↓	6 O	6 O	6 O	12-	hexagonale	tétraédrique
	4 Si	4 Si	(4-x)Si, xAl	16+ ou (16-x)+	compacte	
	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	10-		
	4 Al	6 Mg	(6-x)Mg, xAl	12+ ou (12+x)+		octaédrique
	6 OH	6 OH	6 OH	6-	compacte	total = 0
Type de la couche octaédrique	dioc-taédrique	trioctaédrique				
Substitutions de la couche octaédrique		dans couches tétraédriques et octaédriques				
Minéral type	kaolinite	antigorite	berthiérine			

TABLEAU n° 4 b -

FAMILLES DES MINERAUX
A 7 Å

(in Voïnovitch - 1971)

Nom de la famille	Formule générale	Carac- tère de la couche octa- édrique	Substitution couches		Equi- distances	Observations Espèces importantes
			tétra- édrique	octa- édrique		
Kaolinite	(Si ₂) (Al ₂)O ₅ (OH) ₄	di	sans	sans	stable	dickite, fire-clay (kaolinite pM)
Halloysite	(Si) ₂ (Al) ₂ O ₅ (OH) ₄ nH ₂ O	»	sans	sans	variable	n ≈ 2
Dombassite	(Si _{2-x} Al _x) (Al _{2+x/3}) O ₅ (OH) ₄	»	avec	sans	stable	existence controversée
Antigorite	(Si ₂) (R ₃ ²⁺) O ₅ (OH) ₄	tri	sans		stable	l'antigorite nické- lifère est le mine- rai de nickel de la Nouvelle Calédo- nie
Berthiérine	(Si _{2-x} ·R ₂ ³⁺) (R ₂ ³⁺ ·R _{2-x} ²⁺) O ₅ (OH)	»	avec	—	stable	analogue à la chlorite



1.1.3. - PROPRIETES MINERALOGIQUES DES TROIS ARGILES UTILISEES

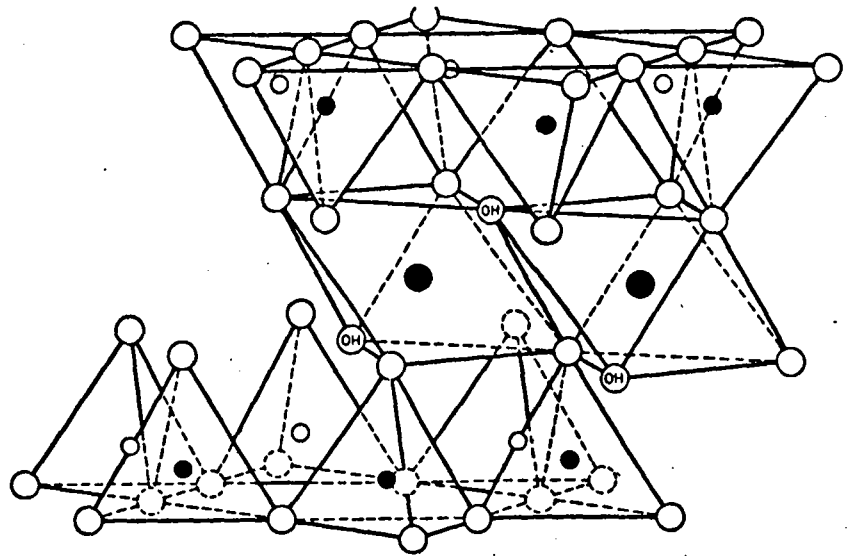
Nous ne détaillerons pas la classification adoptée par le Groupe Français des Argiles (tableaux n° 3 a,b,c,d,e,f) mais nous insisterons sur les propriétés structurales propres aux Phyllosilicates les plus répandus à la surface du globe terrestre, c'est-à-dire les familles de la Kaolinite, de l'Illite et de la Montmorillonite. En effet, ces minéraux argileux sont les constituants essentiels des argilites, des limons et silts argileux, et c'est la raison pour laquelle nous nous sommes limités à leurs études dans ce mémoire.

1.1.3.1. Famille de la Kaolinite (7 Å dioctaédrique, sans remplacement en couche tétraédrique, à équidistance stable)

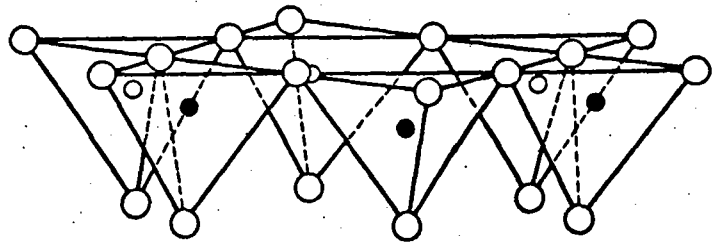
- Les minéraux de cette famille appartiennent au type Te/Oc c'est-à-dire qu'ils sont formés d'une couche tétraédrique dont les tétraèdres ont un sommet commun avec une couche octaédrique.
- L'épaisseur du feuillet de ce type argileux est d'environ 7,2 Å
- La Kaolinite^{*} présente un feuillet dioctaédrique, sans remplacement tétraédrique à équidistance stable.
- Toutefois d'autres familles de ce type Te/Oc peuvent être trioc-taédrique. Il y a alors remplacement de 4 Al³⁺ par 6 Mg²⁺ (famille de l'Antigorite). Et même la famille de la Berthiérine présente un remplacement tétraédrique Si⁴⁺ par Al³⁺ (cf tableau n° 4 a).
- Le bilan électrique du feuillet de la Kaolinite est équilibré (28 charges négatives pour 28 charges positives).
- La Kaolinite *sensu stricto* peut cristalliser sous la forme de plaquettes pseudo-hexagonales aux contours nets dans le système triclinique.
- De formule structurale : (Si₄) (Al₄) O₁₀ (OH)₈, la composition chimique de ces minéraux semble constante bien que des substitutions de Al⁺⁺⁺ par le Fer³⁺ ait été observé (Caillère et al - 1944)
- La capacité d'échange de cations est donc toujours faible, inférieurs à 20 meg/100 g.

* de "Kao ling" en Chine, 1er gisement connu.

Fig. n° 4 -
STRUCTURE DE LA
MONTMORILLONITE
(d'après Hofmann,
Endell et Wilm,
Marshall, et
Hendricks - 1933)



Exchangeable cations
 nH_2O



○ Oxygens (OH) Hydroxyls ● Aluminum, iron, magnesium
○ and ● Silicon, occasionally aluminum

TABLEAU n° 5 a -
GROUPE DE MINERAUX
A 10 Å : motifs
unitaires types
(in Voïnovitch - 1971)

	Schéma a°				Couches élémentaires	Couches structurales
	1	2	3	7		
↑ 14 Å ↓	6 O	6 O	6 O	6 O, xK**	hexagonale	tétraoédrique
	4 Si	4 Si	4 Si	(4-x)Si, xAl		
	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	compacte	octaoédrique
	4 Al	6 Mg	(4-x) Al, xMg	4 Al		
	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	compacte	tétraoédrique
	4 Si	4 Si	4 Si	(4-x) Si, xAl		
	6 O	6 O	6 O	6 O, xK	hexagonale	
Type Substitution de la couche octaoédrique			$x CE^*$			
	diocaoédrique	trioctaoédrique	diocaoédrique	diocaoédrique		
Minéral type	sans	sans	dans couche octaoédrique	dans couche tétraoédrique		
	pyrophyllite	talc	montmorillonite	illite		

* C.E. = cations échangeables.
** K = cations de compensation.



1.1.3.2. Famille de la Montmorillonite (10 Å, dioctaédrique avec remplacement en couche octaédrique, à équidistance variable)

- Ces minéraux sont du type Te/Oc/Te, c'est-à-dire une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (cf fig. n° 4). Ce type de feuillet a une épaisseur d'environ 10 Å.

- La Montmorillonite * de formule $(Si_4) \left[Al_{(2-x)} R_x^{2+} \right] O_{10} (OH)_2 CE_x nH_2O$

présente de nombreuses variétés chimiques quand R^{2+} est remplacé par des cations divalents Fe^{++} ou Mn^{++} (la Montmorillonite *sensu-stricto* renferme du Mg^{2+}).

- Les sites tétraédriques peuvent être le siège de substitutions du Si^{4+} par Al^{3+} (limité à 15 %).

- Elle est dioctaédrique et donc les sites octaédriques ont un déficit de charges qui est composé par des cations échangeables divalents (CE) (cf. tableau n° 5 a) tel Mg^{++} , Fe^{++} ...

Toutefois quand Mg^{2+} remplace Al^{3+} il est possible que tous les sites soient occupés à raison de 3 Mg^{2+} pour 2 Al^{3+} .

Grim (1968) a montré par de nombreuses expériences qu'il y avait toujours un déficit de charges de l'ordre de 0,66⁻ par cellule unité.

- Mac Ewan (1961) a montré qu'elle appartient au système monoclinique, pseudo-orthorhombique.

- Sa capacité d'échange cationique est toujours élevée, supérieure à 100 meq/100 g.

1.1.3.3. Famille de l'Illite (10 Å, dioctaédrique avec remplacement en couche tétraédrique à équidistance stable)

- Ces minéraux appartiennent au type Te/Oc/Te genre mica où les siliciums sont toujours remplacés en partie par des aluminiums dans les couches tétraédriques. Ce déficit de charges est compensé par des ions potassium qui se logent entre les feuillets; face aux lacunes hexagonales des couches tétraédriques. Unissant 6

* de Montmorillon (Vienne)

Fig. n° 5 -
STRUCTURE DE LA
MUSCOVITE
(type Illite)

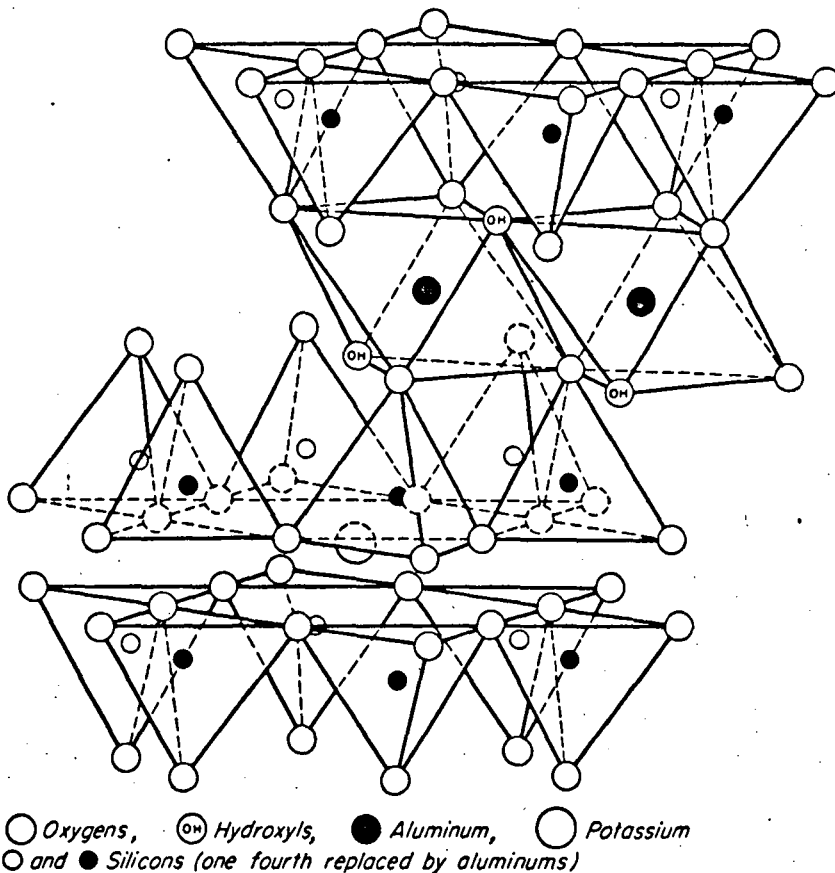


TABLEAU n° 5 b -
GROUPE DES MINERAUX
A 10 Å : familles
(in Voïnovitch - 1971)

Nom de la famille	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution couches		Equi-distances	Observations - Espèces importantes
			tétraédrique	octaédrique		
Pyrophyllite	$Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$	di	sans	sans	stable	
Montmorillonite	$Si_4(Al_{2-x}R_x^{++})O_{10}(OH)_2$ CE_xnH_2O	di	sans	avec	variable	
Beidellite	$(Si_{4-x}Al_x)(Al_2)O_{10}$ $(OH)_2CE_x$	di	avec	—	variable	Nontronite (Fe à la place de Al)
Vermiculite	$(Si_{4-x}Al_x)(Al_{2+y/3})O_{10}$ $(OH)_2CE_{x-y}$	di	avec	avec	variable	rare, est généralement trioctaédrique
Illite	$(Si_{4-x}Al_x)(Al_2)O_{10}$ $(OH)_2K_x$	di	avec	—	stable	glauconite (Fe remplace en grande partie Al)
Talc	$Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$	tri	sans	—	stable	
Stévensite	$Si_4(Mg_{1-x}R_x^+)O_{10}$ $(OH)_2CE_x$	tri	sans	avec	variable	
Saponite	$(Si_{4-x}Al_x)(R_3^{++})O_{10}$ $(OH)_2CE_x$	tri	avec	—	variable	
Vermiculite	$(Si_{4-x}Al_x)(R_y^{++}R_{2-y}^{++})$ $O_{10}(OH)_2CE_{x-y}$	tri	avec	avec	variable	
Ledikite	$(Si_{4-x}Al_x)(R_3^{++})O_{10}$ $(OH)_2K_x$	tri	avec	—	stable	

• CE = cations échangeables.
•• R = ions métalliques divers.



oxygènes dans chaque couche, ces cations ont la coordinance 12.

Leur présence empêche le gonflement ou le glissement interfeuille et induit une forte cristallinité (paillettes des micas).

- De formule $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)(\text{Al}_2)_0 \cdot 10 \cdot (\text{OH})_2 (\text{K})_x$ l'illite, définie par Grim et al (1937), regroupait les minéraux argileux de type mica, donc di et trioctaédriques. Actuellement on réserve ce terme au type dioctaédrique.

En effet ce type diffère aussi des micas par :

- un taux de substitution moindre Si / Al : 1/6 de Si^{4+} remplacé par Al^{3+}
- K^+ peut être remplacé partiellement par d'autres cations, Ca^{++} , Na^+ en particuliers (cations interfeuillets (calco-alcalins) et Al^{3+} par Fe^{2+} avec valences compensatrices du type K^+ .
- Grim (1968) a montré que si le déficit de charges pour la Montmorillonite est de 0,66 charge élémentaire par cellule unité et se trouve localisé dans la couche octaédrique centrale. Pour l'illite au contraire, elle est de 1,30 à 1,50 par cellule unité et se localise surtout dans la couche tétraédrique.
- L'illite appartient au système monoclinique.
- Sa capacité d'échange cationique est moyenne : 20 à 30 meq/100 g comprise entre celle (faible) de la Kaolinite et celle (très élevée) de la Montmorillonite.

1.2. - PROPRIETES MECANIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

1.2.1. - DEFINITION - GENERALITES

Etant donné l'étendue du champ d'application dans l'industrie des minéraux argileux (Agronomie, Céramique, Forages pétroliers, Géologie Géotechnique, Industries chimiques, Industries Textiles, Pharmacopée, Mines, Travaux Publics ...) la définition d'un minéral argileux satisfaisant toutes ces disciplines paraît délicate à formuler.

Cependant nous pouvons dire schématiquement que :

Les minéraux argileux sont des alumino-silicates hydratés qui cristallisent en feuillets très anisodimensionnels, de dimensions toujours inférieures à 2 μ . Cet état extrêmement divisé leur donne une surface spécifique considérable sous un faible volume et leur permet d'emmag-

Fig. n° 6 : COURBES D'ABSORPTION D'EAU EN FONCTION DU TEMPS DE LA KAOLINITE, DE L'ILLITE ET DE LA MONTMORILLONITE (d'après White et Pichler - 1959)

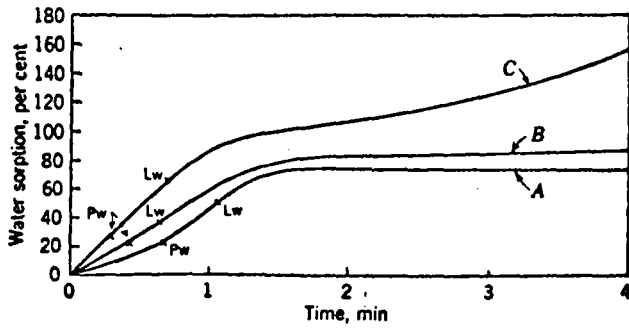


Fig. n° 6 a -

- (A) Illite
- (B) Kaolinite avec calcium
- (C) Kaolinite avec sodium

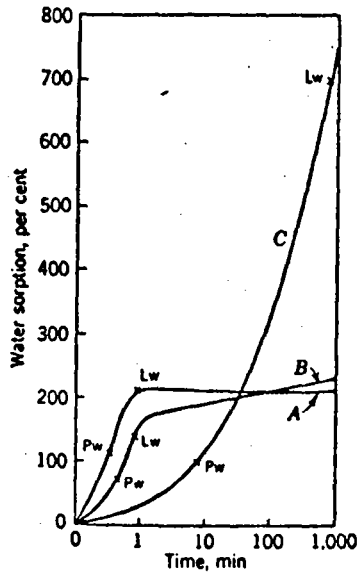


Fig. n° 6 b -

- (A) Attapulgit
- (B) Montmorillonite avec calcium
- (C) Montmorillonite avec sodium

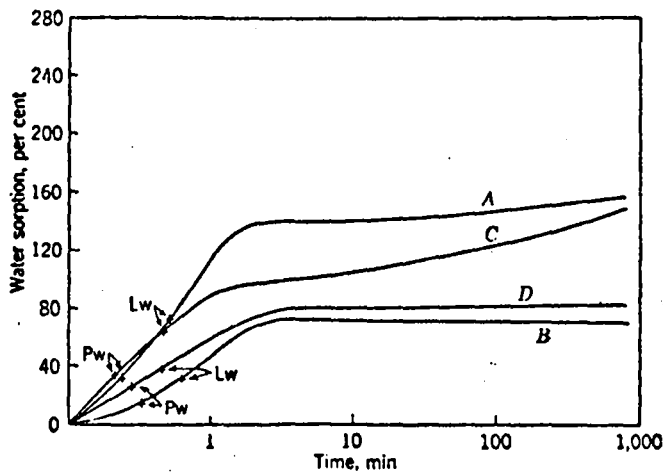


Fig. n° 6 c - VARIATIONS DE L'ABSORP' D'EAU EN FONCTION DE LA CRISTALLISAT DU MINERAL ARGILEUX

- (A) Illite mal cristallisée
- (B) Illite bien cristallisée
- (C) Kaolinite mal cristallisée
- (D) Kaolinite bien cristallisée



siner une grande quantité d'eau capillaire, ce qui leur donne la majorité de leurs propriétés particulières : plasticité, thixotropie, gonflement...

Ils offrent la possibilité de :

- substitutions isomorphes multiples au sein même de leurs structures
- absorptions cationiques entre et autour leurs feuillets (propriétés seulement partagées par les Zéolithes).

J. Méring (1964) affirme que, sans son comportement particulier avec l'eau, le terme "minéral argileux" n'aurait pas de sens.

La mécanique des sols permet de définir les propriétés mécaniques des matériaux naturels plastiques. Elle est directement applicable aux argiles dont les minéraux sont d'ailleurs présents dans la plupart des sols. Nous nous limiterons dans le cadre de cette étude plus particulièrement aux notions de limites d'Atterberg, de cohésion, propres aux minéraux argileux et à l'angle de frottement interne, commun aux sols et aux roches.

1.2.2. - LIMITES D'ATTERBERG

L'état d'un sol argileux est directement dépendant de sa teneur en eau (W %). En effet selon cette teneur le matériau passe successivement par trois états :

- quand le sol est gorgé d'eau, les micelles argileuses sont entourées d'une enveloppe d'eau. Les molécules d'eau subissent une force d'attraction inversement proportionnelle au carré de leur distance par rapport à la surface des feuillets (cf. § 2.1.2).

Nous concevons ainsi facilement qu'à une certaine distance l'eau devienne "libre" (Sergeev - 1971). Les feuillets argileux sont totalement indépendants les uns des autres et l'ensemble du sol réagit alors simplement comme un liquide (une suspension, en réalité).

- lorsque la teneur en eau diminue, le sol arrive à une limite où l'eau libre a totalement disparu. Les particules ne sont entourées que par l'eau liée (fortement et faiblement liée). Les tensions capillaires apparaissent, très conséquentes. Les micelles argileuses ne peuvent se mouvoir les unes par rapport aux autres que sous contrainte. Le matériau prend alors l'état plastique, au sens propre des céramistes et des potiers.

...

Fig. n° 7 : DETERMINATION DE LA LIMITE DE LIQUIDITE (méthode Peltier)

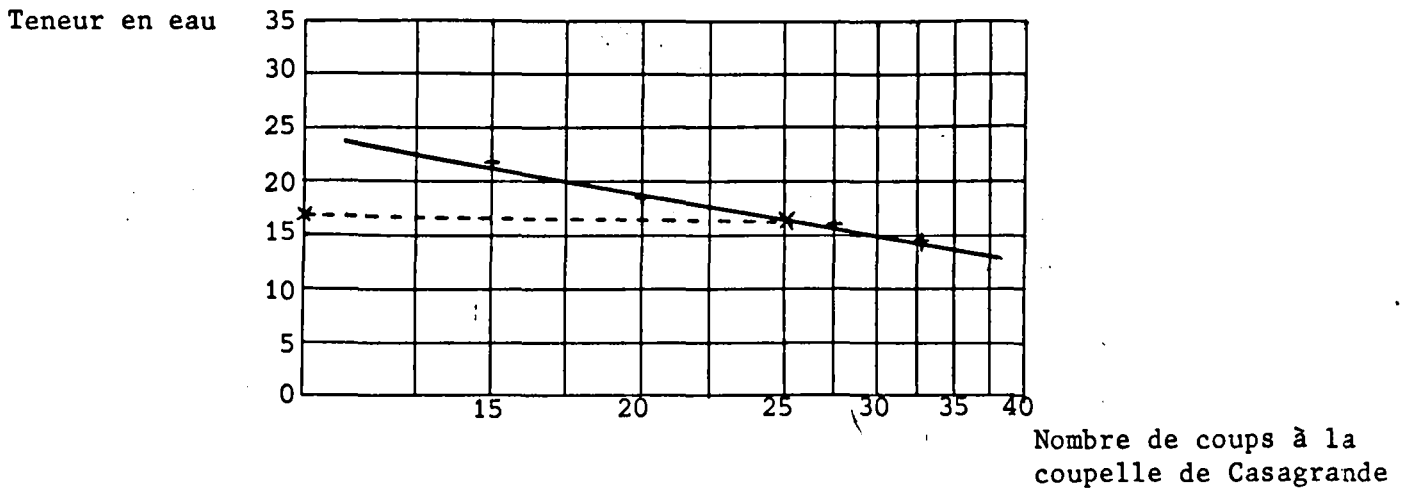


Fig. n° 8 a : LES LIMITES D'ATTERBERG ou LIMITES DE CONSISTANCE

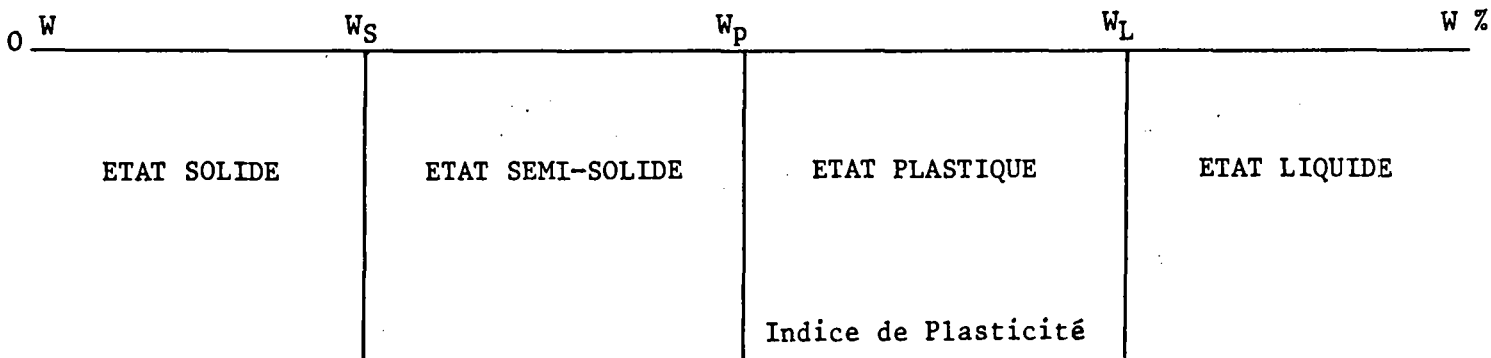


Fig. n° 8 b : CLASSIFICATION DES MATERIAUX SELON LEUR INDICE DE PLASTICITE

I_P	Plasticité
0	Non plastique
1 à 5	Légère
5 à 10	Faible
10 à 20	Moyenne
20 à 40	Elevée
> 40	Très élevée

(d'après Burmister, in Verdeyen et al - 1968)



- Si la teneur en eau diminue encore les grains perdent peu à peu une partie de leur eau "faiblement liée" ; ils entrent en contact. Le matériau prend l'état solide par suite de l'apparition de frottements mécaniques. On admettra dans ce schéma que l'état solide est caractérisé par le fait qu'un état de contrainte infinitésimale entraîne un état de déformation infinitésimale. Alors qu'au contraire l'état liquide est caractérisé par l'obtention de déformations importantes sous des contraintes aussi faibles soient-elles.

C'est Atterberg (1908) qui le premier a clairement défini ces trois états successifs des matériaux argileux.

Ainsi la limite de liquidité (W_L) est la teneur en eau (%) au-dessus de laquelle l'argile s'écoule comme un liquide.

La limite de plasticité (W_p) est la teneur en eau qui marque le passage de l'état plastique à l'état solide.

Remarque :

On rappellera que :

1° W_L est déterminé par la méthode de la coupelle de Casagrande.

Sur un diagramme semi-logarithmique, avec la teneur en eau en ordonnée et le nombre de coups en abscisse, on obtient une droite.

Atterberg a défini la limite de liquidité comme la teneur en eau à 25 coups (modes opératoires du L.C.P.C.).

2° Empiriquement la limite de plasticité (W_p) est atteinte quand des boudins, roulés à la main, de 3 mm de diamètre et environ 10 cm de long, se cassent quand on les soulève par leur milieu.

D'après Sergeev (1969), l'eau contenue dans le matériau à ce moment représente la totalité de l'eau fortement liée et à une partie de l'eau faiblement liée (eau réorientée).

3° L'indice de plasticité ($I_p : W_L - W_p$) définit l'intervalle de teneur en eau dans laquelle le matériau cohérent présente des propriétés plastiques.

Ainsi quand I_p est faible, le domaine de plasticité du sol argileux est faible. Celui-ci peut passer brusquement de l'état semi-solide à l'état liquide, pour une faible variation de sa teneur en eau.

...

Fig. n° 9 : VARIATIONS DE L'INDICE DE PLASTICITE EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX (d'après Platen et Winkler - 1958)

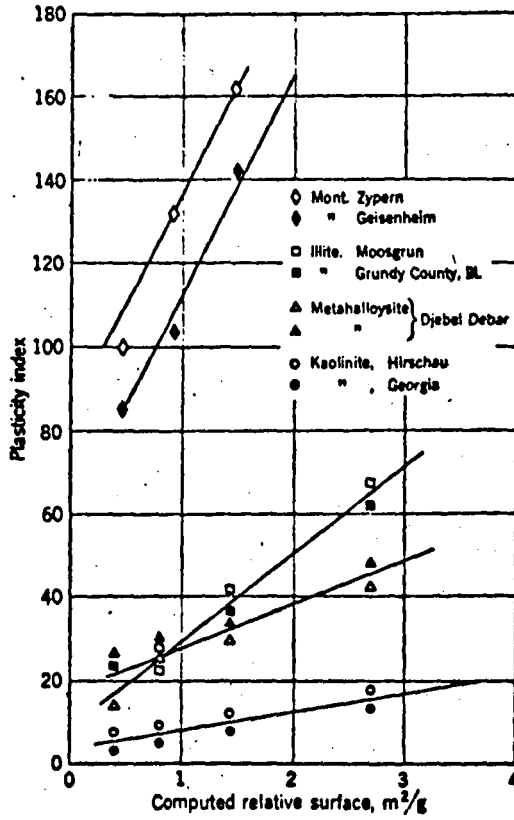
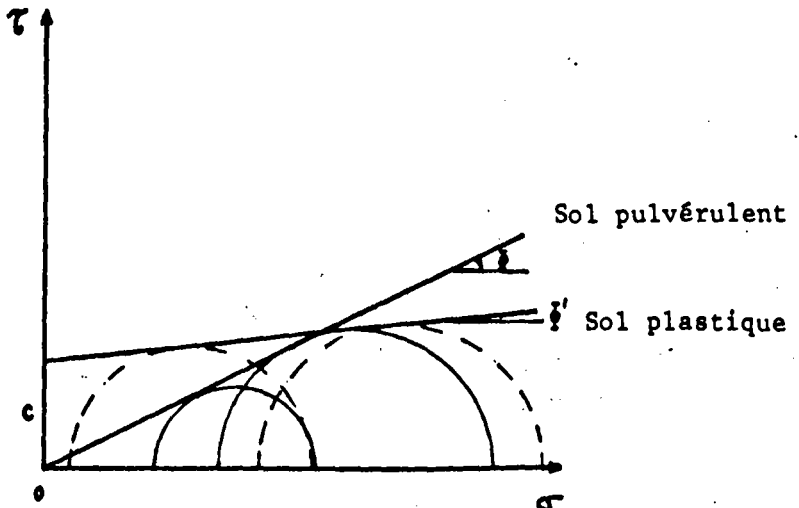


Fig. n° 10 : TYPES DE COURBES INTRINSEQUES



Au contraire, quand I_p est élevé, le matériau est plastique sur une large plage de teneur en eau. Un indice de plasticité élevé est donc caractéristique d'un échantillon très argileux. Les minéraux argileux purs ont un I_p très élevé, proportionnel à la surface spécifique (fig. n° 9).

1.2.3. - LA COHESION ET L'ANGLE DE FROTTEMENT INTERNE - L'ESSAI DE CISAILLEMENT DIRECT

1.2.3.1. Cohésion et frottement interne

La cohésion et l'angle de frottement interne d'un sol sont des paramètres qui caractérisent sa rupture.

Effectivement les critères de rupture ou d'écoulement plastique adoptés en Mécanique des Sols sont du type critère de Mohr et correspondent donc à une courbe intrinsèque, enveloppe des cercles de Mohr à la rupture, dans le plan T, σ (respectivement composante tangentielle et composante normale de la contrainte sur la facette de rupture ou de glissement).

Plus précisément on utilise le critère de Coulomb qui exprime que la courbe intrinsèque est une droite d'ordonnée à l'origine c , cohésion, et de pente $\text{tg } \phi$, frottement interne (fig. n° 10).

Cependant on sait que la vitesse de l'essai influe sur la définition de ces grandeurs, ce qui est une preuve de l'existence d'un terme de viscosité dans le comportement du matériau.

Lorsque l'essai est réalisé très rapidement, sans possibilité de dissipation de la pression interstitielle, les argiles présentant un critère de rupture proche du type Tresca, qui n'est autre qu'un cas particulier de celui de Coulomb avec $\text{tg } \phi = 0$ (fig. n° 10).

(signalons que les sables secs ou saturés entrent dans le cas particulier $c = 0$).

A l'échelle colloïdale la cohésion dépend des forces d'attraction s'exerçant entre deux particules argileuses, mais aussi aux forces de répulsion de la "double couche" d'eau enveloppant les micelles. Ces dernières glissent difficilement les unes par rapport aux autres quand elles sont arrangées en "face-face" (cas fréquent pour la Montmorillonite), arrangement qui réduit la distance interparticulaire. Au contraire, le "bord-face" permet un frottement

Fig. n° 11 : APPAREIL DE CISAILLEMENT DIRECT DE CASAGRANDE

Anneau dynamométrique

Boîte de cisaillement

Moteur d'entraînement

Bâti

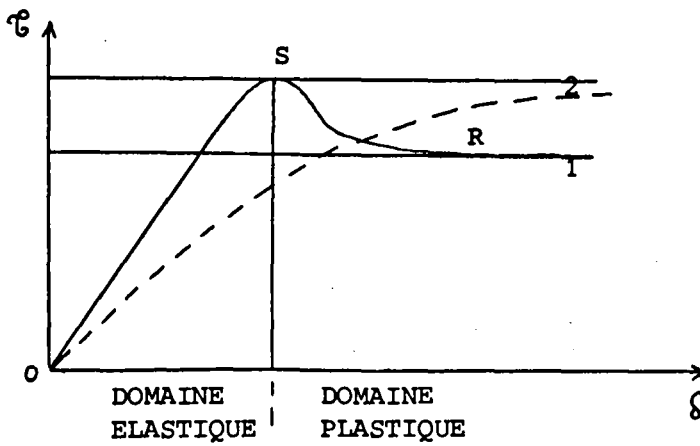
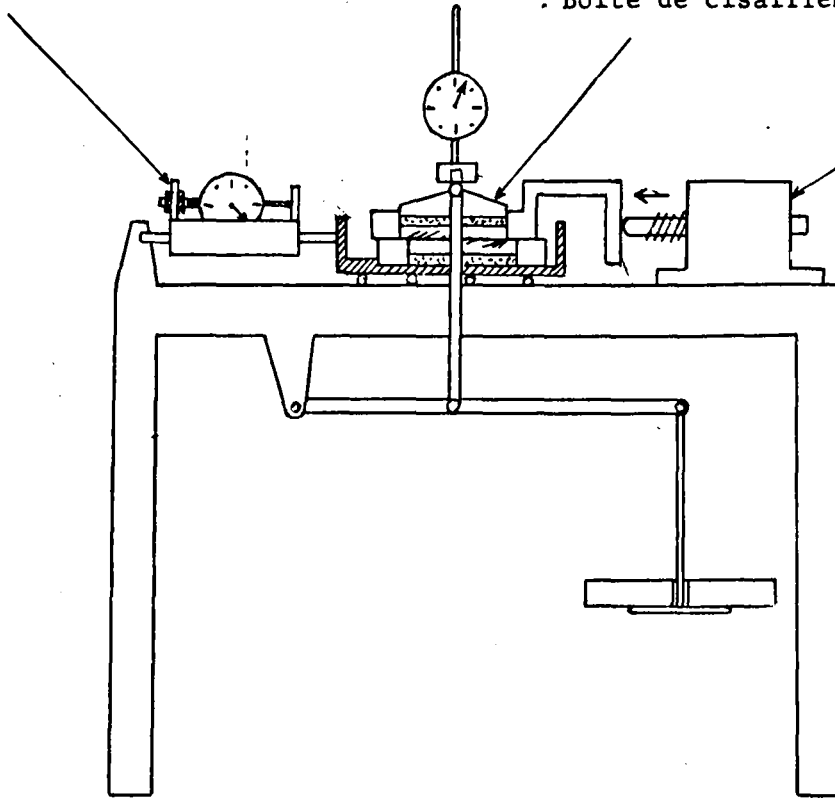


Fig. n° 12 a :

RESISTANCE AU CISAILLEMENT DES ARGILES

- 1 - Argile surconsolidée
- 2 - Argile peu consistante

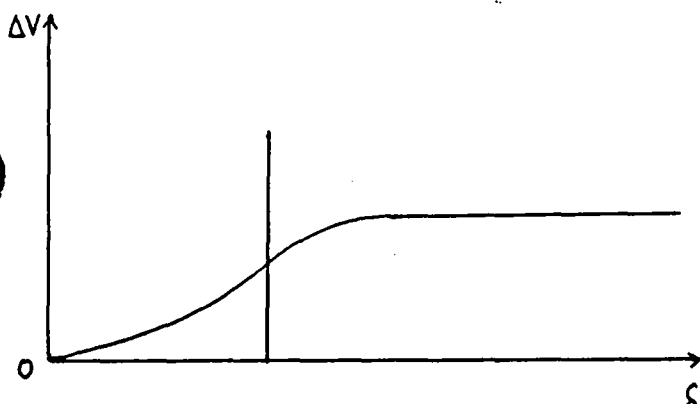


Fig. n° 12 b :

VARIATION DE VOLUME DE L'ECHANTILLON EN FONCTION DU DEPLACEMENT

BUS LILIF

interne élevé mais exclut un glissement aisé entre particules (cas de la Kaolinite).

Le remaniement d'une argile amène une annulation complète de la cohésion. Toutefois les minéraux argileux peuvent retrouver la valeur initiale de c , ceci en des temps de repos variables. Cette faculté est appelée gain thixiotropique.

1.2.3.2. Essai de cisaillement direct

Supposons connue ou imposée une surface de rupture pour un échantillon argileux. Si σ et T sont les composantes de la contrainte agissant sur une facette de cette surface, le critère de Coulomb s'écrit au moment de la rupture :

$$T = C + \sigma \operatorname{tg} \phi$$

Il suffira donc théoriquement de mesurer deux couples de valeurs de σ et T pour déterminer les caractéristiques C et ϕ du sol étudié.

La fig. n° 11 représente schématiquement la boîte de cisaillement direct dont la conception est due à Casagrande.

Elle est constituée de deux demi-boîtes pouvant glisser l'une par rapport à l'autre selon un plan horizontal.

L'échantillon, souvent cylindrique a un diamètre de 60 mm et une hauteur de 25 mm ; il est placé entre deux pierres poreuses, permettant un éventuel drainage et enfermé dans la boîte elle-même placée dans un chariot rempli d'eau afin d'assurer une saturation complète. La partie supérieure de l'échantillon est chargée au moyen d'un étrier portant des poids.

On imprime à la demi-boîte supérieure un mouvement de translation à vitesse constante (gamme de vitesse de 0,5 μ /mn à 1 mm/mn) par rapport à la demi-boîte inférieure qui est butée par un anneau dynamométrique permettant de mesurer l'effort de cisaillement. Deux comparateurs permettent de mesurer les déplacements et en particulier le déplacement horizontal égal à la différence entre le déplacement imposé et le raccourcissement de l'anneau.

Soit P le poids appliqué sur l'échantillon et F la valeur due à l'anneau dynamométrique à un instant donné ; on admet que le champ de contraintes est uniforme dans l'échantillon. Si S est la section, on a : $\sigma = P/S$ et $T = F/S$

...

Fig. n° 13 : LES COURBES INTRINSEQUES D'UNE ARGILE INTACTE PUIS REMANIEE.

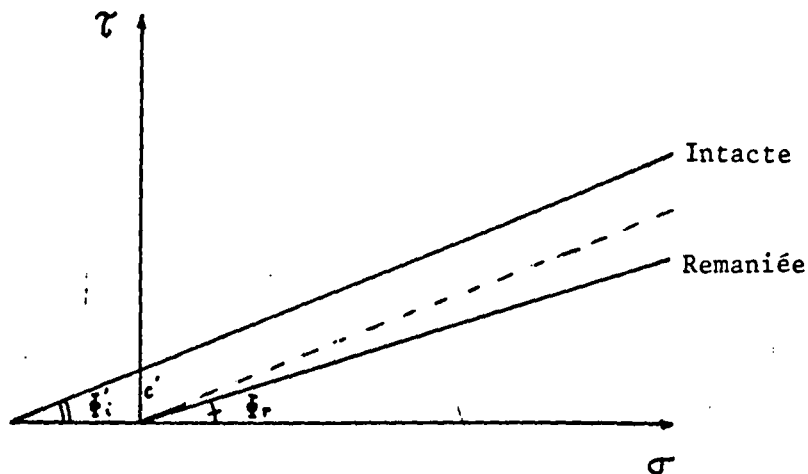
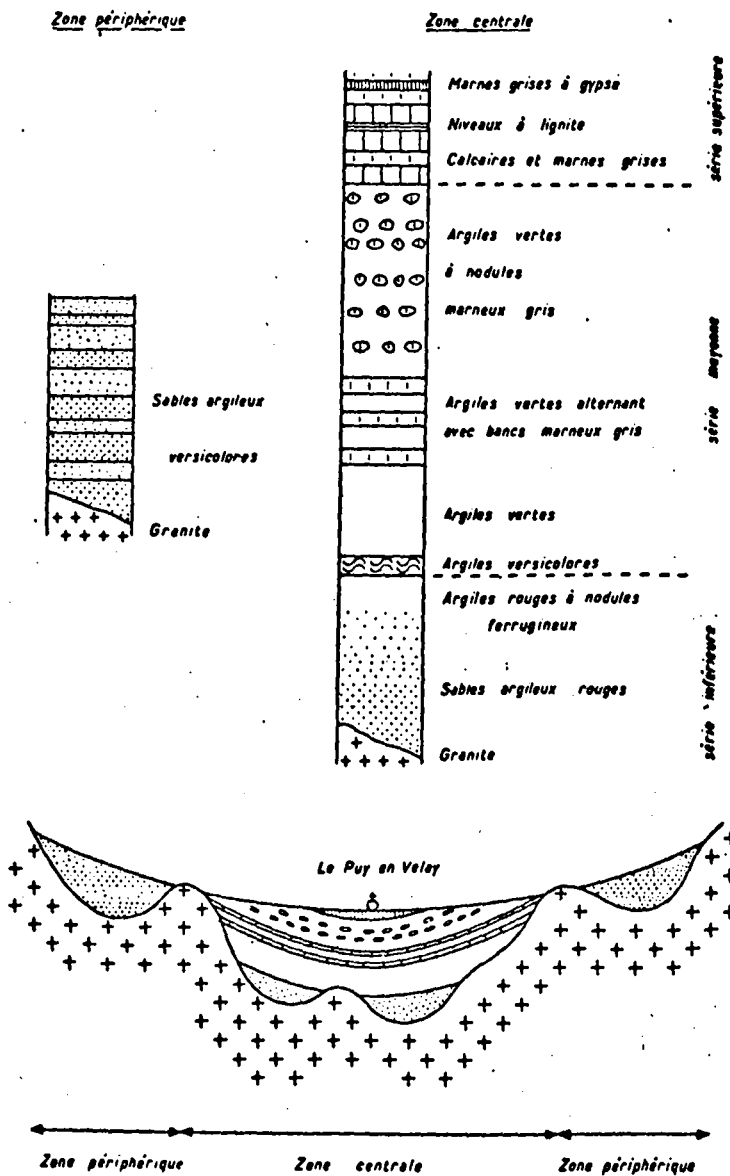


Fig. n° 14 : COUPE LITHOLOGIQUE DU BASSIN DU VELAY (Gabis - 1964)



La contrainte σ étant constante pendant l'essai, on trace la courbe représentative des variations de la contrainte tangentielle T en fonction du glissement δ dans le plan de cisaillement.

Nous avons représenté à la figure n° 12 deux allures typiques de ces courbes. La courbe (1) représente une argile surconsolidée avec un pic caractéristique correspondant à la rupture. La courbe (2) correspond au comportement d'une argile peu consistante où la rupture mal caractérisée est définie par un certain pourcentage de déformation.

On obtiendra ainsi pour chaque essai un couple de valeurs (σ_i , T_i) correspondant à un point de la droite intrinsèque. On peut alors relever, comme cela est indiqué à la figure n° 13, la valeur de la cohésion C et de l'angle de frottement interne ϕ . La droite en pointillés représente l'influence du remaniement sur l'échantillon initial : C_r (remaniée) tend à être nulle, ϕ_r n'a diminué que très peu.

1.3. - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX UTILISES

1.3.1. - LOCALISATION - DESCRIPTION

La Kaolinite et la Montmorillonite nous a été fourni par des sociétés commerciales sans description du site d'extraction.

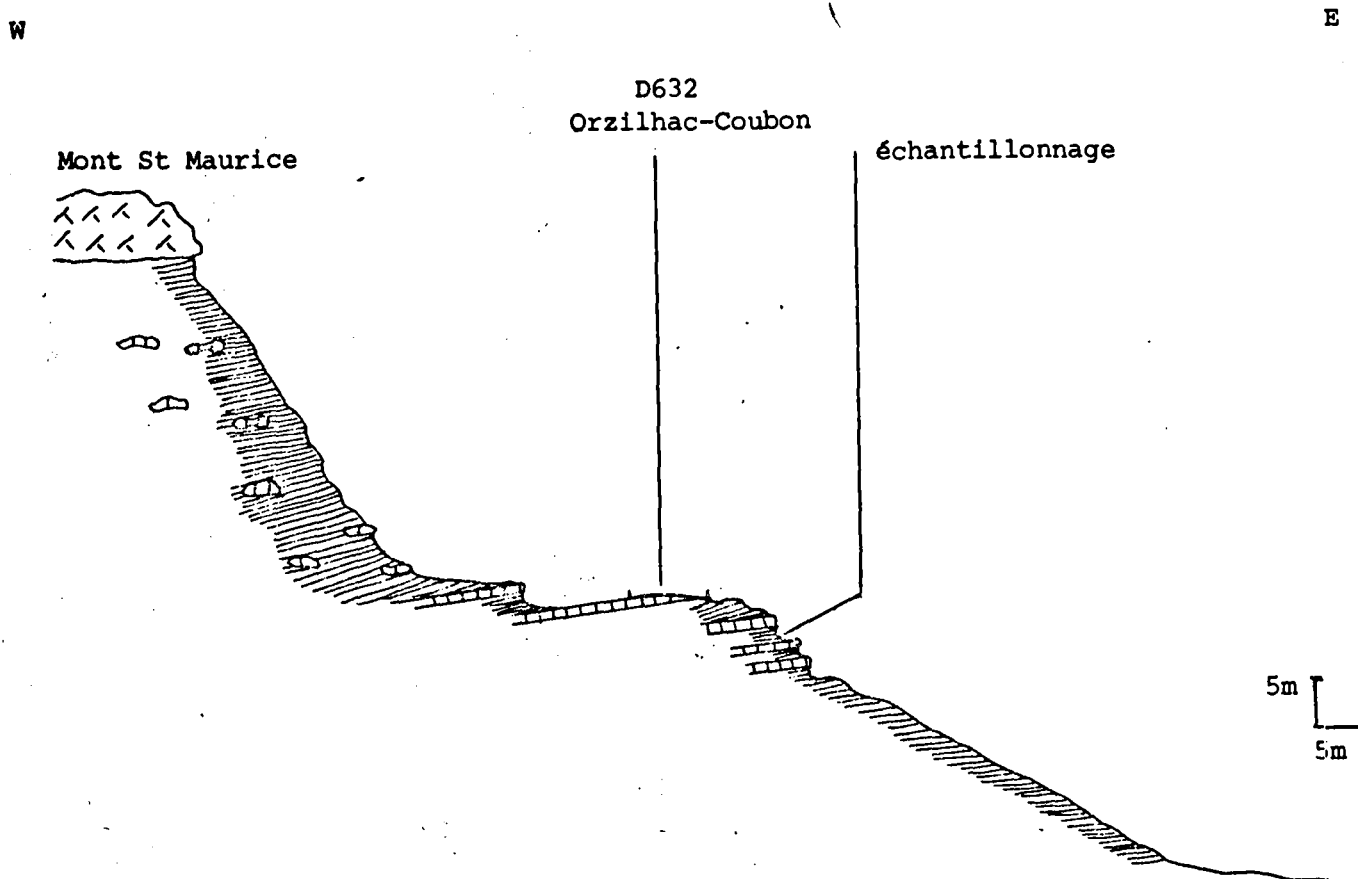
La Kaolinite provient de la région de Clérac (Charentes). Très hydrophile elle éclate en petits paquets dès qu'on la trempe dans l'eau. Les tensions osmotiques, superficielles doivent atteindre des valeurs importantes. Sa teneur en eau (10 %) à son arrivée au laboratoire est certainement inférieure à sa valeur naturelle, ce matériau ayant été stocké à l'abri de l'humidité pendant une durée inconnue.

La Montmorillonite provient de l'Ile de Kimolos (Grèce). Son gisement a une puissance de 15 m et est recouvert par 10 m de stériles. A son arrivée au laboratoire, ce matériau présentait une teneur en eau, peut-être naturelle, de 17 % environ.

L'Illite, par contre, a été échantillonnée par nos soins près du Puy en Velay, dans la commune d'Orzilhac, sur un site étudié par Gabis (1964).

Cet auteur a subdivisé la zone centrale du bassin oligocène du Velay en trois séries (cf. fig. n° 14). C'est dans la série moyenne que l'on rencontre les illites les plus pures, interstratifiées entre des bancs marneux. En effet elles ne renferment que 2 %

Fig. n° 15 : COUPE E.W. SUR LA ROUTE ORZILHAC - COUBON



BUS
LILLE

environ de quartz et un pourcentage de CaCO_3 inférieur à 10 %.

Une coupe sommaire E.W. relevée sur la route Orzilhac-Coubon nous permet d'observer de bas en haut:

- des argiles versicolores (quelques mètres)
- 15 m d'argiles vert pistache, en bancs monotones qui contiennent jusqu'à 20 % de CaCO_3 .
- des bancs marneux de 10 à 15 cm d'épaisseur interstratifiés de lits argileux d'un vert plus franc. Ce sont ces niveaux qui furent échantillonnés.
- 40 m d'argile vert-gris contenant des nodules marneux gris ;
- une coulée basaltique coiffant l'ensemble et protégeant les argiles sous-jacentes (cf. coupe fig. n° 15).

Remarque :

En place, l'argile est fragmentée grossièrement en petits cubes de quelques centimètres de côté. Sa teneur en eau à 50 cm environ sous la surface altérée, atteint 31 % (< à W_p^* voir § 2.2.1.).

1.3.2. - PROPRIETES PHYSIQUES

1.3.2.1. Sédimentométrie

Un broyage très énergique pouvant détruire jusqu'aux particules argileuses, les échantillons ne furent broyés mécaniquement que peu de temps (1 mn environ) dans un vibro-broyeur à disques oscillants.

Après tamisage, la fraction passante à 100 μ est mise en suspension dans de l'eau distillée avec un défloculant (hexamé-taphosphate de sodium) pendant 24 heures.

Pour la sédimentométrie nous avons utilisé un matériel Martin (fig. n° 16 a). C'est une balance de précision dont le fléau porte à une extrémité un tube en verre qui se déplace dans un tube plus grand posé sur le socle. A l'autre extrémité une chaînette qui est entraînée le long d'une colonne par un moteur. Celui-ci est mis en marche quand une variation de poids oblige l'indicatrice de l'origine à interrompre le flux lumineux activant une cellule photo-électrique. Le courant de déséquilibre alimente un servo-moteur dont

* W_p = limite de plasticité

Fig. n° 16 a : LA BALANCE SEDIMENTOMETRIQUE F. MARTIN

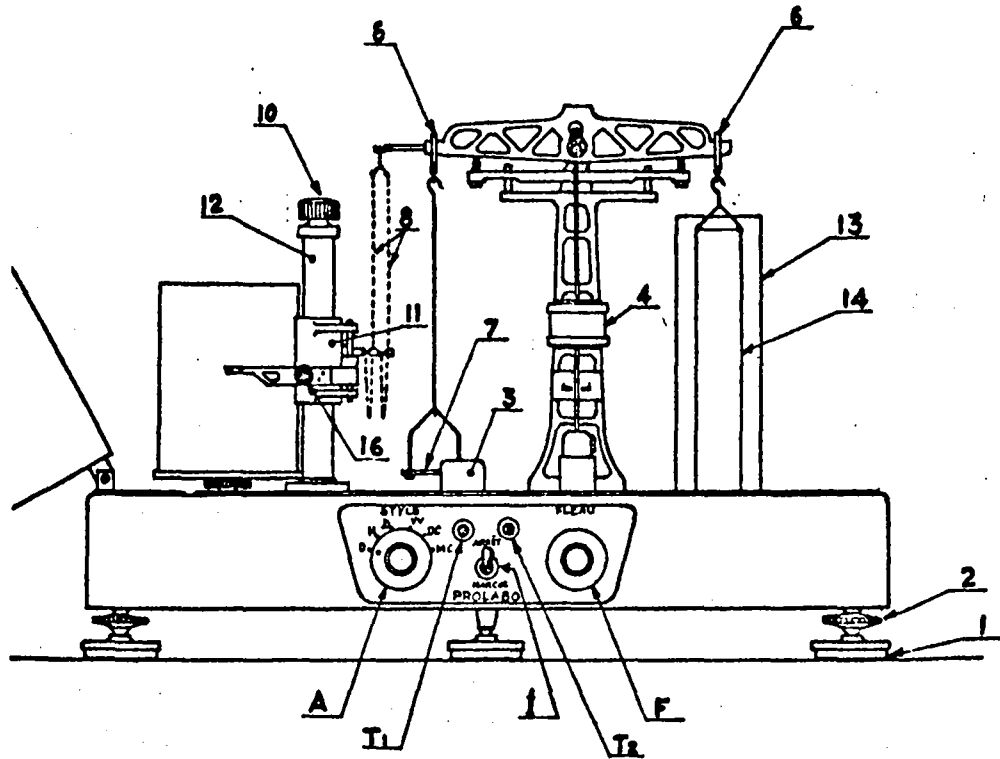
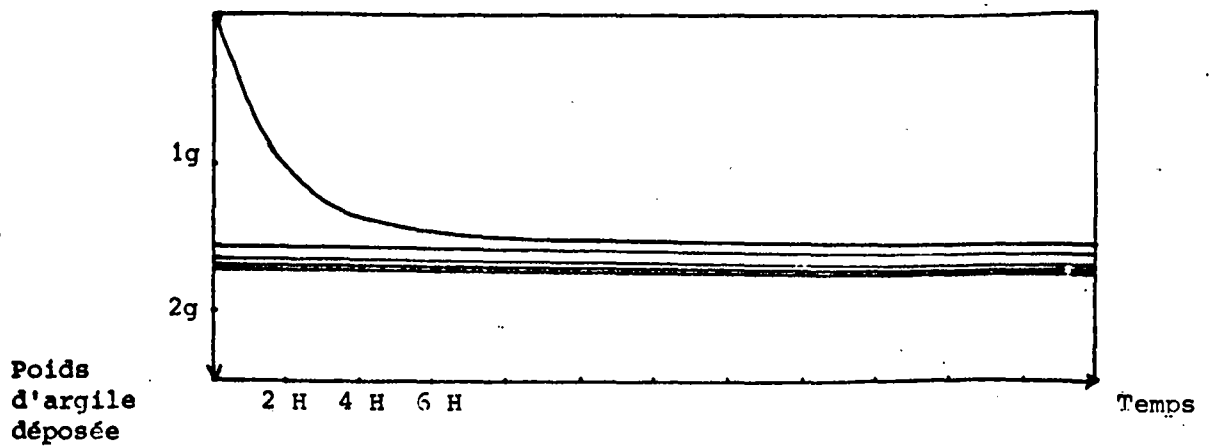


Fig. n° 16 b : COURBE REPRESENTANT LE POIDS D'ARGILE DEPOSEE EN FONCTION DU TEMPS DE DEPOT (Balance Martin)



BUS
LILLE

le rôle est de rétablir l'équilibre détruit en agissant sur la chaînette. On verse simultanément dans les deux tubes la suspension argileuse, et l'on rétablit très rapidement l'équilibre de la balance. A partir de ce temps t_0 , sur un tambour enregistreur s'inscrit une courbe qui représente l'augmentation du poids apparent de l'argile déposée dans le petit tube en fonction du temps de dépôt (fig. n° 16b). Comme celui-ci dépend de la taille des particules sédimentée, nous voyons qu'il existe une relation indirecte entre poids apparent d'argile déposée et dimensions des micelles.

Nous pouvons calculer théoriquement les temps de dépôt de différentes fractions argileuses par la loi de Stokes. Celui-ci a établi qu'une sphère rigide, se déplaçant dans un liquide au repos sous l'influence d'une force, atteignait rapidement une vitesse constante, telle que le frottement sur le liquide équilibrait la force provoquant le déplacement.

Ce frottement a pour valeur :

$$f = 6 \pi r \eta v \quad \text{où } r = \text{rayon de la sphère}$$
$$\eta = \text{viscosité du liquide}$$
$$v = \text{vitesse d'équilibre}$$

Les particules tombent sous l'influence de leur poids ; celui-ci est :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D_p - D_l) g = f' \quad \text{où } D_p = \text{densité de la poudre}$$
$$D_l = \text{densité du liquide}$$

En écrivant que les deux forces sont égales, on trouve v :

$$v = \frac{2}{9} g \times \frac{r^2 (D_p - D_l)}{\eta}$$

comme $v = \frac{h}{t}$ et que dans l'expérience h est constant (200 mm), on peut calculer le temps de dépôt t d'une particule dont on choisit le diamètre (d) :

$$t = 200 \times \frac{9 \eta}{2 g (D_p - D_l)} \times \frac{4}{d^2}$$

Le tableau n° 6 résume les temps de dépôts en fonction des dimensions choisies.

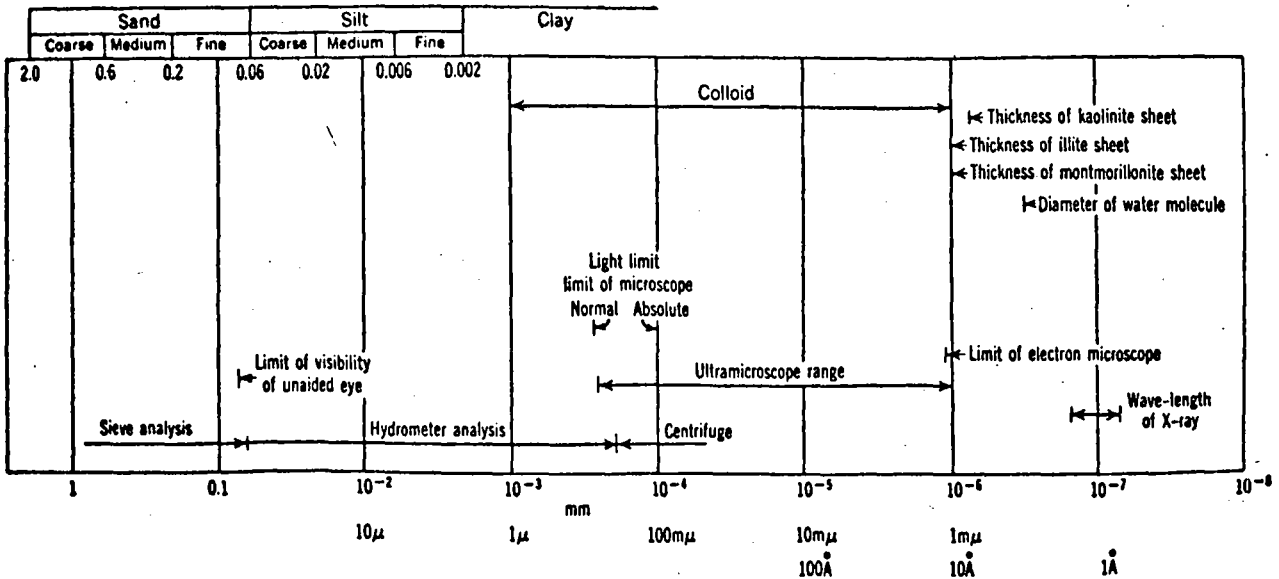
En reportant les durées correspondantes sur la courbe obtenue à la balance Martin et en traçant les tangentes en ces points, nous obtenons les pourcentages relatifs en poids des différentes fractions déposées. Celles-ci sont ensuite reportées sur un diagramme semi-logarithmique avec en abscisse la taille, en microns,

...

TABLEAU n° 6 - TAILLE DES PARTICULES EN FONCTION DES TEMPS DE DEPOT

TEMPS DE DEPOT	TAILLE DES PARTICULES DEPOSEES
T1 = 1'15	P1 = 62 μ
T2 = 3'45	P2 = 31
T3 = 11'15	P3 = 15
T4 = 33'45	P4 = 7
T5 = 1 H 41'15	P5 = 4
T6 = 5 H 3'45	P6 = 2
T7 = 15 H 11'15	P7 = 1
T8 = 45 H 33'45	P8 = 0,5
T9 = 136 H 41'15	P9 = 0,25

TABLEAU n° 7 - DIMENSIONS DES FEUILLETS ARGILEUX ET MOYENS D'OBSERVATIONS
(d'après Lambe - 1969)



des particules et en ordonnée le pourcentage des dépôts cumulés. Nous obtenons ainsi la courbe sédimentométrique d'un minéral argileux.

Remarque :

La loi de Stokes ne tient pas compte de nombreux paramètres propres aux minéraux argileux :

- elle est valable pour des particules sphériques se déplaçant dans un liquide stable, homogène. Or les particules ont un élanement particulièrement important et se meuvent dans une suspension non stable.
- elle ne tient pas compte des forces électrostatiques s'exerçant entre particules et freinant leurs chutes (mouvements style Browniens).
- l'utilisation d'un défloculant influe encore fortement sur ces forces et modifient donc la chute des particules.

Analyse des courbes obtenues

Les trois courbes obtenues sont très proches l'une de l'autre. Bien qu'étant les passants à 100 μ , les courbes débutent à 70 μ pour la Kaolinite, 50 μ pour l'Illite et 26 μ pour la Montmorillonite (fig. n° 17 a).

Bien que les différences entre courbes ne sont pas tranchées on peut constater que la Kaolinite a son D_{50}^* à 2 μ et que sous cette limite le pourcentage reste assez conséquent ce qui est inhabituel.

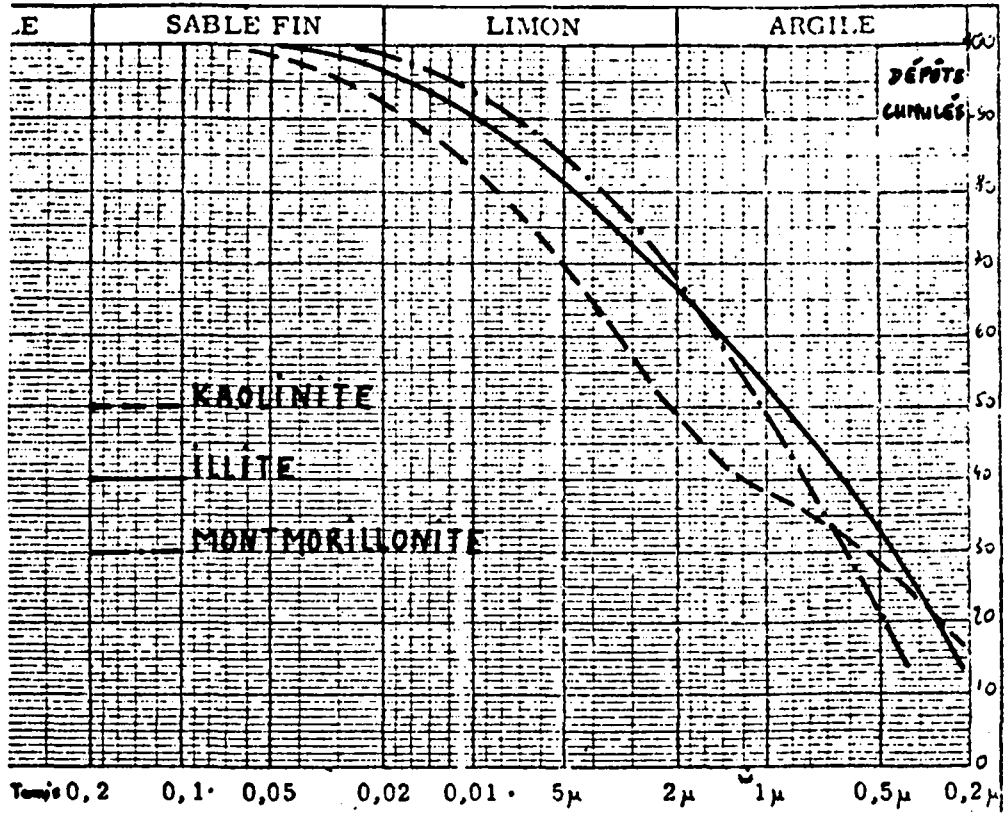
La Montmorillonite a son D_{70} à 2 μ et D_{50} à 0,9 μ . On sait en effet que ce minéral a toujours un fort pourcentage de particules inférieures à 2 μ .

L'Illite a un peu une courbe intermédiaire entre les deux argiles précédentes. Mais le fait que le pourcentage inférieur à 2 μ reste très élevé ($D_{50} = 1 \mu$) est assez étonnant. Peut-être le broyage ou l'influence du défloculant (hexamétaphosphate de sodium) sur cet échantillon ont-ils été plus efficaces ?

Lavé (1972) ayant des problèmes de dispersion avec cette argile, l'a préparée par "hydrocyclonage" et les courbes qui en

* D_{50} : diamètre maximum des particules dont le pourcentage représente 50 % du poids total du matériau analysé.

Fig. n° 17 a - COURBES SEDIMENTOMETRIQUES DES TROIS ARGILES
UTILISEES



dès particules et en ordonnée le pourcentage des dépôts cumulés. Nous obtenons ainsi la courbe sédimentométrique d'un minéral argileux.

Remarque :

La loi de Stokes ne tient pas compte de nombreux paramètres propres aux minéraux argileux :

- elle est valable pour des particules sphériques se déplaçant dans un liquide stable, homogène. Or les particules ont un élanement particulièrement important et se meuvent dans une suspension non stable.
- elle ne tient pas compte des forces électrostatiques s'exerçant entre particules et freinant leurs chutes (mouvements style Browniens).
- l'utilisation d'un défloculant influe encore fortement sur ces forces et modifient donc la chute des particules.

Analyse des courbes obtenues

Les trois courbes obtenues sont très proches l'une de l'autre. Bien qu'étant les passants à 100 μ , les courbes débutent à 70 μ pour la Kaolinite, 50 μ pour l'Illite et 26 μ pour la Montmorillonite (fig. n° 17 a).

Bien que les différences entre courbes ne sont pas tranchées on peut constater que la Kaolinite a son D_{50}^* à 2 μ et que sous cette limite le pourcentage reste assez conséquent ce qui est inhabituel.

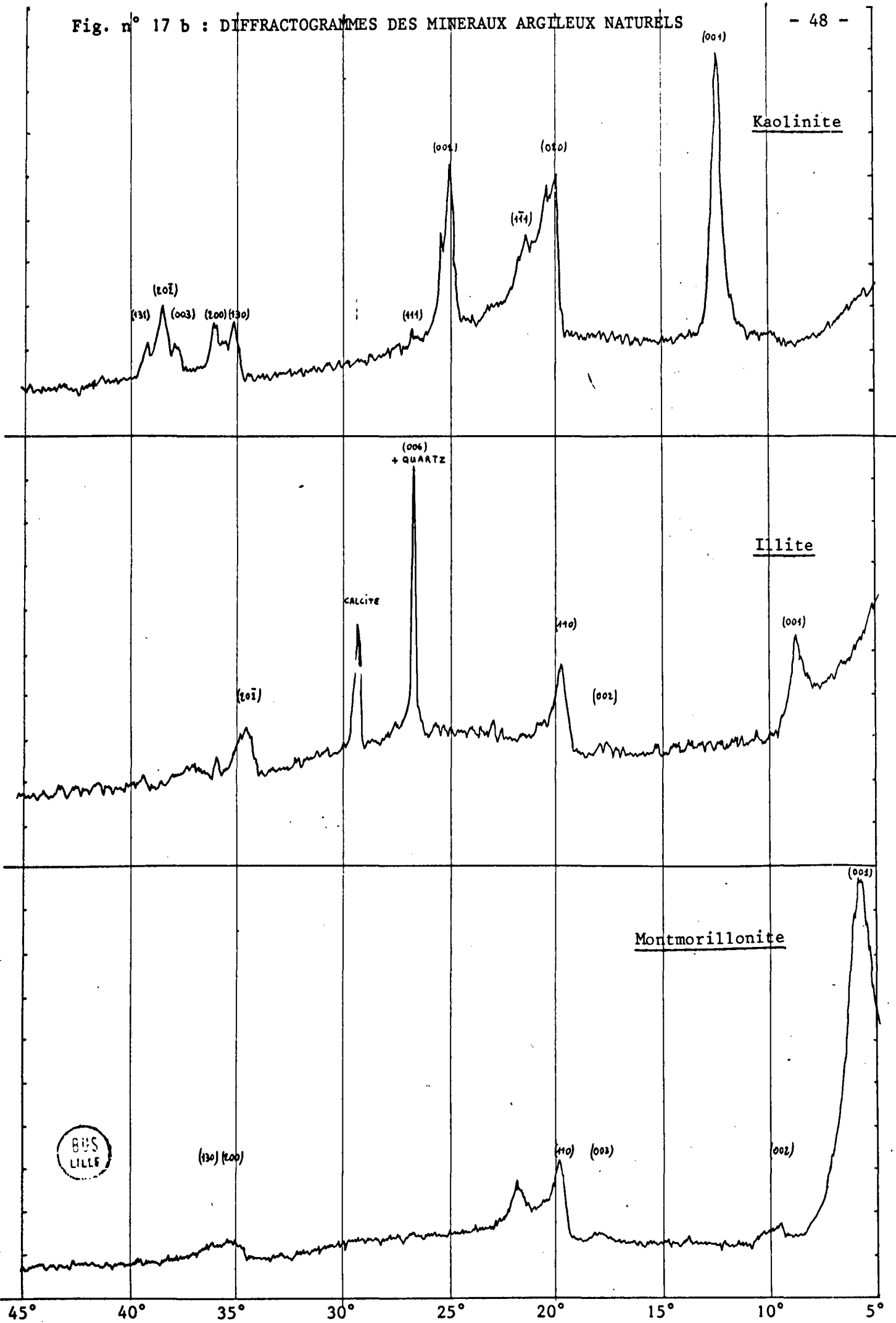
La Montmorillonite a son D_{70} à 2 μ et D_{50} à 0,9 μ . On sait en effet que ce minéral a toujours un fort pourcentage de particules inférieures à 2 μ .

L'Illite a un peu une courbe intermédiaire entre les deux argiles précédentes. Mais le fait que le pourcentage inférieur à 2 μ reste très élevé ($D_{50} = 1 \mu$) est assez étonnant. Peut-être le broyage ou l'influence du défloculant (hexamétaphosphate de sodium) sur cet échantillon ont-ils été plus efficaces ?

Lavé (1972) ayant des problèmes de dispersion avec cette argile, l'a préparée par "hydrocyclonage" et les courbes qui en

* D_{50} : diamètre maximum des particules dont le pourcentage représente 50 % du poids total du matériau analysé.

Fig. n° 17 b : DIFFRACTOGRAMMES DES MINERAUX ARGILEUX NATURELS



résultent sont assez différentes de celles que j'ai obtenues : pente plus forte de la courbe à des diamètres de particules nettement plus élevés (D_{50} de 17 à 5 μ selon la fraction obtenue après traitement).

1.3.2.2. Analyses par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des minéraux argileux naturels, non traités et non sédimentés, montrent que :

- la Kaolinite de Clérac est relativement bien cristallinée (en particulier pics (001) et (002) aigus et étroits à la base).

On note l'absence d'autres minéraux, argileux ou pas.

- l'Illite d'Orzilhac est mal cristallisée. Elle renferme de la calcite (pic à 3,03 Å) et du quartz en faible quantité (pic à 3,33 Å). Le fer, présent dans cette argile, donne un bruit de fond important sur le diffractogramme.

- La distance interréticulaire des plans (001) de la Montmorillonite de Kimolos est de 15,01 Å. Nous savons que cette équidistance est variable en fonction du nombre de couches de molécules d'eau, présentes entre les feuillets.

1.3.2.3. Poids spécifique

C'est par définition le poids par unité de volume des grains solides du sol. Nous avons employé la méthode habituelle du picnomètre à eau.

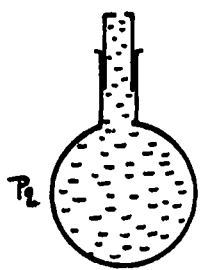
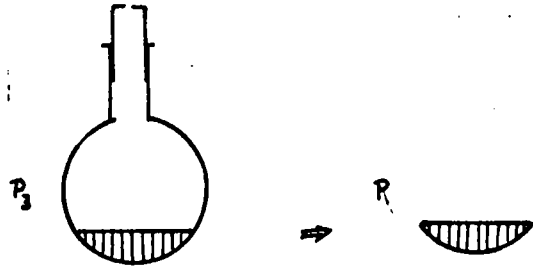
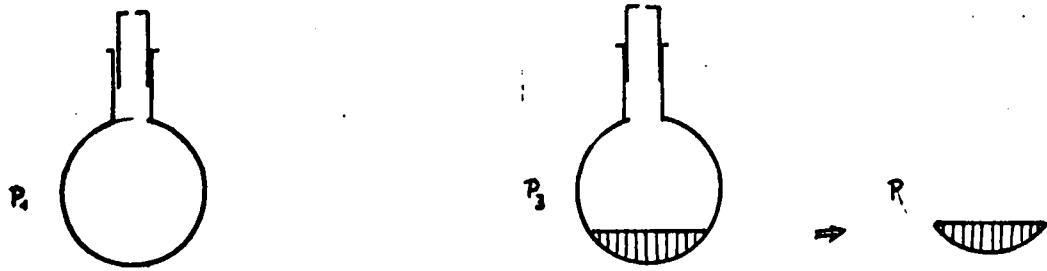
Toutefois vu l'état physique particulier aux argiles, il faut prendre plusieurs précautions :

- laisser parfaitement saturer la poudre d'argile. On doit obtenir une suspension sans aucun grumeaux (particulièrement la Montmorillonite).

- parfaitement dégazer. Pour cela l'échantillon recouvert d'eau bidistillée donc dégazée, est mis dans une cloche à vide pendant 24 heures. Cette opération a pour but de chasser l'air retenue entre les micelles argileuses dont on connaît le grand indice des vides ($e = \frac{V_v}{V_s}$).

...

Fig. n° 18 : MESURE DU POIDS SPECIFIQUE (γ_s) PAR LA METHODE DU PICNOMETRE



$$\gamma_s = \frac{P_3 - P_1}{\frac{P_2 + P_3 - (P_1 + P_4)}{d}}$$



Ensuite la manière de procéder est simple (fig. n° 18).

Nous avons obtenu :

	KAOLINITE	MONTMORILLONITE	ILLITE
POIDS SPECIFIQUE	2,572 g/cm ³ - 0,025	2,524 ± 0,016	2,683 ± 0,009

Ces valeurs sont comparables aux valeurs habituelles observées.

Nous pouvons remarquer que la Montmorillonite a un poids spécifique relativement plus faible qui est dû à son indice des vides plus grand. L'Illite est comparativement la plus dense, ceci étant dû à plusieurs raisons : des particules plus épaisses, la présence d'ions potassium relativement lourds et surtout un fort pourcentage en fer (J. Jung - illites ferrifères du Velay - 1954).

1.3.2.4. Surface spécifique

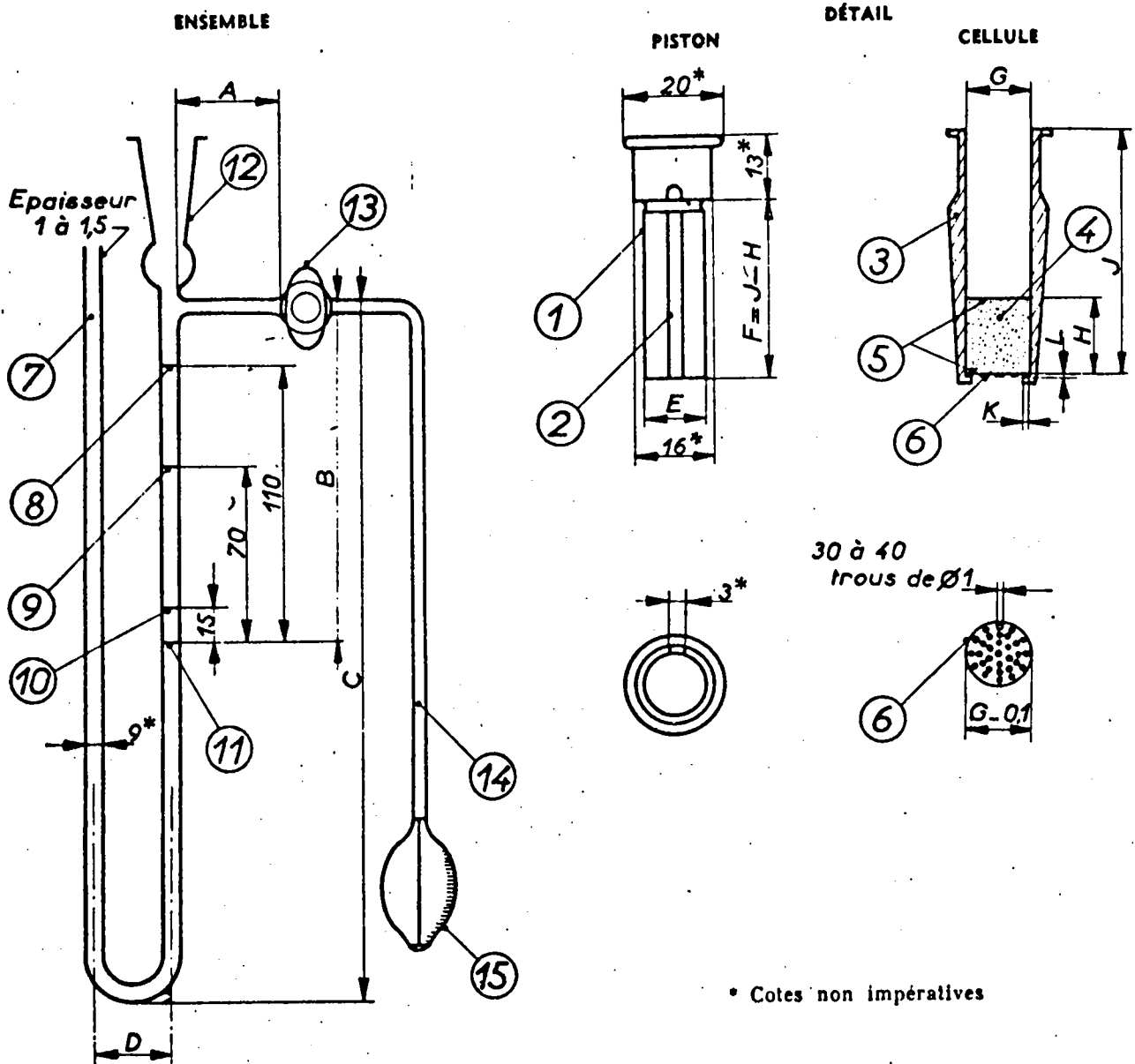
Nous avons déterminé la surface spécifique de nos échantillons argileux à l'aide d'un perméabilimètre de Blaine (Norme AFNOR - 15442) utilisé en Travaux Publics.

Cet appareil normalisé est en fait très simple (fig. n° 19) : un tube conique fermé à une extrémité par une grille calibrée dans lequel on comprime à l'aide d'un piston spécial l'échantillon sous une pression de 10 bars. Le tube ou cellule de masse est alors assujéti à un simple manomètre renfermant un liquide non volatil, non hydrosco-pique, de faible viscosité et de faible densité (dibutylphtale...). A l'aide d'une poire en caoutchouc, on fait monter le liquide dans la branche de mesure et l'on calcule le temps que met le liquide pour descendre dans le tube, ceci entre deux traits gravés.

La surface spécifique du liant se calcule donc en fonction du temps que met un volume d'air constant sous une pression déterminée et à température connue, à traverser une couche de liant tassée dans des

* BET initiales des 3 physiciens auteurs de la méthode Brunauer, Emmet et Teller.

Fig. n° 19 : PERMEABILIMETRE DE BLAINE



* Cotes non impératives

Repères	Désignation
1	Piston de tassement
2	Méplat pour sortie de l'air
3	Cellule de mesure
4	Couche de liant tassé
5	Disque de papier filtre
6	Grille perforée
7	Tube manométrique de verre
8, 9, 10, 11	Traits gravés
12	Ajutage rodé pour la cellule
13	Robinet de verre
14	Tube de caoutchouc
15	Poire aspirante

Cotes recommandées	Cotes impératives
$A \leq 50$	$G = 12,7 \pm 1$
$B = 135 \pm 10$	$E = G - 0,1$
$C = 275 \pm 25$	$H = 15 \pm 1$
$D = 23 \pm 1$	
$J = 50 \pm 15$	
$K = 0,8 \pm 0,2$	
$L = 0,9 \pm 0,1$	

conditions définies.

Il y a deux méthodes de détermination :

- méthode à porosité constante

Connaissant V le volume calibré de la cellule et ρ la masse volumique de l'échantillon, il est possible d'après la relation $m = \rho V(1 - e)$

de calculer la masse m qu'il faut utiliser quand on a choisit $e = 0,500$.

- méthode à masse constante

On détermine approximativement une masse m tel que le piston vienne en contact avec la cellule sous la pression entre le pouce et l'index (environ 10 bars).

On calcule alors facilement e d'après la même relation.

Selon que l'on ait choisi l'une ou l'autre méthode, il suffit alors de faire la moyenne arithmétique entre 3 temps de descente du liquide.

La surface spécifique S est alors calculée par la

formule :

$$S = K \frac{\sqrt{e}^3 \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{\eta}}$$

Dans laquelle :

K = constante de l'appareil (déterminée à partir d'une poudre étalon de ciment de masse volumique et de surface spécifique connues)

e = porosité de l'échantillon tassé

t = temps en secondes

ρ = masse volumique des grains (g/cm^3)

η = la viscosité de l'air à la température d'essai (en poises)

Nous avons ainsi obtenu :

ECHANTILLON	KAOLINITE	MONTMORILLONITE	ILLITE
Surf. spécifique	13400 cm^2/g	16900 cm^2/g	15300 cm^2/g

Critique de l'essai :

Cet appareil est un appareil très simple, particulièrement adapté aux liants hydrauliques qui ont une porosité moyenne

Mais pour les minéraux argileux qui ont un volume important de vide par rapport au volume solide, cet appareil n'est pas assez performant.

...

En effet cette méthode doit sous-estimer la valeur de la surface spécifique des argiles. Car l'air s'infiltrant à travers l'échantillon ne baigne que l'extrémité des micelles et non les différents feuillets de la particule.

De plus ces particules ne sont pas parallèles à (001) c'est-à-dire sédimentées. Remaniées, elles se sont enchevêtrées en "château de cartes". L'air traverse l'échantillon de la même façon qu'il traverserait une grille.

La différence entre les deux branches du manomètre s'amenuisant au cours de l'expérience, le liquide descend beaucoup moins rapidement à la fin de l'expérience.

Des mesures effectuées selon la méthode BET basée sur l'absorption d'azote et d'argon auraient données, à coup sûr, des résultats supérieurs.

Toutefois, les valeurs trouvées montrent de l'intérêt. Elles montrent que les échantillons argileux ont des surfaces spécifiques 4 à 5 fois supérieures à un ciment ordinaire ($3250 \text{ cm}^2/\text{g}$).

Elles donnent aussi une "hiérarchie" souvent valable des minéraux argileux : les particules plus petites et plus élancées de la Montmorillonite donnent une surface spécifique supérieure, presque $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Ensuite vient l'illite et la kaolinite aux particules relativement plus grandes.

Toutefois nous sommes encore très loin des valeurs de la Bentonite de Mexico ($600 \text{ m}^2/\text{g}$).

1.3.3. PROPRIETES CHIMIQUES

1.3.3.1. Calcimètre

Elle a pour but d'estimer les teneurs en CaCO_3 . Pour ce faire nous avons utilisé un calcimètre type Bernard. Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

	KAOLINITE	MONTMORILLONITE	ILLITE
% CaCO_3	< 0,5 %	< 0,5 %	8,5 % ± 0,22 %

On peut constater que les deux argiles utilisées industriellement, kaolinite et montmorillonite, ont un très faible pourcentage en CaCO_3 . Par contre, l'illite d'Orzilhac en contient un pourcentage important, bien

TABLEAU n° 8 - PARAMETRE PHYSICO-CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX EMPLOYES.

	KAOLINITE	MONTMORILLONITE	ILLITE
Provenance Etage géologique	Clérac (Charente)	Ile de Kimolos (Grèce)	Orzilhac (Massif Central) Oligocène
W naturelle	8 %	(17 %)	31 %
W _p	35	63	51
W _L	65	130	76,5
I _p	30	67	25,5
γ _s	2,574 g/cm ³	2,525	2,674
Surface spécifique	13 400 cm ² /g	16 900 cm ² /g	15 300 cm ² /g
% CaCO ₃	< 0,5 %	< 0,5 %	8,4 %
CEC (théorique)	5 à 10	100 à 130	20 à 30
CEC (vis-à-vis de Na ⁺)	2,4	32,2	7,4
Principales caractéristiques	Titanifère (3,25%)	Silicatée (59%)	Ferrique (7 %) et calciqne (8,4 %)



que l'échantillon ait été prélevé dans les niveaux les moins calcaires décrit par Gabis (1964).

D'après cet auteur la calcite apparaît sous deux formes :

- de microcristaux intimement mêlés aux minéraux argileux pour former des marnes homogènes.
- de filonnets qui parcourent l'argile en tout sens mais sans y diffuser. Ce mode de formations s'observe dans les argiles que nous avons prélevées entre les bancs marneux.

On remarquera que le carbonate intervient en diminuant la surface spécifique (cristallisation entre les feuillets) et en accroissant la densité.

1.3.3.2. Analyses chimiques des minéraux argileux naturels

Ces analyses ont été pratiquées en Fluorescence X au laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai. Pour cela, la méthode dite "des perles au borax" fut employée.

L'argile broyée finement est portée à 1100°C avec de l'anhydride borique (B_2O_3) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Grâce à des étalons fabriqués selon le même procédé et renfermant les pourcentages croissants des différents oxydes des éléments contenus dans le minéral argileux, il est alors facile de doser les constituants de chaque échantillon.

Le sodium et le potassium, vu leur faible poids atomique, ont été dosés par émission dans la flamme au laboratoire de géochimie à l'U.E.R. des Sciences de la Terre de l'Université de Lille I.

Les valeurs trouvées sont tout à fait comparables à celles obtenues par Grim (1968). Pour l'Illite les pourcentages en SiO_2 et Al_2O_3 sont inférieurs à ceux trouvés par Gabis (1964). Le pourcentage nettement plus élevé en CaO explique, pour une part, cette différence.

4. - CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE

Il est utile de remarquer que :

- 1° L'Illite d'Orzilhac est fortement ferrique et calcique. Cet état influencera de façon certaine le traitement électro-chimique de cette argile.

...

TABLEAU n° 9 - ANALYSES CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX PURS

	KAOLINITE CLERAC	MONTMORILLONITE KIMOLOS	ILLITE ORZILHAC
SiO ₂	42	59	44
Al ₂ O ₃	36	16	18
Fe ₂ O ₃	0,84	1,6	7
Mg O	0,68	0,94	4,62
MnO ₂	0	0	0
Ca O	0,1	0,8	5,45
Na ₂ O	0,30	1	0,70
K ₂ O	0,08	0,40	5,23
TiO ₂	3,23	0,1	0,6
NiO	0	0	0
ZnO	-	0	0
ZrO ₂	0	0	0
Perte au feu	17,5	9,9	15,1
TOTAL	99,67	89,74	190,78

Fluorescence X par app. Siemens type SRS.



Les teneurs en chaux corroborent les données de calcimétrie (5,45 % de chaux non carbonatée).

2° La Kaolinite de Clérac, bien cristallisée, est très riche en TiO_2 (3,23 %).

Le titane, vu sa petite taille peut venir, soit se loger dans les lacunes hexagonales de la couches tétraédrique, soit faire l'objet d'échange cationique avec le silicium, ceci selon un processus naturel.

3° La Montmorillonite de Kimolos est très silicatée. Les sites tétraédriques sont entièrement occupés par le silicium qui peut aussi faire l'objet d'une capture ionique par les sites octaédriques. Cette situation amène alors dans la structure un excès de charges électropositives.

...

DEUXIEME PARTIE

=====
=====

CONSOLIDATION ELECTRO-CHIMIQUE ET MODIFICATIONS
MECANIQUES ET STRUCTURALES

2.1. - L'ECHANGE CATIONIQUE ET LA CONSOLIDATION ELECTRO-CHIMIQUES

2.1.1. - LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES

2.1.1.1. Forces électriques agissant entre particules

Nous ne parlerons pas dans ce paragraphe des forces intracristallines mais seulement des forces qui s'exercent entre deux particules d'argile.

Ces forces ont des effets qui se contrarient et même s'annulent par interaction. En effet, des forces de répulsion vont s'opposer à des forces d'attraction.

2.1.1.1.2. Forces de répulsion

- La "double couche" électrochimique (Gouy - Chapmann - 1920)

Nous avons vu que les minéraux argileux ont théoriquement des structures cristallines précises. Mais cette rigueur structurale est couramment modifiée. En effet, lors de leurs génèses, des cations, qui devaient faire partie du réseau, sont remplacés par d'autres : c'est la substitution isomorphique. Donc si un cation de valence élevée se trouve remplacé par un autre de valence plus faible, la particule se trouve avec une surcharge négative. Les admissions les plus courantes sont celles de Si^{4+} par Al^{3+} et Fe^{+++} , ainsi que Al^{3+} par Mg^{++} .

Afin que l'ensemble eau-argile soit électrostatiquement neutre, d'autres cations sont attirés à la surface de la particule. Mais ces ions ont tendance à se répartir de manière homogène dans l'eau. La couche négative à la surface de la particule et la couche positive des cations près de la surface de cette particule forment le système appelé "double couche de Gouy-Chapmann".

Deux particules argileuses que l'on rapproche l'une de l'autre tendent à se repousser puisque les doubles couches qui les entourent sont de charges, généralement, de même signe.

L'épaisseur de cette double couche est variable : de 30 à 300 Å.

TABLEAU n° 10 - VARIATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ÉLECTROLYTE.

n _o (Mole/l)	ÉPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE EN Å			
	Z = 1	Z = 2	Z = 3	Z = 4
10 ⁻⁵	1 000	500	333	250
10 ⁻³	100	50	25	12,5
10 ⁻²	31,6	15,8	7,9	3,9
10 ⁻¹	10	5	2,5	1,25
1	3	1,5	-	-



Elle est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{D.k.T}{8\pi n_0 \epsilon^2 Z^2}}$$

où $\frac{1}{K}$ = épaisseur de la double couche (cm)

D = constante diélectrique du milieu liquide (UES)

k = constante de Boltzmann (= $1,38.10^{-16}$ UES)

ϵ = charge électrique d'un électron (= $4,8.10^{-18}$ UES)

T = température absolue (K°)

Z = valence du cation

n_0 = concentration en ions du milieu liquide (ions/cm³ c.a.d
(mole/l) x N avogadro)

Nous voyons que $\frac{1}{K}$ diminue quand n_0 ou z augmente, autrement dit, l'épaisseur de la double couche diminue quand la concentration en électrolyte ou la valence du cation absorbé augmente. Le tableau 10 nous donne les épaisseurs théoriques calculées de cette double couche en fonction de la valence des cations.

- Répulsion de Born

Deux ions de charges opposées vont être soumis à une forte attraction qui est inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare (loi de Coulomb). Lorsque la distance diminue, la force d'attraction devient considérable et les sphères d'influence des deux ions peuvent s'interpénétrer.

Cependant, ils ne peuvent occuper la même place, au même instant. Born a émis l'hypothèse de l'existence d'une force de répulsion qui est infiniment grande quand les deux ions se touchent. L'existence de cette force, entre les particules argileuses, n'a pas encore été mis en évidence.

- Hydratation de surface des particules argileuses

L'existence de pression hydrostatique élevée dans l'eau absorbée implique la présence de force de répulsion. Ladd (1961) estime que 5 000 à 6 000 atmosphères sont nécessaires pour chasser les dernières couches d'eau absorbée entre deux particules argileuses.

...

2.1.1.1.2. Forces d'attraction

- Forces de Van der Waals

Elles sont dues à la présence de moments dipolaires dans un système électrique non équilibré.

Trois effets peuvent être remarqués :

- l'effet d'orientation quand il y a attraction entre les dipôles permanents. Les particules ont tendance à se placer parallèles l'une à l'autre.
- l'effet d'induction : sous l'effet d'un champ électrique, beaucoup de molécules deviennent dipolaires et s'orientent donc selon la direction du champ.
Cet effet doit sûrement se faire sentir lors du traitement électrique d'une argilite.
- l'effet de dispersion : des déplacements relatifs dans les molécules dûs aux déplacements constants des électrons déterminent la formation de dipôles temporaires qui entraînent l'existence de forces d'attraction intermoléculaires.
Ces forces agissent à des distances inférieures à 20 Å.
- attraction électrostatique

Lorsque des particules argileuses sont floculées "bord-face" il existe une force d'attraction électrostatique entre les faces chargées négativement et les bords chargés positivement.



- Liaisons chimiques primaires

Au contact particule contre particule peuvent se développer des liaisons chimiques primaires comme la liaison de covalence où 2 atomes voisins mettent en commun des électrons périphériques.

- Cémentation (de l'anglais "cement" = ciment)

Certaines argiles renferment des carbonates, des hydroxydes de fer et des matières organiques, qui par des actions chimiques diverses (précipitation, cristallisation...), cimentent leurs structures et augmentent leurs résistances mécaniques.

2.1.1.2. Le système eau - argile

On classe généralement l'eau contenue dans une argilite en quatre catégories :

2.1.1.2.1. L'eau de constitution qui est propre à la cristallographie du minéral argileux.

On peut la déplacer à très haute température (800 à 1 000°C).

Elle provient des liaisons OH qui sont détruites de façon irréversible à ces températures et aussi de couches simples de molécules d'eau unissant par exemple une couche octaédrique et une couche tétraédrique comme dans la structure de l'Halloysite $4 H_2O$ (fig. n° 20)

Hendricks et Jefferson (1938) décrivent, en effet, la couche d'eau comme une trame à motif hexagonal. Chaque côté de cet hexagone est une liaison hydroxyle, la liaison hydrogène d'une molécule d'eau étant dirigée vers la charge négative de la molécule voisine. Un atome d'hydrogène sur deux dans une molécule d'eau participe aux liaisons hydrogènes dans la trame hexagonale. L'autre participe aux liaisons (hydrogène) entre les différentes couches d'eau.

...

Fig. n° 20 : ASPECT D'UNE COUCHE UNIQUE DE MOLECULES D'EAU
DANS LA STRUCTURE DE L'HALLOYSITE $4 H_2O$
(d'après Hendricks et Jefferson - 1938)

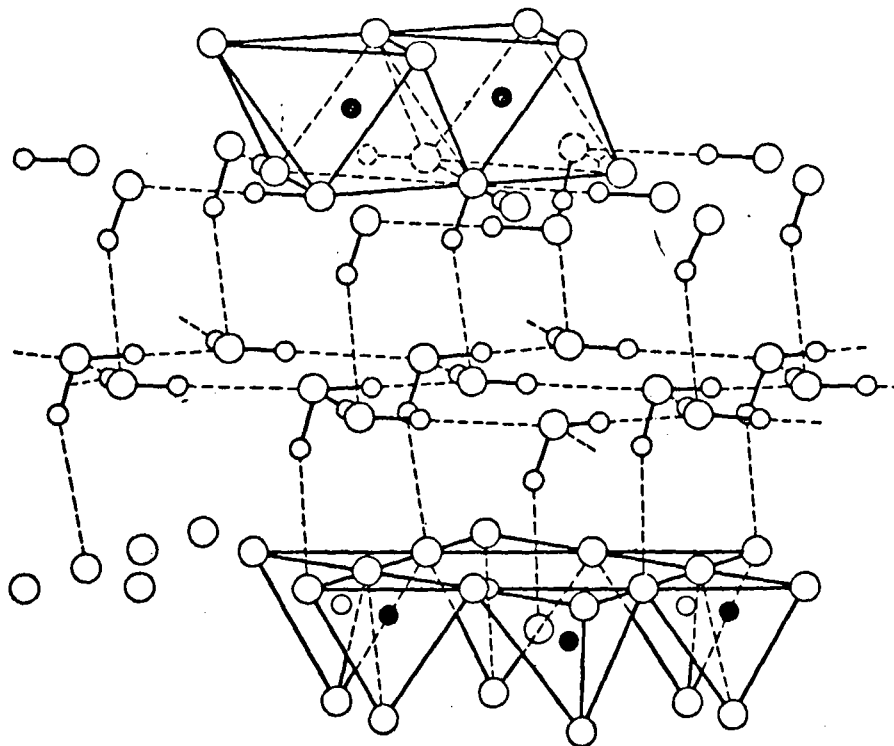
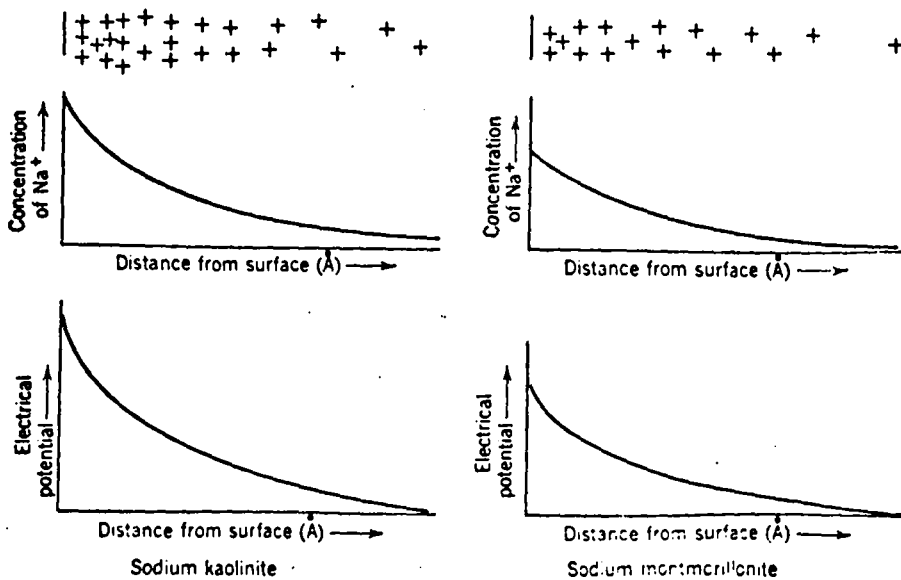


Fig. n° 20 bis : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN Na^+ ET DU
POTENTIEL ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA DISTANCE
A LA PARTICULE (d'après Lambe - 1969)



BUS
LILLE

Low (1961) a précisément décrit la molécule d'eau. Il s'agit d'un arrangement en forme de V, la distance OH étant de 0,96 Å et l'angle formé varie de 103° à 106°.

Dans la molécule, il y a 4 endroits où la densité des électrons périphériques de l'atome d'oxygène est maximale. Deux de ces régions sont dues aux liaisons OH et coïncident avec les positions des protons ; les deux autres sont dues aux paires d'électrons et sont localisées au-dessus et au-dessous du plan atomique du côté opposé au proton par rapport à l'atome d'oxygène. La distribution des charges électriques dans la molécule d'eau ressemble à un tétraèdre à deux sommets positifs et deux sommets négatifs. Le centre des charges positives, à mi-chemin entre les deux protons, s'oppose au centre des charges négatives, symétrique du premier par rapport à l'atome d'oxygène. Cette disposition tétraédrique des charges permet à chaque molécule d'eau d'être liée par liaison hydrogène à quatre autres molécules d'eau.

Ainsi l'Halloysite, 4 H₂O décrite par Hendricks et Jefferson (fig. n° 20) montre les molécules d'eau unies en forme d'hexagone sur deux couches, liées au feuillet tétraédrique et au feuillet octaédrique du type kaolinite.

Chaque couche de molécules d'eau est estimée par de nombreux auteurs dont Hendricks à environ 2,5 Å.

Après l'eau de constitution qui fait partie comme son nom l'indique de certains minéraux argileux, nous verrons trois autres catégories d'eau dont les propriétés vont varier en fonction de leurs distances par rapport à la surface du minéral argileux.

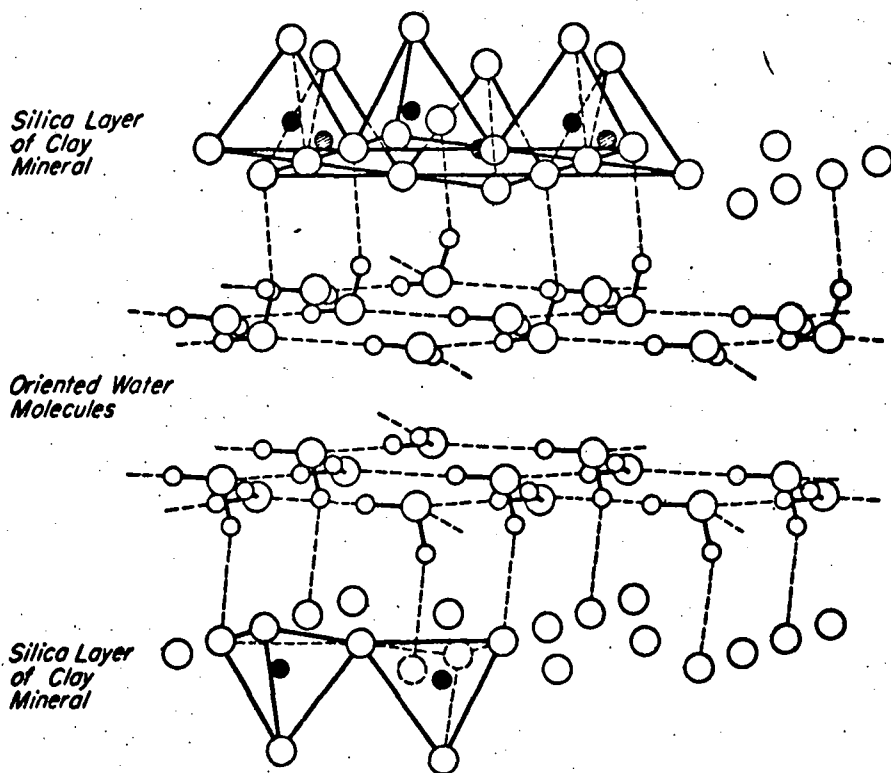
2.1.1.2.2. L'eau fortement liée

Les études entreprises sur la nature de l'eau fortement absorbée, c'est-à-dire se trouvant directement en contact avec la surface des particules argileuses, ont montré que ses propriétés physiques étaient très particulières et très différentes de celles de l'eau libre.

En étudiant les relations qui existent entre les différentes phases de l'eau, Winterkorn (1943) en a conclu que l'eau

...

Fig. n° 21 : ASPECT DE LA COUCHE D'EAU LIEE MONTRANT LE MODE DE LIAISON
ENTRE HYDROGENE ET SURFACE DES MINERAUX ARGILEUX
(Structure de la vermiculite d'après Hendricks et Jefferson - 1938)



directement retenue à la surface des minéraux argileux devait être "solide" et non liquide, et que son changement d'état en relation avec sa distance à la surface du minéral argileux est une fonction exponentielle.

Rosenqvist (1955) en mesurant les pressions de vapeur en fonction de la température a comparé, cette eau à une couche de glace de 10 Å.

Hendricks et Jefferson (1938) ont proposé un mode d'arrangement des molécules d'eau fortement absorbées en un réseau cristallin de type hexagonal, intimement fixé au réseau de la particule d'argile (fig. n° 21).

Pour cerner les propriétés physiques de ce type d'eau particulier, Low (1961) a étudié les énergies d'activation ionique dans les minéraux argileux. Il a montré expérimentalement que la structure "quasi-cristalline" de l'eau fortement absorbée entraînait les propriétés fluidiques suivantes :

- 1° Le gradient hydraulique de l'eau fortement absorbée est inférieur au gradient habituel de l'eau libre.
 - 2° La viscosité dépendrait de la force de cisaillement (liquide non newtonien).
 - 3° La viscosité augmenterait avec la proximité de la surface argileuse.
 - 4° Près de la surface argileuse, la viscosité de l'eau serait plus grande que celle de l'eau libre.
- Léonards (1962) constate qu'une argile compactée et gelée à - 24°C, contenait encore 55 % de son eau qui n'était pas gelée. (WL = 75 Ip = 50 $\gamma_d = 1,46$)
 - Ladd (1961) a calculé qu'il faudrait 5 000 à 6 000 atmosphères de pression dans les conditions normales pour éliminer l'eau liée entre deux particules d'argile.

Ces expériences montrent que les propriétés physiques de l'eau fortement absorbée sont particulières et traduisent un état "quasi-cristallin" (Grim 1968). La coalescence de la structure "quasi-cristalline" et la formation des liaisons interparticules peuvent expliquer la rigidité du système eau-argile.

...

Fig. n° 22 : VARIATION DES PROPRIETES DES ARGILES EN FONCTION DES TYPES D'EAU QU'ELLES CONTIENNENT (d'après Sergeev - 1969)

Types d'eau dans l'argile		Teneurs en eau caractéristiques des argiles	Propriétés caractéristiques des argiles
Eau solidement liée	Eau des arêtes et des cassures de la surface du réseau cristallin et eau d'hydratation "proche" des cations échangeables	1/10 de la teneur en eau hygroscopique maximale (w_M)	Résistance élevée
	Eau des surface des feuillets des minéraux argileux		La résistance diminue
Eau solidement liée et eau faiblement liée	Eau réorientée des multicouches	Teneur en eau hygroscopique maximale (w_M)	La résistance continue de baisser. Sous une pression suffisamment élevée, l'argile devient collante, adhésive ; l'adhésivité est maximale pour w_m
		Teneur en eau moléculaire maximale (w_M)	
	Eau osmotique	Limite de plasticité (w_p)	Résistance faible, Tout en restant collante, l'argile devient plastique ; elle se comporte comme un corps plastique.
Eau liée et eau libre		Limite de liquidité (w_L)	La résistance est pratiquement nulle. L'argile se comporte comme un corps liquide

w_m = teneur minimale en eau



L'épaisseur de cette couche d'eau dans un état particulier est comprise entre 10 Å (5 molécules d'eau d'épaisseur) (Grim - 1942), à 25 et même 40 Å selon les auteurs (Mattson - 1932).

Les propriétés de l'eau redeviennent celles de l'eau liquide au-delà de cette épaisseur.

2.1.1.2.3. L'eau faiblement liée

Toutes les molécules d'eau qui sont attirées se réorientent par rapport aux dipôles de l'eau fortement liée. Mais comme les forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance (loi de Coulomb), la rigidité de la structure diminue rapidement pour devenir celle d'un liquide. Mais ce liquide, bien que faiblement retenu, reste néanmoins lié entre les feuillets argileux.

Certains auteurs admettent que la teneur en eau correspondant à la quasi-totalité de l'eau liée constitue la limite de plasticité d'une argile.

Selon Sergeev (1971), l'eau faiblement liée peut être subdivisée en :

- eau réorientée des multicouches qui entourent les particules et les ions absorbés ;
- eau osmotique, attirée par la différence de concentration en ions entre la zone proche des micelles et le reste de la solution aqueuse.

En effet, la concentration en cations près de la surface du minéral argileux, entraîne une attirance de molécules d'eau, lesquelles tendent à équilibrer les concentrations donc les forces électriques (équilibre osmotique).

Lorsque disparaissent les forces électrostatiques, alors l'eau est dite libre.

2.1.1.2.4. L'eau libre

Cette eau possède les propriétés classiques. Elle traverse les interfeuillets argileux en subissant toutefois une forte attraction de la part des feuillets. En effet, la perméabilité d'un minéral argileux, qui est son aptitude à laisser passer une

...

quantité d'eau pendant un temps donné, est très faible et tend même parfois vers zéro pour certaines montmorillonites Na^+ (habituellement $10^{-6} < K < 10^{-10}$ cm/s) (Costet - 1969).

Nous avons vu dans la 2ème partie du 1er chapitre que les propriétés mécaniques des argiles dépendaient pour une grande part de leur teneur en eau. Selon cette teneur nous venons de voir que l'eau présentait des propriétés différentes. Nous allons voir maintenant comment cette eau peut être l'agent d'échanges physico-chimiques au sein d'un minéral argileux.

2.1.2. L'ECHANGE CATIONIQUE

2.1.2.1. Les causes de l'échange cationique

Les propriétés physiques, et donc les propriétés mécaniques, des matériaux argileux dépendent des cations échangeables présents. Les ouvriers de l'industrie Textile connaissent depuis des siècles les propriétés dégraissantes et blanchissantes des smectites appelées communément "Terre à Foulon". L'industrie tuilière utilise la soude comme ajout pour améliorer la plasticité de leur pâte. Les entreprises routières et autoroutières emploient maintenant couramment de la chaux vive pour améliorer grandement la portance des sols argileux, en faisant ainsi des économies importantes sur les travaux de terrassement et sur l'épaisseur noble de la chaussée. (Leroux - 1969).

C'est Thompson (1850) qui le premier étudia systématiquement l'échange cationique.

Depuis, un grand nombre de chercheurs, particulièrement dans le domaine de la chimie des sols, ont étudié de nombreux aspects des réactions d'échange.

Grim (1968) considère trois causes principales aux échanges cationiques dans les minéraux argileux.

1° Liaisons interrompues

Ces liaisons seraient localisées aux bords des couches tétraédriques et octaédriques et seraient dues à des déficits de charges que compenseraient les cations absorbés.

...

Elles ne se trouveraient pas sur les surfaces de clivage mais sur les plans verticaux, parallèles à l'axe c, dans des cavités où se logeraient aussi d'ailleurs des molécules d'eau. Ainsi des ions O^{\ominus} ou OH^{\ominus} , résultats de rupture de liaisons dans le réseau, seraient exposés aux cations présents dans l'enveloppe d'eau de la particule argileuse.

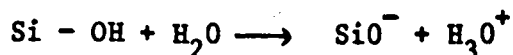
Le nombre de liaisons interrompues augmenterait avec la diminution de la taille des particules. Il augmenterait aussi avec la présence de distortions dans le réseau et une faible cristallisation.

La liaison interrompues est la cause principale des échanges cationiques dans les minéraux argileux type kaolinite, halloysite.

Pour les illites, chlorites et sépiolites, elle est une importante cause d'échanges, mais pas la principale.

Elle représente à peine 20 % des liaisons cationiques pour les smectites et les vermiculites.

Remarque : Wiklander (1964) étudia les liaisons interrompues dans les minéraux argileux et conclut que les hydroxyles seraient attachés aux siliciums des couches tétraédriques selon :



Ce qui induirait une charge négative dans le réseau.

2° Substitutions à l'intérieur du réseau

Il y a remplacement du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent dans la couche tétraédrique. L'aluminium trivalent est lui-même remplacé dans la couche octaédrique par des ions de valence moins élevée, en particulier le magnésium, et cela entraîne un excès de charges négatives dans le réseau qui sont fréquemment compensées par les cations absorbés.

Les cations échangeables dus à une substitution à l'intérieur du réseau se localisent souvent sur la surface

...

basale de clivage des couches argileuses.

Les cations, retenus par des forces dues à la substitution du silicium par l'aluminium ne semblent pas être l'objet d'échange cationique comme par exemple le potassium dans les micas (Grim - 1968).

Les substitutions dans la couche octaédrique seraient la cause majeure de l'échange cationique dans les minéraux argileux, surtout au niveau des smectites et les vermiculites où elles représenteraient 80 % des échanges.

3° L'hydrogène des hydroxyles exposés de surface

Ces hydroxyles font partie intégrale de la structure des feuillets et leur hydrogène peut être remplacé par un cation lui-même échangeable.

Il semble pourtant que les hydrogènes doivent être relativement bien liés contrairement à ceux des liaisons interrompues, et par là-même non remplaçables.

Pour la kaolinite et l'halloysite la présence d'une couche d'hydroxyles sur une face de leur plan basal de clivage rendrait important ce type de liaison.

En effet Edelman et Favejee (1940) proposent pour la smectite et l'halloysite des structures qui possèdent ce type de couche d'hydroxyles. Dans ce cas, ce type de liaison serait responsable d'un fort pourcentage des échanges cationiques pour ces minéraux. Mais ces structures ne sont pas unanimement acceptées.

2.1.2.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

2.1.2.2.1. Définition

Nous avons vu que trois types de liaisons permettaient la fixation de cations dans et entre les feuillets argileux.

Il est possible de quantifier cette substitution ou cette fixation en mesurant la capacité d'échange cationique d'une argile donnée. Elle représente la charge positive nécessaire

...

pour réaliser l'électroneutralité des particules argileuses, et elle s'exprime en milliéquivalent pour 100 g d'argile sèche.

Nous rappelons que l'équivalent-gramme d'un ion est le quotient de son poids atomique par sa valence.

Exemple : 1 équivalent $\text{Ca}^{2+} = \frac{40}{2} = 20 \text{ g}$.

Un milliéquivalent de Ca^{2+} pour 100 g d'argile sèche correspond à la fixation de 20 mg de Ca^{2+} par cette argile.

2.1.2.2.2. Mesure de la CEC d'un minéral argileux par pH

Quel que soit le type d'échange qui se produit au sein du minéral argileux la capacité d'échange ionique peut être mesurée par pH métrie.

- Principe

A son pH de saturation (toujours < 7), une solution argile H^+ - eau peut encore retenir une certaine quantité de cations. Si l'on neutralise cette solution avec de la soude NaOH, par exemple, les H^+ des positions échangeables sont neutralisés par les $(\text{OH})^-$ de la base et il y a fixation du cation Na^+ en lieu et place des H^+ neutralisés.

La quantité de base ajoutée pour atteindre pH7 est donc la somme de la quantité nécessaire pour neutraliser le milieu initial ajoutée à celle nécessaire pour occuper tous les sites d'échanges pour les cations.

- Pratiquement

Nous comparerons donc une courbe de neutralisation globale d'un minéral argileux à celle de neutralisation d'une solution d'acide fort (par exemple HCl) que l'on aura, préalablement, ajusté au même pH initial.

Le nombre de centimètres cubes, qu'il est nécessaire d'ajouter à pH7 pour neutraliser l'argile H^+ par rapport à la courbe de neutralisation de HCl, peut être

...

TABLEAU n° 11 - CAPACITE MOYENNE D'ECHANGES CATIONIQUES DE QUELQUES
MINERAUX ARGILEUX TYPES (Grim - 1968)

CEC en milliéquivalent/100 grammes	
Kaolinite	3-15
Halloysite 2H ₂ O	5-10
Halloysite 4H ₂ O	40-50
Smectite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40
Sépiolite - Attapulgite - Palygorskite	3-15

considérée comme la CEC de l'argile H^+ pour le cation Na^+ , exprimée en équivalent-gramme.

2.1.2.2.3. Les minéraux argileux et leur CEC

Pour les minéraux argileux il n'y a malheureusement pas de capacité d'échange cationique spécifique. En effet, la valeur de CEC peut varier dans une fourchette qui parfois recouvre celle d'un autre minéral, comme le montre le tableau n° 11.

Donc si, pour un échangeur d'ions synthétiques, les sites d'échange et les forces électrostatiques sont parfaitement connues, dans une argile, au contraire, la capacité d'échange est la somme de plusieurs modalités dont il est difficile de mesurer les proportions relatives.

Mukerjee et al (1943) ont montré également que, la CEC s'accroissait avec l'augmentation de la valence du cation à absorber pour des tailles ioniques voisines. Ainsi Ca^{++} , pour la kaolinite et la Montmorillonite, donne des CEC supérieures à celles observées pour Na^+ (60 Meq/100 g pour Na^+ et 90 Meq/100 g pour Ca^{++} avec une bentonite H^+). Ca^{++} et Na^+ ont des diamètres ioniques voisins, respectivement 0,99 et 0,97 Å (voir tableau n° 1).

2.1.3. LA CONSOLIDATION ELECTRO-CHIMIQUE

2.1.3.1. L'électro-osmose et l'électrolyse

2.1.3.1.1. L'électro-osmose

Nollet en 1748 décrit l'osmose comme le déplacement spontané d'un liquide à travers une paroi semi-perméable d'origine animale, sans influence d'actions extérieures, et ceci simplement par l'existence d'une différence de concentration de part et d'autre de la membrane.

Beaucoup plus tard, F. Reuss (1908) observe qu'un courant continu, fermé sur un matériau argileux provoque aussi un déplacement d'eau vers la cathode.

Ce phénomène fut nommé électro-osmose en raison de son analogie avec l'osmose s.s. ; en effet le sol joue alors le rôle d'une paroi semi-perméable mais le déplacement est ici provoqué par le circuit électrique. ...

Casagrande (1941) en énonce une loi très simple :

$$Q_e = \frac{K_e S V}{L}$$

Q_e = débit d'eau déplacée

K_e = Cte de perméabilité électro-osmotique

S = section de l'échantillon

$\frac{V}{L}$ = gradient de voltage (I_e)

Si K_e est une constante ($\approx 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm/s}}{\text{volts/cm}}$) au contraire la valeur du coefficient de perméabilité hydraulique K varie énormément, selon la finesse du matériau et sa nature.

Si l'on applique la loi d'Ohm :

$$Q_e = K_e S \frac{V}{L} = K_e S \frac{RI}{L} = K_e S \frac{\rho l}{S} \frac{I}{L} = K_e \rho I$$

Les perméabilités hydraulique et électrique étant simultanées, on peut ajouter leurs charges hydrauliques et électriques. Le débit total (Q_T) est donc égal à :

$$Q_T = K S i + K_e S I_e = S (K i + K_e I_e)$$

$$\text{soit } Q_T = \left(i + \frac{K_e}{K} I_e \right) K \cdot S$$

L'écoulement de l'eau se trouve augmenté par le passage du courant électrique quand $\frac{K_e}{K}$ est grand. Comme K_e est constant, K doit alors être le plus petit possible.

Donc l'électro-osmose trouve son intérêt dans les sols à faible perméabilité type argiles, si l'on veut y faire circuler de l'eau (drainage, circulation de solutions aqueuses...)

Le courant électrique va donc considérablement augmenter le débit d'eau initial (jusqu'à 10 000 fois), et donc la propagation des ions en solution. Toutefois Cambefort et Caron (1961) ont observé une diminution du débit d'eau avec le temps (fig. N° 25 b).

2.1.3.1.2. L'électrolyse

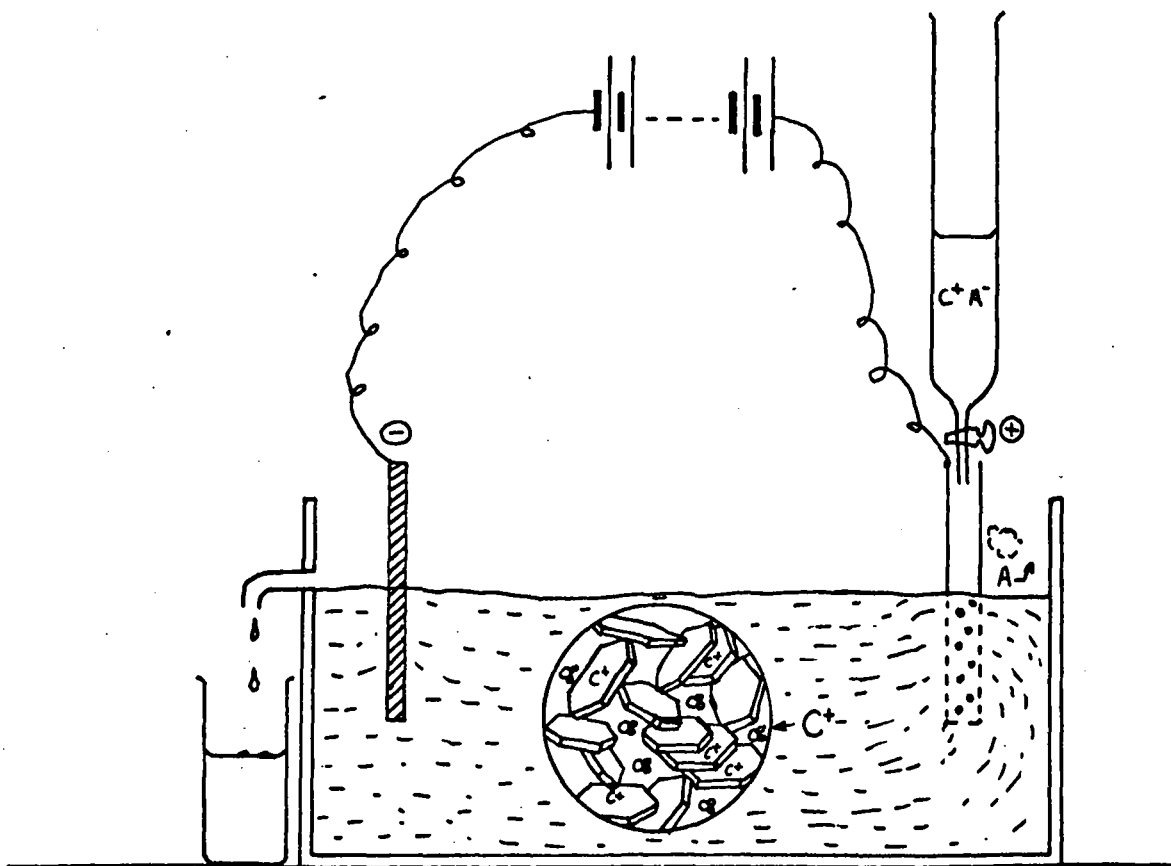
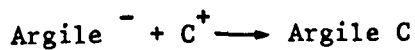
Rappelons succinctement son principe :

Si l'on fait passer un courant électrique continu dans un bain électrolytique il y a transfert des électrons anioniques de la cathode vers l'anode.

...

Fig. n° 23 : PRINCIPE DE LA CONSOLIDATION ELECTRO-CHIMIQUE

électro-osmose → drainage réversible } l'électro-
consolidation électro-chimique → consolidation irréversible } consolidation



Supposons un électrolyte $M.Cl$, Cl^- en solution, sera repoussé par la cathode et cèdera un électron à l'anode. Au contraire le métal ou métalloïde M^+ sera attiré par la cathode et en captant un électron s'y déposera sous la forme métallique M .

$2 Cl^-$ cèderont deux électrons et formeront une molécule neutre qui se dégagera sous forme gazeuse.

2.1.3.2. Consolidation électro-chimique et argiles homoioniques

2.1.3.2.1. Principe

La consolidation électro-chimique regroupe deux phénomènes distincts :

- l'électro-osmose qui en drainant l'eau du matériau vers la cathode diminue la teneur en eau de la masse argileuse entre les 2 électrodes. Malheureusement ce phénomène est réversible et ne constitue qu'une solution temporaire.
- la consolidation électro-chimique proprement dite qui facilite la circulation d'une solution saline à travers la masse argileuse, et le phénomène d'échange de bases.

Si l'on injecte dans une anode crépinée, une solution saline C^+A^- , le cation C^+ va être attiré par la cathode et son passage entre les particules argileuses va être grandement facilité par l'électro-osmose de l'eau se dirigeant vers le même pôle (fig. n° 23).

Lors de son parcours, C^+ pourra se fixer de différentes façons entre ou dans les feuillets argileux : par des liaisons interrompues, des hydroxyles libres ou même des substitutions dans le réseau argileux (cf. § 2.1.2. : causes de l'échange cationique). Il induira des modifications plus ou moins importantes des propriétés structurales et mécaniques du matériau ainsi traité.

De sorte qu'à la diminution de la teneur en eau s'ajouteront des changements irréversibles d'où l'intérêt de cette méthode de consolidation.

Fig. n° 24 : BAC A CONSOLIDATION ELECTRO-CHIMIQUE

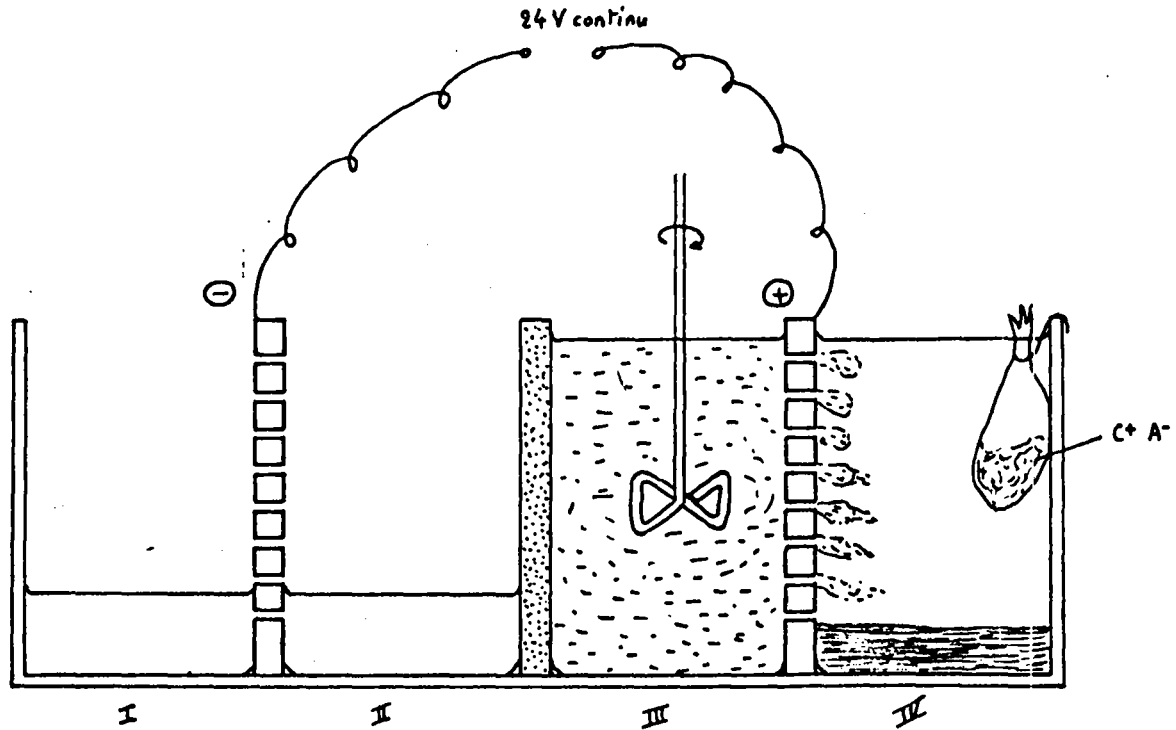


Fig. n° 25 a : VARIATION DE DEBIT AVEC LE VOLTAGE

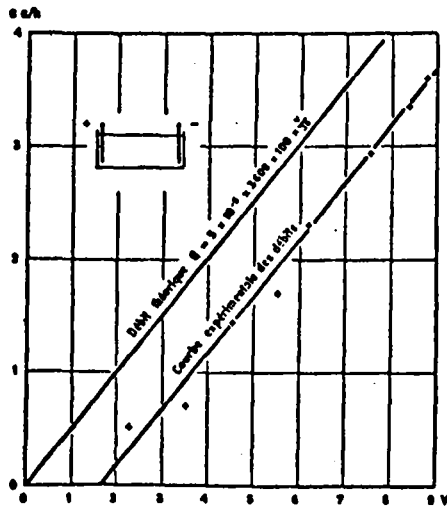
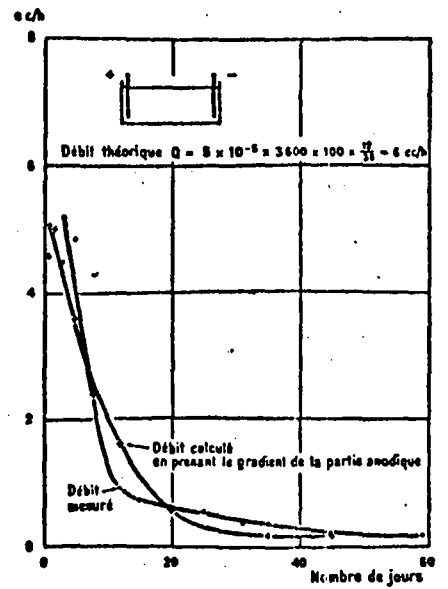


Fig. n° 25 b : CUVES ALLONGEES. DEBITS EN FONCTION DU TEMPS



BUS
LILLE

2.1.3.2.2. Bac à consolidation électro-chimique

Pour la préparation des argiles homoioniques nous avons utilisé un bac voisin de celui réalisé au laboratoire de mécanique des sols de Grenoble par Cittanova (1970).

Cet appareillage (fig. n° 24) est constitué d'un bac en plexiglas inattaquable aux acides. Au centre une plaque poreuse, dont la granulométrie des grains constitutifs a été étudiée pour permettre le passage de l'eau et empêcher celui de l'argile.

Au milieu de chaque demi-bac se trouve une électrode en graphite pur percé de trous de $\varnothing = 1\text{mm}$. On a ainsi un demi-bac anionique et un autre cationique, soit 4 compartiments (I,II,III,IV).

Le demi-bac cationique (I et II) contient un peu d'eau additionnée de HCl pour permettre la conductibilité électrique.

Dans le compartiment III est placé l'argile à traiter et la suspension est maintenue grâce à un agitateur mécanique. Dans le (IV) se trouve un petit sac en toile renfermant le sel utilisé pour l'expérience. (concentration en général, en solution aqueuse 0,5 N).

On établit une tension aux bornes de 1 V/cm soit 24 V continu à l'aide d'une alimentation stabilisée (36 V, 2 A maximum).

150 g de poudre d'argile sont ainsi traitées pendant 12 H. La résistance du bain en début d'expérience est assez élevée, 2 500 Ω environ ; progressivement elle décroît : 180 Ω après 2 heures et 30 Ω en fin d'expérience.

Le débit d'eau Q_e drainé par électro-osmose du bac anionique vers le bac cationique décroît exponentiellement en fonction du temps (Fig. n° 25 b).

2.1.3.2.3. Argiles homoioniques

Les méthodes de lavage répétés de l'argile par des solutions concentrées en chlorures (Austerweils - 1955) et de sédimentation en milieu salin (Moum - 1968, Lavé - 1972) sont longues et fastidieuses.

L'électro-consolidation en milieu aqueux permet d'obtenir une argile homoionique en un temps très court par rapport à ces méthodes et certaines caractéristiques de deux échantillons

...

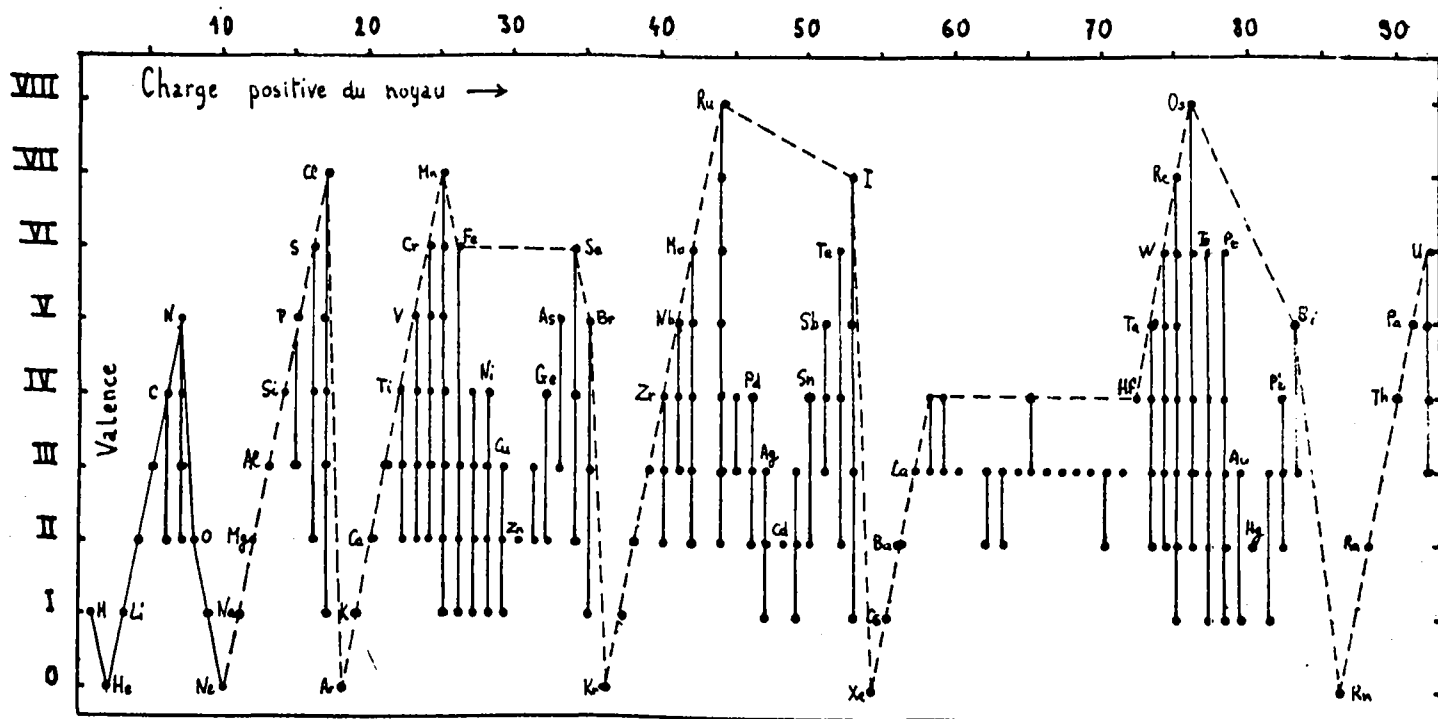


Fig. n°26 - Valences des éléments chimiques



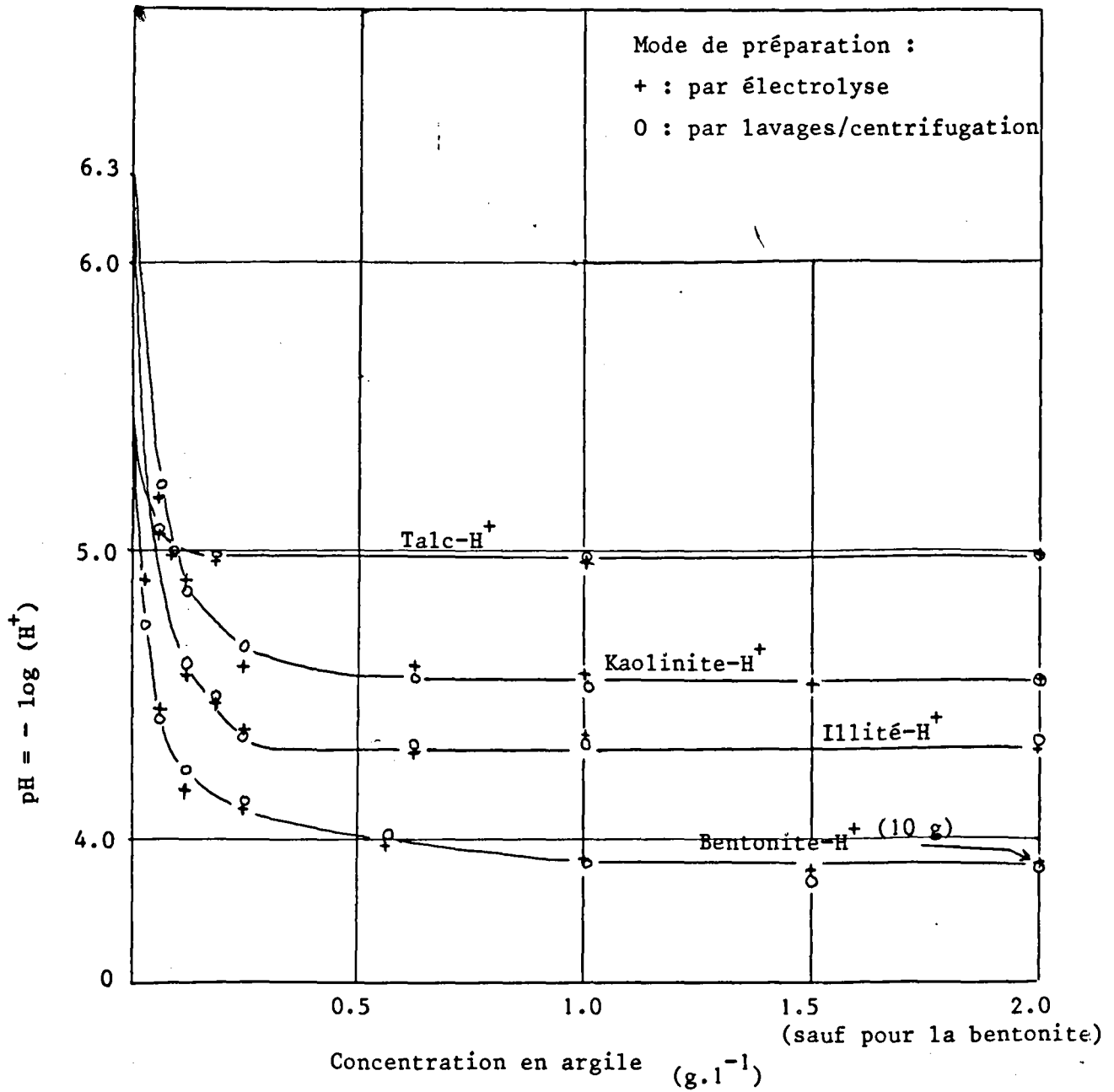


Fig. n° 27 : COMPARAISON DES DEUX MODES DE PREPARATION D'ARGILES HOMOIONIQUES PAR LA MESURE DU pH DE LEUR SUSPENSION DANS DE L'EAU EN FONCTION DE LEUR CONCENTRATION RELATIVE (d'après Cittanova - 1970)



obtenus par la méthode lavage - centrifugation et par l'électroconsolidation sont très proches l'une de l'autre (fig. n° 27).

Le facteur temps, qui joue également un rôle essentiel pour un traitement sur chantier, a été pour nous déterminant.

Les échantillons naturels sont mis en suspension 24 H avant le traitement. La solution saline sera choisie en fonction :

- des anions : les chlorures, par exemple, se dégagent à l'anode sous forme de chlore qui n'intervient pas dans la réaction.
- des cations : de diamètre ionique le plus faible et de valence la plus élevée possible. Les cations choisis sont résumés au tableau n° 1 (p 17).
- certains cations peu répandus dans les argiles naturelles (Ni^{2+} , Zn^{2+} ...) seront néanmoins testés pour permettre d'éventuelle corrélations avec les autres éléments de clarkes* plus élevés.

L'argile est traitée selon le processus décrit précédemment. Elle est ensuite lavée abondamment à l'eau distillée (pH moyen = 6,5) pour la débarrasser de la solution saline non fixée (pH acide \approx 5).

En la testant au NO_3Ag nous constatons que le chlore s'est totalement dégagé à la fin de l'opération dans la majorité des cas, en particulier pour les chlorures mono ou divalents.

Le matériau ainsi traité sera soumis à une série d'essais mécaniques pour en tester les propriétés.

2.2. - PROPRIETES MECANQUES DES ARGILES HOMOIONIQUES

Dans ce paragraphe nous allons montrer que l'échange cationique apporte des modifications importantes et jamais négligeables des propriétés mécaniques des argiles monominérales

...

* Selon Vernadsky (1924), le "clarke" est le pourcentage d'un élément chimique dans la croûte terrestre.

TABLEAU n° 12 a - CLASSEMENT DANS L'ORDRE DECREISSANT DES LIMITES
D'ATTERBERG DE LA KAOLINITE TRAITEE

W _L	K ₈₆	Al _{66,5}	Ti ₆₆	<u>Nat.</u> ₆₅	NH ₄ ₆₄	Fe ₆₄	Mg ₆₄	Ca ₆₄	Mn ₆₃	Na ₆₂	Zr ₆₀	Ni ₅₇
W _p	K ₅₃	Zr ₅₀	Al ₄₈	Ti ₄₄	NH ₄ ₄₃	Fe ₄₀	Na ₃₆	<u>Nat.</u> ₃₅	Ni ₃₅	Mg ₃₄	Ca ₃₃	Mn ₃₃
I _p	K ₃₃ ⁺	Ca ₃₁ ⁺⁺	Mg ₃₀ ⁺⁺	Mn ₃₀ ⁺⁺	<u>Nat.</u> ₃₀	Na ₂₆ ⁺	Fe ₂₄ ⁺⁺⁺	Ti ₂₂ ⁴⁺	Ni ₂₂ ⁺⁺	NH ₄ ₂₁ ⁺	Al _{18,5} ⁹⁺	Zr ₁₀



2.2.1. INFLUENCE DES CATIONS ABSORBES SUR LES LIMITES D'ATTERBERG

Après de nombreux lavages à l'eau distillée (pH = 6,5), destinés à éliminer l'excès de solution saline non fixée, l'échantillon argileux, étant floclé (pH = 3,5 à 4,6), se dépose rapidement. L'excès d'eau est facilement éliminé et par dessiccation progressive à l'étuve, nous l'amenons jusqu'à une consistance proche de WL. Pour obtenir les limites la pâte est progressivement desséchée.

2.2.1.1. Les limites de consistance de la kaolinite

Nous savons que la taille d'une particule de kaolinite, est toujours nettement supérieure aux autres minéraux argileux communs, soit environ 10 000 Å sur 1 000 d'épaisseur (d'après Ladd 1969). De plus des examens au microscope électronique à balayage (Runacher 1970 - Lavé 1972) ont défini la texture d'une kaolinite sédimentée : les particules sont groupées face-face en paquets et ceux-ci sont en contact bord-face. Cet arrangement permet l'existence de vides importants et donc d'une perméabilité plus élevée.

Ces deux faits expliquent les faibles teneurs en eau de ce minéral.

Le tableau n° 12 a classé les différents cations utilisés aux différentes limites atteintes. Nous pouvons remarquer que :

- 1° le classement décroissant de la W_L est sensiblement identique à celui de la W_p . Nous pouvons donc dire que, très souvent pour la kaolinite, à une augmentation de W_L correspondra un accroissement de W_p (K, Al, Ti, NH_4 , Fe...)
- 2° les cations présentant une valence élevée ont des limites élevées (sauf K^+). Nous pouvons expliquer ceci par la théorie de la double couche. Quand la valence croît, l'épaisseur de la double couche diminue. Ceci permet dans la kaolinite une agrégation face-face qui retient plus d'eau que l'association bord-face. (en "château de cartes").

...

Ti^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ... bien qu'ils réduisent la double couche, augmentant ainsi la teneur en eau. Celle-ci est liée par le nuage de cations fixés aux liaisons brisées (cf. § 2121) de la kaolinite.

- 3° le potassium induit les plus fortes limites. Il s'hydrate difficilement vu sa faible charge mais le champ d'influence est plus vaste. Il retient donc plus d'eau mais avec une force d'attraction très faible. De plus il favorise l'arrangement bord-face, texture qui permet un fort pourcentage d'eau.
- 4° I_p décroît avec l'augmentation de la valence, autrement dit un cation de valence élevée induira un domaine de plasticité plus restreint.
- 5° nous constaterons qu'aux cations, donnant les plus fortes limites (sauf K, cas particulier) correspondent cependant les indices de plasticité les plus faibles, donc que la partie osmotique de l'eau responsable du domaine de plasticité est faible (Sergeev 1969). Ces cations demandent donc un pourcentage d'eau assez important pour atteindre les limites de plasticité mais rapidement un excédent d'eau entraîne la liquidité.

En conclusion, nous pouvons constater que la kaolinite ne respecte pas la théorie de la double couche. En effet les cations possédant des valences élevées induisent les plus fortes limites. Par contre ils produisent les domaines de plasticité les plus faibles.

Les cations divalents, demandent peu d'eau pour atteindre leur limite de plasticité, ce fait intéressant surtout les céramistes. De plus ils donnent des I_p étendus, donc des temps d'ouvrabilité plus longs.

2.2.1.2. Les limites de consistance de l'Illite

La taille de la particule d'Illite est beaucoup plus faible que celle de la Kaolinite : environ 3 000 Å sur 100 d'épaisseur (Ladd 1969). Au microscope électronique à balayage, lorsqu'elle est sédimentée, sa structure a un aspect anastomosé en "nid d'abeille".

L'analyse granulométrique donnant des particules de 5 μ minimum (Lavé 1972), admet que les grosses particules ont été dissociées en particules plus petites, arrangées en face-face lors de la sédimentation.

...

TABLEAU n° 12 b - CLASSEMENT DES LIMITES D'ATTERBERG DE L'ILLITE TRAITEE AVEC DIFFERENTS CATIONS

W _L	Zn _{94,5}	Fe ₉₀	NH ₄ _{87,1}	Na _{84,5}	Ni _{84,5}	K _{82,4}	Mn ₈₂	Al _{78,5}	Nat _{76,5}	Mg _{76,5}	Ca _{71,1}	Ti _{69,4}	Zr _{68,5}
W _p	Ni _{66,5}	NH ₄ _{65,3}	Zn _{63,5}	Al _{61,5}	Fe ₅₉	Zr _{57,7}	Ti _{57,3}	Mg _{55,4}	Mn _{55,4}	K ₅₂	Nat ₅₁	Na _{47,5}	Ca ₄₃
I _p	Na ₃₇	Fe ₃₁	Zn ₃₁	K _{30,4}	Ca _{28,1}	Mn _{27,5}	Nat _{25,5}	NH ₄ _{24,8}	Mg _{21,1}	Ni ₁₈	Al ₁₇	Ti _{12,1}	Zr _{10,9}

Cette structure, ainsi que la taille moyenne de ce minéral argileux nous donne des valeurs de limites nettement plus élevées (10 à 15 %).

Le tableau n° 12 b classe les différents cations aux différentes limites. Sur ce classement nous pouvons faire les remarques suivantes :

- 1° les limites décroissent avec l'augmentation de la valence dans la majorité des cas (théorie de la double couche).
- 2° le domaine de plasticité décroît aussi avec l'augmentation de la valence, les cations tri et tétravalents donnant les plus faibles I_p .
- 3° le fer et le zinc font exception à cette règle. Pourtant cette Illite du Velay a déjà un fort pourcentage en fer (illite ferri-fère de Jung - 1954). Nous verrons que malgré cela elle acceptera encore un fort pourcentage de fer³⁺ (cf. § 231). Peut-être ce cation se loge-t-il dans les alvéoles en formant avec les molécules d'eau des hydroxydes de fer III. En effet ce dernier peut se former par électro-oxydation en milieu alcalin (même phénomène que pour $Ni(OH)_3$ dans les piles alcalines). Lors de l'électro-consolidation le pH est fortement acide (2,5) à l'anode et fortement alcalin à la cathode (9 à 10) et au cours de l'expérience il y a augmentation progressive du pH à l'anode. Le milieu neutre à légèrement alcalin du bac anionique est peut-être suffisant pour produire cette réaction en fin d'expérience.

La géochimie nous dit aussi que l'hydroxyde de fer III est pratiquement insoluble dans l'eau en milieu neutre ou basique et forme aisément des solutions colloïdales (action cimentante du fer III).

- 4° le pourcentage du potassium dans une illite n'est jamais négligeable (ici supérieur à 5 %) puisqu'il fait partie intégrante de sa structure, lorsqu'entre les feuillettes il unit les 6 oxygènes d'une lacune tétraédrique aux 6 autres opposées. Le pourcentage de K que ce minéral argileux a absorbé est faible. Cela entraîne des limites légèrement supérieures de celles de l'argile non traitée.

...

TABLEAU n° 12 c - CLASSEMENT DES LIMITES D'ATTERBERG DE LA MONTMORILLONITE
TRAITEE AVEC DIFFERENTS CATIONS

W _L	Zr ₁₉₆	K ₁₄₆	NH ₄ ₁₃₂	<u>Nat</u> ₁₃₀	Na ₁₂₈	Ni ₁₂₂	Ca ₁₁₄	Al ₁₀₀	Ti ₉₇	Mg ₉₇	Fe ₆₈
W _p	Zr ₁₀₀	NH ₄ ₇₉	K ₇₆	Al ₇₂	Na ₇₀	Ni ₇₀	Ca ₆₇	Ti ₆₄	<u>Nat</u> ₆₃	Fe ₆₂	Mg ₅₁
I _p	Zr ₉₅	K ₇₀	<u>Nat</u> ₆₇	Na ₅₈	Ca ₅₇	NH ₄ ₅₃	Ni ₅₂	Mg ₄₆	Ti ₃₃	Al ₂₈	Fe ₆



5° comme pour la Kaolinite, le domaine de plasticité décroît avec l'augmentation de la valence du cation absorbé, ceci à concentration égale. (sauf pour le fer)

En effet les indices de plasticité les plus forts sont dus aux cations mono puis divalents (Na et K en particulier) et les plus faibles pour les cations trivalents (Al^{3+}) puis tétravalents (Ti^{4+} et Zr^{4+}).

2.2.1.3. Les limites de consistance de la Montmorillonite

C'est le minéral argileux qui possède les plus petites dimensions : 1 000 Å sur 10 d'épaisseur. Le film d'eau dont il peut s'entourer est épais : 300 Å (Ladd 1969). Ce minéral peut absorber un fort pourcentage d'eau. Il est capable de gonflements considérables. De plus cette eau est liée assez fortement à la particule car celle-ci a un déficit de charge important et les tensions de surface sont très conséquentes.

Au microscope électronique l'aspect du minéral sédimenté est celui d'une structure "spongieuse", alvéolée, où les particules formant les piliers se sont anastomosées.

Le tableau n° 12 c classe les cations dans l'ordre décroissant de leur teneur en eau aux différentes limites. Nous remarquerons les faits suivants :

1° les limites et le domaine de plasticité décroissent quand la valeur du cation augmente. Les trivalents et les tétravalents donnent en effet les valeurs les plus faibles.

Corrélativement les cations monovalents donnent les pourcentages les plus forts, avec Na et surtout K.

2° les limites et le domaine de plasticité donnés par le potassium sont élevés comme pour les 2 autres argiles. Keller (1963) a montré que la fixation de K sur une argile Te/Oc/Te gonflante pouvait conduire à la formation d'Illite. Ce cation se fixe alors entre les couches tétraédriques de 2 feuillets distincts et unit 6 oxygènes de part et d'autre. Il ne peut en aucun cas, vu sa

...

faible charge et son diamètre ionique important, venir se loger dans les lacunes octaédriques.

- 3° la position du zirconium est particulière : en effet il entraîne les plus fortes limites, le plus fort I_p et ceci de façon très nette. Sa valence 4 aurait dû le classer avec le Ti^{4+} ou le Al^{3+} .
- 4° Mg donne les limites les plus faibles et un domaine plastique peu étendu. Nous savons que ce cation est contenu naturellement dans la Montmorillonite. Ce traitement amène peut-être à saturation les sites d'échange et ainsi l'équilibre électrique étant près d'être réalisé, les particules argileuses absorbent-elles peu d'eau.

2.2.1.4. Conclusions sur les modifications des limites de consistance

- Nous pouvons dire que généralement les limites de liquidité et de plasticité s'accroissent quand la valence du cation échangé diminue, ce qui, d'après la théorie de Gouy-Chapmann, s'explique par l'augmentation de l'épaisseur de la double couche.

La kaolinite paraît échapper partiellement à cette règle ($W_L Fe^{3+} > W_L Mg > W_L Ca > W_L Na$). Scott et al (1963) ont d'ailleurs obtenu des résultats comparables.

- le potassium, de faible potentiel ionique, a un champ d'influence étendu. Il induit toujours pour tous les minéraux argileux utilisés les plus fortes limites sauf pour l'Illite qui en renferme déjà un pourcentage important.
- généralement I_p diminue quand la valence du cation absorbé augmente, sauf dans le cas du fer pour l'Illite et du zirconium pour la Montmorillonite.

Nous pouvons donc dire d'une façon générale que les limites et le domaine de plasticité diminuent quand la valence croît. Cependant il existe des exceptions d'ailleurs différentes d'une argile à l'autre. Donc en première approximation l'emploi d'une solution saline contenant un cation trivalent ou tétravalent, pour traiter un sol argileux, va en améliorer les caractéristiques mécaniques.

Au contraire l'absorption d'un cation di ou monovalent va augmenter les limites et surtout le domaine de plasticité. Cette

...

Mineral	Exchange- able Ion	Liquid	Plastic	Plasticity	Shrinkage
		Limit (%) W_L	Limit (%) W_P	Index (%) I_P	Limit (%) W_S
Montmorillonite	Na	710	54	656	9.9
	K	660	98	562	9.3
	Ca	510	81	429	10.5
	Mg	410	60	350	14.7
	Fe ²⁺	290	75	215	10.3
Illite	Na	140	73	67	—
	Na	120	53	67	15.4
	K	120	60	60	17.5
	Ca	100	45	55	16.8
	Mg	95	46	49	14.7
Kaolinite	Fe	110	49	61	15.3
	Fe ²⁺	79	46	33	—
	Na	53	32	21	26.8
	K	49	29	20	—
	Ca	38	27	11	24.5
Attapulgite	Mg	54	31	23	28.7
	Fe	59	37	22	29.2
	Fe ²⁺	56	35	21	—
	H	270	150	120	7.6

TABLEAU n° 13 - Variations des limites de consistances et des indices de plasticité des argiles en fonction de l'eau absorbée (d'après LAMBE et al 1969)

propriété peut intéresser l'industrie céramique ou tuilière en facilitant la mise en oeuvre de la pâte argileuse.

- bien que le calcium donne à l'argile traitée un indice de plasticité proche de la moyenne, il diminue pourtant les limites. Il y a formation de silicates et d'aluminates de calcium hydratées dont le pourcentage va croissant avec le temps (Leroux 1969). On constatera que l'Illite est peu réactive avec cet élément.

L'argile NH_4 a un comportement qui ressemble à celui de l'argile K^+ . Le grand rayon ionique de l'ammonium (1,43 Å) induit une enveloppe d'eau peu liée mais très étendue ; d'où des limites élevées mais un domaine de plasticité moyen et même faible (kaolinite).

2.2.1.5. Validité des résultats obtenus

De nombreux auteurs ont étudié l'influence des ions sur les minéraux argileux. Mais la plupart se sont limités à quelques cations parmi les plus communs (Na, K, Ca, Mg). Lambe et al (1969) ont étudié d'autres cations moins répandus comme NH_4^+ , Li^+ , H^+ et Fe^{+++} .

Si nous nous référons au tableau n° 13 nous constatons que :

- la moyenne des valeurs (W_L) est comparable à celle que nous avons obtenu pour la Kaolinite et l'Illite, respectivement 60 à 90.

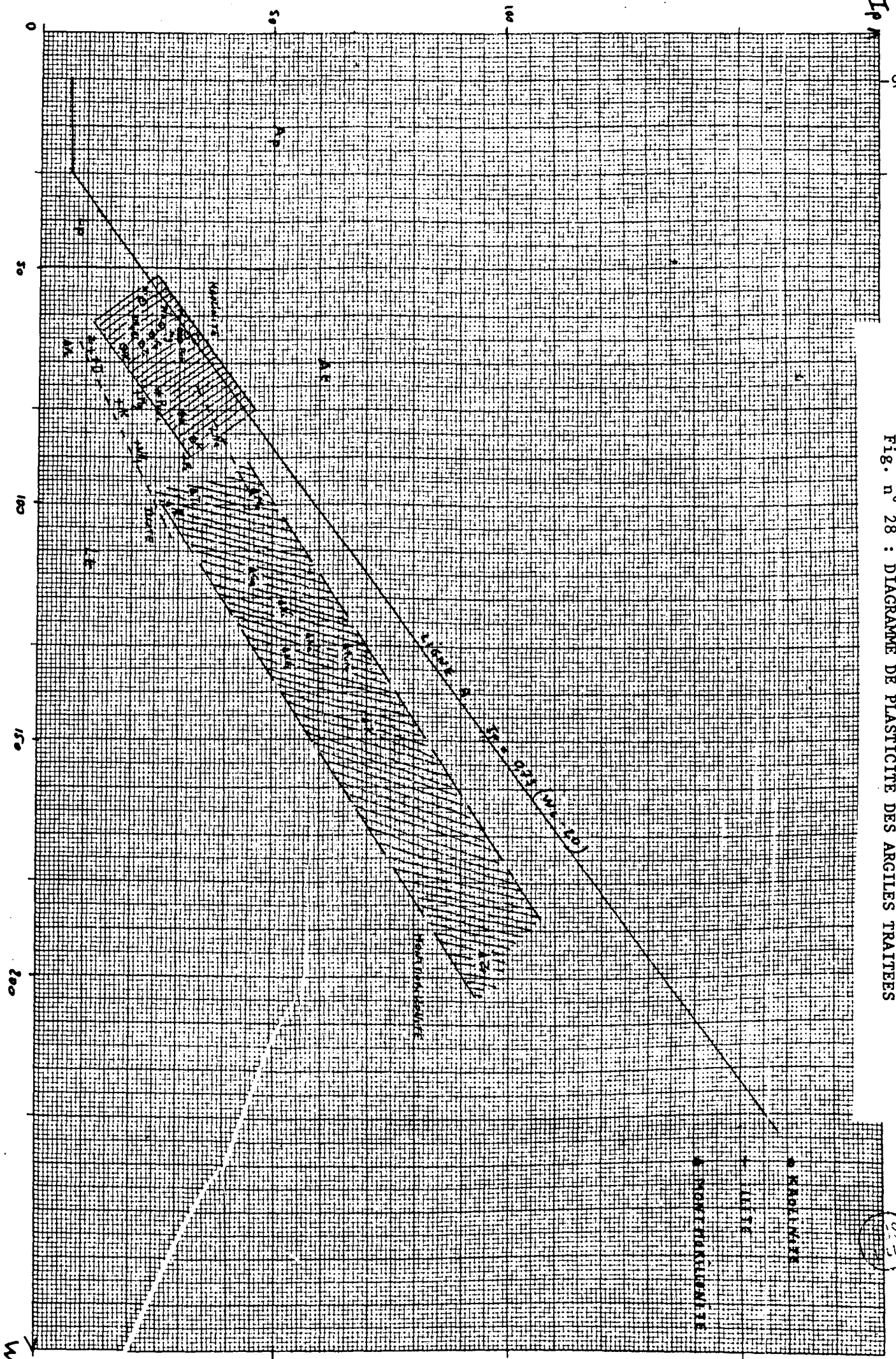
Par contre pour la Montmorillonite elles se situent nettement en-dessous : 130 au lieu de 500.

Ces auteurs toutefois indiquent dans leurs résultats que le minéral argileux utilisé est tout à fait particulier. En effet la bentonite du Wyoming possède les limites les plus élevées parmi toutes les montmorillonites testées.

- si nous classons les limites de liquidité des argiles traitées par ces auteurs nous constatons qu'elles sont comparables à nos résultats, à savoir pour des valeurs décroissantes de W_L :
Kaolinite : Fe, Mg, Na, K, Ca (K plus élevé dans nos essais)
Illite : Na, K, Fe, Ca, Mg (Fe plus élevé)
Montmorillonite : Na, K, Ca, Mg, Fe (inversion K, Na)

...

Fig. n° 28 : DIAGRAMME DE PLASTICITE DES ARGILES TRAITÉES



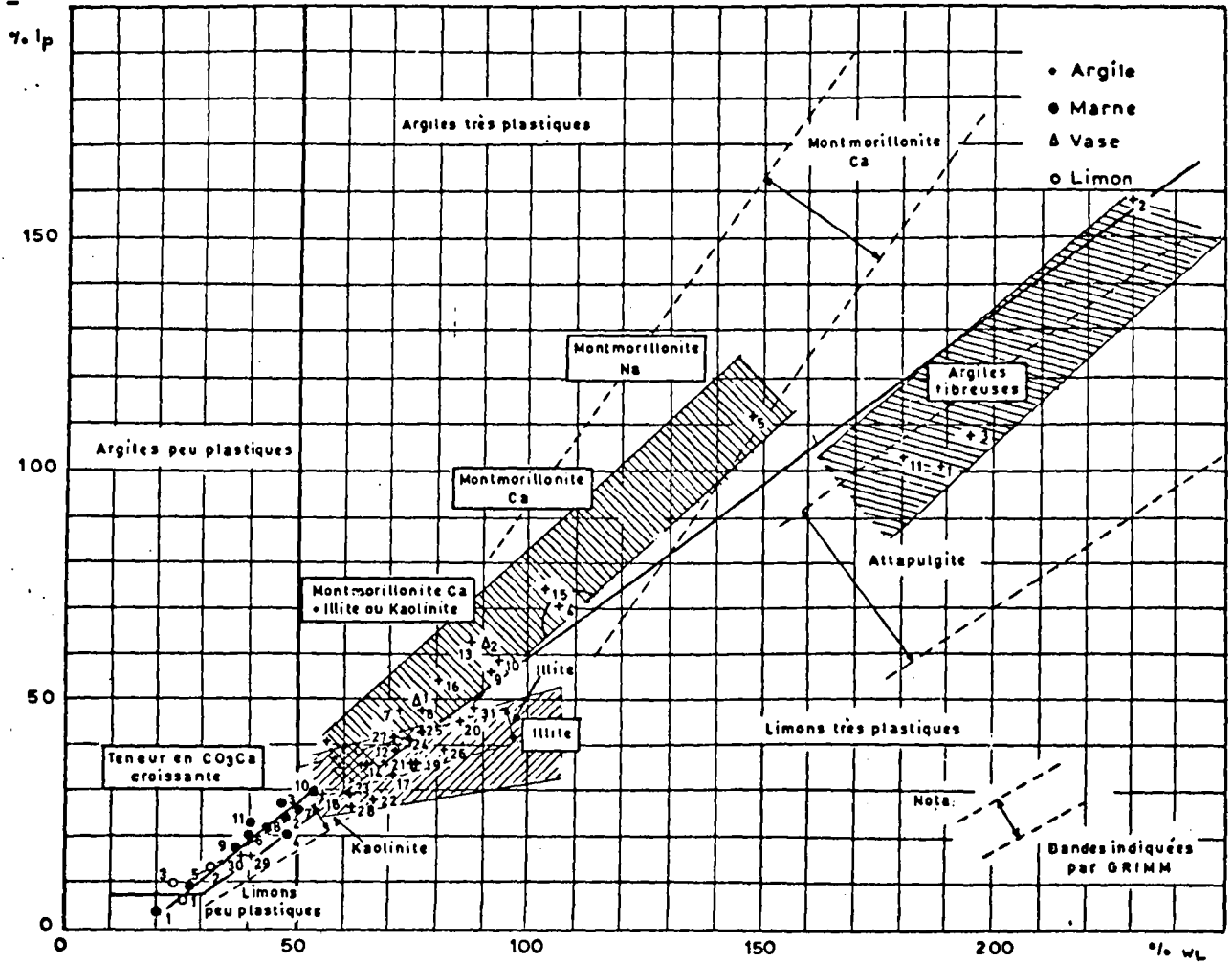


FIG 29 - Relation entre l'indice de plasticité et la limite de liquidité (PILOT 1970)

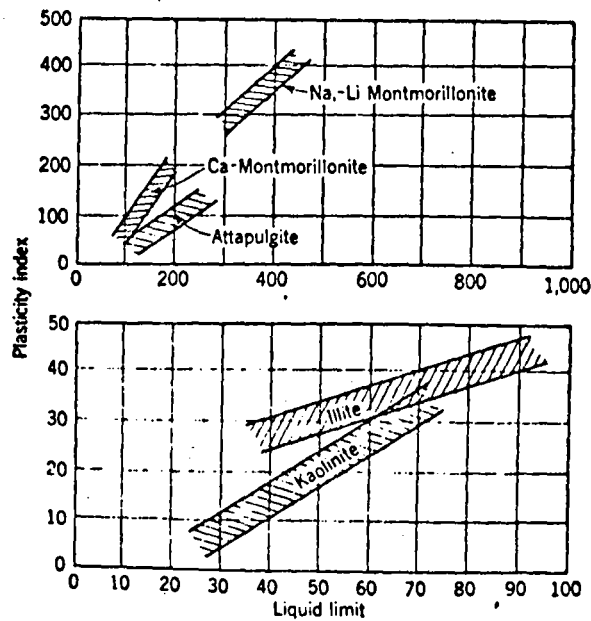


FIG 30 - Relation entre I_p et W_L de quelques minéraux argileux (GRIM 1968)



NOTE : On peut regretter que peu d'auteurs indiquent précisément les conditions expérimentales et l'origine du matériau qu'ils emploient.

Casagrande (1951) a montré l'existence d'une loi empirique entre I_p et W_p : $I_p = 0,73 (W_L - 20)$. La droite ainsi définie, liquide "A", délimite :

- un domaine "argile"
- un domaine "limon"

Ces deux domaines sont arbitrairement subdivisés en deux à $W_L = 50$ %. Les limites de liquidité supérieures à ce pourcentage indiquent des matériaux plastiques. Sous cette limite les échantillons sont dits "peu plastiques". Sur un diagramme de plasticité, il y a donc classiquement 4 domaines :

- A_p = argile peu plastique
- A_t = argile très plastique
- L_t = limon très plastique
- L_p = limon peu plastique.

En reportant les limites que nous avons obtenues (fig. n° 28) nous pouvons constater les faits suivants :

- un minéral argileux traité avec différents cations, possède des limites qui se regroupent en une "bande"* - kaolinite traitée
 - une "bande" - illite traitée
 - une "bande" - montmorillonite traitée

Ces zones sont grossièrement parallèles à la ligne "A".

- les valeurs des plus faibles aux plus fortes, sont obtenues avec la kaolinite, puis avec l'illite et enfin la montmorillonite.

Cette dernière forme une zone très étendue, du fer ($W_L = 66$; $I_p = 6$) au zirconium ($W_L = 195$; $I_p = 95$).

- les bandes sont situées curieusement dans le domaine L_t alors que les matériaux utilisés sont des argiles pures.

* bande = terme indiqué par Grim (1962)

Comparons aux diagrammes obtenus par Pilot et al (1970), fig. n° 29 et par Grim (1968) fig. n° 30.

Nous constatons la grande similitude des zones de la kaolinite et de l'illite dans leur étendue et aussi leur direction principale.

Par contre la zone de montmorillonite, si l'étendue est la même, présente une direction différente avec une partie plus forte. Elle s'étend à partir de $W_L = 80$ dans le domaine "argile très plastique".

Peut-être doit-on y trouver une explication dans l'origine du matériau : en effet les échantillons testés par Grim sont non-remaniés et renferment naturellement les cations.

Au contraire nos échantillons sont traités électrochimiquement ce qui entraîne un remaniement intense.

Les valeurs obtenues lors de nos essais sont donc les valeurs minimales que nous pouvons obtenir avec telle argile traitée. Une argile traitée *in situ* par une consolidation électro-chimique donnerait des valeurs supérieures, le seul remaniement étant dû à la mise en place des électrodes.

2.2.2. INFLUENCE DES CATIONS ABSORBES SUR LA RESISTANCE AU CISAILLEMENT

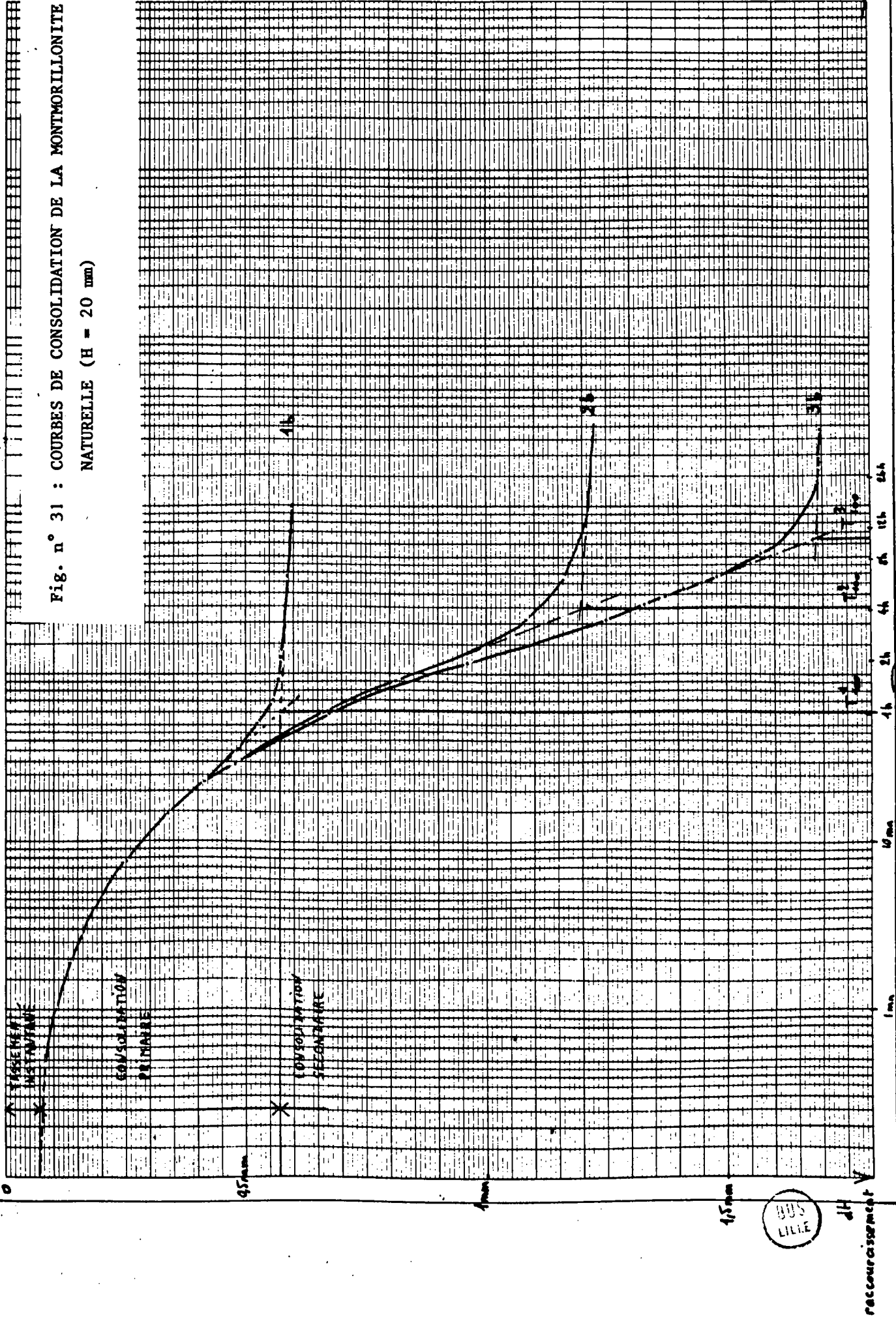
La résistance mécanique au cisaillement d'une argile monominérale est fonction de deux paramètres mal définis actuellement : la cohésion et l'angle de frottement interne. Ils sont tous les deux dépendants des propriétés physico-chimiques particulières des minéraux argileux, l'une trouvant sa raison dans des forces électriques interparticulaires, l'autre provenant du frottement dû au réarrangement des grains entre eux.

2.2.2.1. Conditions d'essai

1° Après lavage, l'échantillon est placé dans une boîte de cisaillement. Sa teneur en eau est alors bien supérieure à W_L . Cette boîte est abandonnée 12 H avec comme seul poids sur l'argile le piston. La boîte est placée ensuite dans un bac de saturation

...

Fig. n° 31 : COURBES DE CONSOLIDATION DE LA MONTMORILLONITE NATURELLE (H = 20 mm)



BUS LILLE

BUS LILLE

recoursissement
dH

aqueuse et l'ensemble est posé sur un bâti d'oedomètre. Le plateau de ce dernier est alors chargé pour exercer différentes contraintes (1, 2, 3 bars pour nos essais).

La figure n° 31 nous donne l'aspect d'une courbe de consolidation d'une montmorillonite pure.

Avec le logarithme du temps en abscisse (log) et le tassement en ordonnée nous obtenons une courbe qui indique une consolidation dite primaire jusqu'à t_{100}^* , puis ensuite une consolidation secondaire.

C'est à partir de ce t_{100} que nous pouvons cisailier l'échantillon, celui-ci ayant perdu la totalité de son eau libre et une bonne partie de son eau faiblement liée (12 à 48 H).

2° Choix de la vitesse de cisaillement :

Les essais concernant la montmorillonite et la kaolinite se sont déroulés avec une vitesse de cisaillement de 0,609 mm/mn. Ces essais rapides nous donnent donc une cohésion C_{cu} et un angle ϕ (contrainte totale). Pour l'illite nous avons pu, grâce à un enregistreur automatique, mesurer les caractéristiques à long terme de cette argile avec une vitesse de 0,012 mm/mn. La couche intrinsèque obtenue nous a donc donné une cohésion C_{cd} et un angle ϕ' .

3° Le fait de mettre une masse argileuse dans une solution saline aqueuse parcourue par un courant électrique, implique évidemment un remaniement important, jusqu'au niveau des particules.

Ceci nous amène à constater, avant d'entamer notre série d'essais (200 cisaillements environ) que la cohésion mesurée sera beaucoup plus faible que pour une argile non remaniée (fig. n° 13) et même souvent nulle. Toutefois le gain thixotropique élevé de la montmorillonite permet d'analyser l'évolution de ce paramètre en fonction du cation utilisé. Un cisaillement lent diminuera encore la faible valeur obtenue, par opposition à l'essai court où la ...

* t_{100} = temps au bout duquel il y a 100 % de tassement, obtenu par tracé graphique

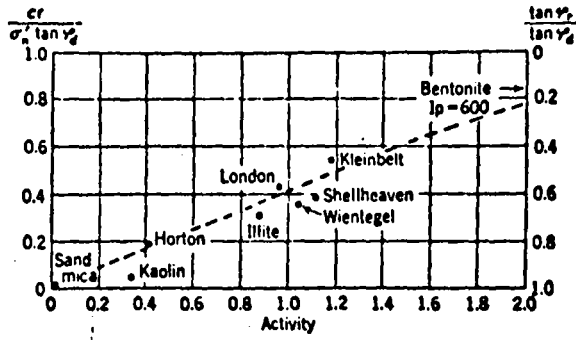


FIG n° 32 - Relation entre les composantes de la résistance au cisaillement et l'activité (SKEMPTON 1953)

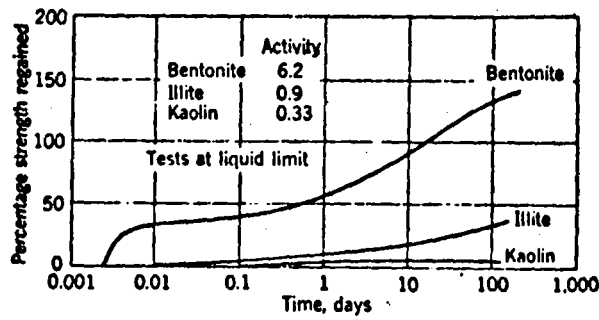


FIG n° 33 - Gain thixiotropique des minéraux argileux (SKEMPTON 1953)



cohésion prendra sa pleine valeur.

REMARQUE : si la cohésion est indépendante de la charge appliquée, par contre l'angle de frottement interne croît avec la contrainte. Skempton (1953) a montré que cohésion et frottement interne sont complémentaires dans la résistance au cisaillement qu'offre une argile. En effet soit un essai lent (où la cohésion n'intervient pas et la pression interstitielle est nulle) :

$$T_f = \sigma' n \operatorname{tg} \phi_d$$

ϕ_d = angle de résistance au cisaillement

soit un essai rapide :

$$T_f = C_r + \sigma' n \operatorname{tg} \phi_r = \sigma' n \operatorname{tg} \phi_d$$

avec $\operatorname{tg} \phi_r$ = terme de frottement interne

Les essais prouvent que $\operatorname{tg} \phi_r < \operatorname{tg} \phi_d$

La proportion due à la cohésion dans la résistance globale au cisaillement est :

$$\frac{C_r}{\sigma' n \operatorname{tg} \phi_d}$$

et la proportion due à l'angle de frottement interne est :

$$\frac{\operatorname{tg} \phi_r}{\operatorname{tg} \phi_d} = 1 - \frac{C_r}{\sigma' n \operatorname{tg} \phi_d}$$

La fig. n° 32 montre les variations relatives de la cohésion et de l'angle de frottement interne par rapport à l'activité ($= \frac{I_p}{\%} < 2\mu$) du matériau. Nous constatons ainsi que :

	Cohésion	ϕ	- <u>proportions relatives de c et ϕ chez une argile</u>
Kaolinite	$\leq 20 \%$	$\geq 80 \%$	
Illite	40 < c. < 60%	$\approx 50 \%$	
Montmorillonite	$\geq 80 \%$	$\leq 20 \%$	

Pour une même teneur en eau, les fines particules de la montmorillonite entourées d'une épaisse couche d'eau liée et en association face-face vont avoir une cohésion plus forte mais un

...

frottement interne plus faible que les grosses particules de la kaolinite entourées d'une fine enveloppe d'eau et en association bord-face.

2.2.2.2. La résistance au cisaillement de la kaolinite

La cohésion de ce minéral profondément remanié est pour tous les cations testés souvent proche de zéro. Le maximum est obtenu par la kaolinite Ti^{4+} avec 0,04 bar. En malaxant cette argile, nous avons brisé la plupart des liaisons très lâches unissant les particules et le rétablissement de ces liens électro-chimiques se fait très lentement (fig. n° 33). Skempton (1953) montre en effet que la kaolinite est très peu thixiotrope et ne retrouve qu'à peine 10 % de sa résistance initiale après 1 an de repos.

L'angle de frottement interne moyen de la kaolinite de Clérac est de 24° . En effet la plupart des cations augmente la valeur initiale du minéral naturel qui est égal à 21° . La valeur moyenne calculée de ϕ pour chaque cation donne exactement le même angle que celui obtenu en traçant la courbe intrinsèque pour $\sigma = 0,1 - 0,2 - 0,3 \text{ MPa}^*$. Nous obtenons ainsi la classification relative des angles de frottement interne de la kaolinite traitée avec différents cations.

Mg. < Na. < Mn. < Kaol nat. < Ni. < Ca. < Fe. < Al. < Ti. < K = NH_4 < Zr

Les ions divalents Mg, Mn, Ni (sauf Ca^{++} cas particuliers) ont peu d'influence sur la résistance mécanique de cette argile. Ils donnent en effet les plus faibles valeurs de ϕ , avec le cation Na^+ .

L'ion sodium, qui possède une double couche épaisse, donne à l'argile un angle de frottement un peu plus faible que le minéral naturel. Hydraté il se lie difficilement aux liaisons O^{--} interrompues de la kaolinite.

...

* unité internationale de pression : 1 pascal = 10^{-5} bar
(ou 1 b = 0,1 MPa)

Fig. n° 34 a : EFFETS DES CATIONS ECHANGEABLES SUR LA RESISTANCE
 AU CISAILLEMENT DE LA KAOLINITE

$v = 0,609 \text{ mm/mm}$

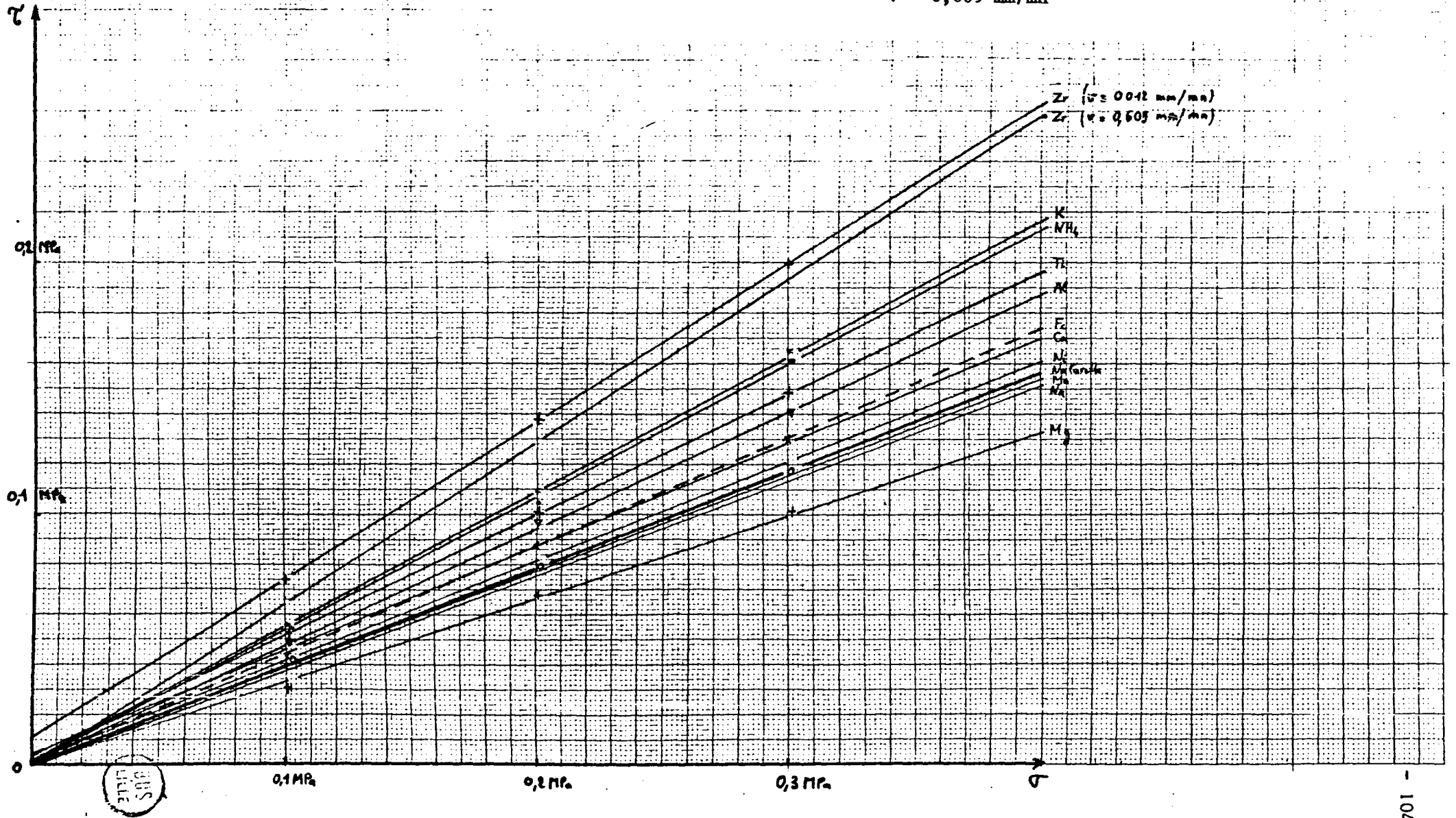


TABLEAU n° 14 - PARAMETRES MECANIQUES DE LA KAOLINITE

	W_L	W_P	I_P	ϕ_{cu}	C_{cu}
NH_4^+	64 %	43,5 %	20,5 %	28°	0 b
Ni^+	57	35	22	21	0,02
Ti^{++++}	66	44	22	27	0,04
Al^{+++}	66,5	48	18,5	26	0
Kaolinite naturelle	65	35	30	21	0
Fe^{+++}	64	40	24	23	0
Mn^{++}	63	33	30	21	0
Zn^{++}	-	-	-	-	-
Ca^{++}	64	33	31	22	0,05
Na^+	62	36	26	21	0
K^+	86	53	33	28	0
Mg^{++}	64	34	30	18	0
Zr^{++++}	60	50	10	34	0



Ca^{++} offre un cas particulier. Il a la propriété de syncristalliser avec les minéraux phylliteux pour former des silicates et des aluminates hydratés. Avec la kaolinite, Ca^{2+} forme des silicates de calcium hydratés mais surtout des silicates amorphes qui constituent un excellent ciment et donne toute sa valeur au traitement des limons par la chaux (Leroux 1969).

Le potassium donne à la kaolinite les limites de consistance les plus élevées. Malgré cela la résistance mécanique est élevée. En effet K^+ permet l'arrangement bord-face des particules. Cette structure résiste très bien à la compression ou au cisaillement mais la cohésion est alors proche de zéro. (l'action de l'ammonium est un peu comparable).

Les cations possédant une forte valence induisent les résistances au cisaillement les plus élevées (dans l'ordre Fe, Al, Ti, Zr).

Nous connaissons l'action cimentante du fer. Il forme, avec les hydroxydes, des hydroxydes insolubles et permet une certaine cimentation de la structure.

Al^{3+} est comparable au Fe^{3+} en formant, de la même façon, des hydroxydes insolubles.

Les propriétés mécaniques élevées obtenues par les traitements au Ti^{4+} et au Zr^{4+} sont en contradiction avec leurs fortes limites de consistance. Cations très petits, ils peuvent se glisser entre les feuillets de la kaolinite permettant un certain appel d'eau liée. Les particules s'arrangent alors en bord-face. Cet arrangement entraîne un frottement interne élevé et un domaine de plasticité peu étendu (Ip faible).

En conclusion la kaolinite remaniée et cisailée à court terme présente :

- une cohésion très faible à nulle (maximum 0,05 bar)
- l'angle de frottement interne moyen de 21° pour le minéral pur peut s'accroître lorsqu'on la traite avec une solution saline convenable (Ca, Fe, Al, Ti...)

...

Fig. n° 34 b : EFFETS DES CATIONS ECHANGEABLES SUR LA RESISTANCE
AU CISAILLEMENT DE L'ILLITE

$v = 0,012 \text{ mm/mm}$

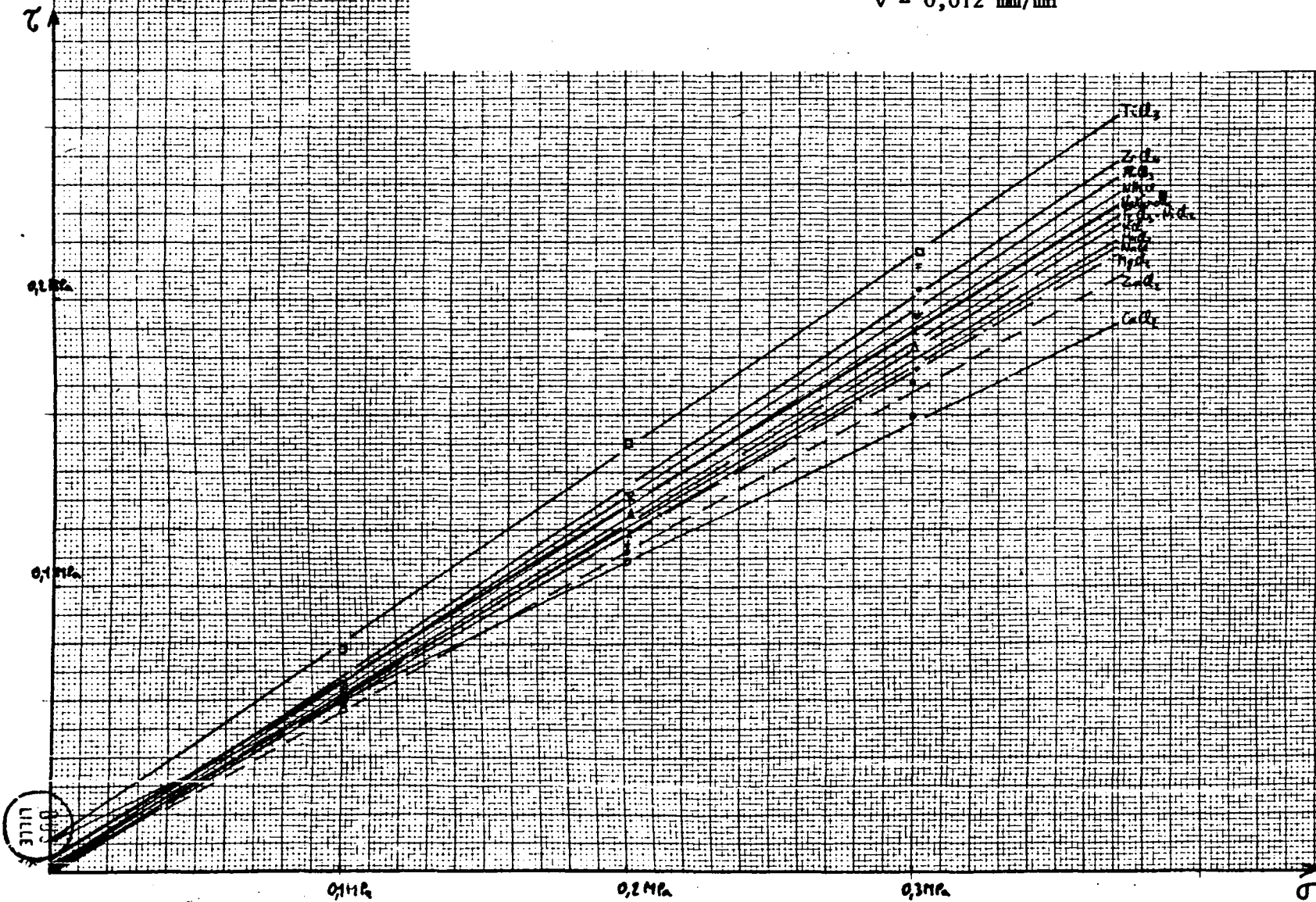


TABLEAU n° 15 - PARAMETRES MECANIQUES DE L'ILLITE

	W_L	W_p	I_p	ϕ_{cu}	C_{cu}
NH_4^+	87,1 %	65,3 %	21,8 %	32°	0 b
Ni^+	84,5	66,5	18	30	0
Ti^{++++}	69,4	57,3	12,1	34,30	0,12
Al^{3+}	78,5	61,5	17	34	0
Illite naturelle	76,5	51	25,5	32	0,05
Fe^{3+}	90	59	31	31	0
Mn^{++}	82	54,5	27,5	30	0
Zn^{++}	94,5	63,5	31	29	0
Ca^{++}	71,1	43	28,1	26	0,10
Na^+	84,5	47,5	37	30	0
K^+	82,4	52	30,4	30	0,06
Mg^{++}	76,5	55,4	21,1	31	0
Zr^{++++}	68,6	57,7	10,9	34	0

- à l'exclusion de Al^+ et NH_4^+ , nous pouvons dire que ϕ augmente avec l'accroissement de la valence des cations absorbés (ceux-ci réduisant alors la double couche).

2.2.2.3. La résistance au cisaillement de l'Illite

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de ce minéral ont été souvent analysées, en particulier par Moum - 1968, Rosenqvist - 1955, Bjerrum - 1967 etc... En effet la presque totalité des argiles glaciaires appartient à ce type qui, par sa sensibilité extrême a provoqué de catastrophiques glissements de terrain.

L'argile du Velay (Orzilhac) que nous avons utilisée a déjà fait l'objet d'études pétrographiques, sédimentaires (Gabis - 1964) et même mécaniques (Lavé-1972). Toutefois les conditions d'expérience ont été différentes : cations différents, vitesse de cisaillement plus lente, concentration différente, méthode différente de traitement.

Nous avons vu au paragraphe précédent (§ 222) que pour l'illite la cohésion intéressait pour 30. < C < 50 % de la résistance totale au cisaillement.

La cohésion de l'illite est très nettement diminuée lors du remaniement. La figure 33 rappelle que seulement 10 % de c est retrouvé après 24 H de repos.

En effet les valeurs mesurées de ce paramètre sont toujours très proches de zéro. L'illite nat., peu remaniée, donne une cohésion faible de 0,05 bar. Le potassium, dont nous connaissons le rôle dans les liaisons interfeuillet, porte cette valeur à 0,06 bar. La cristallisation du Ca avec les phyllosilicates entraîne une cohésion de 0,10 bar et le titane donne la cohésion la plus élevée avec 0,12 bar. Sa tétravalence réduit fortement la répulsion double couche donc augmente l'influence des forces d'attraction.

REMARQUE : la teneur en $CaCO_3$ de l'argile naturelle est de 8,4 %, ce qui explique pour une grande part la cohésion. Une calcimétrie systématique montre qu'à l'exception de l'illite Ca (8,1 %) et

...

Cation	Ip	$\zeta_{rem.} \text{ t/m}^2$
H ⁺ pore water	7.5	<0.01
Na ⁺	16.4	0.11
Ca ⁺⁺	16.7	0.15
Mg ⁺⁺	17.9	0.13
Al ⁺⁺⁺	21.6	0.42
(Fe ⁺⁺⁺), Fe ⁺⁺⁺	22.4	0.21
K ⁺	22.7	0.29

TABLEAU n° 16 - INFLUENCE DE L'ECHANGE CATIONIQUE SUR LA VALEUR DE T POUR
DES ARGILES REMANIEES NORVEGIENNES (d'après Bjerrum - 1967)



l'illite NH_4 (4,8 %) tous les échantillons sont dépourvus de CaCO_3 . Les chlorures et l'eau, sous forme ionique, forment de l'acide chlorhydrique qui détruit le carbonate de calcium (H^+ , Cl^-).

Les valeurs trouvées par Moum et al (1961) et Lavé (1972) sont comparables. Ce dernier montre que la cohésion de l'illite UF^* Ca^{++} est relativement élevée : 0,15 b environ.

L'angle de frottement interne de l'illite naturelle est égal à 32° et le ϕ' moyen est de 31° ce qui est la valeur la plus élevée obtenue avec nos trois minéraux argileux.

Nous pouvons établir le classement suivant établi en faisant la moyenne arithmétique des contraintes tangentielles maximum à 1, 2, 3 bars.

$\text{Ca} < \text{Zn} < \text{Ni} = \text{Mn} = \text{Na} < \text{Fe} = \text{Mg} < \text{K} < \text{Ill nat.} < \text{NH}_4 < \text{Al} < \text{Zr} < \text{Ti}$

- peu de cations améliore ce paramètre. Al^{3+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} , vu leur faible taille et leur fort potentiel ionique peuvent se substituer aux siliciums présents dans les tétraèdres.

- NH_4^+ et K^+ améliorent très peu le frottement interne. L'illite d'Orzilhac paraît saturée en potassium et n'accepte que très peu de potassium dans sa structure.

On se rappellera toutefois que la majorité des argiles scandinaves peut absorber un fort pourcentage de ce cation ce qui améliore fortement leurs propriétés mécaniques.

- le tableau n° 16 dû à Bjerrum (1967), montre que T augmente avec l'accroissement de la valence. Il faut remarquer que K^+ , bien que monovalent, correspond à la plus forte contrainte tangentielle de cisaillement.

- les ions divalents Mg, Ni et Zn diminuent ϕ' , ce qu'on pourrait supposer à l'examen de leurs limites de consistance (tableau n° 12 b).

- l'illite analysée, ferrifère et calcique, est peu influencée

...

* Underflow. Ce matériau est obtenu par hydrocyclonage et possède un pourcentage élevé d'éléments $< 20\mu$

par Fe^{3+} et Ca^{2+} . Ce dernier donne en particulier l'angle de frottement interne le plus faible : 26° . Leroux (1969) a montré que la présence de carbonates en quantité importante dans l'illite inhibe le traitement à la chaux. Autrement dit la présence de $CaCO_3$ empêche la formation de silicates ou aluminates de calcium et donc la cimentation de la structure illitique.

Les essais de cisaillement à court terme réalisé par Lavé (1972) révèlent que ϕ moyen est voisin de 20° . Cette valeur nettement inférieure à ϕ' de nos essais peut s'expliquer par :

- une argile moins calcique
- un traitement (sédimentation en suspension saline aqueuse) différent.

En conclusion nous remarquerons que l'illite d'Orzilhac est fortement influencée par sa composition chimique primitive. En effet ses pourcentages initiaux en Fe, Ca et K vont s'opposer à son traitement électro-chimique avec ces cations.

Le remaniement et le cisaillement à vitesse lente lui donne une cohésion proche de zéro.

L'angle de frottement interne à long terme est élevé, environ 32° . Seuls les éléments tri et tétravalents améliorent ce paramètre, sauf le fer pour la raison invoquée précédemment.

REMARQUE : une étude minéralogique des argiles kimméridgiennes du Boulonnais renfermant de l'illite et de la kaolinite nous a montré qu'un niveau argileux de bonne tenue mécanique (K632) renfermait un fort pourcentage de Titane sous la forme d'Anatase (Odent - 1972)

2.2.2.4. La résistance au cisaillement de la montmorillonite

Les dimensions réduites et son rapport $\frac{\text{longueur}}{\text{épaisseur}}$ très élevé permettent à la particule de montmorillonite d'aborder une grande quantité d'eau. Malgré cela sa cohésion est la plus forte des 3 argiles testées.

En effet les feuillets argileux, arrangés en face-face, sont entourés de doubles couches d'eau liée pratiquement en contact

...

Fig. n° 34 c : EFFETS DES CATIONS ECHANGEABLES SUR LA RESISTANCE
 AU CISAILLEMENT DE LA MONTMORILLONITE

$v = 0,609 \text{ mm/mm}$

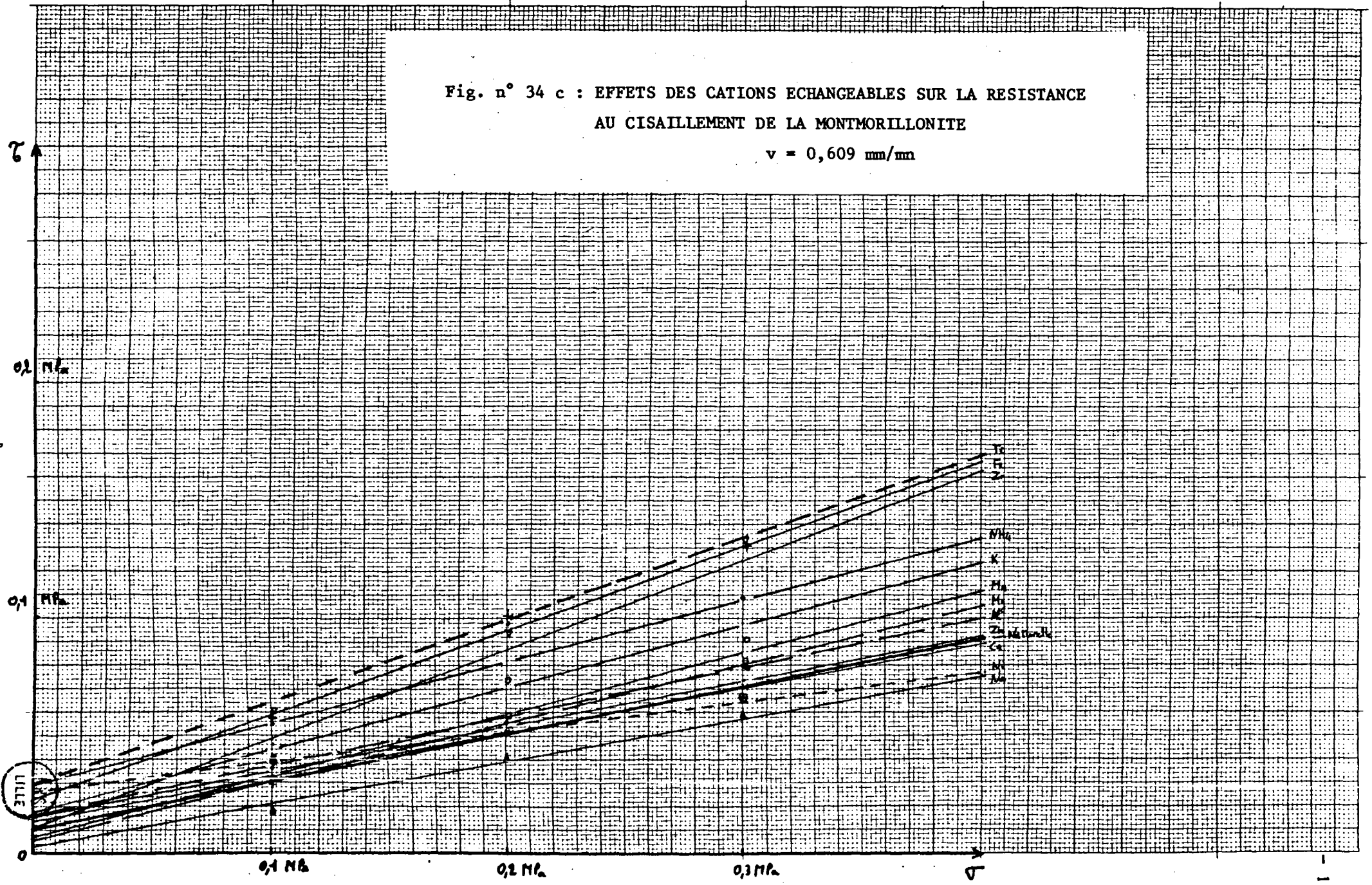


TABLEAU n° 17 - PARAMETRES MECANIQUES DE LA MONTMORILLONITE

	W_L	W_P	I_P	ϕ_{cu}	C_{cu}
NH_4^+	132 %	79 %	53 %	14°30	0,30 b
Ni^+	122	70	52	7,15	0,26
Ti^{++++}	97	64	33	19,20 * 10,30	0,30 * 0,42
Al^{+++}	100	72	28	11	0,20
Montmorillonite naturelle	130	63	67	11,15	0,10
Fe^{+++}	68	62	6	18,45 * 15	0,24 * 0,42
Mn^{++}	—	—	—	15	0,08
Zn^{++}	—	—	—	10,40	0,16
Ca^{++}	114	67	57	10,42	0,14
Na^+	128	70	58	10	0,04
K^+	146	76	70	15	0,18
Mg^{++}	97	51	46	14	0,06
Zr^{++++}	195	100	95	21	0,10

* 14 mois après



entre elles. Les forces de répulsion ainsi créées empêchent leur déplacement relatif.

De plus, Skempton et al (1953) ont montré que le gain thixiotropique de ce minéral est particulièrement important (fig. n° 33), d'où une cohésion rapidement retrouvée.

Un classement relatif nous indique l'influence variable des cations sur ce paramètre :

Na < Mg < Mn < Mont nat < Zr < Ca < Zn < K < Al < Fe < Ni < NH₄ = Ti

c augmente approximativement avec l'accroissement de la valence, de 0,02 bar pour la montmorillonite Na⁺ à 0,30 bar pour la montmorillonite Ti⁴⁺. La double couche diminue alors, ce qui a pour effet de donner plus d'importance aux forces d'attraction. Les particules sont alors entourées d'une eau fortement liée, à la viscosité plus élevée.

L'angle de frottement interne n'intervient que dans 20 % de la résistance totale au cisaillement de ce minéral (Skempton 1953). Sa valeur moyenne calculée est la moins élevée parmi les argiles testées, 14° contre 24° à la kaolinite et 31° à l'illite.

Nous pouvons établir le classement croissant de ϕ (moyennes arithmétiques)

Na < Ni < Ca < Mont nat < Zn < Mg < Mn < Al < K < NH₄ < Zr < Fe < Ti

En constatant de nouveau que ce paramètre croît avec l'augmentation de la valence nous pouvons expliquer le comportement de certains cations :

- le sodium, dont le potentiel ionique est élevé pour un ion monovalent, attire plusieurs enveloppes de molécules d'eau à sa surface, Pezerat et al (1958) a montré que pour la montmorillonite, Na⁺ se logeait dans les cavités hexagonales de la couche tétraédrique, avec suffisamment d'eau pour développer une couche hydratée à la surface du feuillet élémentaire. Il est alors uni aux OH de la couche octaédrique et aux dipôles de l'eau.

...

La basicité, ainsi créée, facilite la floculation de l'argile. L'arrangement face-face des particules qui en résulte et les épaisses enveloppes hydratées expliquent la faible résistance au cisaillement.

- Leroux (1969) a montré que la montmorillonite, particulièrement réactive au point de vue chimique, développe au contact de la chaux des silicates et des aluminates hydratés de calcium. Ce ciment, s'il modifie les propriétés géotechniques du matériau, est inférieur en qualité à celui formé aux dépens de la kaolinite.
- le potassium possède un potentiel ionique faible, une grande solubilité et une coordinence élevée. Ceci lui permet, en dépit des limites de consistance élevées, d'offrir de bons paramètres mécaniques. Il se loge entre 2 feuillets en unissant les couches hexagonales de base. Si la surface exposée aux molécules d'eau est augmentée, par contre les particules sont fermement liées. Keller (1963) a suggéré ce mode de formation de l'illite à partir d'une argile Te/Oc/Te gonflante.
- en général les ions divalents modifient peu la montmorillonite. Le magnésium toutefois occupe une position particulière. En effet il participe dans les minéraux de cette famille à des substitutions isomorphiques au niveau des couches octaédriques, ceci aux dépens de l'aluminium (3 Mg^{++} pour 2 Al^{++}). L'équilibre électrostatique ainsi atteint améliore peu le frottement interne.
- les cations tri et tétravalents améliorent très sensiblement ce paramètre jusqu'à une valeur double de la valeur primitive en ce qui concerne Ti^{4+} et Zr^{4+} . Samuels (1950) a montré que ϕ augmentait avec Na^+ , Ca^{++} et Al^{+++} . Avec lui nous pouvons conclure que les deux paramètres mécaniques de ce minéral croissent avec l'augmentation de valence.

La résistance mécanique de cette argile est surtout influencée par sa cohésion importante et secondairement par le frottement interne. Ce minéral est particulièrement réactif et les variations relatives entre les différents traitements sont très nettes.

2.2.2.5. Conclusions sur l'influence des cations dans la résistance au cisaillement des argiles

Le remaniement tend à annuler la cohésion des argiles traitées. Toutefois le gain thixotropique important de la montmorillonite lui permet de retrouver rapidement une grande partie de cette propriété. Pour ce minéral argileux, nous avons pu constater que ce paramètre croît approximativement avec l'augmentation de la valence du cation employé.

Le cisaillement effectué à vitesse lente de l'illite a majoré son angle de frottement interne de quelques degrés.

La forte valeur obtenue (32°) peut s'expliquer par les actions cimentantes du carbonate de calcium et du fer. Elle est toujours nettement supérieure à celle de la kaolinite (24°) et à celle de la montmorillonite (14°).

Nous pouvons constater que pour les trois argiles étudiées, ϕ augmente avec l'accroissement de la valence et approximativement avec celui du potentiel ionique.

Evidemment quelques exceptions subsistent, en particulier le potassium qui, bien que monovalent, induit toujours des paramètres mécaniques élevés.

Si cette règle est parfaitement respectée par la résistance au cisaillement et le domaine de plasticité, elle ne l'est qu'approximativement par les limites de consistance en raison du caractère moins rigoureux des essais et des fluctuations plus rapides et parfois imprévues des différents teneurs en eau.

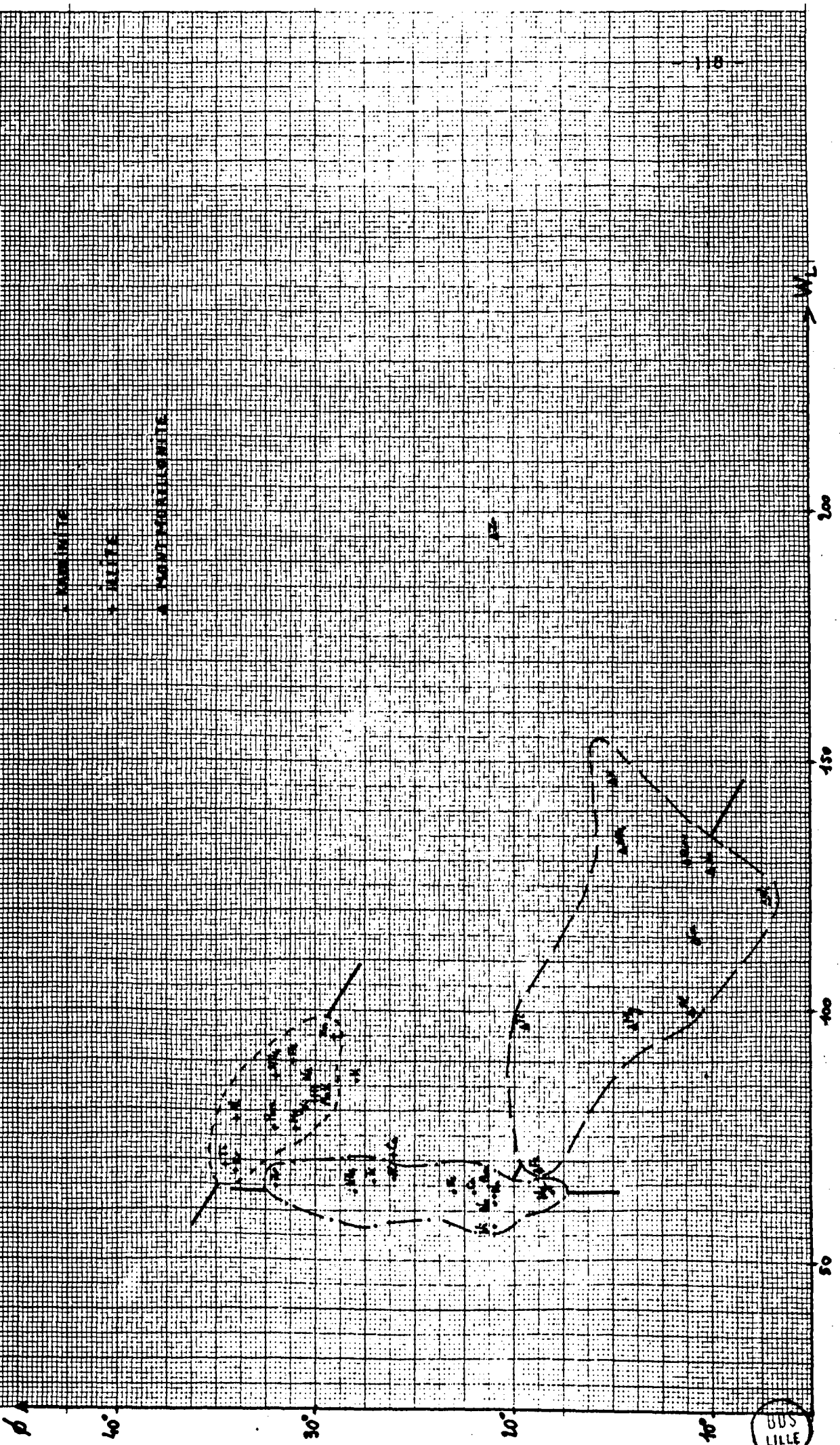
2.2.3. RELATIONS EXISTANT ENTRE LES LIMITES DE CONSISTANCE ET LA RESISTANCE MECANIQUE

2.2.3.1. Relations entre limite de liquidité et angle de frottement interne

En examinant la fig n° 35, nous constatons que l'angle de frottement interne décroît avec l'accroissement de la limite de liquidité et avec la diminution de la valence du cation employé.

....

Fig. n° 35 : RELATIONS ENTRE ϕ ET W_L



Ceci s'explique aisément par l'augmentation de la répulsion double couche qui facilite l'arrangement face-face de particules et le glissement de celles-ci entre elles par diminution des forces d'attraction.

L'illite répond nettement à cette règle, les cations aux valences élevées impliquent les limites de liquidité les plus faibles et les angles de frottement interne les plus forts.

Pour la kaolinite les variations de W_L selon les cations paraissent peu influencer sur les variations de ϕ . En effet, pour $W_L = 60 \pm 5 \%$, ϕ varie de 15° à 32° . Pour ce minéral la résistance au cisaillement est donc seulement influencée par le cation échangé, lequel influe très peu sur la limite de liquidité. Cette résistance est donc donnée par les attractions et les arrangements entre particules que rendent possibles les cations et non par un simple abaissement de la teneur en eau.

La montmorillonite montre une diminution de ϕ quand W_L augmente. Toutefois les variations sont beaucoup plus marquées que pour l'illite traitée, particulièrement pour la limite de liquidité (intervalles $> 75 \%$ au lieu de 30%). Les cations monovalents, en particulier, donnent à ce minéral des teneurs en eau très élevées proches de 150% .

Sur la fig. n° 35 nous retrouvons le classement des résistances au cisaillement des argiles considérées :

$$\phi_{\text{Montm.}} < \phi_{\text{Kaol.}} < \phi_{\text{Ill.}}$$

2.2.3.2. Relations entre indice de plasticité et angle de frottement interne

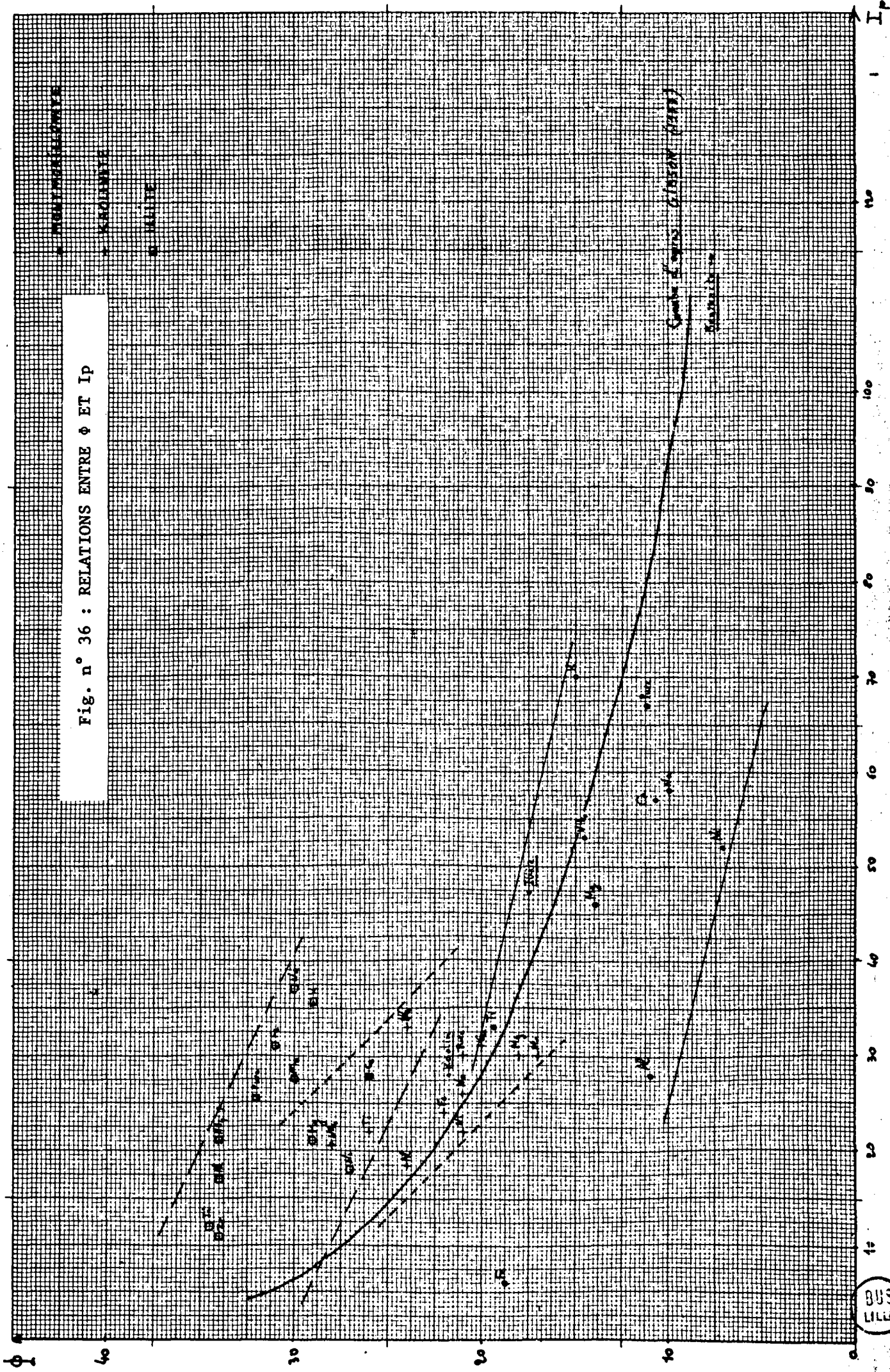
La fig. n° 36 regroupe les valeurs de l'angle de frottement interne en fonction des indices de plasticité des argiles homoioniques obtenues.

Nous remarquons l'existence de "bandes" distinctes regroupées autour de chaque pôle argile naturelle :

- une bande illitique où ϕ est le plus élevé et I_p le plus faible

...

Fig. n° 36 : RELATIONS ENTRE ϕ ET I_p



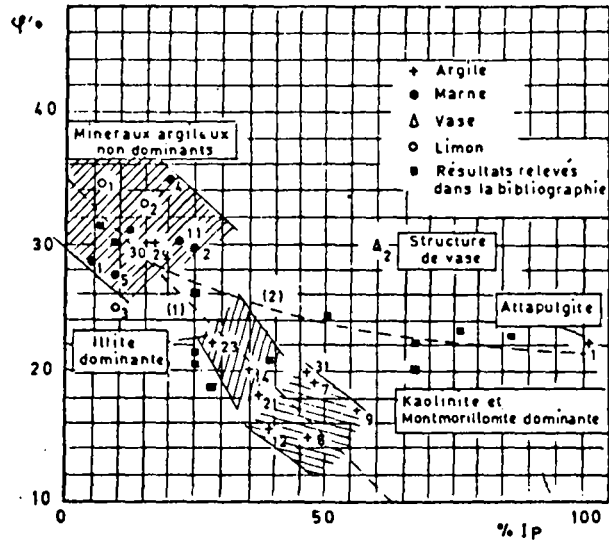


FIG n° 37 - Relation entre l'angle de frottement interne à long terme ϕ' et l'indice de plasticité I_p (Pilot et al, 1969)



- une bande kaolinitique aux valeurs moyennes
- une bande montmorillonite où ϕ est toujours faible et I_p très élevée.

Les pentes moyennes de ces zones indiquent que la kaolinite homoionique voit son angle de frottement interne décroître rapidement quand l'indice de plasticité augmente.

Puis viennent l'illite et la montmorillonite à la pente beaucoup plus faible. Pour cette dernière la valeur de I_p peut doubler, ϕ diminue très peu ou reste constant (cas de Al et Ca).

Nous pouvons expliquer ces relations ϕ/I_p en examinant les propriétés physico-chimiques des argiles considérées.

La kaolinite dont la surface spécifique est la plus faible voit sa résistance au cisaillement diminuer rapidement quand le domaine de plasticité augmente. Nous avons vu au § précédent (2241) que W_L restait à peu près constant pour les différents ϕ . Plus I_p est réduit et plus rapidement nous atteignons le domaine semi-solide donc une grande résistance. De plus l'arrangement bord-face des particules kaolinitiques expliquent ce fort frottement interne.

La montmorillonite dont la surface spécifique est beaucoup plus élevée peut emmagasiner de grande quantité d'eau sans que son angle de frottement interne en soit affecté. Les fines particules exercent entre elles une attraction conséquente et lors du cisaillement elles glissent lentement les unes par rapport aux autres, entourées par leur enveloppe d'eau de viscosité élevée. Ceci lui donne une forte cohésion et explique la faiblesse du frottement interne.

L'illite, dont les fortes valeurs de ϕ s'expliquent par les actions cimentantes du carbonate de calcium et de l'hydroxyde ferrique, présente un rapport ϕ/I_p intermédiaire entre les deux pôles kaolinitiques et montmorillonitiques.

Gibson (1953) et Pilot (1970) ont dressé des diagrammes semblables ϕ/I_p pour des sols naturels et quelques argiles pures. Les conditions d'expérience étant inconnues ou différentes, les comparaisons sont difficiles. Toutefois ces auteurs ont obtenu des bandes similaires

...

avec des pentes un peu plus prononcées (influence du cisaillement à long terme ou du non-remaniement fig. n° 37). La courbe tracée par Gibson (fig. n° 36) montre une inversion, par rapport à nos résultats, des pôles kaolinitiques et illitiques. Les valeurs supérieures des illites homoioniques sont dues aux actions cimentantes mentionnées ultérieurement.

2.2.4. LES INFLUENCES DE LA CONCENTRATION EN ELECTROLYTE ET DU TEMPS SUR LA RESISTANCE AU CISAILLEMENT

2.2.4.1. L'influence de la concentration en électrolyte

La consolidation électro-chimique de la montmorillonite par le titane ayant donné les paramètres mécaniques les plus élevés, nous avons tenté de déterminer la concentration en chlorure de titane donnant les caractéristiques optimales.

Les cinq normalités suivantes ont été employées :

1 ; 0,5 ; 0,25 ; 0,1 ; 0,05 N

La fig n° 39 a reproduit les courbes intrinsèques obtenues et la fig. n° 39 c les variations de ϕ et Cu en fonction de la normalité.

Nous pouvons constater qu'approximativement, ϕ augmente avec celle-ci en particulier entre 0,25 et 1N. Dans le même intervalle Cu décroît régulièrement.

Analysons les variations relatives des deux courbes de la fig. n° 39 c :

après une augmentation concomittante de c et ϕ jusque 0,05 N, nous constatons un accroissement brutal de ϕ corollativement à une diminution très conséquente de Cu.

Ensuite, la courbe "frottement interne" décroît puis croît progressivement avec la concentration.

La courbe "cohésion" fait exactement l'inverse : elle augmente brutalement après 0,10 N. A partir de 0,25 N elle diminue alors progressivement.

...

Fig. n° 38 : EFFETS PRODUIT PAR DIFFERENTS CHLORURES SUR LA RESISTANCE AU
CISAILLEMENT D'UNE ARGILITE ILLITIQUE ET CHLORITIQUE, REMANIEE
ET NON DRAINEE (PENETROMETRE A CONE)
(Moum et al - 1968)

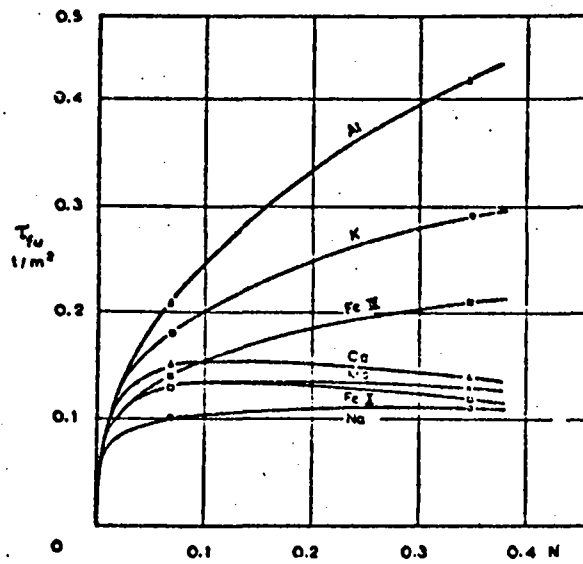


Fig. n° 39 a : VARIATIONS DE LA COURBE INTRINSEQUE DE LA MONTMORILLONITE
 SELON LA NORMALITE DE LA SOLUTION AQUEUSE DE $TiCl_3$ EMPLOYEE

\bullet 0.001N
 \circ 0.002N
 \times 0.004N
 \square 0.008N
 \triangle 0.016N

\bullet 0.001N
 \circ 0.002N
 \times 0.004N
 \square 0.008N
 \triangle 0.016N

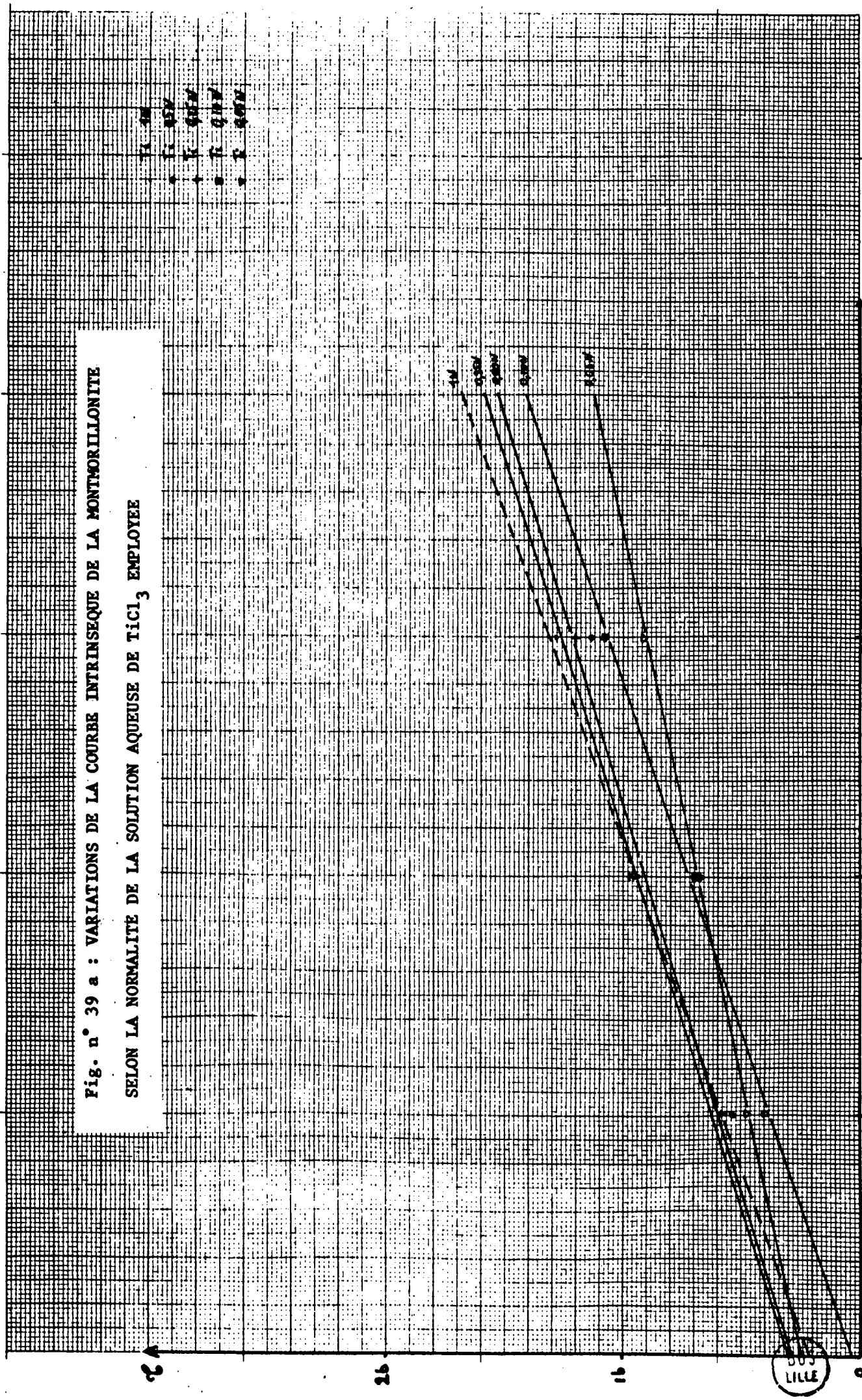


Fig. n° 39 b : INFLUENCE DE LA NORMALITE DU $TiCl_3$ SUR LA
CONTRAINTE TANGENTIELLE DE LA MONTMORILLONITE

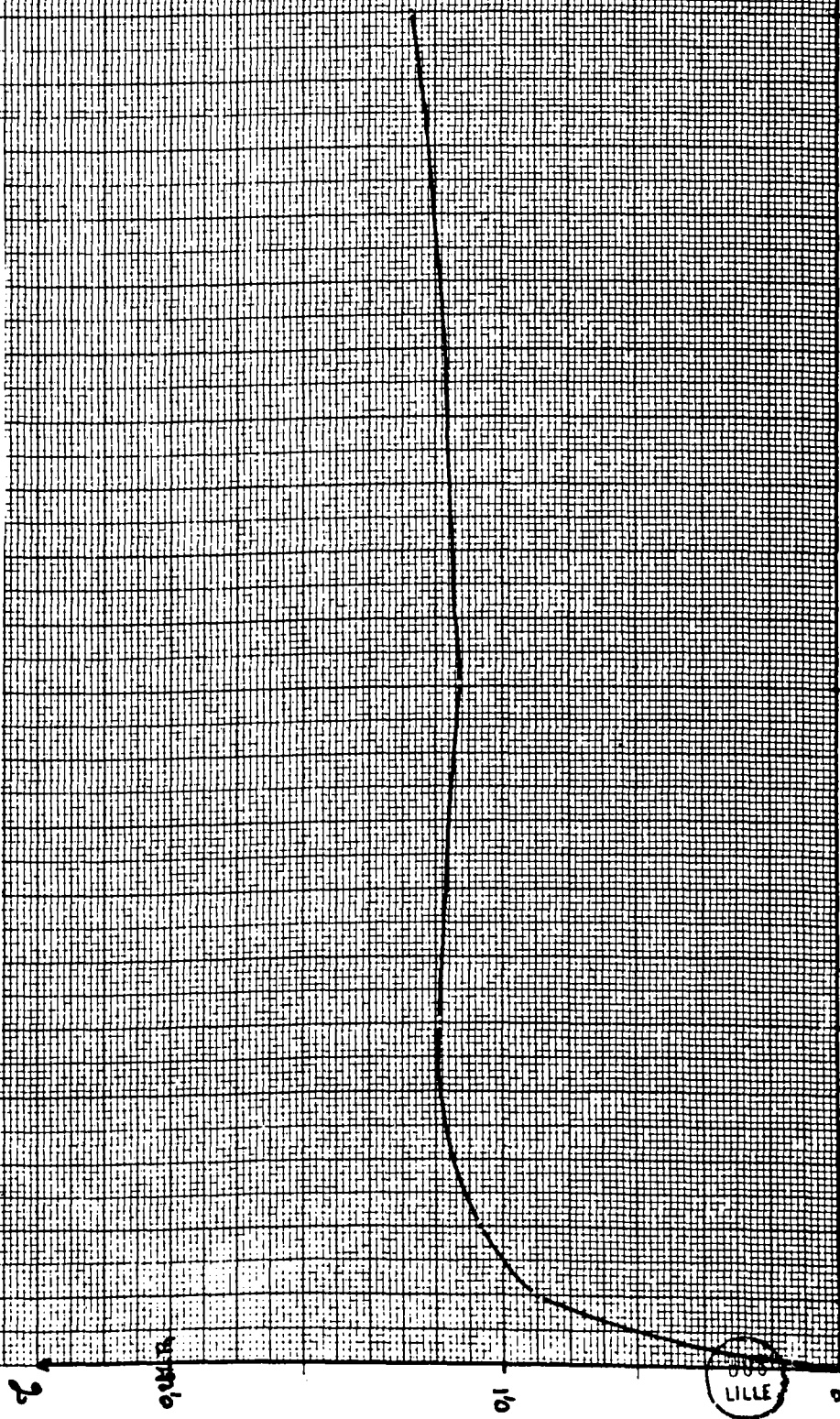
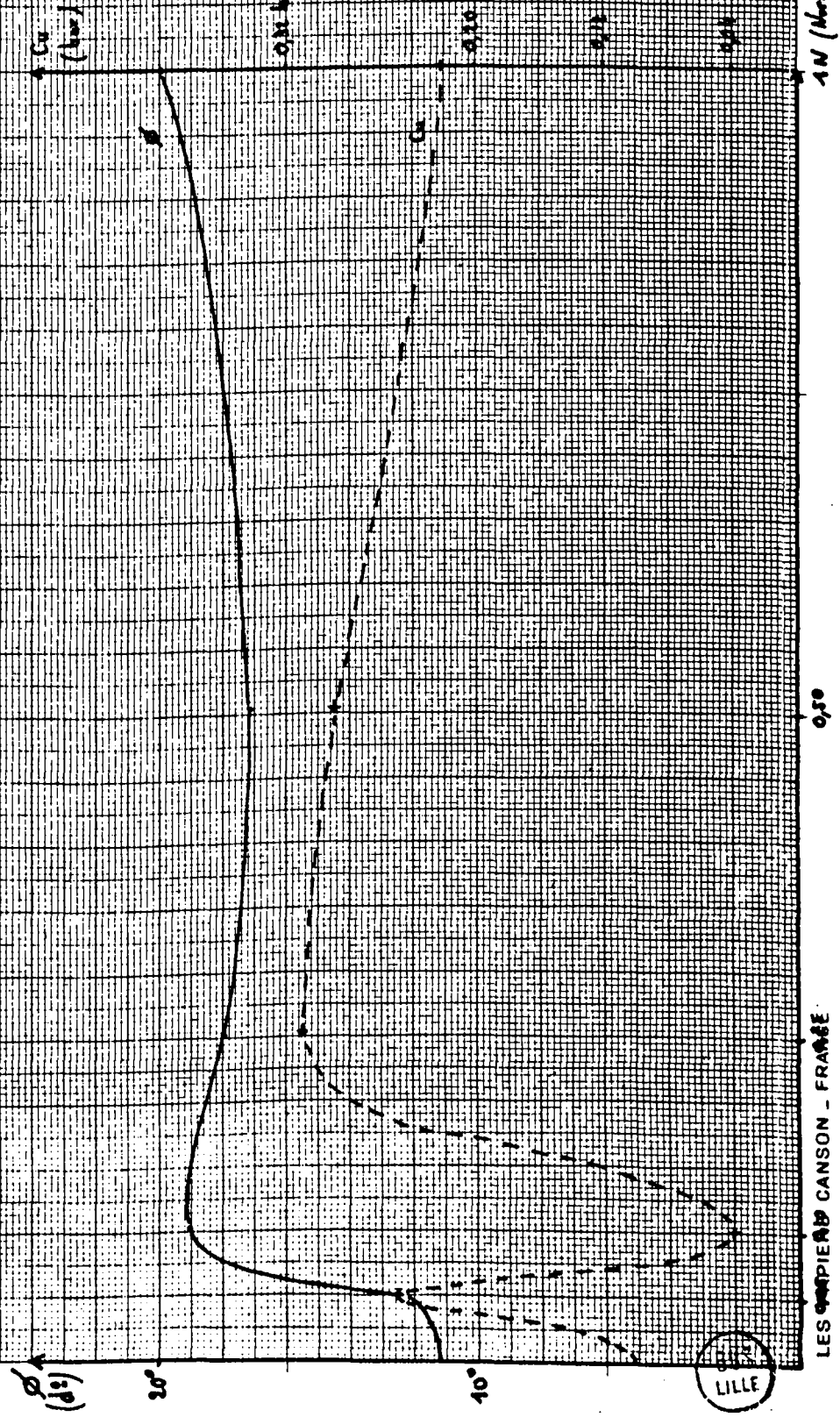


Fig. n° 39 c : INFLUENCE DE LA NORMALITE DU $TiCl_3$ SUR LES PARAMETRES
MECANIQUES DE LA MONTMORILLONITE



LILLE

Les paramètres mécaniques les plus intéressants sont donnés à la normalité 0,25 N où la cohésion est maximale et l'angle de frottement interne assez important.

REMARQUE : ces deux paramètres sont essentiels en mécanique des sols : c aura beaucoup d'importance dans le calcul d'une semelle de fondation, ϕ aura un rôle primordial pour l'étude des ouvrages de soutènement.

Moum et al (1968) ont consolidés des argilites illitiques et chloritiques par simple diffusion de chlorures (fig. n° 38). Ils ont constaté que pour Ca , Mg , FeIII et Na, la contrainte tangentielle après avoir atteint un maximum décroît continuellement ensuite.

Avec FeIII, K et Al, T croît constamment avec l'augmentation de la normalité.

La fig. n° 39 b indiquant les variations de la contrainte tangentielle de la montmorillonite en fonction de la concentration en $TiCl_3$ montre que la courbe après avoir atteint un sommet à 0,25 N décroît légèrement jusque 0,50 N puis croît ensuite régulièrement.

2.2.4.2. L'influence du temps sur la résistance au cisaillement

Nous avons effectué les mêmes essais de cisaillement à la boîte de Casagrande sur les montmorillonites traitées au $TiCl_3$ et au $FeCl_3$, quatorze mois auparavant.

Les paramètres mécaniques durant ce laps de temps ont évolués :

	COHESION INITIALE	COHESION APRES 14 MOIS	ϕ INITIAL	ϕ APRES 14 MOIS
Montmorillonite Ti	0,30	0,42	19°20	10°30
Montmorillonite Fe	0,24	0,42	18°45	15°

La cohésion du matériau argileux a nettement augmenté, plus de 1/3 de la valeur initiale. Nous expliquons cette amélioration par deux faits :

- la montmorillonite possède un gain thixiotropique très élevé. Elle a retrouvé après ce laps de temps la quasi-totalité de sa cohésion initiale (fig. n° 33) et même parfois un pourcentage supérieur.
- le titane et le fer ont occupé les lacunes octaédriques du minéral. L'excès de ces cations a alors formé avec les OH exposés dans les lacunes hexagonales de la courbe tétraédrique, des hydroxydes qui ont renforcé la cohésion de l'ensemble.

L'angle de frottement interne a fortement diminué, presque de moitié pour la montmorillonite Ti^{4+} . Le regain thixiotropique élevé de ce minéral peut expliquer ce changement. Avec le temps les particules entourées de leur enveloppe d'eau liée se sont réorientées, se sont sédimentées parallèlement les unes aux autres. Ceci explique à la fois la diminution du frottement interne (dilatance presque nulle) et l'augmentation de la cohésion, l'attraction électrostatique agissant sur une plus grande surface entre particules.

Leroux (1969) a montré que la chaux vive continuait à agir avec le temps ceci sur des argiles pures ou des sols argileux. La résistance à la compression simple augmente alors fortement et corollairement les limites de consistance diminuent. Il y a action cimentante des sels de calcium et absorption d'eau pour la formation d'hydrates (diminution de la teneur en eau du matériau traité).

2.2.5. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES ARGILES HOMOIONIQUES

Nous avons pu constater que les limites de consistance et le domaine de plasticité diminuent avec l'augmentation de la valence des cations employés. La kaolinite paraît échapper partiellement à cette règle. En effet les ions tri et tétravalents majorent les limites initiales.

Le remaniement lors du traitement dans un bac de consolidation électro-chimique, tend à annuler la cohésion initiale du matériau argileux, en particulier pour l'illite et la kaolinite.

...

Pour annuler cet inconvénient le procédé employé sur le terrain serait différent. Le sol argileux resterait en place, sans malaxage et la solution saline serait injectée dans des anodes crépinées.

Nos essais ont montré que le gain thixiotropique important de la montmorillonite lui permettait de retrouver rapidement une grande partie de sa cohésion. Ce paramètre intervient à 80 % dans la résistance globale au cisaillement de cette argile. Au contraire pour la kaolinite le frottement interne est prépondérant.

De toute façon ces deux propriétés mécaniques s'améliorent avec l'augmentation de valence du cation employé, cette règle étant particulièrement nette pour les ions tri et tétravalents.

La valeur moyenne de l'angle de frottement interne de l'illite est nettement plus importante que celles des deux autres minéraux. Le fait qu'elle soit très ferrifère et calcique majore ce paramètre de quelques degrés.

La montmorillonite présente une amélioration variable de sa résistance au cisaillement selon la concentration en électrolyte. Toutefois il existe une normalité optimale qui permet le meilleur compromis pour l'augmentation des propriétés mécaniques.

L'influence du facteur temps chez ce même minéral se traduit par deux effets contraires :

- un accroissement très notable de la cohésion
- une diminution importante du frottement interne.

2.3. - MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURALES APORTEES PAR L'ECHANGE CATIONIQUE

2.3.1. MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES HOMOIONIQUES

2.3.1.1. Analyses des modifications par fluorescence X et par émission dans la flamme

Nous avons comparé les proportions du cation absorbé par l'argile consolidée électro-chimiquement à celles de l'argile non-traitée.

...

TABLEAU n° 18 a - ANALYSES CHIMIQUES DE LA KAOLINITE TRAITEE

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% cation (oxyde) avant traitement	% cation (oxyde) après traitement
Kaolinite naturelle	41,9 ± 0,4	36 ± 0,5	-	-
Kaolinite Na	41,9	35,2	0,30	0,85
Kaolinite K	41,7	35,9	≈ 0,08	0,78
Kaolinite Ca	40,80	34,32	0,1	0,42
Kaolinite Ni	42,10	35,95	0	0,4
Kaolinite Zn	-	-	-	-
Kaolinite Mn	41,06	34,18	0	1,2
Kaolinite Mg	42,3	33,8	0,68 ± 0,005	1,19
Kaolinite Fe	41,21	34,47	0,84	1,24
Kaolinite Al	40,45	34,71	-	-
Kaolinite Ti	40,45	35,3	3,23	4,23
Kaolinite Zr	42,2	36,2	0	1,72



Les variations des pourcentages du silicium et de l'aluminium peuvent nous renseigner sur l'importance des substitutions isomorphiques subies par le minéral argileux.

ANALYSES DE LA KAOLINITE

REMARQUE : il est certain que la substitution d'un atome par un autre entraîne une cascade de réarrangements à l'échelle moléculaire. Si nous pouvons expliquer les phénomènes les plus simples, néanmoins de nombreux points restent encore obscurs.

- La kaolinite n'a retenu qu'un pourcentage très faible en Na_2O (0,5 %) et K_2O (0,7 %). Ces cations, de faibles potentiels ioniques, en s'hydratant facilement permettent à l'argile d'avoir des teneurs en eau importantes (limites de consistance élevées). Le potassium, en particulier, permet l'arrangement bord-face des particules, ce qui donne au minéral argileux, une résistance mécanique élevée. Ces cations peuvent s'unir aux liaisons interrompues $\text{O}^{\ominus\ominus}$ et surtout OH^- du réseau de la kaolinite mais ceci dans des proportions très faibles.

- Le pourcentage de Ca absorbé par la kaolinite, bien qu'ayant quadruplé, reste très faible : < 0,5 % (fig. n° 18 a) . La diminution des valeurs de SiO_2 et Al_2O_3 , respectivement 1 % et 1,6 % ne peut être expliquée par des substitutions isomorphiques. Les cations calcium se logent entre les particules argileuses et forment avec celles-ci un "ciment" de silicates et d'aluminates de calcium hydratés (Leroux 1969). Ceci explique alors la cohésion plus importante du matériau après traitement.

- L'introduction de nickel dans la masse argileuse ne modifie pas les teneurs en silice et en aluminium. Ce cation doit, soit se loger dans les lacunes hexagonales de la couche tétraédrique face aux hydroxyles libres soit se fixer à la surface de la couche octaédrique.

- Le manganèse introduit dans la masse argileuse représente 1,2 %. Le pourcentage d'alumine ayant baissé de 1,8 % environ, il semble y avoir substitution isomorphique Al^{3+} par Mn^{2+} dans la couche octaédrique pour une partie au moins. Le reste des Mn^{2+} forme des hydroxydes avec les OH de la couche octaédrique ou encore se fixe aux liaisons "brisées" $\text{O}^{\ominus\ominus}$ à la périphérie des particules.

...

- Le pourcentage de Fe^{3+} a augmenté de 0,4 % après traitement. Cet élément est susceptible de remplacer les 1,5 % d'alumine disparue.

- Le traitement par l'aluminium de la kaolinite a fait baisser les pourcentages en SiO_2 et Al_2O_3 . L'électrolyse de l'argile traitée et par conséquent l'attraction limitée des métaux et métalloïdes vers la cathode sont peut-être responsables de ces lacunes dans la trame argileuse.

- Etant naturellement titanifère la kaolinite de nos essais s'est pourtant enrichie d'un pourcent en titane. La diminution importante du pourcentage de la silice (1,4 %) a dû faciliter les substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Ti^{4+} .

- En conclusion, pour la kaolinite, nous pouvons constater que le pourcentage de cations absorbés est faible. Ceux-ci participent alors à des substitutions isomorphiques avec la couche octaédrique (Al^{3+}) et peut-être pour le titane avec la couche tétraédrique. Le reste du pourcentage absorbé forme des hydroxydes ou cristallisent en silicates ou aluminates hydratés (Ca).

ANALYSES DE L'ILLITE

- Nous avons déjà observé que cette argile, étudiée par Gabis (1964) et par Lavé (1972), est fortement ferrifère (7 %) et calcique (CaO = 5,45 %).

- Après traitement par $CaCl_2$, nous constatons que le pourcentage de CaO est resté constant (fig. n° 18 b). En effet Leroux (1969) a montré que cette argile est peu réactive avec le calcium. Toutefois ce cation doit malgré tout être responsable d'une "cimentation" plus ou moins diffuse, à qui on peut imputer l'augmentation de la cohésion (formation de "ponts" entre particules ou *domains* (Warkentin et Yong 1962)).

- 0,4 % environ de Na^+ a été retenu par l'illite. Ce faible pourcentage induit néanmoins de fortes limites et un domaine plastique très étendu. Ce cation peut se loger dans les lacunes hexagonales de la couche tétraédrique qui ne sont pas occupés par le potassium. Il permet ainsi une hydratation entre les feuillets et une orientation

...

TABLEAU n° 18 b - ANALYSES CHIMIQUES DE L'ILLITE TRAITEE

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% cation (oxyde) avant traitement	% cation (oxyde) après traitement
Illite naturelle	44 ± 0,5	18 ± 0,5	-	-
Illite Na	43,8	18,5	0,70	1,65 ± 0,03
Illite K	43,4	18,9	5,23	6,60 ± 0,13
Illite Ca	43,4	17,6	5,45	5,30
Illite Ni	43	18,3	0	1,68
Illite Zn	42	18,3	0	2,92
Illite Mn	40,9	15,2	0	2,76
Illite Mg	43,4	17,6	4,62	5,65
Illite Fe	43,4	16,9	7	14,6
Illite Al	45	20	-	-
Illite Ti	45	18,1	0,6	3,9
Illite Zr	44,8	18,3	0	3,46



face-face des particules, ce qui peut expliquer la plasticité élevée.

- L'argile naturelle renferme 5,5 % d'oxyde de potassium. Le traitement électro-chimique majore seulement ce pourcentage de 1,3 %. Il faut se souvenir toutefois que cette illite renferme des taux élevés de fer et de calcium qui, en cimentant la structure, diminuent fortement les échanges ioniques. Le potassium doit occuper la plupart des cavités hexagonales.

- Bien que renfermant déjà 7 % d'oxyde ferrique, l'illite en accepte 7,6 % de plus. Pourtant les pourcentages de la silice et de l'alumine n'ont pas changé. Le fer³⁺, logé entre les feuillets argileux, ou dans les lacunes hexagonales, s'entoure d'une enveloppe d'eau. Nous constatons en effet que les limites de consistance sont élevées et que corrélativement la résistance mécanique est faible.

- Le traitement au chlorure d'aluminium permet de constater l'enrichissement en alumine environ 2 %. La couche tétraédrique étant propice aux substitutions isomorphiques, Al³⁺ vient alors se substituer au Si⁴⁺ et occupe les sites libres.

- Après traitement, le pourcentage de titane est six fois plus important (3,9 %). Pourtant le taux de silice n'a pas changé. Nous pouvons supposer que tous les sites tétraédriques ne sont pas occupés et que Ti⁴⁺, vu sa petite taille, vient s'y loger. De plus une partie du pourcentage de ce cation peut former des hydroxydes avec les OH Goldschmidt (1934). Il y a eu enrichissement en zirconium de l'illite traitée (3,46 %). Les lacunes hexagonales doivent être occupées, en partie par ce cation très petit.

- En conclusion, nous pouvons constater que le pourcentage de cations absorbés est assez important. Toutefois le fait que cette argile soit ferrifère et calcique limite les échanges. L'aluminium peut occuper 2 % des sites d'échanges de la couche tétraédrique. Cette dernière est aussi l'objet de substitutions isomorphiques de la part du titane.

...

TABLEAU n° 18 c - ANALYSES CHIMIQUES DE LA MONTMORILLONITE TRAITEE

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% cation (oxyde) avant traitement	% cation (oxyde) après traitement
Montmorillonite naturelle	58,7 ± 0,4	15,9 ± 0,5	-	-
Montmorillonite Na	48,8	15,2	1	3,78 ± 0,07
Montmorillonite K	59,1	16,3	0,40	3,65 ± 0,07
Montmorillonite Ca	56,4	14,8	0,8	1,95
Montmorillonite Ni	-	-	-	-
Montmorillonite Zn	56,4	14,2	0	4
Montmorillonite Mn	55,7	14,2	0	3,1
Montmorillonite Mg	57,3	15	0,94	2,65
Montmorillonite Fe	59,2	14,2	1,6	5,2
Montmorillonite Al	57,2	17,3	-	-
Montmorillonite Ti	55,3	14,2	0,1	4
Montmorillonite Zr	51,1	12,2	0	6,34



ANALYSES DE LA MONTMORILLONITE

- Cette montmorillonite est particulièrement silicatée. Nous constatons que 2 % environ de SiO_2 est éliminé lors du traitement (sauf pour le fer). Les sites tétraédriques sont, sans doute, saturés par cet élément ou s'agit-il de silice amorphe présente entre les feuillets.

- Cette argile retient environ 2,70 % de Na_2O et 3,2 % de K_2O . Les deux éléments se localisent surtout dans les lacunes hexagonales où ils jouent le rôle de cations compensateurs de charges. Ils permettent une hydratation très importante de la montmorillonite. Ils entraînent des limites de consistance particulièrement élevées et, en favorisent l'arrangement face-face des particules, procurant un domaine plastique étendu. Si le sodium diminue fortement la résistance mécanique de ce minéral, le potassium, au contraire, les améliore, en attirant plus fermement les feuillets au niveau des lacunes hexagonales.

- Plus de 1 % de calcium a été absorbé par ce minéral. Environ 2,3 % de SiO_2 et 1,1 % de Al_2O_3 se sont combinés à cet élément chimique pour former des silicates et surtout des aluminates hydratés (Leroux 1969). Le pourcentage d'alumine qui a réagit semble pourtant un peu faible par rapport à celui de la silice.

- La montmorillonite accepte 4 % de zinc dans sa trame argileuse. Une fraction de ce pourcentage participe aux substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique, où Zn^{2+} remplace alors Al^{3+} .

- L'action du manganèse est sensiblement la même. Une partie des 3,1 % de Mn^{2+} absorbé se substitue à Al^{3+} et le supplément se loge dans les cavités hexagonales.

- La montmorillonite a absorbé environ 1,7 % d'oxyde de magnésium. Ce cation a dû être l'objet de substitution isomorphique aux dépens de l'aluminium bien que le pourcentage en alumine est faiblement diminué.

...

- Ce minéral argileux peut absorber 3,6 % de Fe^{3+} . Là encore une fraction de ce pourcentage participe aux substitutions isomorphiques avec Al^{3+} et la partie restante forme des hydroxydes (action cimentante du fer).

- La montmorillonite étant dioctaédrique, la couche octaédrique accepte dans les sites libres environ 1 % d' Al^{3+} .

- 4 % de TiO_2 sont absorbés en grande partie par la couche tétraédrique Ti^{4+} remplaçant alors Si^{4+} . Il est possible qu'une partie de ce titane occupe les sites libres octaédriques. Mais dans ce cas une surcharge électropositive est alors créée dans le réseau. La localisation de Ti^{4+} dans les lacunes hexagonales est probable. Il forme alors des hydroxydes avec les OH^- de la couche octaédrique et des molécules d'eau environnantes.

- 6,34 % d'oxyde de zirconium ont été retenus par le minéral. Les diminutions très importantes des teneurs en silice et en alumine montrent que les couches tétraédriques et octaédriques ont fait l'objet de substitutions isomorphiques au profit du zirconium.

- En conclusion, la montmorillonite a un faible pourcentage de SiO_2 qui est éliminé lors du traitement. La couche octaédrique est le siège essentiel de substitutions isomorphiques par des ions divalents ou trivalents. Une fraction mineure de ceux-ci se logent dans les lacunes hexagonales de la couche tétraédrique pour former des hydroxydes. Le titane peut se substituer au silicium dans les sites tétraédriques.

2.3.1.2. Analyses des modifications chimiques par la capacité d'échange cationique

Le tableau n° 19 regroupe les capacités d'échanges cationiques des trois argiles utilisées. Ces valeurs ont été calculées à partir des pourcentages pondéraux des oxydes des cations absorbés (tableaux n° 18 a, 18 b, 18 c).

Les trois colonnes de ce tableau montrent que la kaolinite a, en général toujours une faible CEC, voisine de 10 Meq/100 g. L'illite a une valeur moyenne trois à quatre fois supérieure. La montmorillonite a toujours les CEC les plus élevées (sauf pour Fe^{3+}) parfois nettement supérieure à 100 Meq/100 g.

TABLEAU n° 19 - CAPACITES D'ECHANGES CATIONIQUES DES ARGILES UTILISEES

	1 Meq	CEC Montmorillonite (Meq/100 g)	CEC Kaolinite (Meq/100 g)	CEC Illite (Meq/100 g)
Na ⁺	23 .10 ⁻³	45	8,8	35
K ⁺	39,1.10 ⁻³	35	7,4	14,6
Ca ⁺⁺	20 .10 ⁻³	41	11,7	0
Ni ⁺⁺	29,3.10 ⁻³	-	11	41
Zn ⁺⁺	32,7.10 ⁻³	64	-	71
Mn ⁺⁺	27,5.10 ⁻³	71	27,6	61
Mg ⁺⁺	12,2.10 ⁻³	78,5	24,8	49,5
Fe ⁺⁺⁺	18,6.10 ⁻³	67,7	7,5	143
Al ⁺⁺⁺	9 .10 ⁻³	41	0	59
Ti ⁺⁺⁺⁺	12 .10 ⁻³	200	50	165
Zr ⁺⁺⁺⁺	22,7.10 ⁻³	209	58,5	117

NOTA : CEC d'une argile H⁺ vis-à-vis de Na⁺ :

Montmorillonite H⁺ : 32,8 Meq/100 g

Kaolinite H⁺ : 2,4 Meq/100 g

Illite H⁺ : 7,4 Meq/100 g



Nous constatons que le sodium et le potassium ont des CEC comparables : affinité pour la montmorillonite et absorption faible pour la kaolinite. Lors de nos essais l'illite a peu absorbé l'ion K^+ contrairement à ce que l'on aurait pu supposer d'après sa structure minéralogique.

Le traitement par le calcium de cette argile n'a pas fait varier le pourcentage initial déjà élevé. Par contre, très ferrifère, elle absorbe encore 7 % d'oxyde ferrique.

Renfermant initialement 36 % d' Al_2O_3 dans sa structure, la kaolinite n'a pas modifié sa composition lors de la consolidation électro-chimique par l'aluminium. Nous pouvons constater que Ca et Al donnent la même CEC pour la montmorillonite et ceci est à rapprocher de la même valeur de ϕ obtenue avec ces cations.

Le titane par contre est facilement absorbé par les trois minéraux en particulier par la montmorillonite (200 Meq/100 g).

Sauf pour l'illite, le zirconium possède la plus forte CEC parmi les ions testés.

Nous avons déterminé ensuite la CEC d'une argile H^+ vis-à-vis de Na^+ par la méthode de pH mètre exposée au § 21222.

La CEC de la montmorillonite H^+ est comparable à celle du même minéral consolidé électro-chimiquement, soit environ 40 Meq/100 g.

Par contre, la kaolinite H^+ et l'illite H^+ ont des valeurs 4 à 5 fois inférieures. Nous pouvons supposer :

- qu'une partie des cations H^+ ne participe pas à l'échange cationique dans la méthode pH métrique.
- que le procédé électro-chimique permet une absorption plus complète et plus facile de Na^+ .
- qu'un pourcentage non négligeable d'ions sodiums lors de ce traitement ne participe pas à l'échange cationique, et reste retenu entre les feuillets argileux ou dans les lacunes hexagonales.

...

2.3.1.3. Conclusions des analyses chimiques

L'analyse chimique par fluorescence X et par émission dans la flamme nous permet de constater :

- que le pourcentage de cations absorbés croît avec la diminution de la taille des particules argileuses soit dans l'ordre de la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. La CEC croît donc, avec l'augmentation de la surface spécifique du minéral argileux.
- qu'une corrélation quantitative est souvent possible entre la proportion d'ions absorbés et celle des ions chassés des sites tétraédriques et octaédriques.
- que la CEC croît approximativement avec l'augmentation de la valence. Les cations tri ou tétravalents, de taille réduite, de potentiel ionique élevé, sont particulièrement adaptés à l'échange cationique.

2.3.2. ANALYSES STRUCTURALES PAR DIFFRACTION RAYONS X

2.3.2.1. Variations de la distance inter-réticulaire

Après sédimentation sur lame de verre, les échantillons argileux traités sont étudiés en diffraction de rayons X et les pics obtenus sont comparés aux diffractogrammes originaux.

Les diagrammes obtenus doivent être analysés avec prudence. En effet les faibles variations dans l'amplitude des pics et dans leur migration angulaire sont, pour une part, imputables aux erreurs d'expérimentation :

- couches sédimentées plus ou moins épaisses
- jeux mécaniques divers : la rotation du compteur, le défilement de l'enregistreur ...

Toutefois nous pouvons faire quelques remarques :

- pour la kaolinite, les variations enregistrées sont faibles sur les raies (001) et (002) analysées. Al^{3+} et Zr^{4+} paraissent diminuer la cristallinité des pics (amplitude plus faible, base plus large). Leurs actions sur les couches tétraédriques et octaédriques désorganisent le réseau argileux. L'aluminium resserre faiblement les différents plans (001) et (002).

...

Fig. n° 40 a : VARIATIONS DE (001) ET (002) CHEZ LA KAOLINITE TRAITÉE

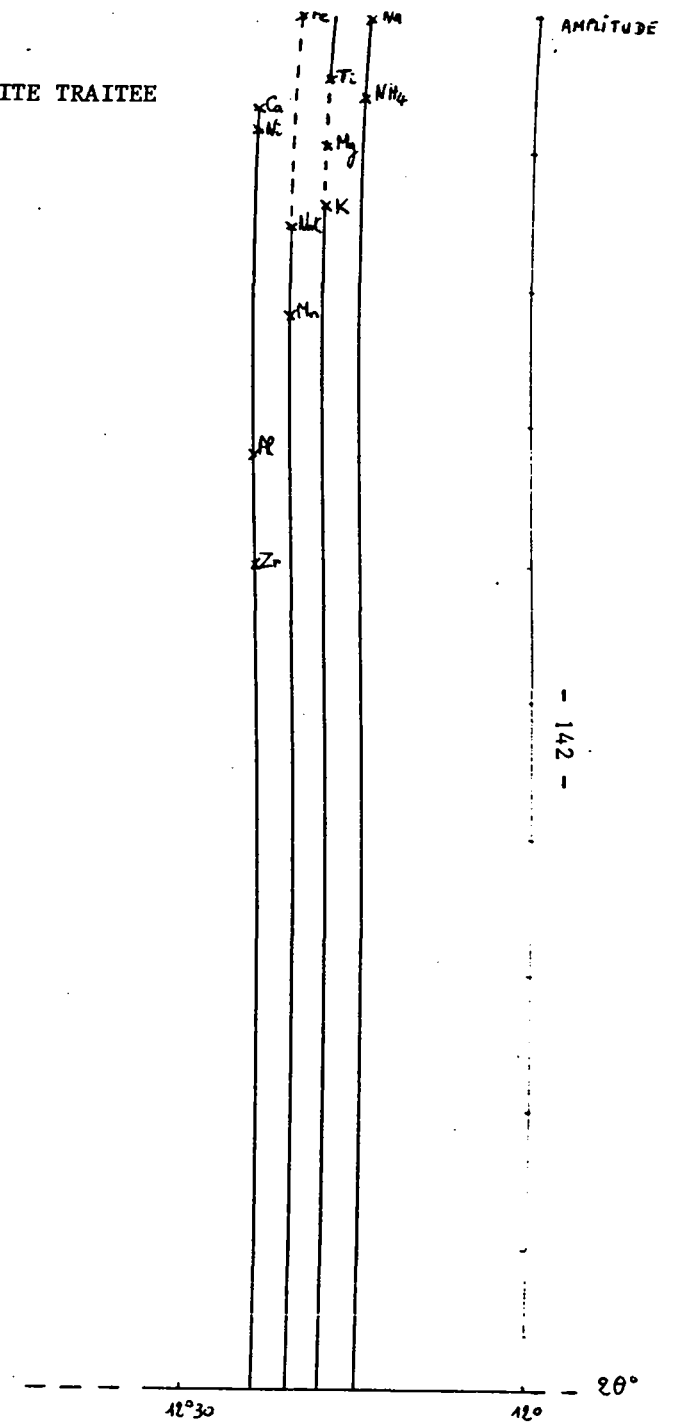
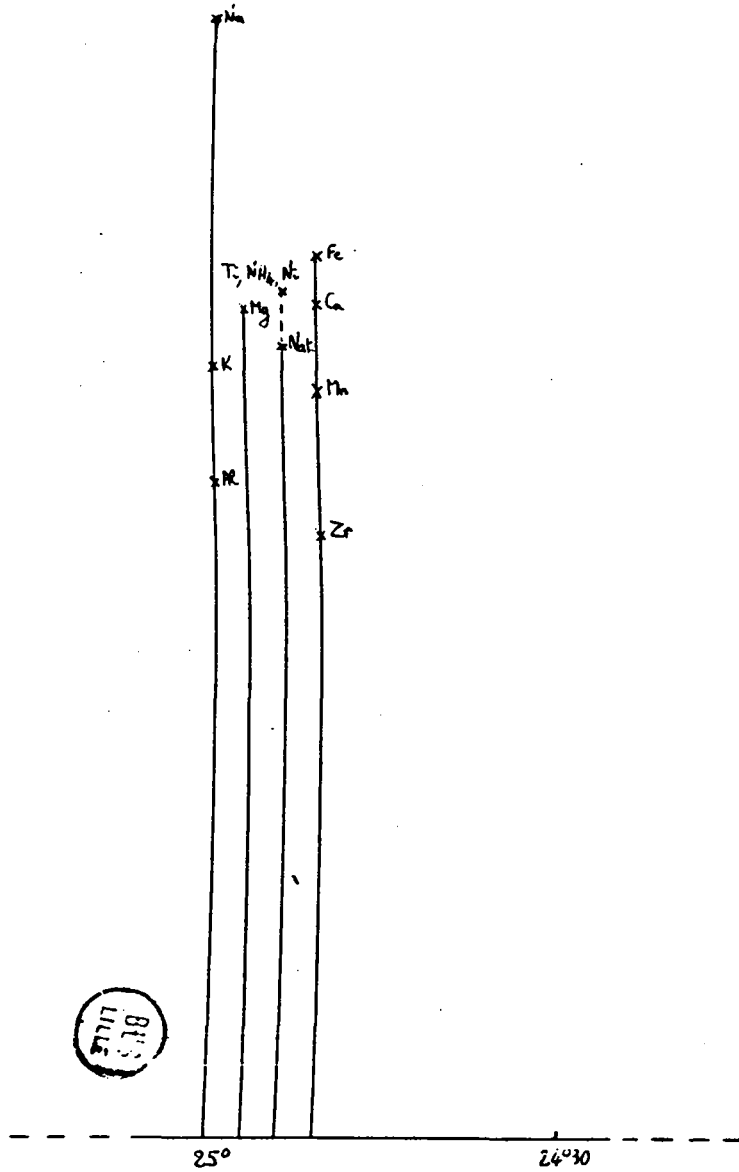
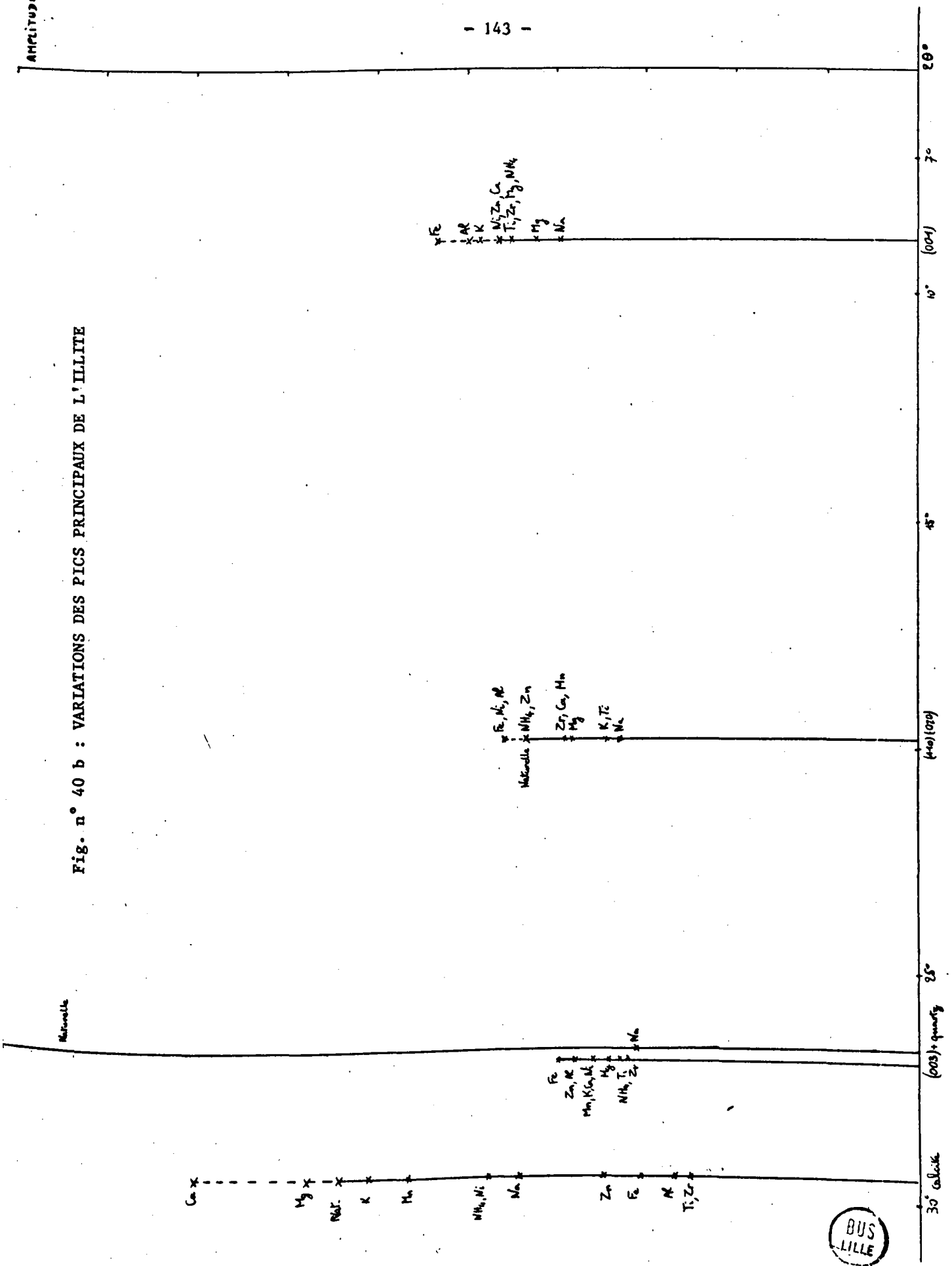
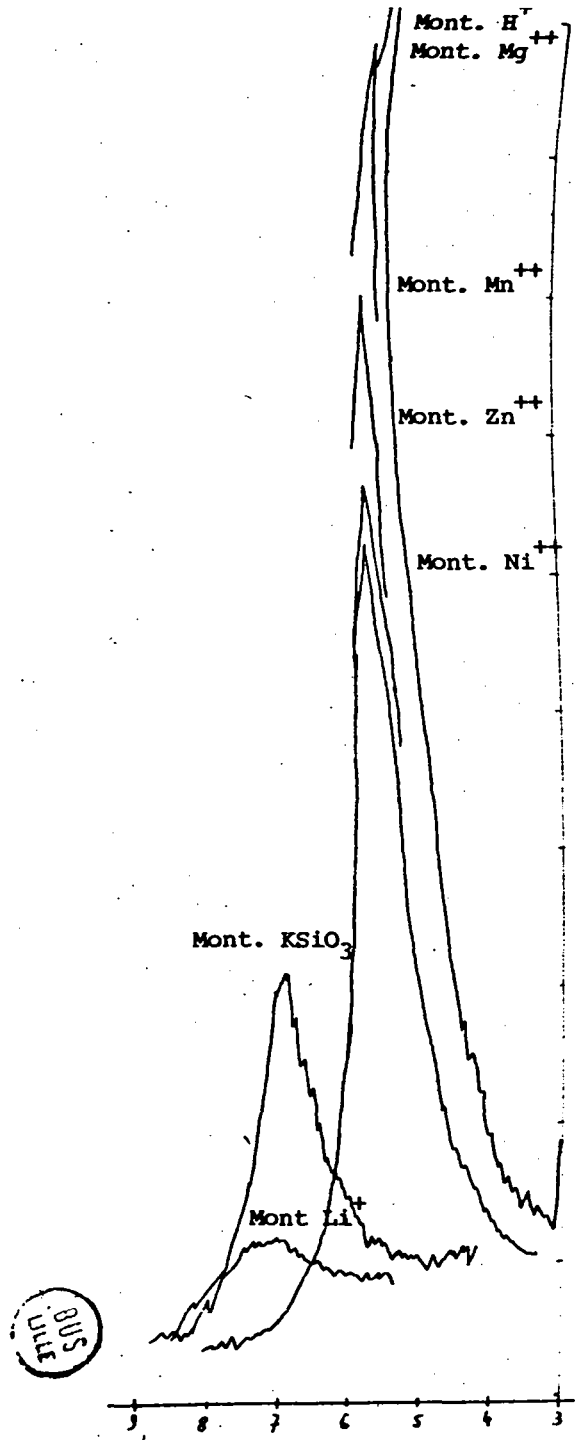


Fig. n° 40 b : VARIATIONS DES PICS PRINCIPAUX DE L'ILLITE



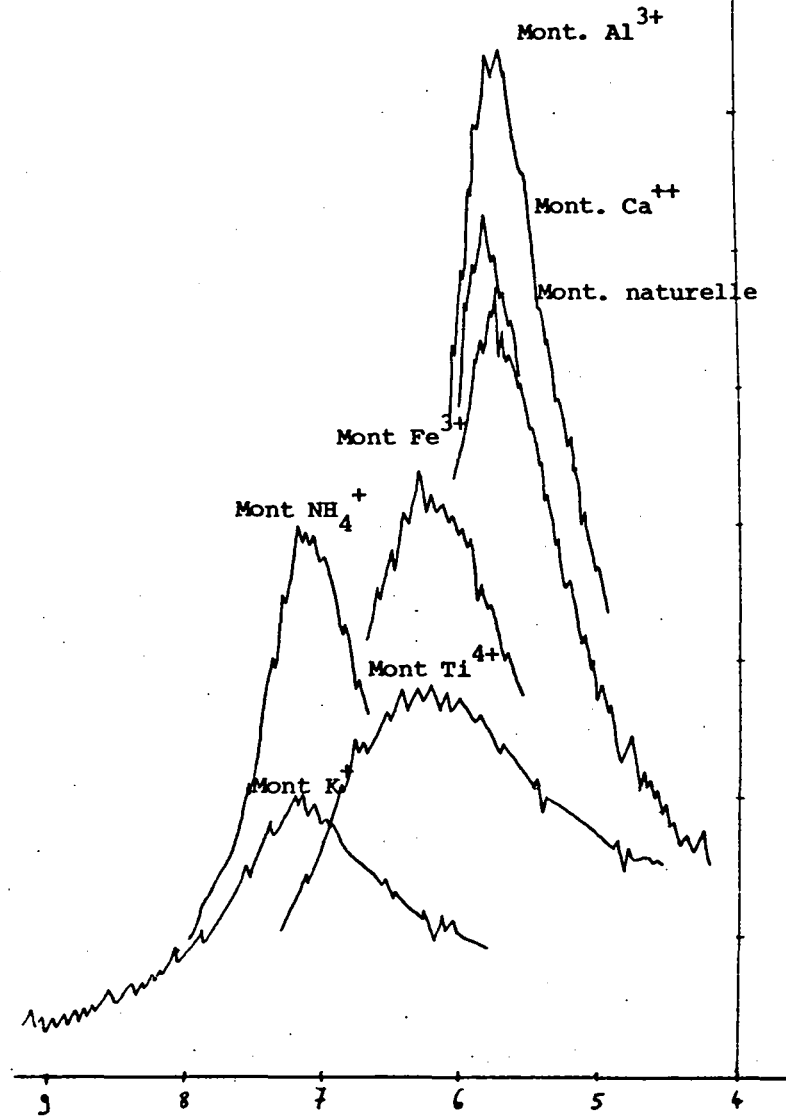
BUS LILLE

Fig. n° 40 c : MIGRATIONS DU PIC (001) DE LA MONTMORILLONITE TRAITEE



(001)

H	-	16,50	Å
Zn	-	15,75	
Ni	-	15,62	
Al	-	15,50	
Mg	-	15,49	
Mn	-	15,49	
Naturelle		15,35	
Ca	-	15,22	
Ti	-	14,22	
Fe	-	14,20	
KSIO ₃	-	12,61	
NH ₄	-	12,35	
Li et K	-	12,26	



Na^+ , K^+ , NH_4^+ augmentent la distance inter-réticulaire (001), mais diminuent celle des (002). En se logeant entre les feuillets argileux l'épaisseur d'eau inter-particulaire s'accroît. Ils compensent de plus l'électroneutralité du réseau, ce qui se traduit par un resserrement de celui-ci (002) et une meilleure cristallinité (pics plus aigus en particulier Na).

Les autres ions n'amènent aucune modification observable.

- pour l'illite, nous n'avons pas enregistré de migrations de raies mais seulement des faibles variations d'amplitude. Les pics des plans (001), (002), (003) confondu avec celui du quartz et celui de la calcite sont analysés.

Na diminue la cristallinité du minéral (situation inverse de la kaolinite) ainsi que K et Ti. Les cations doivent entraîner un certain désordre dans la structure argileuse.

Al, au contraire, améliore faiblement ce paramètre comme le fer qui, en augmentant fortement le bruit de fond de l'enregistrement, semble donner le même résultat.

Le pic du quartz (3,34 Å) confondu avec (003) s'annule après traitement et doit être éliminé avec celui-ci (résidus au fond du bac de consolidation).

La raie de la calcite s'accroît avec le calcium et diminue ensuite avec l'augmentation de la valence. En effet les tri et tétravalents libèrent dans l'eau de nombreux Cl^- qui se combinent aux H^+ de l'eau ionisée pour former de l'acide chlorhydrique, qui dissout alors la calcite.

- les migrations et les variations d'amplitudes des pics (001) de la montmorillonite sont plus nettes. A l'examen des variations de cristallinité, nous pouvons inscrire trois types d'actions cationiques :

- . pics aigus dans le cas où les substitutions se font dans le réseau argileux seul (cas de Al^{3+} , et les cations divalents).
- . pics larges et d'amplitude très faible. Les ions se logent dans l'interstrate et désorganisent la structure des feuillets (cas des monovalents).

...

- pics aux caractéristiques intermédiaires. Les substitutions ont alors lieu à la fois dans le réseau et dans l'espace inter-feuillet (cas du Fe, Ti).

Les cations divalents ne font pas migrer les raies. Une diminution de la distance inter-réticulaire est par contre visible avec les monovalents. Hydratés, ils ont facilité l'arrangement face-face des particules et ceci se traduit, après dessiccation, par un départ d'eau plus grand et par un resserrement des feuillets. Cette remarque explique l'emploi de bentonite (montmorillonite Na^+) pour édifier le "noyau" central étanche des barrages-poids.

2.3.2.2. Conclusions

L'analyse des diffractogrammes permet, avec beaucoup de réserves, d'avancer quelques remarques sur les modifications de structures subies par les argiles. Les cations monovalents ont des actions diverses selon le minéral argileux. S'ils augmentent la cristallinité de kaolinite et écartent les feuillets, ils diminuent la cristallinité de l'illite et la montmorillonite. Mais pour cette dernière ils resserrent les feuillets entre eux et lui donnent une très faible perméabilité exploitée dans la confection de couches particulièrement étanches.

Les divalents ne semblent pas modifier la distance inter-réticulaire. Objets de substitutions isomorphes, ils modifient seulement la cristallinité de l'échantillon argileux.

Les cations de forte valence, vu leur charge électro-positif élevée, entraînent une certaine désorganisation du réseau. Ils lient étroitement les feuillets entre eux, réduisent la double-couche dont l'eau est plus fermement liée. Ceci explique les propriétés mécaniques particulièrement favorables qu'ils induisent.

CONCLUSION GENERALE

=====

Le traitement électro-chimique des argiles pures nous a permis d'obtenir des modifications mécaniques et structurales nettes en un temps relativement court. Il permet à la fois un drainage électro-osmotique et une consolidation chimique irréversible de la masse argileuse.

Après avoir traité les échantillons avec des cations de valence croissante nous avons constaté le rôle fondamental de ce paramètre. En effet l'augmentation de l'électropositivité de l'ion entraîne :

- l'accroissement de la capacité d'échange cationique
- un resserrement de la distance inter-réticulaire
- les diminutions des limites de plasticité (sauf pour la kaolinite) et du domaine de plasticité
- l'accroissement de la résistance globale au cisaillement.

Seul le potassium échappe à cette règle. D'une manière contradictoire il induit de fortes limites d'Atterberg et une résistance mécanique élevée.

Les analyses chimiques nous ont permis de constater que des mécanismes de substitutions ou d'insertions ioniques peuvent être mis en évidence par simples corrélations pondérales.

L'étude de la concentration en chlorure de titane pour le traitement de la montmorillonite a montré qu'il existe une normalité optimale qui procure la meilleure résistance globale au cisaillement.

Pour ce même minéral argileux, la cohésion s'accroît avec le temps alors qu'au contraire le frottement interne diminue.

...

Ce procédé de consolidation ne nécessite pas de remaniement du sol et peut être mis en oeuvre quelques mois avant l'ouverture du chantier.

Le traitement comprendrait l'injection par une anode crépinée d'une solution aqueuse de cation à forte valence, à une concentration optimale variable selon l'élément chimique. Le temps de repos que l'on laissera au sol entre le traitement et l'ouverture des travaux influera favorablement sur la résistance mécanique finale.

GLOSSAIRE

=====

- ABSORPTION - assimilation d'ions ou de molécules par la masse entière d'un colloïde
- ADSORPTION - assimilation d'ions ou de molécules à la surface des particules (Perel'man - 1967)
- ADMISSION - dans l'échange ionique, quand l'ion remplaçant a une valence inférieure à l'ion remplacé
- CAPTURE - quand l'ion remplaçant a une valence supérieure à l'ion remplacé
- CEMENTATION - de l'anglais "cement" = ciment
action chimique (précipitation, cristallisation de silicates ou d'aluminates hydratés de calcium...) qui, en cimentant la structure, augmente la résistance mécanique d'un sol ou d'une roche
- CELLULE-UNITE - c'est le plus petit volume (maille) présentant toutes les caractéristiques du cristal électriquement neutre. La formule chimique représente une fraction simple de la composition de la maille.
- DILATENCE - augmentation de volume d'un échantillon cisailé, due aux pivotements des particules argileuses. Elles se réarrangent de façon à être parallèles au plan de cisaillement et offrir ainsi moins de résistance
- HOMOIONIQUE (ARGILE) - argile dont tous les sites d'échanges possibles sont supposés être occupés par un seul type de cation
- Liquide NEWTONIEN - fluide pour lequel les coordonnées du tenseur des contraintes sont des fonctions linéaires des coordonnées du tenseur des déformations. Ce fluide est isotrope, homogène et sans hystérésis pour les rapports contrainte/déformation
- SENSIBILITE - rapport entre la résistance au cisaillement de l'argile non remaniée à la résistance au cisaillement de l'argile remaniée (scissomètre ou pénétromètre à cône).

BIBLIOGRAPHIE

-0-

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1969).- Inorganic index to the powder diffraction File. ASTM, 1916 Race Street, Philadelphie, 618 p.
- AUSTERWEIL G.V. (1955).- L'échange ionique et les échangeurs. Paris, Gauthiers - Villars Ed., 213 p.
- BETERKHTINE A. (1968).- Manuel de minéralogie descriptive. Moscou, Mir Ed., 736 p.
- BIZE J. (1962).- Contribution à l'étude de la stabilisation chimique des sols. Thèse, Fac.Sc. Grenoble.
- BOLT G.H. (1955).- Analysis of the validity of the Gouy-Chapmann theory of the electric double layer. Journ. of Coll. Science, 10, p. 206 - 218 .
- BOTTERO A. (1971).- Etude des propriétés mécaniques des matériaux argileux en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Thèse, Fac. Sc., Grenoble, 382 p
ronéot. 471 Fig.
- BRINDLEY G.W. (1966).- Discussions and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. XIV th. Nat. Conf. clay and clay minerals.
- BROWN G.W. (1961).- X Ray identification and crystal structure of clay minerals. Londres, 544 p.
- CAILLERE S. et HENIN S. (1944).- C.R. Acad. Sc. 219, 458 p.
- CAILLERE S. et HENIN S. (1963).- Minéralogie des argiles. Paris, Ed. Masson et Cie, 355 p. 47 Fig., 6 Pl.

...

- CAMBEFORT H. et CARON C. (1961).- Electro-osmose et consolidation électro-chimique des argiles. Géotechnique (Rev.), p 203-223.
- CAMBEFORT H. (1971).- Introduction à la géotechnique. Paris, Eyrolles Ed., 368 p.
- CAMBEFORT H. (1971).- Géotechnique de l'Ingénieur (reconnaissance des sols). Paris, Eyrolles Ed.
- CAQUOT A. et KERISEL J. (1966).- Traité de Mécanique des Sols. Paris, Gauthiers - Villars Ed., 4e éd., 491 p.
- CASAGRANDE L. (1941).- On the problem of drainage of fine soils, Deutsche Wasserwirtschaft n° 11.
- CASAGRANDE L. (1949).- Electro-osmosis in soils. Géotechnique Bull. n° 3, 150 - 177 p.
- CITTANOVA J.P. (1970).- Physico-chimie appliquée aux argiles : contribution à l'étude de leurs propriétés mécaniques. Thèse, 245 p ronéot., 76 Fig., 21 tab., Fac. Sc. Grenoble.
- COSTET J. et SANGLERAT G. (1969).- Cours pratique de Mécanique des Sols. Paris, Dunod Ed., 599 p.
- DANA J.D. et DANA E.S. (1962).- The system of Mineralogy. Vol. III : Silica minerals. New-York, London, John Wiley and sons Ed.
- DE ASSUNCAO C.T. (1953).- Table pour la détermination des minéraux au moyen de rayons X. Lisbonne.
- DUCHAUFOUR PH. (1960).- Précis de Pédologie. Paris, Masson et Cie Ed.
- EDELMAN C.H. et FAVEJEE J.C.L. (1940).- On the crystal structure of montmorillonite and halloysite, Z. Krist. 102, p 417-431.

- EVANS R.C. (1954).- Chimie et structure cristalline. Paris, Dunod Ed.
- FLINT E. (1968).- Principe de cristallographie. Moscou, Mir Ed.
- GABIS V. (1964).- Etude minéralogique et géochimique de la série oligocène du Velay.
Thèse, Paris, Masson et Cie Ed., 41 p.
- GAUDIN B. (1965).- Stabilisation rapide des sols à l'aide de résines synthétiques.
Thèse, 148 p ronéot., 64 Fig., Fac. Sc. Grenoble.
- GIROUD J.P. et BOTTERO A. (1972).- Influence des propriétés physico-chimiques des argiles monominérales sur leur comportement mécanique. Bull. Liaison P. et Ch. n° 62, 105 - 116 p.
- GLAESER R. (1954).- Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse, Fac. des Sc., Paris.
- GOUY G. (1920).- Charge électrique à la surface d'un électrolyte. J. Phys., IV, 9 457 p.
- GRAY et MITCHELL J.K. (1967-1969).- Fundamental aspects of electro-osmosis in soils.
ASCE 209 p et ASCE 875 p.
- GRIM R.E., BRAY R.H. et BRADLEY W.F. (1937).- Amer. Min., 22, 813-829 p.
- GRIM R.E. (1962).- Applied clay mineralogy. New-York et London, Mac-Graw Hill Book C° Ed.
- GRIM R.E. (1968).- Clay mineralogy. New-York et London, Mac-Graw Hill Book C° Ed., 2e ed., 596 p, 63 tab., 139 Fig.
- HENDRICKS S.B. et JEFFERSON M.E. (1938).- Structures of Kaolin and Talc. Pyrophyllite hydrates and there bearing in water sorption of the clays. Am. Mineralogist., 23, 863-875 p.
- LADD C.C. (1961).- The Physico-chemical analysis of the shear strength of saturated clays
Sc. D thesis, MIT unpublished.

- LAPADU-HARGUES P. (1968).- Conférences de géochimie. Clermont-Ferrand, Plein Air Service,
Ed. Scientifique 63.
- LAMBE T.W. (1951).- Soil testing for engineers. John Wiley and sons Ed., Inc.
- LAMBE T.W. (1955).- The need of the civil engineer for chemicals to treat soils.
Symposium on altering soil properties with chemicals. An. Ch. Soc.
- LAMBE T.W. (1962).- Chap. 4 in "Foundation Engineering". LEONARDS G.A., Mc Graw Hill
Book C°.
- LAMBE T.W. et WHITMAN R. (1969).- Soils Mechanics. John Wiley and sons Ed., Inc., 553 p
- LAVE M. (1972).- Structure et mécanique de trois argiles pures sédimentées et consolidées
artificiellement. Thèse, 263 p ronéot., 5 Pl., Univ. Orléans.
- LEE J.K. (1958).- Soil mechanics selected topics. Butterworths, p 40.
- LEONARDS G.A. (1968).- Les Fondations. Paris, Dunod Ed.
- LEROUX A. (1969).- Traitements des sols argileux par la chaux. Bull. Liaison Labo.
Routiers P. et Ch. n° 40, Ref. 653, p 59-96.
- LOW P.F. (1961).- Physical chemistry of clay water interaction. Advan. Agron., 13,
p 269-327.
- LUCAS J. CAMEZ Th. et MILLOT G. (1959).- Détermination pratique aux R.X. des minéraux
argileux simples et interstratifiés. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.,
t 12, Fasc. 2, Strasbourg, p 21-31, 3 tab.
- MAC CONNEL D. (1950).- The crystal chemistry of montmorillonite. Am. Min., n° 35,
p 166-172.
- MAC EWAN D.M.C. (1961).- In BROWN G.W.: Ray identification and crystal structure of
clay minerals. London, p 143-207.

- MARSCHALL C.E. et KRINBILL C.A. (1942).- The clays as colloidal electrolytes.
J. Phys. Chim., n° 46, p 1077-1090.
- MARTIN R.T. (1960).- Absorbed water on clay : a review. Proc. 9th Nat. conf. on clays
and clay minerals. Pergamon Press, p 28.
- MARTINEAU Y. (1964).- Stabilisation d'une argile à forte teneur en eau par la chaux vive
et divers additifs. Thèse, Fac. Sc. Grenoble.
- MERING J. (1964).- Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. Bull. Groupe
français des Argiles. C.N.R.S.
- MIEUSSENS C. (1967).- Stabilisation chimique des sols. Thèse, 186 p ronéot., Fac. Sc.
Grenoble.
- MILLOT G. (1942).- Géologie des argiles. Paris, Masson et Cie Ed.
- MITRA R.P. (1942).- Electrochemical aspects of Ion exchanges in clays, bentonite and
clay minerals. Indian Soc. Soil Scie. Bull., n° 4, p 41-61.
- MOUM J. SOPP O.I. et LOKEN T. (1968).- Stabilisation of undisturbed quick clays by salt
wells. Norweg Geotechnical Institute, Pub. 81, p 1-7.
- MUKKERJEE J.N., MITRA R.P. et MITRA D.K. (1943).- Electro-chemical properties of clays
minerals and the differentiation of hydrogen clays and bentonites by
electro-chemical methods. I, J. Phys. Chim., n° 47, p 543-549.
- MUKKERJEE J.N. et MITRA R.P. (1946).- Some aspects of the electrochemistry of the clays.
J. Colloid Sci. 1, p 141-149.
- NAGARAJ T.S. (1967).- Soil structure and strength characteristics of compacted clay.
Proc. South East Asian Reg. Conf., p 103.

- ODEN S. (1916).- General Introduction to the chemistry and Physical Chemistry of clays. Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 15, p 175-194.
- ODENT B. (1972).- Etude Minéralogique de six argiles kimméridgiennes du Boulonnais. DEA, 28 p ronéot., 14 pl. Fac. Sciences, Lille.
- PAULING L. (1929).- La Nature de la liaison chimique et la structure des Molécules et des cristaux. Paris, Librairie scientifique et technique A. Blanchard.
- PEREL'MAN A.I. (1967).- Geochemistry of Epigenesis. New-York, Plenum Pres, p 19-33.
- PILOT G., AMAR S. et LEROUX A. (1969).- Relations entre la composition minéralogique et les caractéristiques mécaniques de quelques sols argileux français. Bull. Liaison Labo. Routiers P. et Ch., n° 43, Ref 827, p 69-80.
- REUSS F. (1908).- Mem. de la Soc. Imper. des Naturalistes de Moscou, 2, p 327.
- ROSE J.A. (1970).- Tables et abaques (pour diagrammes de R.X.). Paris, Ed. du C.N.R.S.
- ROSENQVIST I. Th. (1955).- Investigations in the clay electrolyte water system. Norweg. Geotech., Inst., Publ. 9.
- RUNACHER J.M. (1970).- La structure des Argiles. Application à l'étude de leurs propriétés macroscopiques. Thèse, 279 p ronéot. Fac. Sciences, Grenoble.
- SERGEEV E.M. (1971).- Les forces de cohésion et l'eau liée dans les argiles. Bull. BRGM. Section II n° 1, p 9-19.
- SKEMPTON A.W. (1964).- Long term stability of clay slopes. Geotechnique (Rev.).
- TAYLOR D.W. (1959).- Ion exchange phenomena. Proceedings of the A.S.C.E.
- TERZAGHI K. et PECK R.B. (1965).- Mécanique des Sols appliquée aux Travaux Publics et au Bâtiment. Paris, Dunod Ed., 558 p, 218 Fig.

- THOMPSON H.S. (1850).- On the Absorbent power of Soils. J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, p 68-74.
- VERDEYEN J. ROISIN V. et NUYENS J. (1968).- Mécanique des Sols. Paris, Dunod Ed., 508 p, 243 Fig.
- VOÏNOVITCH I.A. (1971).- L'analyse minéralogique des sols argileux. Paris, Eyrolles Ed. 93 p, 17 Fig., 16 tab.
- WEAST R.C. (1974).- Handbook of chemistry and Physics. Cleveland (Ohio), Chemical Rubber Co Press, 54e ed., 2406 p.
- WIKLANDER L. (1964).- Cation and exchange phenomena. Chemistry of soils. Am. Chem. Soc. Monograph, chap. IV, p 163-205.
- WINTERKORN H.W. (1943).- The condition of water in porous system. Soil Sci., n° 55, p 109-115.

