Etude de la conductivité hydraulique des pâtes de kaolinite en fonction de l'enthalpie libre ΔG du système argile- eau

René Prost, Eliane Huard, Jean Driard

► To cite this version:

René Prost, Eliane Huard, Jean Driard. Etude de la conductivité hydraulique des pâtes de kaolinite en fonction de l'enthalpie libre ΔG du système argile- eau. *Agronomie*, 1984, 4 (1), pp.29-36. hal-00884609

HAL Id: hal-00884609

<https://hal.science/hal-00884609>

Submitted on 1 Jan 1984

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

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

Etude de la conductivité hydraulique des pâtes de kaolinite en fonction de l'enthalpie libre ΔG du système argile-eau

René PROST

avec la collaboration technique d'Eliane HUARD & Jean DRIARD

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

RÉSUMÉ

L'étude de la conductivité hydraulique de pâtes de kaolinite obtenues à partir d'une suspension placée sur un filtre et soumise à des pressions gazeuses P croissantes (dispositif analogue à celui décrit par RICHARD (1941)), montre que la loi de DARCY s'applique au système étudié. On estime, comme dans le cas de l'hectorite-Na (PROST, 1979), que le rayon hydraulique r calculé à partir des relations de DARCY et de POISEUILLE apporte des indications sur l'arrangement des particules dans les pâtes de kaolinite.

Les résultats obtenus montrent en outre que la relation proposée par LOW & MARGHEIM (1979), $P + 1 = B e^{a\theta}$, entre la pression appliquée P (pression de gonflement pour ces auteurs) et la teneur en eau θ , n'est pas vérifiée sur tout le domaine de teneurs en eau considéré. Ceci implique que la relation générale proposée par LOW (1979), $J = J_0 e^{\beta\theta}$, où J est une propriété de l'eau associée à l'argile, J_0 la même propriété pour l'eau liquide, θ la teneur en eau pondérale, β un coefficient, est également mise en défaut.

On précise enfin que le concept de pression de gonflement ne s'applique pas au cas étudié et qu'il est préférable d'exprimer la teneur en eau des échantillons en fonction de l'enthalpie libre ΔG de l'eau dans la pâte. Cette grandeur macroscopique présente en effet l'avantage d'intégrer de manière rigoureuse l'ensemble des relations eau-cation-feuillet du système.

Mots clés additionnels : *Activité de l'eau, pression de gonflement, rayon hydraulique, loi de Darcy.*

SUMMARY

Hydraulic conductivity of kaolinite pastes in relation to the free enthalpy ΔG of the clay-water system.

The study of hydraulic conductivity of kaolinite pastes obtained from a suspension poured on a filter and submitted to increasing gas pressures (the device used is similar to that described by RICHARDS (1941)), showed that DARCY's law applies to this system. As for Na-hectorite (PROST, 1979), the hydraulic radius r calculated from DARCY and POISEUILLE's law gave information about the fabric of kaolinite pastes.

Besides, the results obtained showed that the relationship put forward by LOW & MARGHEIM (1979), $P + 1 = B e^{a\theta}$, between the applied pressure P (swelling pressure for these authors) and the water content θ is not valid throughout the range of water contents studied. This implies that the general relationship put forward by LOW (1979), $J = J_0 e^{\beta\theta}$, where J is a property of water associated with clay, J_0 the same property of bulk water, θ the water content and β a coefficient, is no longer valid.

We have also shown that the concept of swelling pressure does not apply to this system and that it is better to express the water content of the samples versus the free enthalpy ΔG of water in the paste. This macroscopic variable has the advantage that it integrates rigorously all the relationships between the clay sheet, exchangeable cations and water.

Additional key words : *Activity of water, swelling pressure, hydraulic radius, Darcy's law.*

I. INTRODUCTION

Les résultats rapportés ici entrent dans le cadre général d'une recherche visant à établir des relations entre l'arrangement des matériaux argileux et l'état des surfaces de ces matériaux ainsi que la composition ionique des solutions qui les traversent. Il s'agit pratiquement d'étudier à partir de

mesures de conductivité hydraulique, les effets de la composition ionique des solutions sur la géométrie de l'espace poral et, par conséquent, sur l'arrangement des particules ou des tactoïdes au sein des pâtes ou des gels d'argile.

Une étude précédente, effectuée sur l'hectorite-Na (PROST, 1979), a permis de montrer que le rayon hydraulique r des pâtes varie linéairement avec la teneur en

eau des échantillons. Il nous a paru intéressant de reprendre ce travail avec une kaolinite qui ne présente pas de gonflement interfoliaire et dont la densité de charge superficielle est faible. Ceci constitue une simplification par rapport au modèle précédent.

Les conductivités hydrauliques ont été déterminées sur des pâtes de kaolinite obtenues à partir d'une suspension placée sur un filtre et soumise à des pressions de gaz P contrôlées. Ce dispositif est analogue à celui décrit par RICHARDS (1941). La pression P appliquée correspond à ce que LOW (LOW & MARGHEIM, 1979 ; LOW, 1980) appelle pression de gonflement. Ce mode de préparation des échantillons permet entre autre chose la comparaison de nos résultats avec ceux de LOW (comm. pers.).

II. MATÉRIEL ET MÉTHODE

Pour cette expérience, on a utilisé la fraction $< 2 \mu\text{m}$ du kaolin de Géorgie. Cette fraction a été obtenue par sédimentation après avoir amené la suspension à pH 9 avec quelques gouttes de soude. L'argile a ensuite été débarrassée de l'excès d'ions Na^+ par lavage.

La capacité d'échange de la kaolinite ainsi préparée est inférieure à 1 meq pour 100 g d'argile. Sa surface spécifique est de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Le montage utilisé pour faire les mesures de conductivité hydraulique est représenté sur la figure 1. Il comprend une cellule thermostatée à 20°C constituée d'un cylindre de plexiglas creux qui repose sur un filtre millipore. Le drain placé à la base de la cellule peut être fermé à l'aide d'une vanne. Le volume intérieur du cylindre a été choisi pour qu'on puisse y verser une quantité suffisante de la suspen-

sion à 60 mg/cm^3 qui sert d'état de référence. Le haut de la cellule est relié à un dispositif de régulation des pressions allant de quelques mbars à 20 bars et à un réservoir d'une dizaine de cm^3 pouvant contenir l'eau ou la solution que l'on veut faire circuler à travers l'échantillon en contrôlant la pression P . Le drain situé à la base de la cellule est relié au plateau d'une balance électronique METTLER. Les quantités d'eau écoulées sont imprimées à des temps programmés par un microprocesseur KIM 1.

Une mesure nécessite une série d'interventions : on place tout d'abord un filtre millipore, dont le diamètre des pores est de $1,2 \mu\text{m}$, préalablement humecté, à la base de la cellule. Puis, lorsque la cellule est assemblée et le drain fermé, on verse environ 40 cm^3 de la suspension de kaolinite. On fixe alors la cellule sur le dispositif de régulation des pressions. Dans la présente expérience le réservoir était rempli d'eau distillée.

Lorsque l'argile a commencé de sédimenter, on mesure alors avec un cathétomètre la hauteur d'eau dans le cylindre ; connaissant sa section, on peut déterminer le volume de suspension versé dans la cellule et, par là-même, la quantité de kaolin.

La cellule étant thermostatée, on règle la pression à laquelle la suspension sera séchée, on lance alors le programme de prise de données et on ouvre le drain.

La balance permet de déterminer avec exactitude l'instant à partir duquel il ne s'écoule plus d'eau de l'échantillon (fig. 2). Le système a alors atteint un état d'équilibre qui est fonction de la pression P appliquée. On mesure la hauteur de l'échantillon de pâte à l'aide du cathétomètre.

On ferme ensuite le drain puis, l'échantillon restant sous pression, on amène l'eau sur la pâte. On lance de nouveau le programme de prise de données et on ouvre le drain. Le premier point de la courbe représentant le débit en fonction du gradient de pression hydrostatique est donc obtenu pour la pression exercée pour sécher le matériau. La hauteur de la colonne d'eau située au-dessus de l'échantillon est généralement négligeable par rapport à la pression appliquée. La fin de l'écoulement est facilement repérée grâce à la balance qui n'enregistre plus d'augmentation de poids. La poursuite de la courbe donne une droite dont la pente peut être négative, indiquant une perte de poids. La pente de cette droite permet l'estimation des quantités d'eau qui peuvent être perdues par évaporation (fig. 2). D'autres mesures de débit sont effectuées pour des valeurs du gradient de pression hydrostatique inférieures. On n'a pas noté, dans le laps de temps correspondant à l'expérience, de gonflement des pâtes de kaolinite. Par mesure de sécurité, précisons qu'à la fin la pâte est séchée à la pression choisie initialement. L'expérience terminée, la pâte est récupérée, après avoir fermé le drain, afin d'éviter toute reprise d'eau par l'échantillon, pour en déterminer la teneur en eau pondérale par chauffage de l'échantillon à 105°C .

Des mesures du volume apparent par la méthode au pétrole (MONNIER *et al.*, 1973) d'échantillons soumis à des pressions inférieures à 5 bars montrent que le milieu est saturé en eau. Dans ces conditions, la porosité E est donnée par la relation :

$$E = \frac{\text{volume d'eau}}{\text{volume d'argile} + \text{volume d'eau}}$$

Figure 1

Schéma du montage utilisé pour sécher les échantillons de kaolinite et faire les mesures de conductivité hydraulique.

Schematic representation of the device used to apply pressure to the kaolinite samples and to perform hydraulic conductivity measurements.

La connaissance de la teneur en eau et de la quantité d'argile amenée initialement dans la cellule permet le calcul de la hauteur de l'échantillon sur lequel l'expérience de conductivité hydraulique a été faite (la densité de la kaolinite a été prise égale à 2,63). En effet, l'existence d'un

Figure 2

Courbes représentant les quantités d'eau écoulée en fonction du temps dans le cas d'une pâte séchée sous une pression de 1 bar. 0,75-0,5-0,25 bar correspondent aux pressions appliquées lors de l'expérience de conductivité hydraulique effectuée sur la pâte initialement séchée sous une pression $P = 1$ bar.

Curves representing the quantities of water extracted versus time for a paste submitted to a pressure of 1 bar. 0.75-0.5-0.25 bar are pressures applied for the hydraulic conductivity experiment performed on the paste dried under a pressure $P = 1$ bar.

ménisque à la partie supérieure de la pâte ne permet pas l'utilisation de la hauteur mesurée au cathétomètre. Cette dernière constitue seulement un moyen commode de vérification.

Le calcul du gradient de pression hydrostatique est fait en divisant la pression de gaz appliquée P par la hauteur calculée de l'échantillon. On calcule le débit à partir des courbes du type de celles représentées sur la figure 2 en tenant compte éventuellement de l'eau perdue par évaporation.

L'application des formalismes de DARCY et de POISEUILLE permet le calcul du rayon hydraulique r des pâtes.

La formule de DARCY :

$$\frac{Q}{q} = K \cdot \frac{P}{e} \quad (1)$$

où Q est le flux de liquide en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, q est la section du cylindre de pâte en cm^2 , e la hauteur du cylindre de pâte en cm, P la pression du gaz appliquée sur la suspension (1 bar = 10^6 baryes), $\frac{P}{e}$ est le gradient de pression hydrostatique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$. Le débit $D = \frac{Q}{q}$ est relié au gradient de pression hydrostatique $\frac{P}{e}$ par l'intermédiaire d'un coefficient

phénoménologique K qui est la conductivité hydraulique ($\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$).

Le calcul, à partir de la conductivité hydraulique mesurée K_m , de la conductivité hydraulique de l'argile K_a tient compte de la conductivité hydraulique du filtre K_f et des épaisseurs e_a de la pâte et e_f du filtre (CHILDS, 1969, p. 198). On a en effet :

$$\frac{e_a + e_f}{K_m} = \frac{e_a}{K_a} + \frac{e_f}{K_f}$$

d'où on tire :

$$K_a = \frac{K_m \cdot K_f \cdot e_a}{K_f(e_a + e_f) - K_m e_f}$$

La formule de POISEUILLE pour un faisceau de n pores cylindriques et parallèles de rayon r s'écrit :

$$Q = n \cdot \frac{\pi r^4}{8 \eta} \cdot \frac{P}{e}$$

où r est le rayon du pore en cm et η est la viscosité en poise ($\eta = 0,01$ poise à 20°C).

Dans le cas d'un faisceau de n tubes cylindriques et parallèles de rayon r dont l'aire de la section est q , la porosité E peut s'écrire :

$$E = n \cdot \frac{\pi r^2}{q}$$

Alors :

$$Q = \frac{r^2 q E}{8 \eta} \cdot \frac{P}{e} \quad (2)$$

En identifiant (1) et (2) on trouve, comme CHILDS (1969, p. 180), une relation liant la conductivité hydraulique K d'un solide formé par la juxtaposition de n tubes cylindriques à leur rayon r :

$$r^2 = \frac{8 \eta}{E} \cdot K$$

Ceci correspond au cas où tous les pores cylindriques sont perpendiculaires à la surface de la membrane. Cette hypothèse ne permet évidemment l'accès qu'à l'estimation du rayon r d'un ensemble de pores cylindriques identiques et équivalents du point de vue de la conductivité hydraulique au système de pores existant dans la pâte de kaolinite. La comparaison des valeurs de r obtenues à partir des mesures de conductivité hydraulique à celles déterminées par porosimétrie au mercure, qui donne aussi le rayon de pores cylindriques équivalents, sur des matériaux poreux rigides nous a conduit à faire intervenir dans la formule un coefficient 3. Ce nombre 3 serait une conséquence de l'interconnection des pores dans le milieu poreux qui permettrait un écoulement du fluide dans les 3 directions de l'espace (FERNANDEZ-PINEDA & MENGUAL, 1977). Le calcul du rayon hydraulique r est donc fait à partir de la formule suivante :

$$r = \sqrt{\frac{24 \eta}{E} \cdot K}$$

qui tient compte de cette remarque.

III. RÉSULTATS

Le tableau 1 rassemble les valeurs des teneurs en eau, des conductivités hydrauliques et des rayons hydrauliques r déterminés pour chaque pression P.

Le calcul de la conductivité hydraulique de l'argile K_a a été effectué en tenant compte de la conductivité hydraulique du filtre

$$K_f = 90 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Les figures 3 et 4 donnent respectivement la teneur en eau et la conductivité hydraulique du matériau en fonction de la pression P appliquée.

Figure 3
Courbes représentant la teneur en eau θ des échantillons en fonction de la pression P appliquée. $\odot$ Résultats de l'auteur, $\square$ Résultats de Low.
Curves representing the water content θ of the samples versus the applied pressure P. $\odot$ Author's results, $\square$ Low's results.

Figure 4
Courbe représentant la conductivité hydraulique K_a en fonction de la pression P appliquée.
Curve representing the hydraulic conductivity K_a versus the applied pressure P.

IV. DISCUSSION

L'utilisation du dispositif décrit plus haut permet le séchage des échantillons et la mesure de leur conductivité hydraulique. Il faut noter que cette dernière est effectuée *in situ*, sur l'échantillon tel qu'il se trouve à l'équilibre pour une pression P donnée, et que la première mesure du débit en fonction du gradient de pression hydrostatique est précisément faite à la pression exercée pour sécher le matériau. Le rayon des pores du filtre millipore utilisé dans le montage a été choisi en fonction de l'expérience de conductivité hydraulique. Il est plus grand que le rayon r des pores de la pâte d'argile. Ces derniers sont, d'un autre

TABLEAU 1

Valeurs des teneurs en eau θ , des conductivités hydrauliques K_m et K_a et du rayon hydraulique r des pâtes de kaolinite-Na en fonction de la pression appliquée P.
Values of the water content θ , of the hydraulic conductivities K_m and K_a and of the hydraulic radius r of Na-kaolinite pastes versus the applied pressure P.

P Pression de gaz appliquée (bar)	θ teneur en eau (g d'eau par g d'argile)	$K_m \cdot 10^{10}$ conductivité hydraulique ($\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_a \cdot 10^{10}$ conductivité hydraulique ($\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)	r rayon hydraulique (nm)
0,05	1,659	35,41	35,18	322
0,10	1,353	31,17	30,88	307
0,15	1,250	19,58	19,39	228
0,50	0,796	5,55	5,39	137
1	0,666	2,90	2,84	103
1,5	0,609	1,98	1,92	86
3	0,498	1,10	1,06	66
5	0,437	0,87	0,84	60
8	0,430			
40	0,077			

côté, suffisamment petits pour que le gaz ne puisse pas traverser l'échantillon. En effet, s'il existait une fissure, comme cela se produit avec les pâtes de kaolinite-Na soumises à des pressions de l'ordre de 8 bars, alors l'air passerait au travers du filtre. Nous disposons ainsi d'un moyen simple pour tester l'homogénéité du matériau.

La qualité des mesures effectuées peut être appréciée à partir des courbes représentées sur la figure 2.

La validité de la loi de DARCY a pu être testée dans le cas du matériau étudié. La figure 5 donne en effet les valeurs des débits en fonction du gradient de pression hydrostatique pour différentes valeurs de la pression P .

Les équations des droites obtenues sont respectivement pour P égales à 3-1 et 0,5 bar :

$$D_3 = 1,10 \cdot 10^{-10} \frac{P}{e} + 1,45 \cdot 10^{-5}$$

$$D_1 = 2,90 \cdot 10^{-10} \frac{P}{e} - 0,56 \cdot 10^{-5}$$

$$D_{0,5} = 5,55 \cdot 10^{-10} \frac{P}{e} + 0,72 \cdot 10^{-5}$$

Les valeurs des ordonnées à l'origine de ces courbes étant, selon les expériences, positives ou négatives, nous pensons que la loi de DARCY s'applique au système étudié.

Figure 5

Courbes représentant le débit en fonction du gradient de pression hydrostatique pour des pressions P appliquées égales à 3 bars (+), 1 bar (○) et 0,5 bar (Δ).

Curves representing flow rate versus hydraulic gradient for different applied pressures (+) 3 bars — (○) 1 bar et (Δ) 0.5 bar.

Ce résultat est identique à celui obtenu dans le cas de l'hectorite-Na dispersée dans des solutions 10^{-3} et 10^{-1} M de NaCl (PROST, 1979). Il est en accord avec ceux présentés par OLSEN (1962).

Dans ce précédent travail (PROST, 1979) nous avons en outre trouvé que le rayon hydraulique r , déterminé comme il est indiqué plus haut, varie linéairement en fonction de la teneur en eau. La figure 6, qui représente le rayon hydraulique r des pâtes de kaolinite-Na en fonction de la teneur en eau des échantillons, montre que la relation est là aussi linéaire. On a fait figurer sur ce graphique la valeur, déterminée par porosimétrie au mercure, du rayon de constriction ($r_{Hg} = 66$ nm) des pores de l'échantillon de kaolinite-Na séchée sous une pression de 5 bars puis à l'étuve à 105°C . Il faut noter à ce sujet que le spectre de porosité obtenu est particulièrement étroit, indiquant que le matériau étudié est formé de particules ayant toutes à peu près la même taille. L'accord existant, pour l'échantillon séché sous une pression de 5 bars, entre le rayon hydraulique r déterminé à partir des mesures de conductivité hydraulique et le rayon des constriction obtenu par porosimétrie au mercure, souligne la cohérence des résultats.

Les échantillons séchés par application de la pression de gaz P ont ensuite été examinés au microscope électronique à balayage. Pour cela l'eau restante a été éliminée selon la technique décrite par TESSIER & BERRIER (1979). Elle consiste à tremper la pâte de kaolinite dans du fréon, lui-même refroidi par de l'azote liquide. L'échantillon ainsi gelé est ensuite lyophilisé en maintenant le solide à -40°C . La figure 7 correspond à l'échantillon séché sous une pression de 5 bars. Elle montre que l'arrangement des particules de kaolinite est désordonné.

La linéarité de la relation $r = f(\theta)$ et l'absence d'orientation des particules au sein de la pâte séchée sous une

Figure 6

Courbe représentant le rayon hydraulique r des pâtes de kaolinite-Na en fonction de la teneur en eau θ des échantillons. Le point □ correspond au rayon des constriction déterminé par porosimétrie au mercure.

Curve representing the hydraulic radius r of Na-kaolinite pastes versus water content θ . The point □ corresponds to the constriction radius determined by mercury injection.

Figure 7

Photographie prise au microscope électronique à balayage d'une pâte de kaolinite d'abord soumise à une pression $P = 5$ bars puis déshydratée selon la technique de TESSIER et BERRIER (1979).

Scanning electron microscope photograph of a kaolinite paste dried under a pressure $P = 5$ bar then dehydrated by the technique of TESSIER and BERRIER (1979).

pression de 5 bars laissent à penser que les particules se sont rapprochées au cours de la dessiccation, sans s'organiser. Ceci s'explique par la floculation rapide de l'argile en suspension et la formation de gros agglomérats qui tombent sur le filtre.

Les résultats de la figure 3 ont été comparés à ceux obtenus par LOW (comm. pers.). L'expérience faite par LOW a été réalisée avec un échantillon de kaolinite de Géorgie, semblable à celui que nous avons utilisé, mais dont il n'a pas extrait la fraction $< 2 \mu\text{m}$. Cette différence peut expliquer le décalage observé entre nos résultats et ceux de LOW (fig. 3).

D'après LOW & MARGHEIM (1979), la relation suivante existe entre la pression P et la teneur en eau θ :

$$P + 1 = B e^{\alpha/\theta} \quad (3)$$

où α et B sont des constantes caractéristiques de l'argile. Pour le vérifier, il suffit de tracer la courbe $\text{Log}(P + 1)$ en fonction de $\frac{1}{\theta}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8. Ils montrent que la relation $\text{Log}(P + 1)$ en fonction de $\frac{1}{\theta}$ n'est pas linéaire. Notons qu'il en va de même pour la relation $\text{Log} P = f(\frac{1}{\theta})$.

Rappelons que les points de la courbe $\theta = f(P)$ correspondent à une succession d'états d'équilibres. Pour chacun d'eux on peut appliquer la relation :

$$\Delta G = - \bar{v} P \quad (4)$$

où ΔG est l'enthalpie libre du système, $\bar{v}$ le volume molaire

Figure 8

Courbes représentant $\text{Log}(P + 1)$ en fonction de $\frac{1}{\theta}$ où P est la pression appliquée et θ la teneur en eau.

○ Résultats de l'auteur, □ Résultats de Low.

Curves representing $\text{Log}(P + 1)$ versus $\frac{1}{\theta}$ where P is the applied pressure and θ the water content.

○ Author's results, □ Low's results.

partiel de l'eau et P la pression appliquée (LOW & ANDERSON, 1958 ; SPOSITO, 1972 ; BOURRIE & PEDRO, 1979). Les résultats trouvés montrent que ΔG n'est pas une fonction exponentielle de la teneur en eau puisque P ne l'est pas. On est arrivé à la même conclusion dans un autre travail (PROST et al., 1983). On en conclut que ΔG n'obéit pas à la loi générale proposée par LOW (1979) :

$$J = J_0 e^{\beta/\theta} \quad (5)$$

où J_0 est une propriété quelconque de l'eau liquide, J la même propriété de l'eau dans le cas où elle est associée à l'argile et β une constante.

Le fait de ne pas observer de gonflement de la pâte de kaolinite dans les conditions de l'expérience, le drain étant ouvert, lorsqu'on lui applique une pression plus faible que celle utilisée pour la sécher nécessite quelques commentaires. En effet cela indique que, pour chacun des équilibres atteints, la pression appliquée P ne correspond pas à ce que certains auteurs appellent la pression de gonflement (LOW, 1980). Il paraît, dans ces conditions, plus correct de caractériser le système argile-eau par son enthalpie libre ΔG qui est reliée à la pression P par la relation (4). Cette grandeur macroscopique présente l'avantage d'intégrer l'ensemble des mécanismes physico-chimiques qui se produisent au cours du processus d'extraction d'eau (désolvatation, modification de l'arrangement des particules, etc...).

On peut lui substituer dans les présentations graphiques l'activité de l'eau a_w puisque :

$$\Delta G = RT \text{Log } a_w = - \bar{v} P$$

Etant donné que $a_w = \frac{P}{P_0}$, où $\frac{P}{P_0}$ est la pression relative de vapeur d'eau, il peut être commode de présenter sur un même graphique les résultats d'expériences d'extraction

d'eau obtenus selon le procédé décrit dans cet article et ceux d'une isotherme de désorption d'eau faite sur le même échantillon. Le tableau 2 rassemble les données calculées à partir des résultats discutés ici. La figure 9 donne le

TABLEAU 2

Valeurs des teneurs en eau θ en fonction de l'enthalpie libre ΔG du système kaolinite-eau et de l'activité de l'eau a_w .

Values of the water content θ versus the free enthalpy ΔG of the water-kaolinite system and the activity of water a_w .

P (bar)	$\Delta G = -\bar{v}P$ (J · kg ⁻¹)	a_w	θ (mg d'eau par g d'argile)	log θ
0,05	- 5	0,999 96	1 659	3,220
0,10	- 10	0,999 93	1 353	3,131
0,15	- 15	0,999 89	1 250	3,097
0,50	- 50	0,999 64	796	2,901
1	- 100	0,999 27	666	2,823
1,5	- 150	0,998 91	609	2,785
3	- 300	0,997 82	498	2,697
5	- 500	0,996 38	437	2,640
8	- 800	0,994 21	430	2,634
16	- 1 600	0,988 46		
40	- 4 000	0,971 38		

$$\bar{v} = 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$R = 462,056 \text{ J} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$T = 298,15 ^\circ\text{K}$$

$\log \theta = f(a_w)$, où $\log \theta$ est le logarithme décimal de la teneur en eau exprimée en mg d'eau par g d'argile et a_w l'activité de l'eau. Cette courbe n'a qu'une valeur d'illustration puisqu'il s'agit en toute rigueur de 2 échantillons de kaolinite qui ont les mêmes caractéristiques physico-chimiques mais qui sont d'origine différente. Il paraît cependant utile de souligner les avantages d'une telle représentation qui permet d'indiquer avec précision les quantités d'eau fixées par l'argile pour des valeurs de a_w voisines de 1. Notons enfin que les contraintes appliquées ici au système argile-eau correspondent à des activités de l'eau légèrement supérieures à la valeur $a_w = 0,988 46$ du point de flétrissement des plantes.

V. CONCLUSION

La détermination de la conductivité hydraulique des pâtes de kaolinite permet, grâce au calcul du rayon hydraulique r , de préciser certains aspects de l'organisation des particules dans les pâtes de kaolinite. On a montré que, dans les conditions adoptées pour la réalisation de ce travail ($0,01 < P < 5$ bars), le rayon hydraulique r varie linéairement avec la teneur en eau des pâtes. Cette linéarité indique qu'il y a simplement rapprochement des particules lorsque la teneur en eau diminue. Cette situation semble devoir être attribuée au fait que, dans la cellule, il y a d'abord eu floculation puis sédimentation des agglomérats d'argile sur le filtre.

Ce travail a permis en outre de montrer le caractère limité de la relation proposée par LOW (1979). Notons que l'analyse de cette relation le laissait prévoir (SPSITO & PROST, 1982).

Figure 9

Courbe $\log \theta = f(a_w)$ où θ est la teneur en eau exprimée en mg d'eau par g d'argile et a_w l'activité de l'eau. Les points Δ correspondent aux valeurs extrêmes et médianes du tableau 2. Les points $\odot$ correspondent aux valeurs tirées du tableau 3 ($X > 50$) de l'article de MARTIN (1957).

Curve of $\log \theta = f(a_w)$ where θ is the water content (mg/g) and a_w the activity of water. Points Δ correspond to values from table 2. Points $\odot$ correspond to values from table 3 ($X > 50$) of MARTIN's paper (1957).

Enfin il paraît préférable d'abandonner le concept de pression de gonflement et de présenter les teneurs en eau des argiles soumises à diverses contraintes de manière simple et homogène. L'utilisation de l'enthalpie libre ΔG de l'eau ou plus simplement de l'activité de l'eau est à la fois rigoureuse et commode. Rigoureuse, car la thermodynamique (SPSITO, 1981) donne de ces grandeurs une définition claire et compréhensible par tous ; commode, car la représentation $\log \theta = f(a_w)$, où θ est la teneur en eau et a_w l'activité de l'eau, permet de rassembler sur un même graphique des résultats obtenus avec des méthodes différentes ce qui lui confère une plus grande fiabilité pour toutes les valeurs de a_w comprises entre 0 et 1.

Reçu le 10 janvier 1983.

Accepté le 2 août 1983.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie tout particulièrement Madame E. HUARD et Messieurs J. LE RENARD, J. DRIARD, P. LEMAIN et J. COP pour l'aide qu'ils lui ont apportée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bourrie G., Pedro G., 1979.** La notion de pF, sa signification physicochimique et ses implications pédogénétiques. I : Signification physicochimique — Relation entre le pF et l'activité de l'eau. *Bull. Assoc. Fr. Etude Sol*, **4**, 313-322.
- Childs E. C., 1969.** *An introduction to the physical basis of soil water phenomena*. 493 p. John WILEY, Londres, New York, Sydney, Toronto.
- Fernandez-Pineda C., Mengual J. I., 1977.** Permeation of water at low pressure in cellulose acetate membranes. II. Nature of flow. *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 102-108.
- Low P. F., 1979.** Nature and properties of water in montmorillonite-water systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43** (5), 651-658.
- Low P. F., 1980.** The swelling of clay : II. Montmorillonites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44** (4), 667-676.
- Low P. F., Anderson D. M., 1958.** Osmotic pressure equations for determining thermodynamic properties of soil water. *Soil Sci.*, **86** (5), 251-253.
- Low P. F., Margheim J. F., 1979.** The swelling of clay : I. Basic concepts and empirical equations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43** (2), 473-481.
- Martin R. T., 1957.** Water-vapor sorption on kaolinite : hysteresis. *Proc. 6th Nat. Conf. Clays Clay Miner.* Berkeley, **6**, 259-278.
- Monnier G., Stengel P., Fies J. C., 1973.** Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. *Ann. agron.*, **24** (5), 533-545.
- Olsen H. W., 1962.** Hydraulic flow through saturated clays. *Proc. 9th Nat. Conf. Clays Clay Miner.* Lafayette, **9**, 131-161.
- Prost R., 1979.** Application de mesures de conductivité hydraulique à l'étude de la structure des gels d'argile. *Clay Miner.*, **14**, 173-179.
- Prost R., King C., Lefebvre d'Helencourt T., 1983.** Propriétés de réflexion diffuse de pâtes de kaolinite en fonction de leur teneur en eau. *Clay Miner.*, **18**, 193-204.
- Richards L. A., 1941.** A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Sci.*, **51**, 377-386.
- Sposito G., 1972.** Thermodynamics of swelling clay-water systems, *Soil Sci.*, **114** (4), 243-249.
- Sposito G., 1981.** *The thermodynamics of soil solutions*. Clarendon Press, Oxford, 223 p.
- Sposito G., Prost R., 1982.** The structure of water adsorbed on smectites. *Chem. Rev.*, **82** (6), 553-573.
- Tessier D., Berrier J., 1979.** Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observation de sols humides soumis à différents pF. *Bull. Assoc. Fr. Etude Sol.*, **1**, 67-82.