

IMPORTANCE DE LA CHARGE ELECTRIQUE SUPERFICIELLE DANS LA MOBILITE DES CONSTITUANTS

Daniel Tessier

INRA,
Unité de Science du Sol, 78026
Versailles

Remerciements :

E. Bortoluzzi,

A. Pernes,

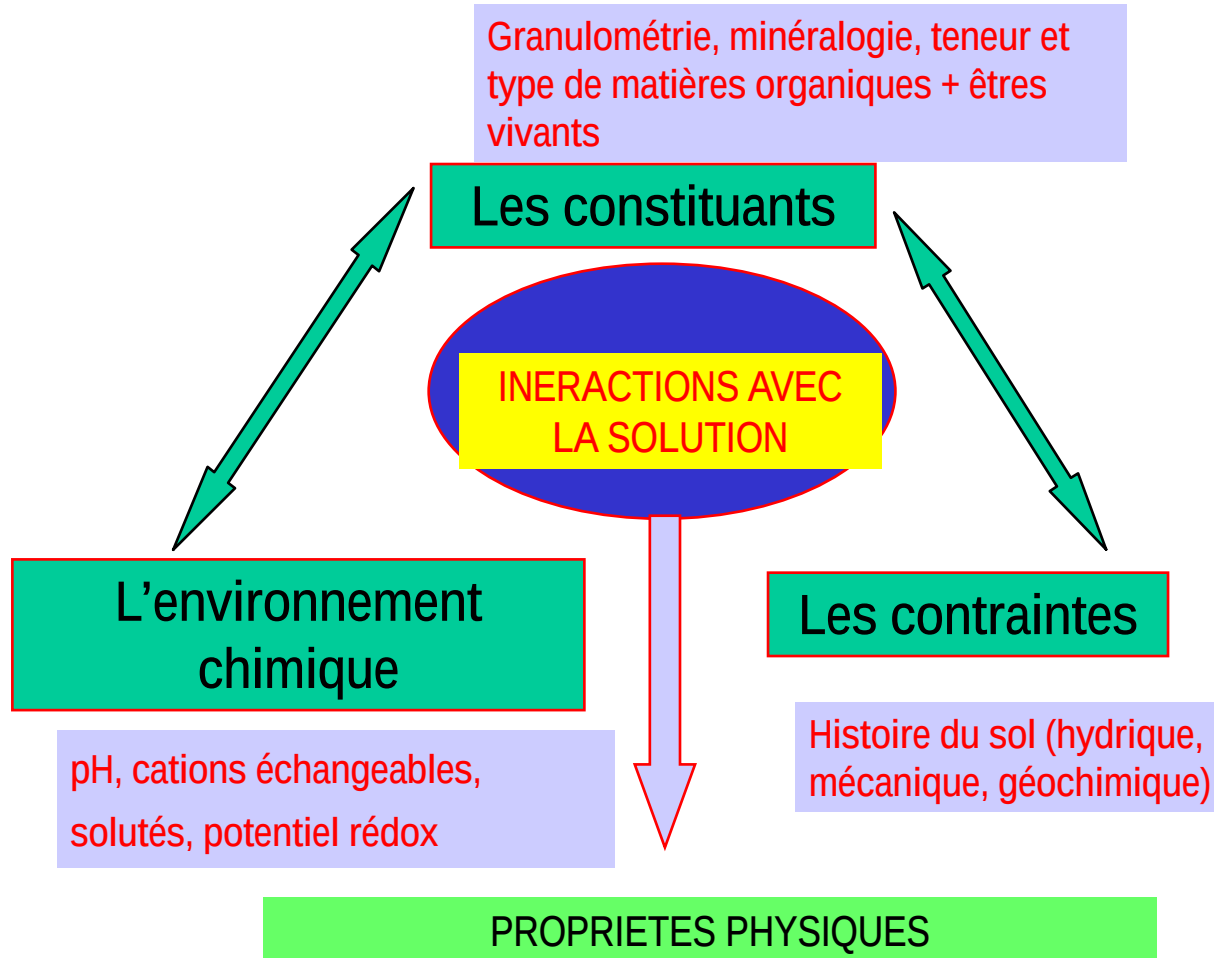
B. Beaumont,

F. Bigorre

J.Ch. Dur

A.M. Jaunet

• Comment raisonner la mobilité des constituants?



Ce qui suit résulte essentiellement de trois grands types de travaux :

- 1. Chimie des solutions**
- 2. Physico-chimie de surface,**
- 3. Minéralogie-cristallochimie.**

Références :

Bolt, 1979

Sposito, 1984,

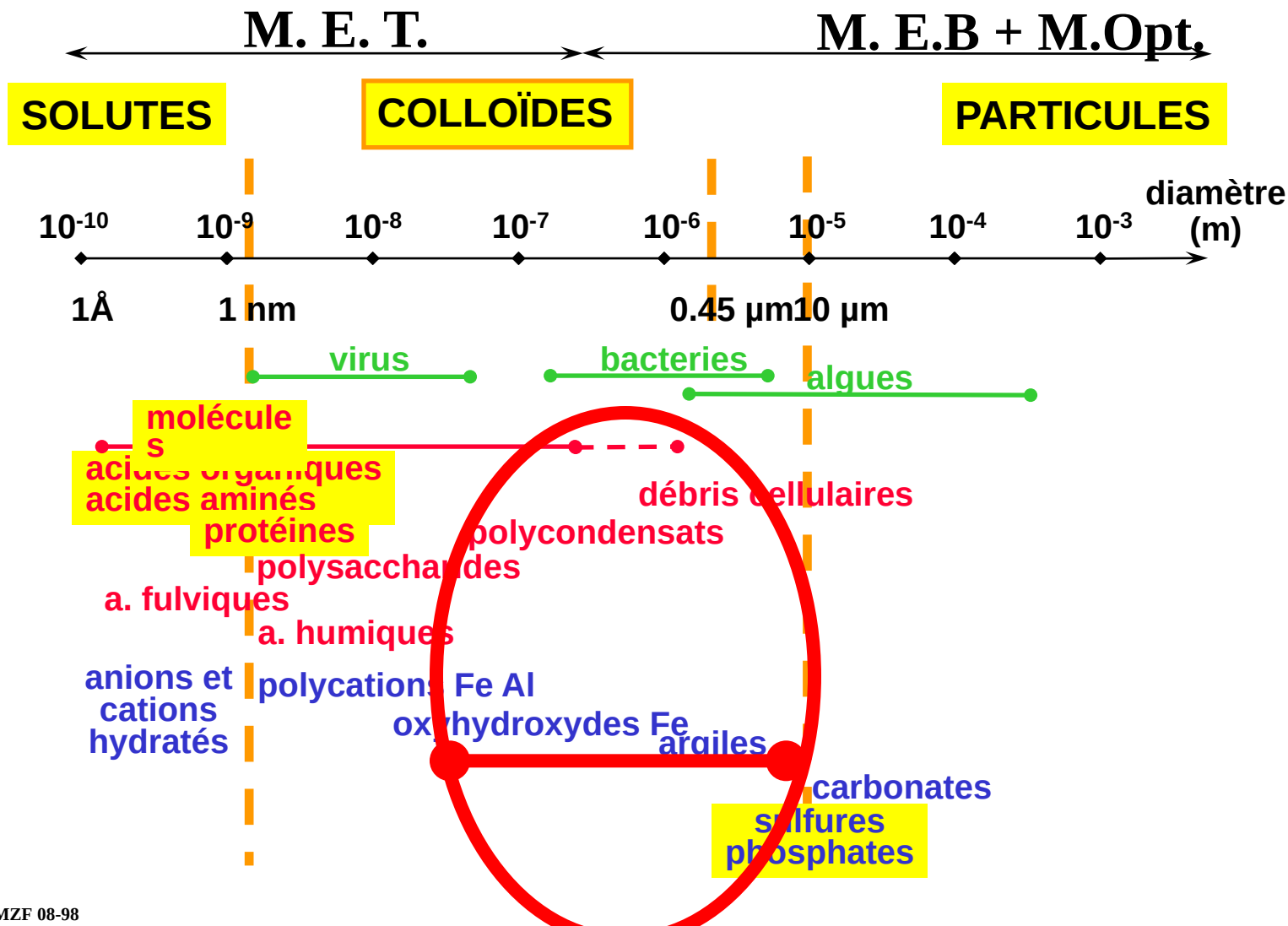
Mc Bride , 1994,

Lire aussi :

Charlet, Julien, Tessier, 1999

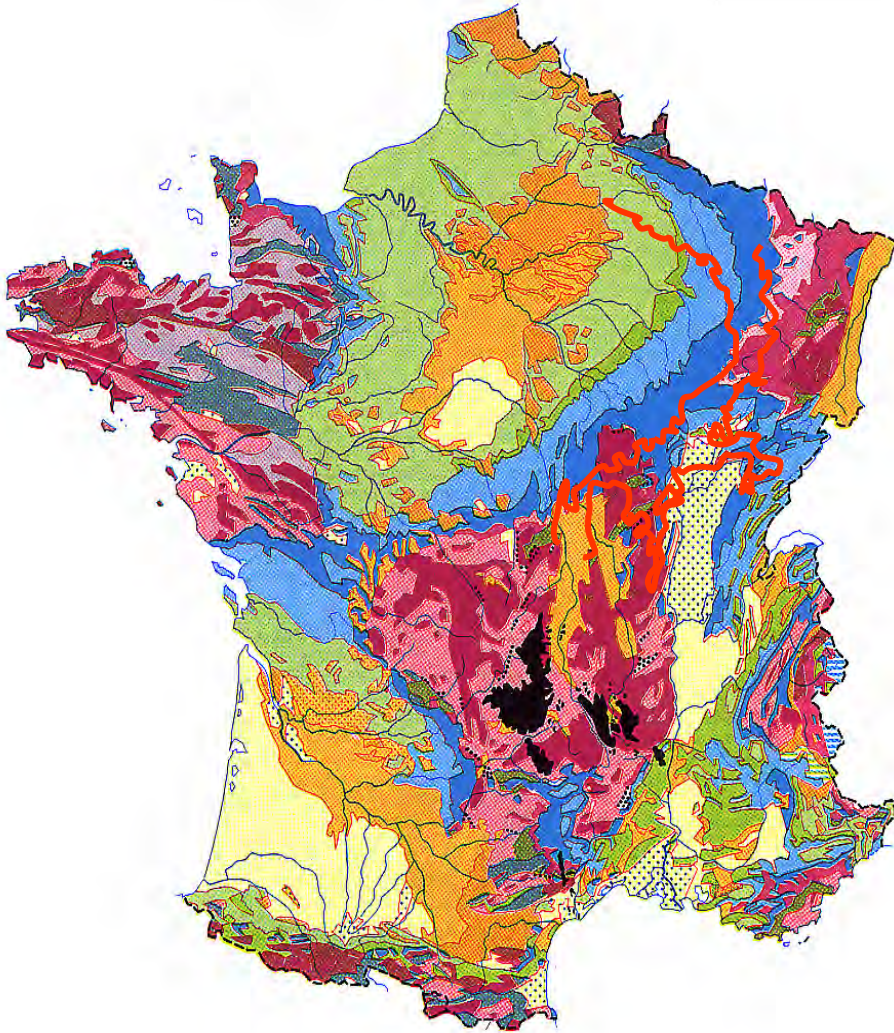
Favre, 2000

Classification schématique, par taille, de colloïdes organiques et inorganiques courants dans le sol et l'eau



- **GRANDS TYPES DE CONSTITUANTS**
- **IMPORTANCE DES CHARGES
PERMANENTES ET VARIABLES.
CONSEQUENCES**
- **IMPORTANCE DES CONTRAINTES
(DESSICCATION, ENVIRONNEMENT
GEOCHIMIQUE, CONSOLIDATION)**

Carte des sols de France : grands types de milieux géochimiques



Bleu : calcaire, pH élevés

Rouge : très acide,
milieux granitiques

Vert : limons sur argile,
sensible à l'acidification

Marron : limons sur
calcaire, peu sensible à
l'acidification

Jaune : sables très
sensibles à
l'acidification.

EXEMPLE DE DISTRIBUTION DES SOLS DANS LE PAYSAGE

(sols de Lorraine sur substratum
calcaire)

PENTE

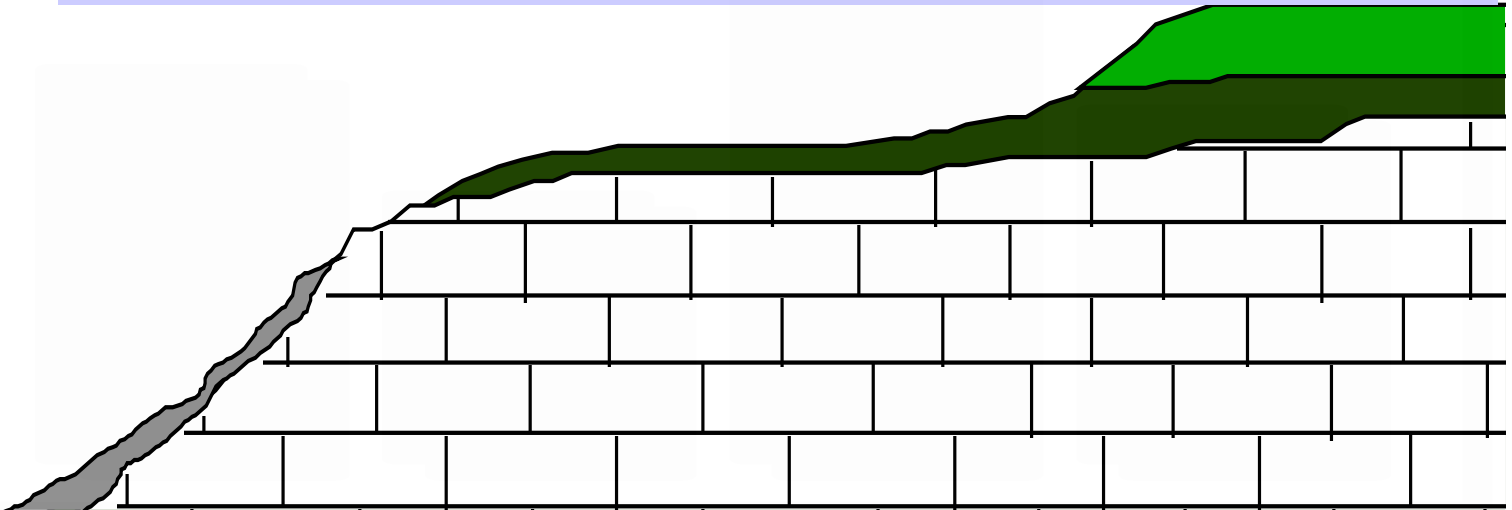
BORDURE DE PLATEAU

CENTRE DU PLATEAU

pH = 8,3

pH = 6,5-7,0

pH = 4,0 à 6,5



Distribution des sols sur le plateau Lorrain

•Luvisol

pH < 6

S/T #
0.5 à 1.0

Gury et
Duchauffour (1972)

Carte des sols
forestiers (Gury,
1972)

Carte des sols
cultivés (florentin,
1982)

•Rendosol

•Calcosol

pH # 8.2

Sols
carbonatés

•Calcisol

•pH # 7

Décarbonatés

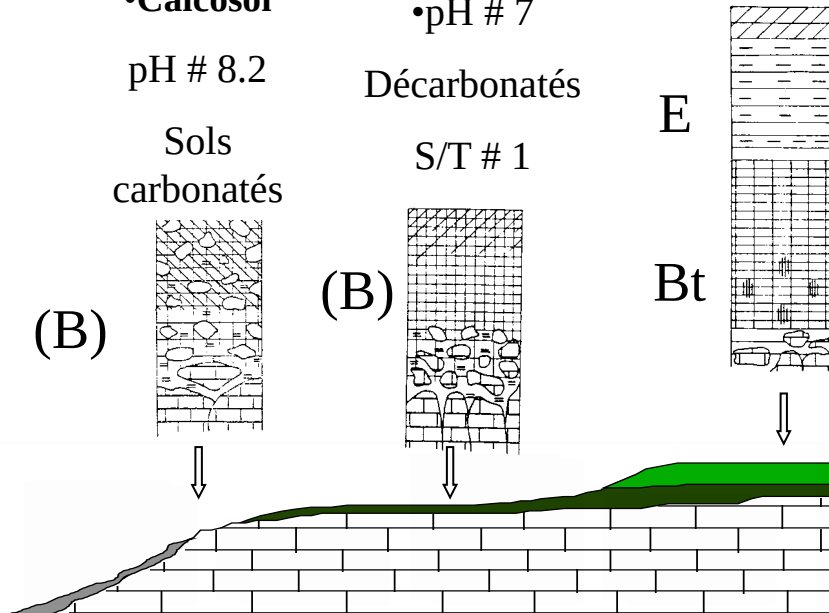
S/T # 1

E

Bt

(B)

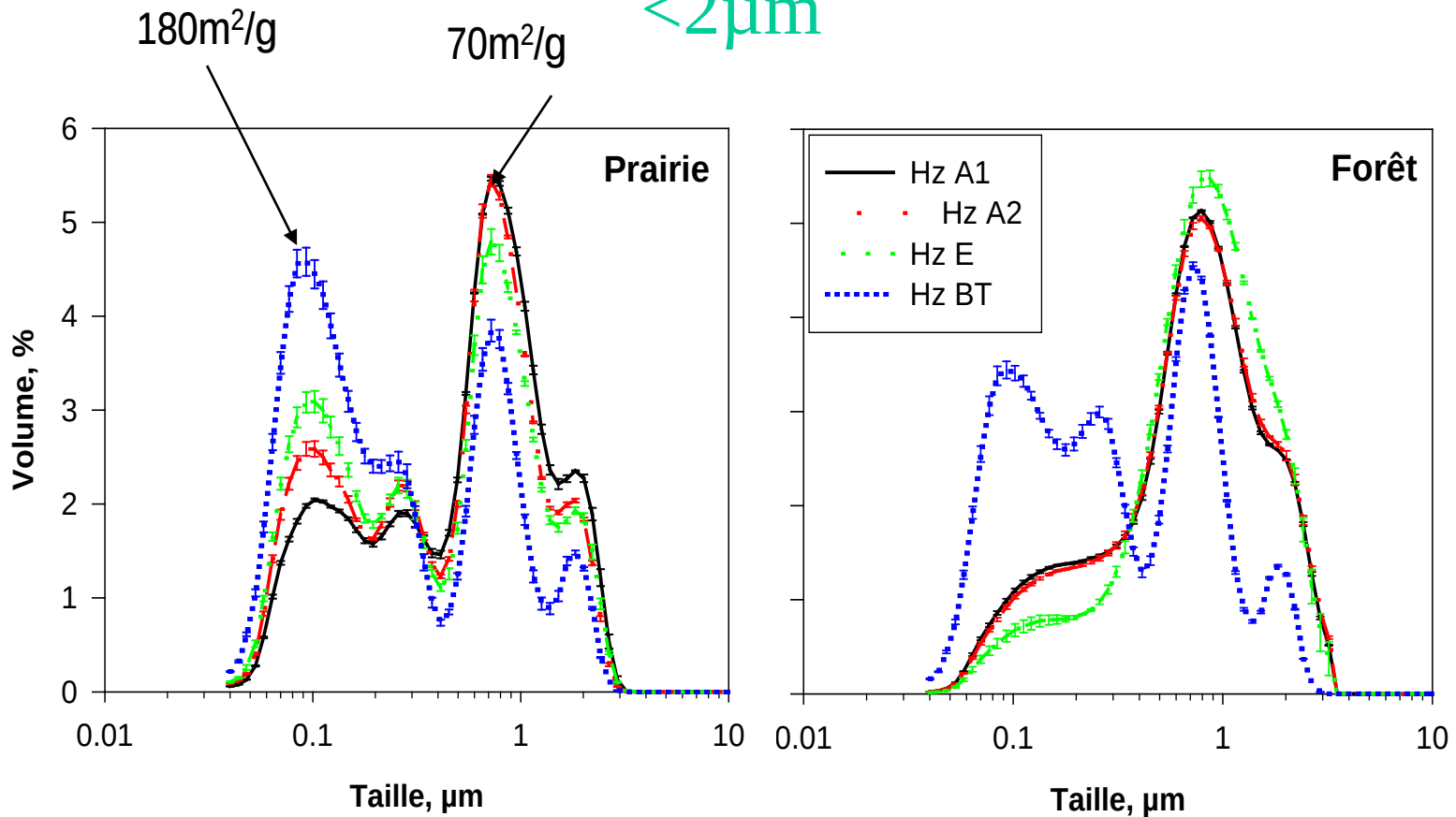
(B)



Teneur en argile, indice de lessivage

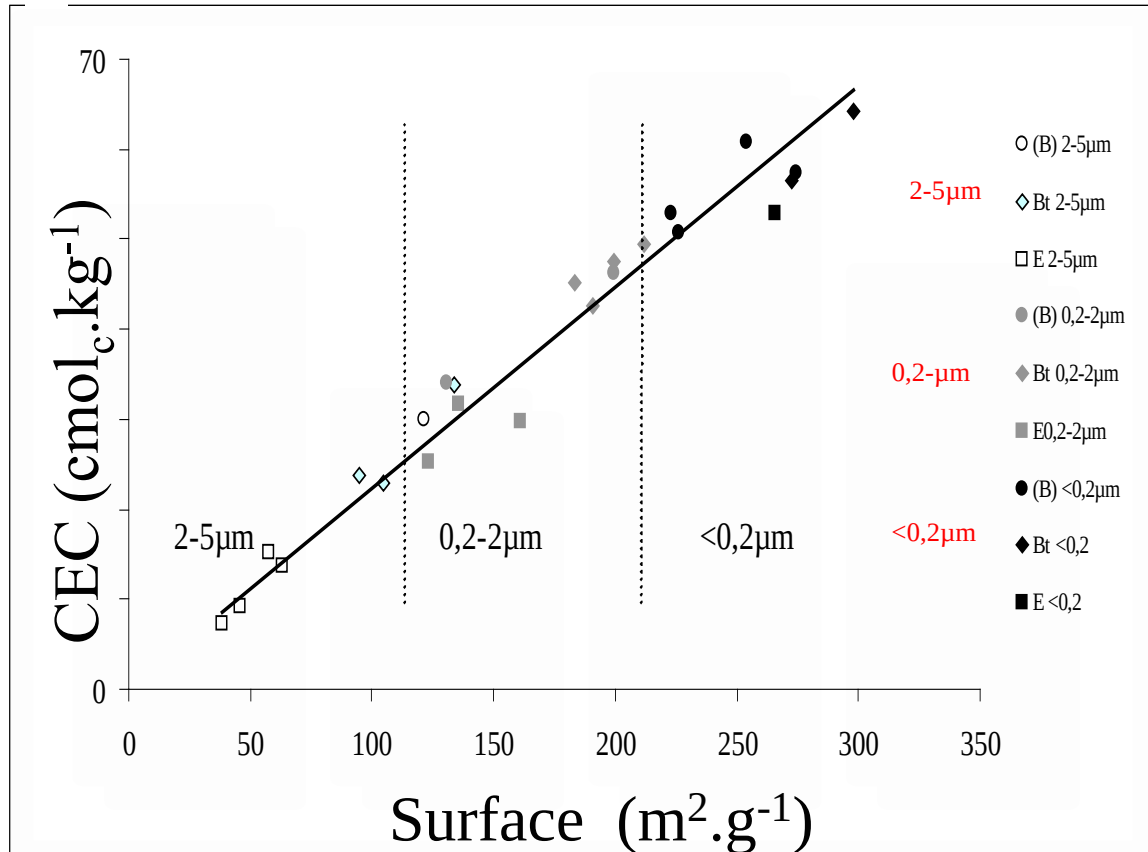
HzA/HzBt ~2 à 3.

Granulométrie Laser de la fraction $< 2\mu\text{m}$



Étude de la migration d'argile dans le profil (E. Bortoluzzi, 2001)

CEC₇, Surface spécifique EGME du complexe argilo-humique des sols



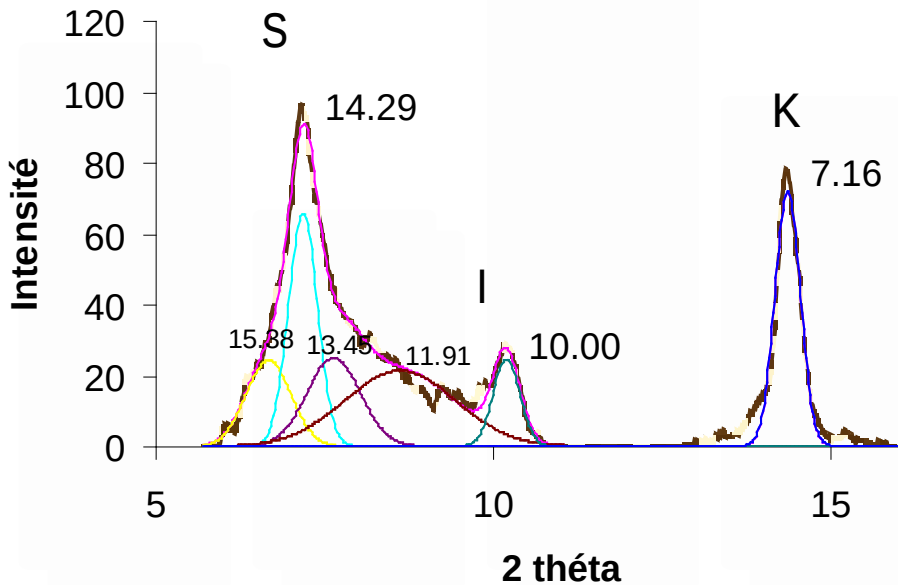
Minéralogie: déconvolution des spectres de DRX

Surface spécifique



Néoluvisol, Hz E, fraction 0.2-2 μ m

Modèle de Lanson (1993)



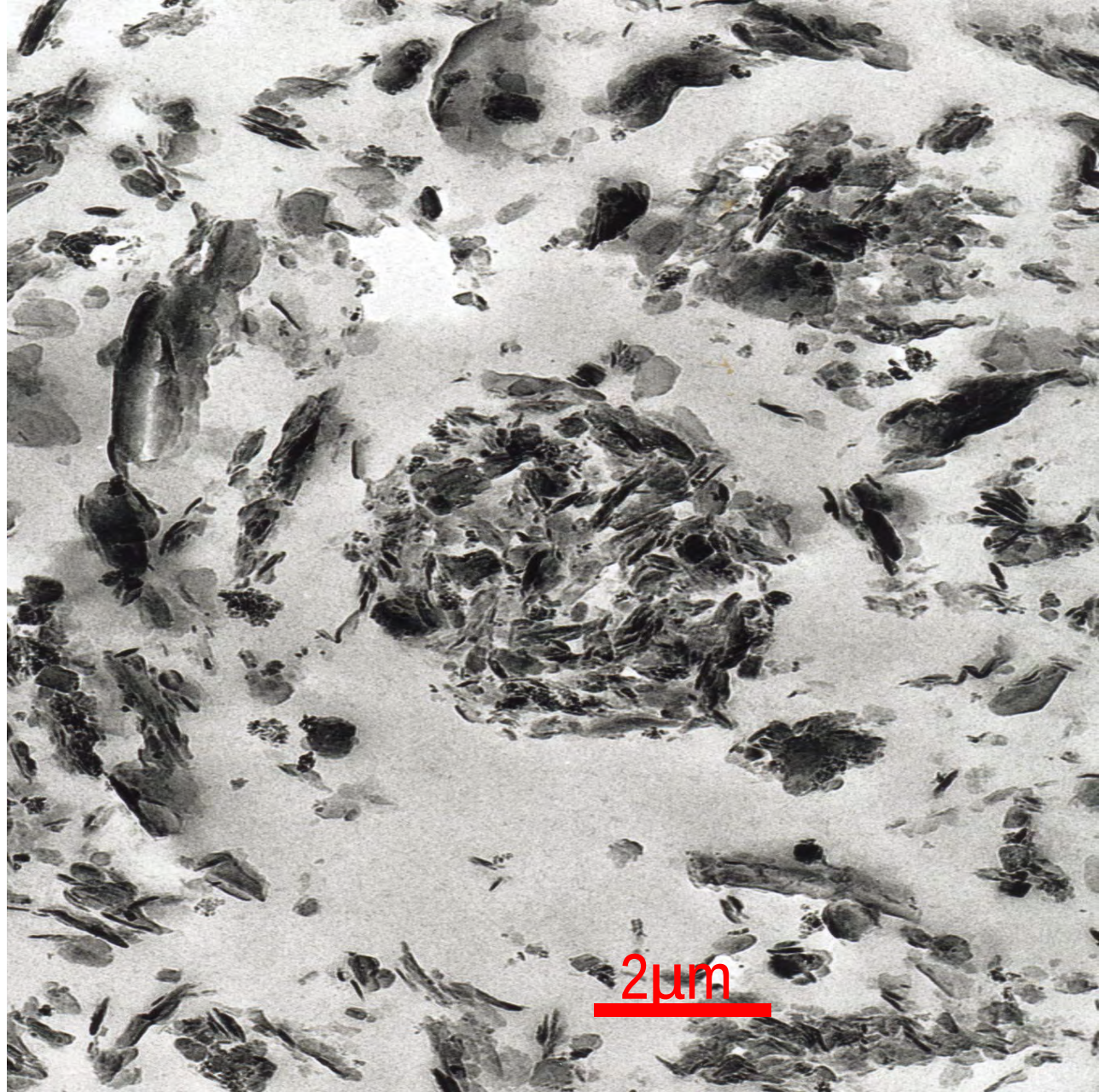
- Suppression du bruit de fond

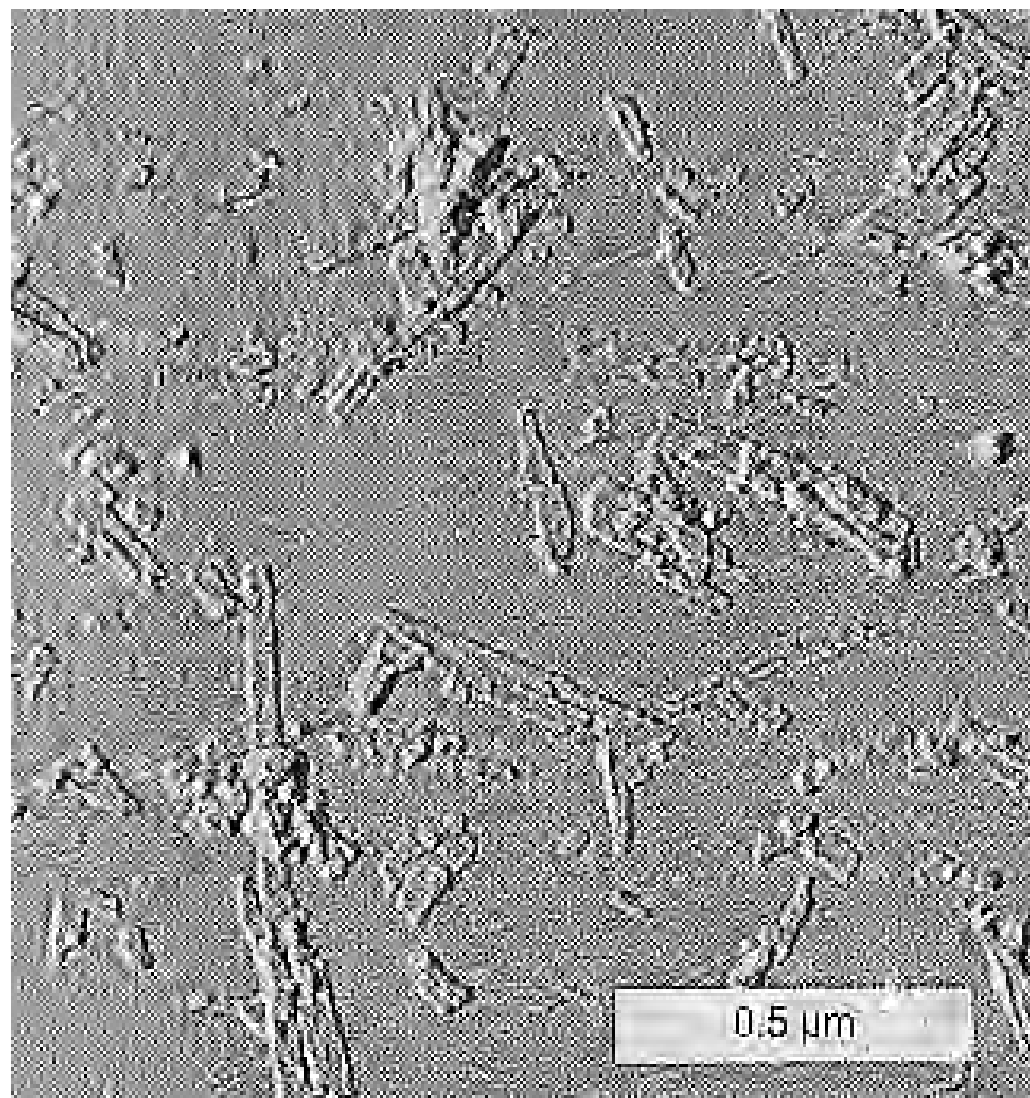
- Décomposition des spectres en pics élémentaires.

- Calcul des proportions relatives de chaque espèce en fonction de la surface des pics.

Taille des particules

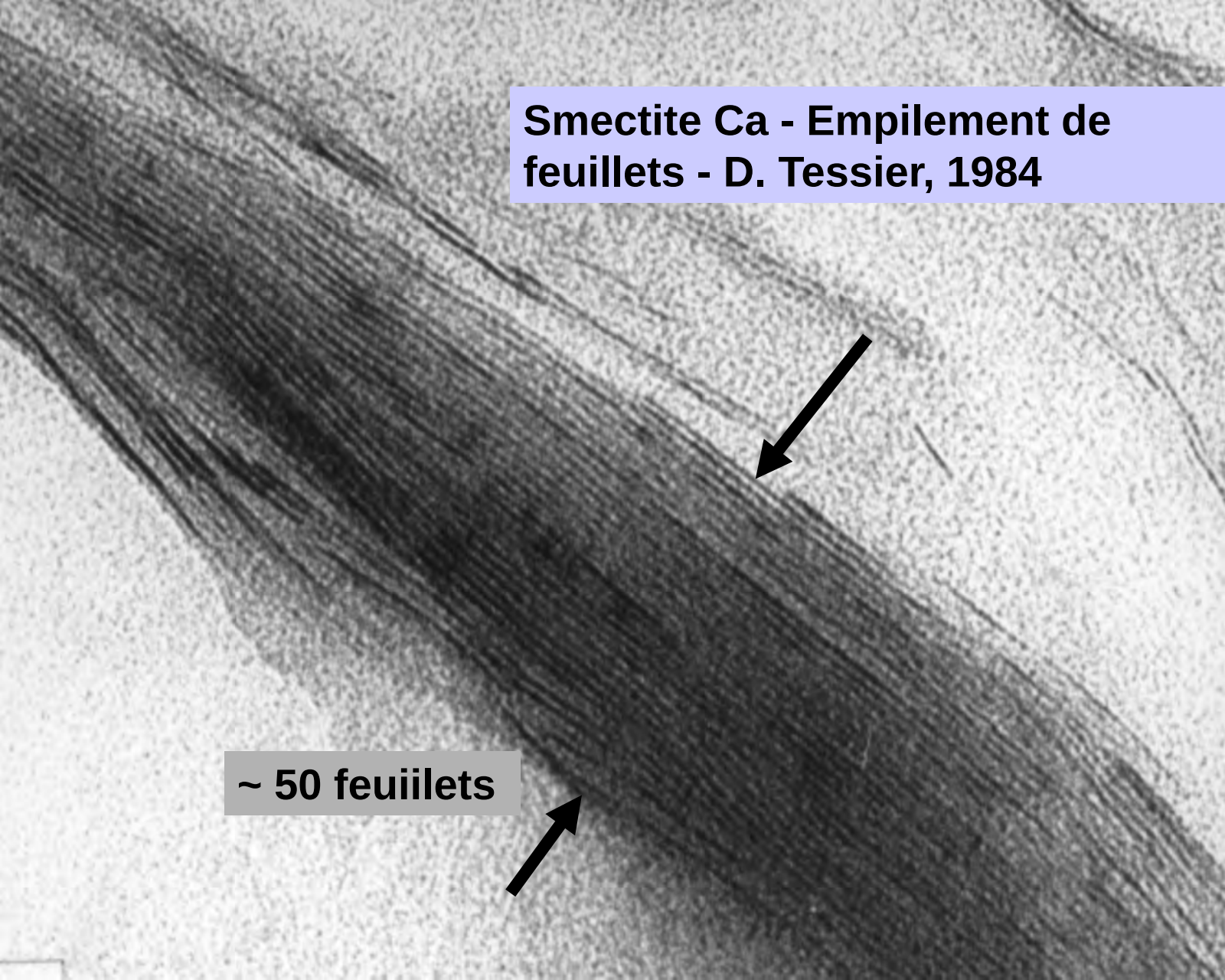


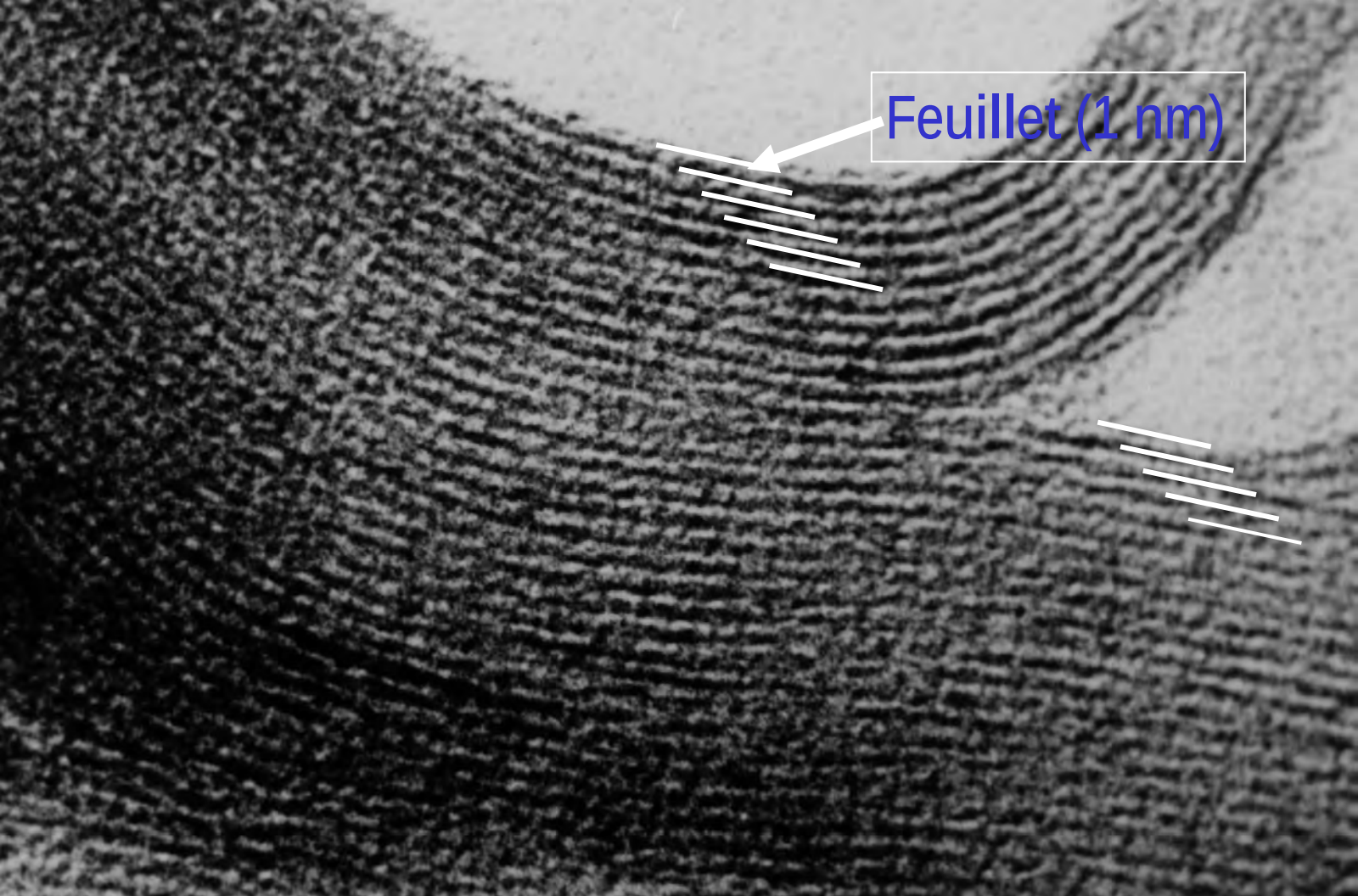




**Smectite Ca - Empilement de
feuilletés - D. Tessier, 1984**

~ 50 feuiilets

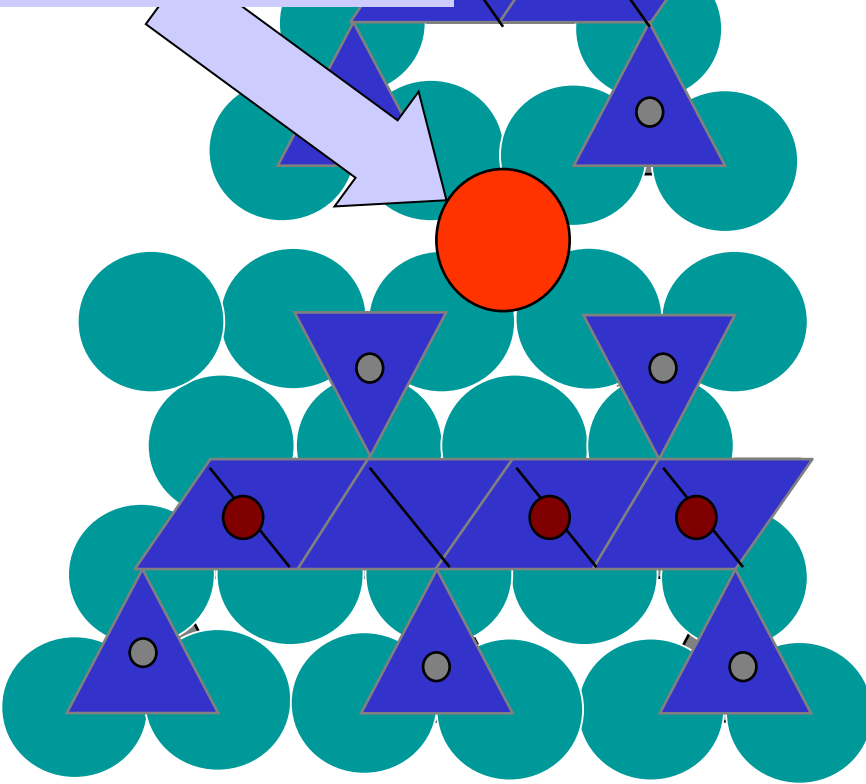




Particule d'argile Ca vue au microscope électronique à transmission et montrant les feuillets empilés face à face (~40). En noir les feuillets d'argile. Tessier, 1984.

**K⁺ dans les cavités
ditrigonales**

**Feuillets
d'illite**



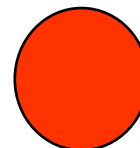
**Feuillet 2:1
(9.6 Å)**



**Al, Mg,
Fe**



Si, Al



K, NH₄

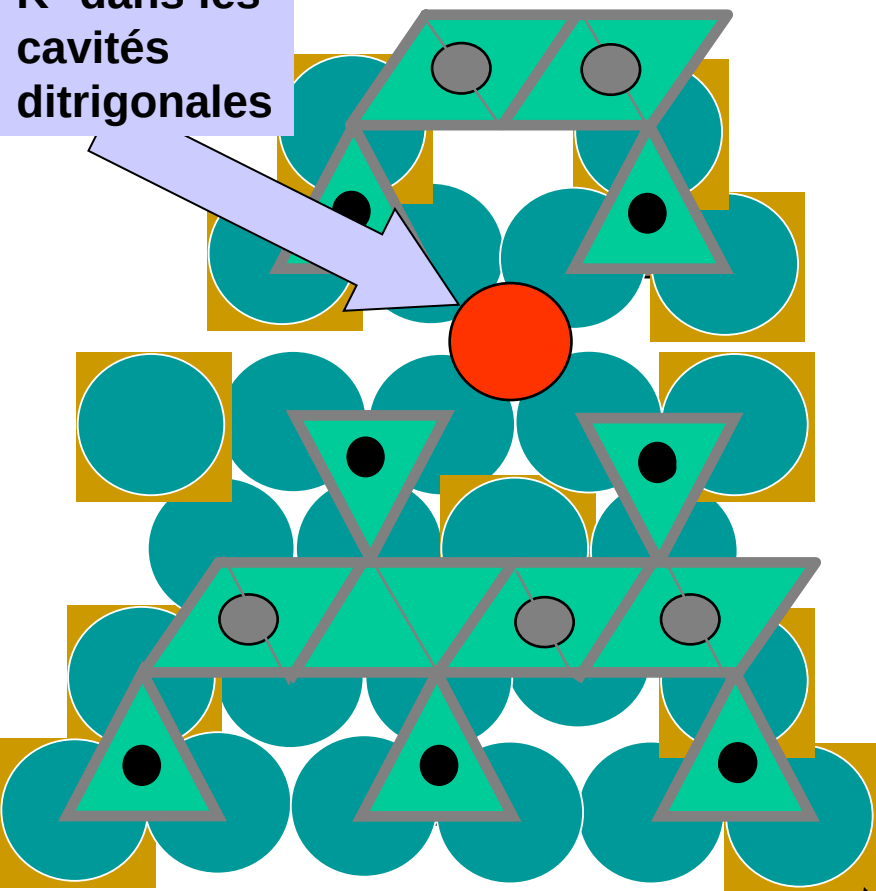
• Suivant les argiles la charge est plus ou moins forte et plus ou moins délocalisée. Elle peut être :

- en couche tétraédrique (micas, illites),
- en couche octaédrique (montmorillonite, hectorite)
- dans les deux (beidellites, c'est à dire la plupart des smectites de sols).

Les complexes formés à l'interface sont d'autant plus stables que la distance entre charge positive (cation) et négative (feuille) est faible.

Vermiculite et illite > Beidellite > Montmorillonite

**K⁺ dans les
cavités
ditrigonales**



**EMPILEMENT DE
FEUILLETS**

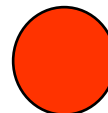
MICA-ILLITE



Si-Al (Te)



Al-Mg-Fe^{II}-Fe^{III}



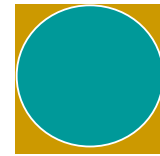
K

Feuillet 2:1

(9.6 Å)

OH

Feuillet de kaolinite



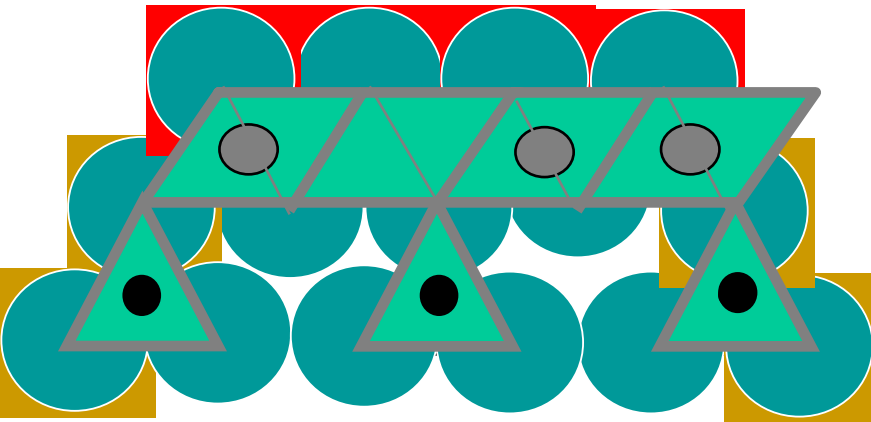
OH



Si



Al

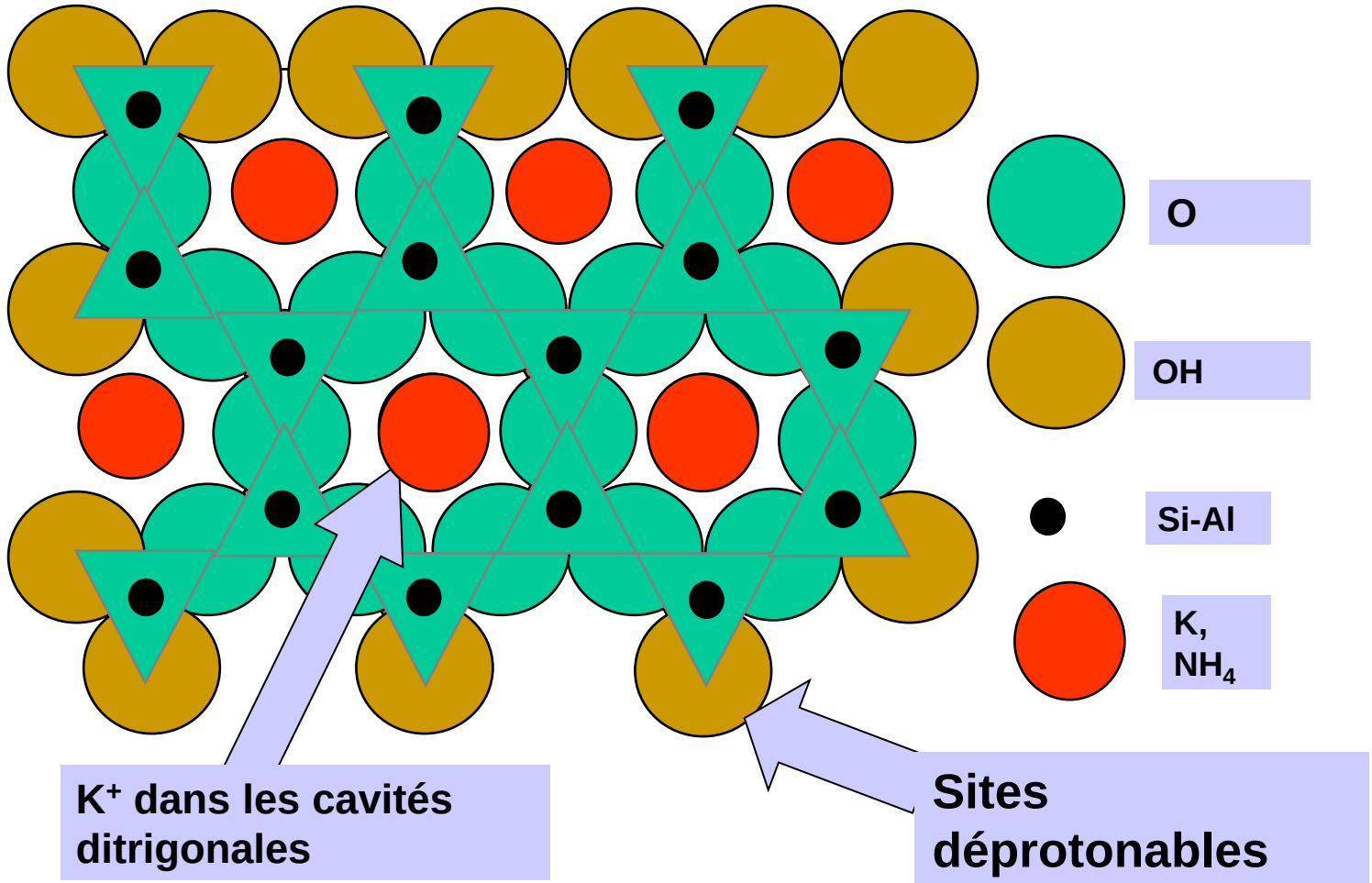


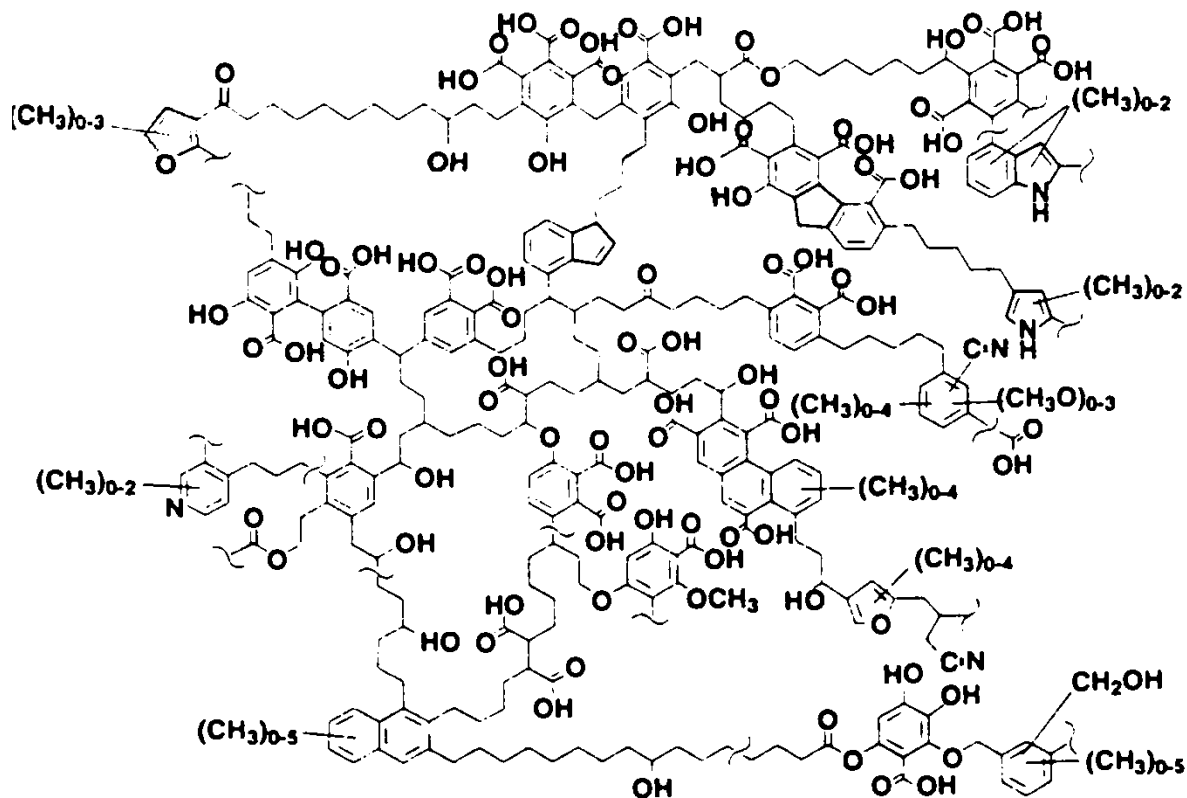
Feuillet 1:1
(7.14 Å)



Sites et surfaces
déprotonables

FEUILLET D'ARGILE : POSITION DES POTASSIUMS DANS LE PLAN HEXAGONAL DE LA COUCHE TETRAEDRIQUE (pour Si_3Al)

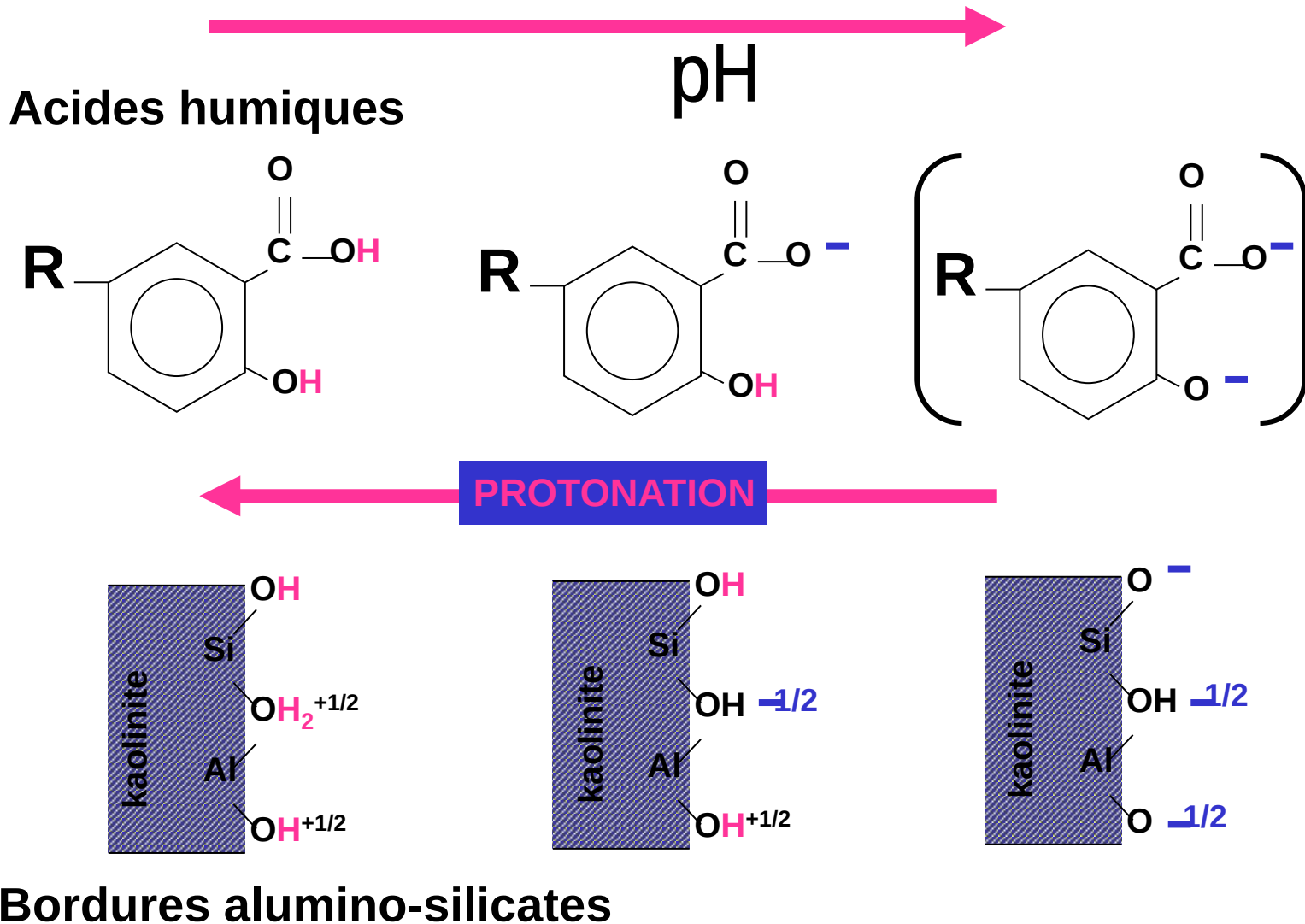




Représentation schématique d'un
acide humique (Schintzer, 1993).

- En raison des ruptures de liaison à la périphérie des constituants, et afin d'assurer l'électroneutralité, **les surfaces des solides minéraux sont recouvertes d'hydroxyles.**
- Il en est de même pour les matières organiques qui sont aussi fortement hydroxylées, d'où une charge variable en fonction du taux de déprotonation.
- Une partie des minéraux argileux des sols possède un déficit de charge permanent lié à des substitutions à l'intérieur des feuillets (remplacement d'un cation par un autre).

Protonation du complexe d'échange



Sources de protons

- **CO₂ (atmosphère, respiration)**

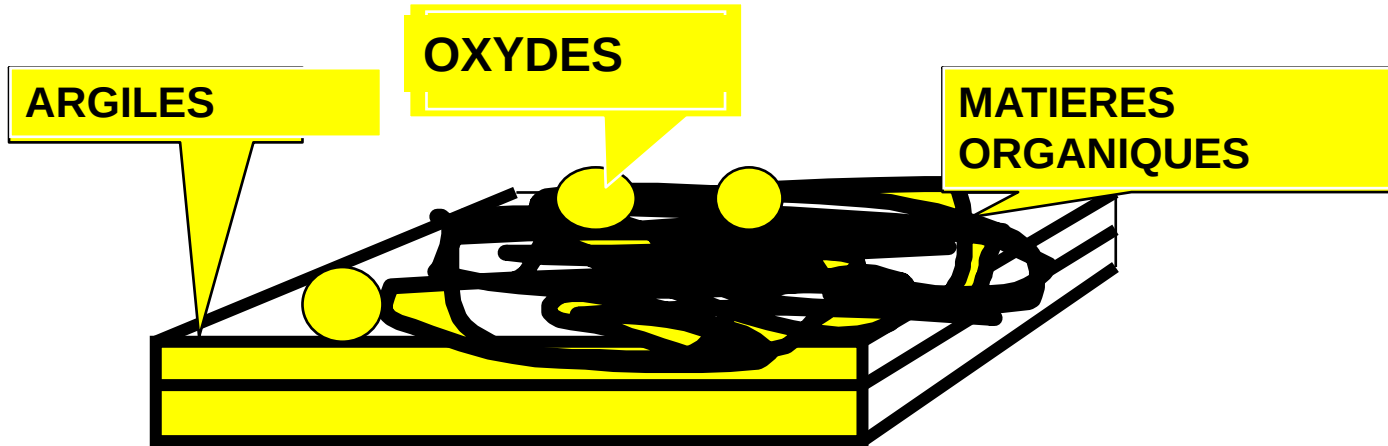


- **nitrification**



- **excrétion par racines**
- **oxydations**

LE COMPLEXE ARGILO-HUMIQUE POSSEDE ESSENTIELLEMENT DES CHARGES ELECTRIQUES NEGATIVES



Seuls les cations sont retenus (**majeurs** Ca, Mg, K, Na, **métaux lourds, cuivre, zinc, cadmium, mercure, plomb...**),

Les anions en particulier les nitrates ne sont pas retenus

IMPORTANCE DE LA CAPACITE D'ÉCHANGE EN CATIONS

- La **CEC est un concept macroscopique** qui recouvre une variété de mécanismes microscopiques qui se déroulent à l'interface sol-solution.
- Les travaux de ces dernières années ont permis de mieux comprendre la structure du solide et l'organisation des ions présents à l'interface sol-solution.
- Ils ont permis de renouveler le cadre d'étude de la CEC basé au départ sur une approche de chimistes des solutions.

Notion de temps caractéristique : temps de réponse du système.

- **dépend de la position du cation :**
 - **charges de structure à l'extérieur des particules (millisecondes)**
 - **espaces interfoliaires (quelques minutes)**
 - **déprotonation (~24 heures).**

Peut aider à comprendre et à modéliser les phénomènes de transport des solutés dans les sols.

Importance de la CEC dans les sols de l'Est de la France (à pH = 7,0)

$$\text{CEC}_7 = 0,3\text{Argile} + 2,4\text{MO}$$

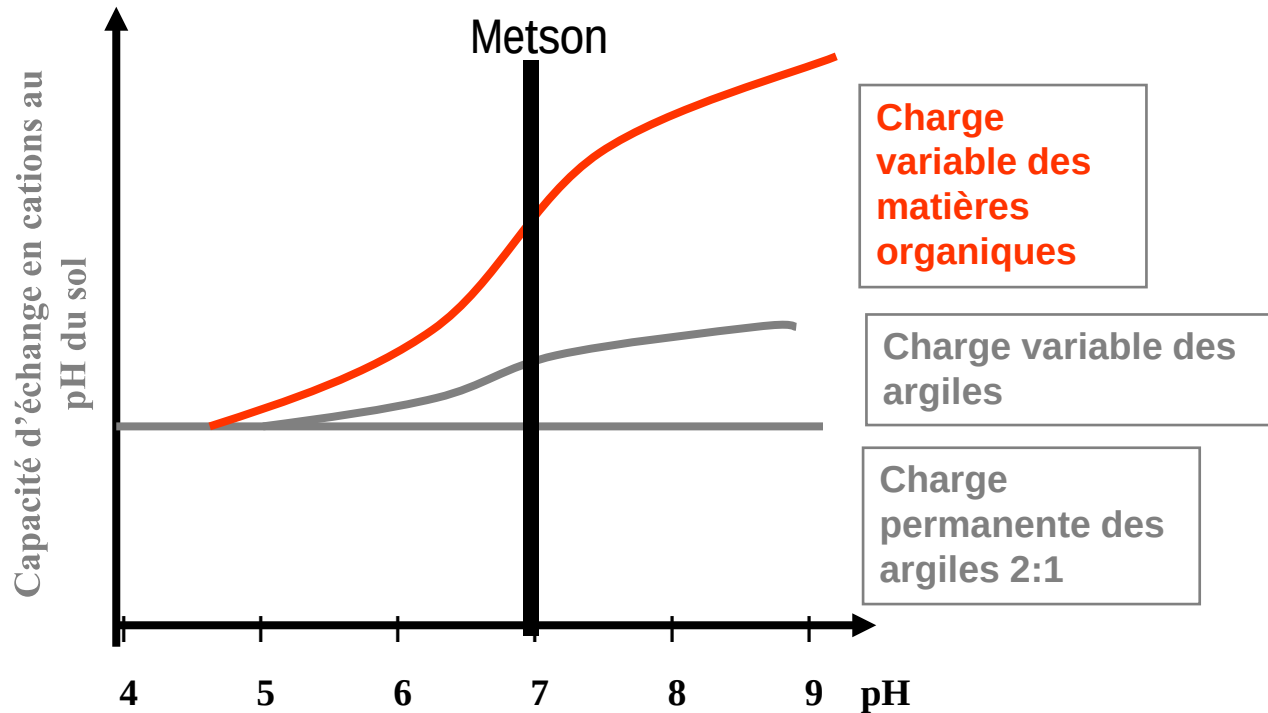
avec : $\text{CEC}_A = 30 \text{ cmole}^+/\text{kg}$

$\text{CEC}_{\text{MO}} = 240 \text{ cmole}^+/\text{kg}$

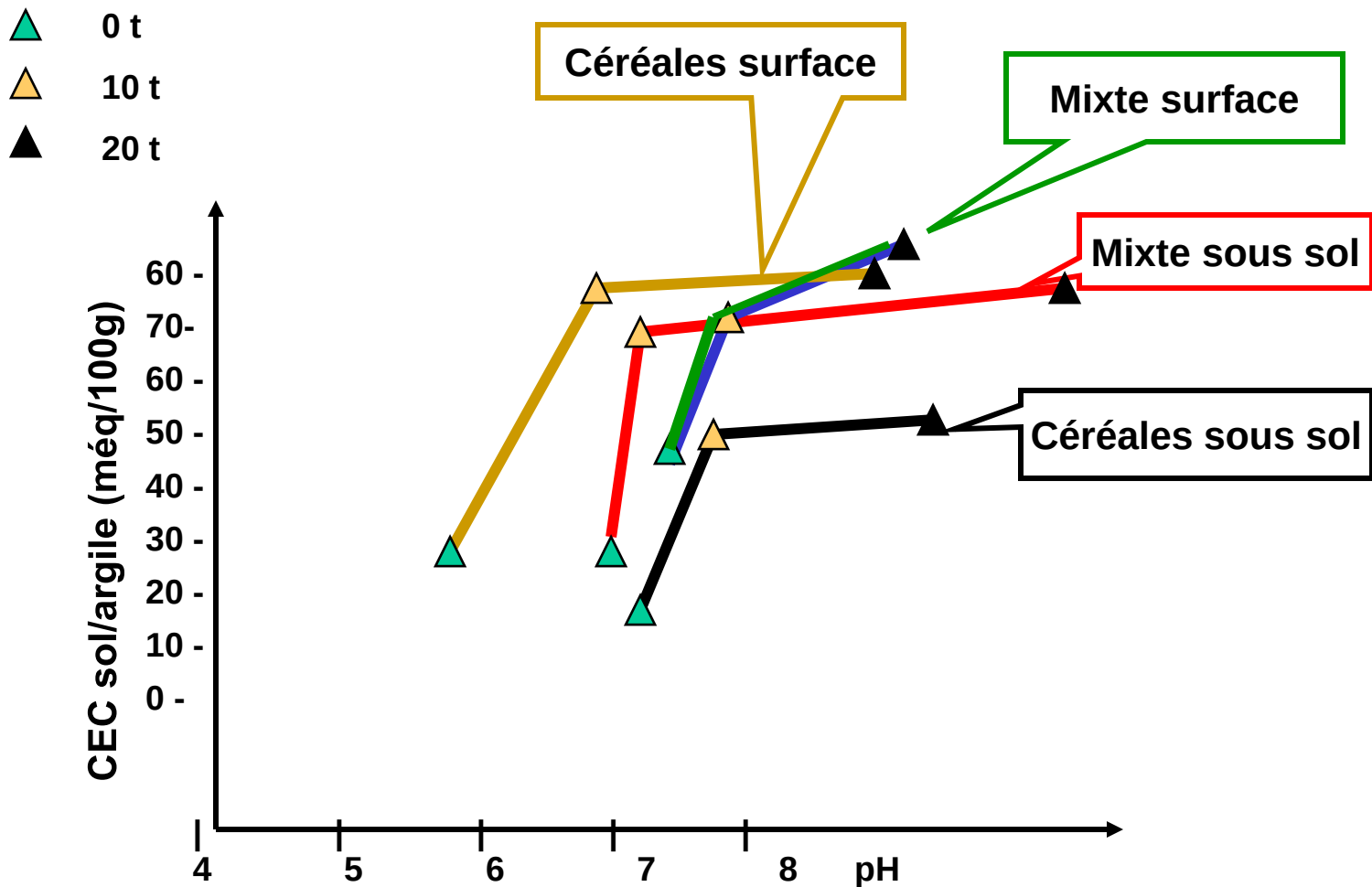
**Cette relation a été validée dans
une gamme de teneur en argile de
10 à 50% et de teneur en matières
organiques de 0,5 à ~10%.**

Représentation schématique de la capacité d'échange en cations (CEC) en fonction du pH

- Dans beaucoup de sols de France la CEC peut doubler entre pH = 5,5 et pH = 7,5.



On a sous estimé l'importance de la charge variable des constituants dans des sols, notamment celle des matières organiques.



Évolution de la capacité d'échange en cations de l'argile en fonction du pH pour le site de Jeu les bois non chaulé (0t de CaCO_3) et chaulé à 10 et 20 t de CaCO_3 montrant le pouvoir tampon du sol.

Modélisation (Anderson & Sposito)

$$CEC = a * A + b * (pH - c) * A + d * (pH - e) * C$$

a = densité de charges permanentes par "g" d'argile, cmolc g⁻¹

b = densité de charges variables par unité de pH et par g d'argile, cmolc g⁻¹

c = pH de charge nulle (PCN) des charges variables de l'argile,

d = densité de charges variables par unité de pH et par "g" de carbone

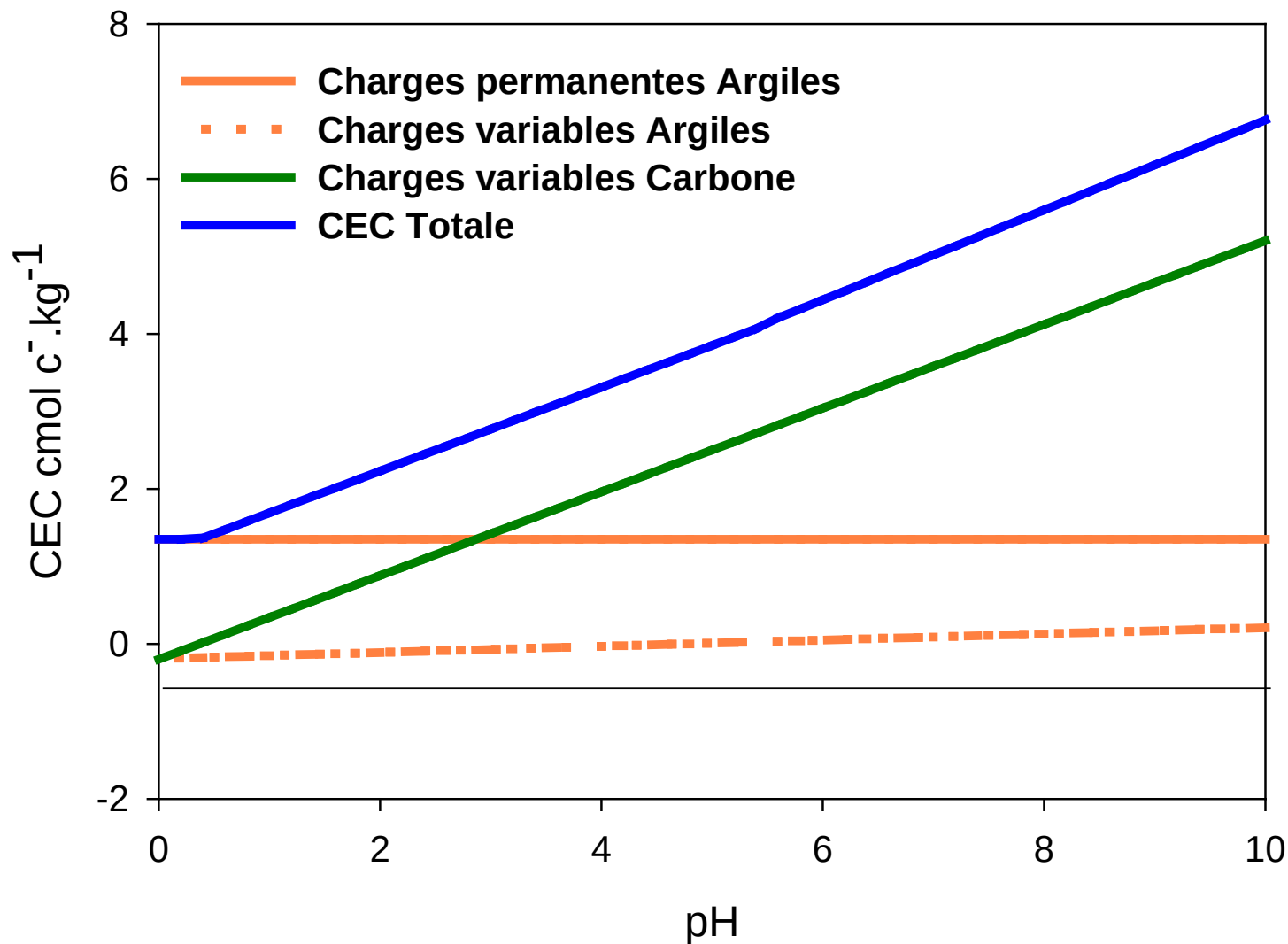
e = PCN des charges de C, en unité

A = teneur en argile, g kg⁻¹

C = teneur en carbone, mg g⁻¹

Bortoluzzi, 2001

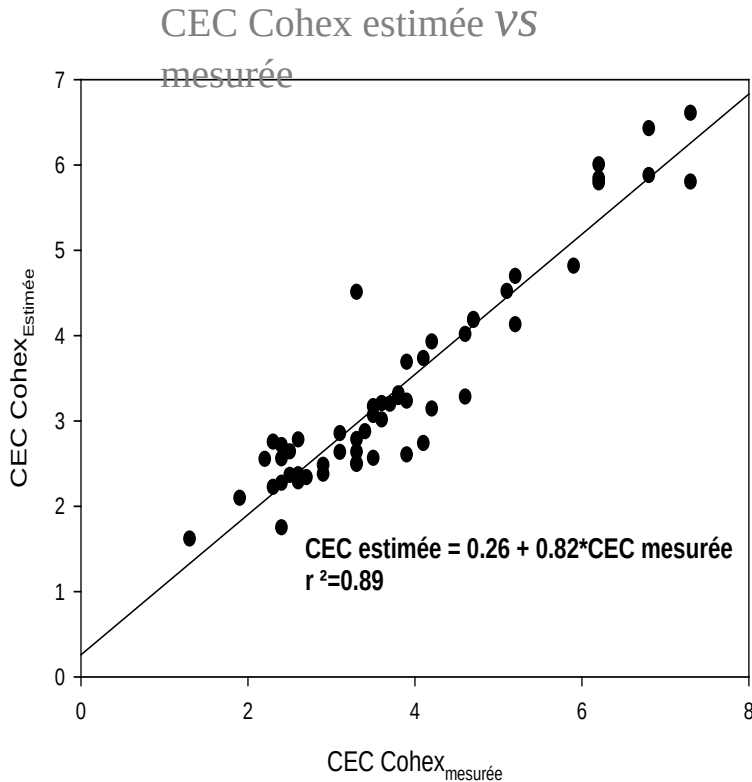
Evolution des charges en fonction du pH
(échantillon à 100 g.kg⁻¹d'Argile et 10mg.g⁻¹de Carbone)



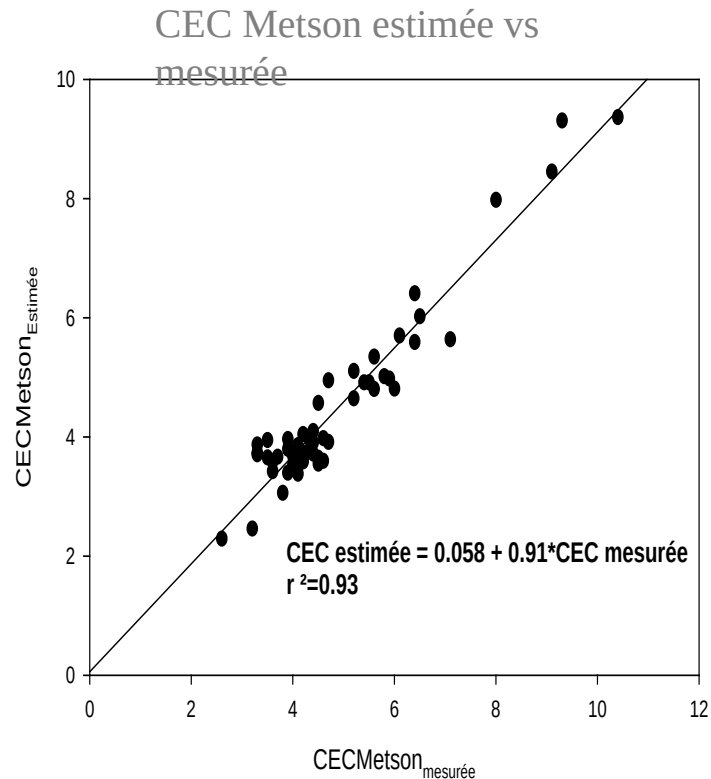
Validité du modèle

Méthode CEC Cohex et Metson 1992)

Modélisation (Anderson & Sposito



Au pH du sol



A pH 7,0

Caractère hydrophile - hydrophobe

Le nombre de sites échangeables par unité de surface joue un rôle déterminant pour l'affinité du solide pour l'eau :

1. Minéraux de charge permanente

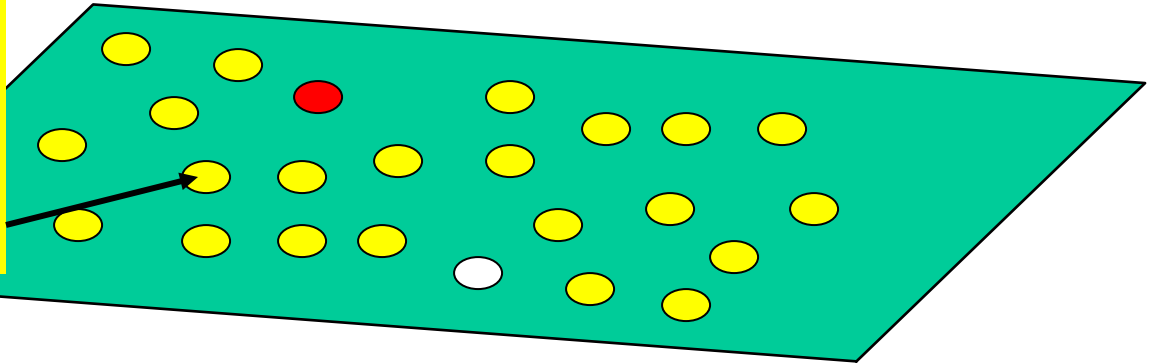
⇒ grande affinité du solide pour l'eau, surfaces hydrophiles

2. Sites déprotonables des minéraux et des matières organiques

⇒ affinité pour l'eau variable en fonction du taux de déprotonation, caractère plus ou moins hydrophobe.

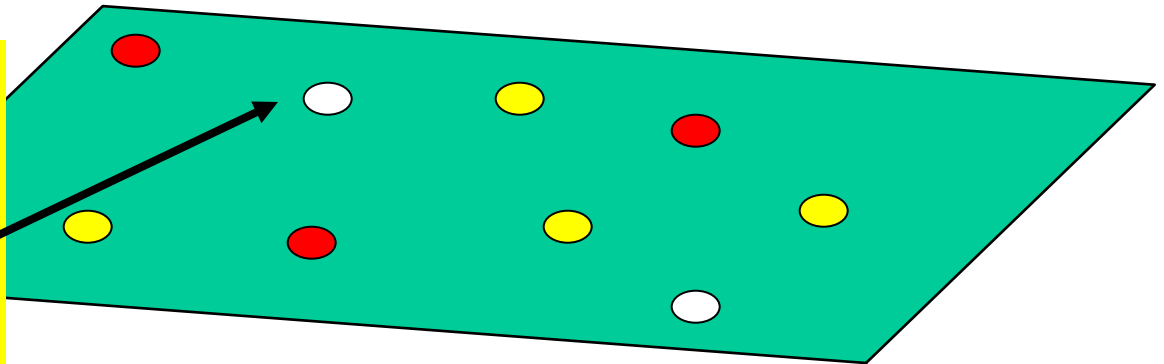
Représentation schématique des sites chargés et des cations échangeables à la surface des particules du sol

Charges
permanentes
+ charges
variables
(haut pH) Ca



Charges
permanentes
(bas pH) +

Cations $\pm$
dispersants



- **Quels types de modifications des propriétés?**

- 1. Affinité du sol pour l'eau**

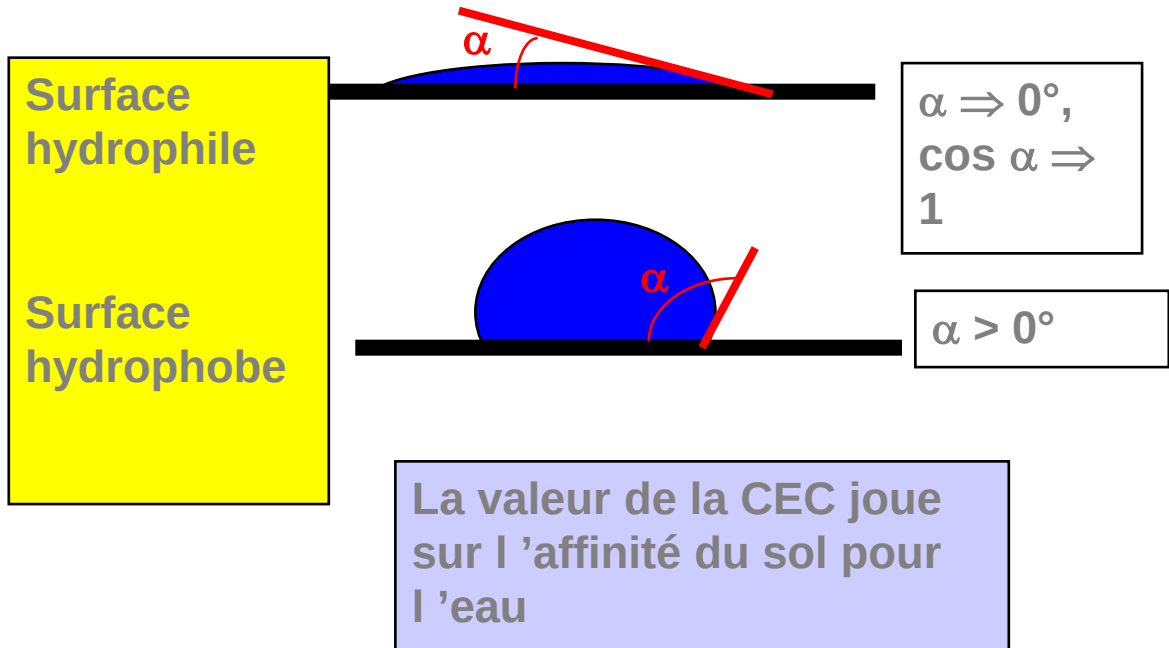
⇒ du comportement hydrophobe au comportement hydrophile : affinité pour l'eau et mouvement de l'eau.

- 2. Forces de cohésion entre les constituants des sols**

⇒ porosité, stabilité de la structure, sensibilité au tassement...

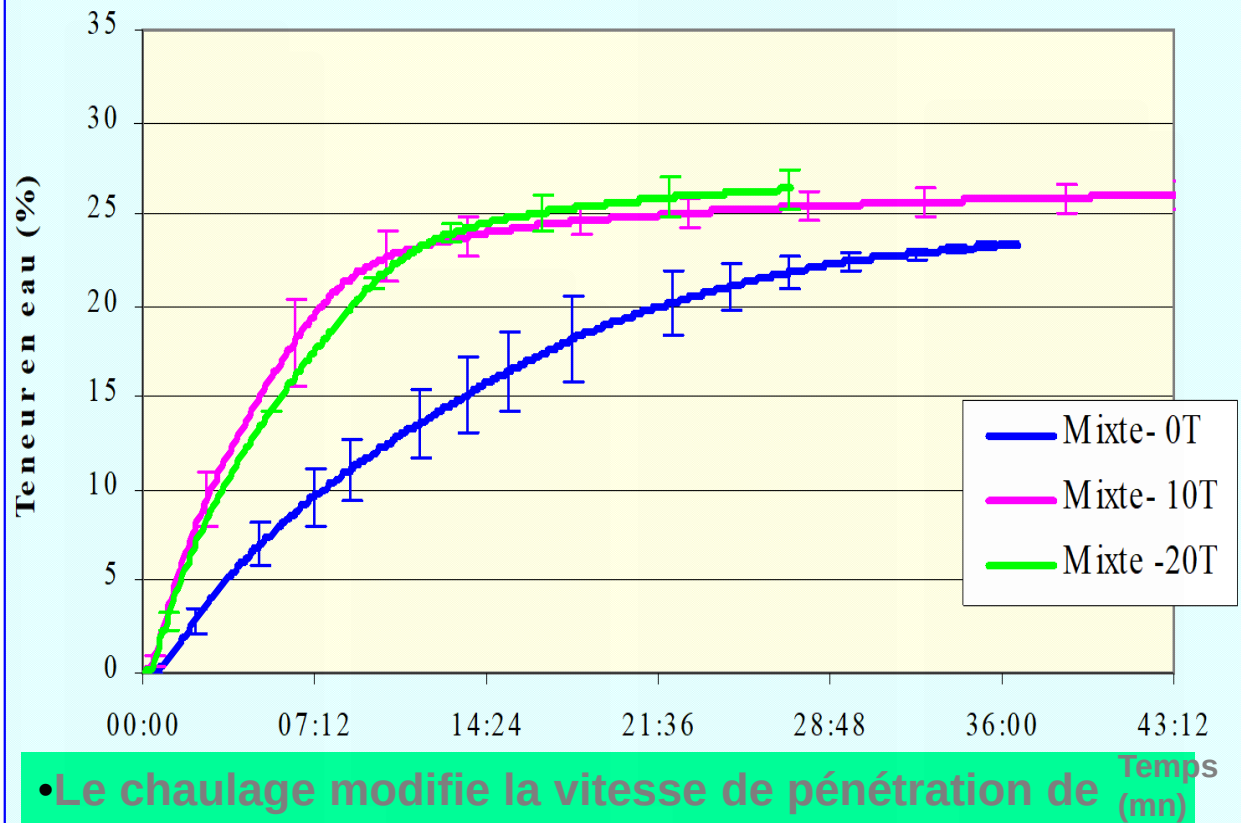
En fonction de la
CEC le sol est + ou -
hydrophile

$$\psi = 2A \cos \alpha / d$$



Exemple : vitesse d'humectation du sol

Cas de l'essai de Jeux les Bois en fonction de l'apport de CaCO_3 .



- Le chaulage modifie la vitesse de pénétration de l'eau.

Importance de la CEC sur la vitesse d'humectation d'agrégats de sols (Garros, 2000)

- Comparaison entre différents essais

	Jeu les bois		Abilly		Neuil	
CaCO ₃	0	20	0	50	0	37
pH	4,9	7,1	5,1	7,8	5,4	7,8
CEC _E	1,6	3,9	4,2	7,8	6,5	8,3

Temps nécessaire pour obtenir la saturation des agrégats (minutes)

150 20 45 12 12 10

- Plus le sol contient des constituants à charge variable, plus ses propriétés changent en fonction du pH.

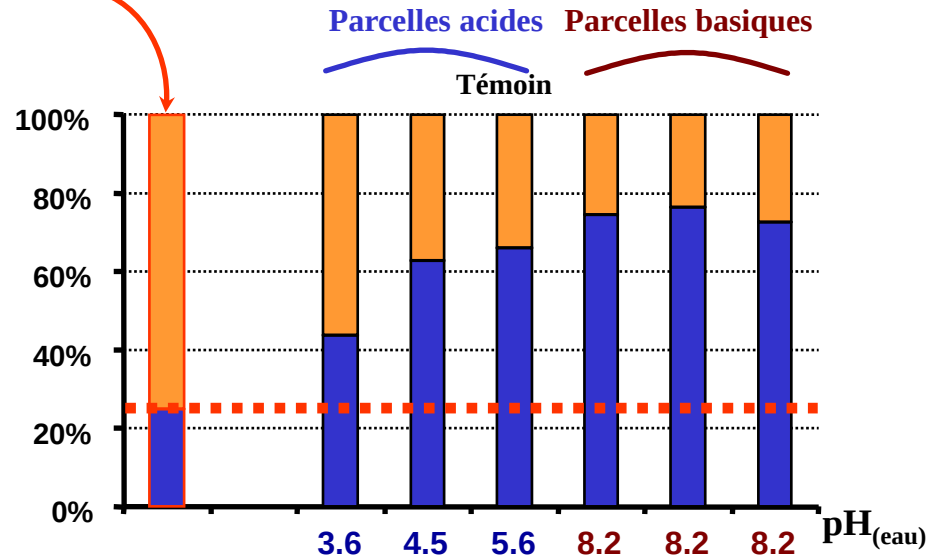
Conséquences de la charge variable sur la stabilité de la structure

Dispersion maximale :
75% < 50 μ m

Après immersion dans l'eau (agrégats 2-5 mm)

(Pernes et Tessier, 2001)

Agrégats



A côté de la constitution du sol, la stabilité des agrégats est aussi fonction de l'environnement géochimique (pH, charge électrique superficielle).

Trois paramètres principaux sont susceptibles de modifier l'agrégation :

1. La charge électrique de surface (CEC).

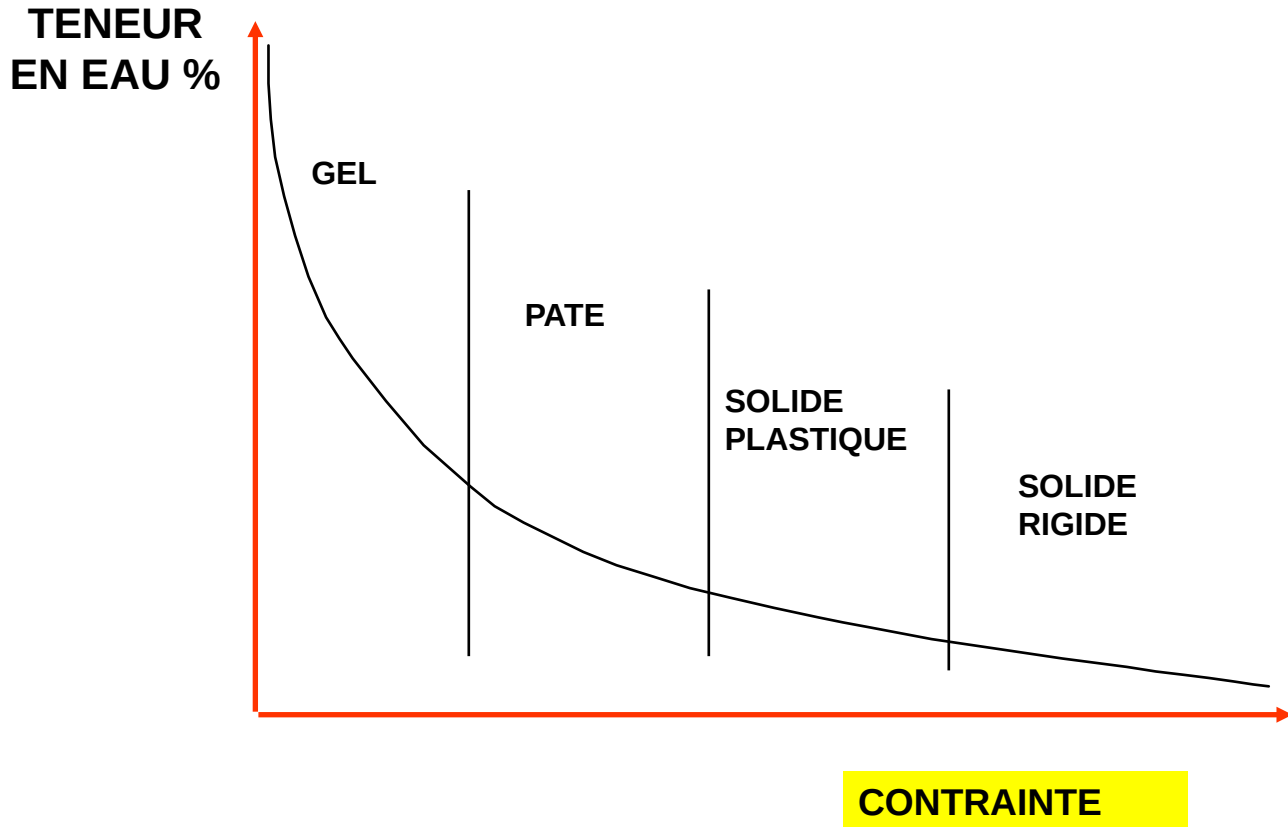
Aux hauts pH la charge électrique superficielle est plus importante

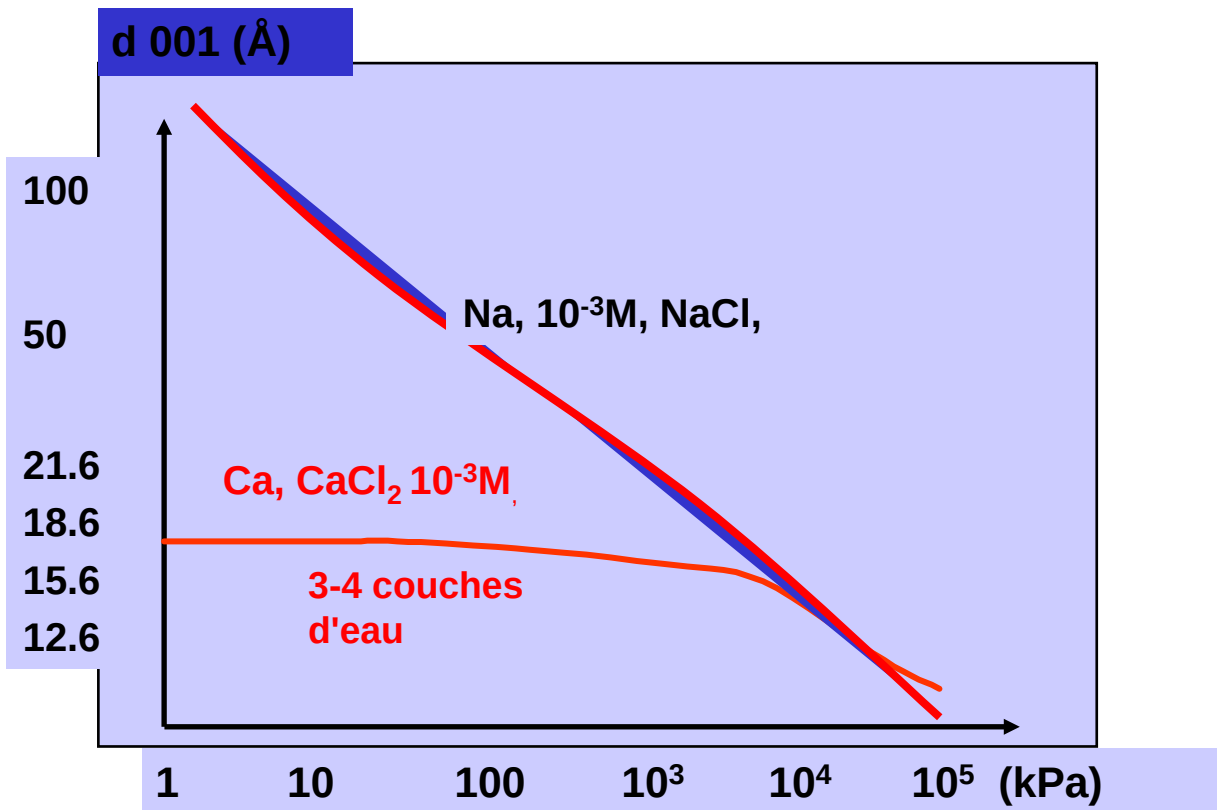
2. La nature des ions échangeables.

Ca>Mg>K>Na

3. Le potentiel de l'eau (osmotique et matriciel)

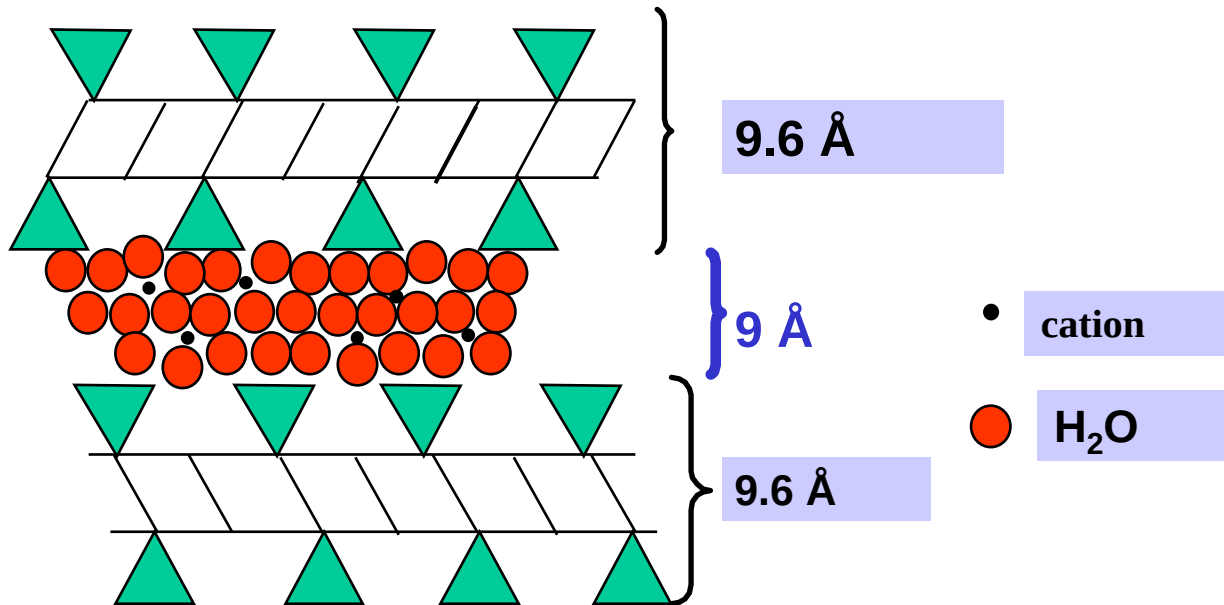
LES DIFFERENTS ETATS DES ARGILES

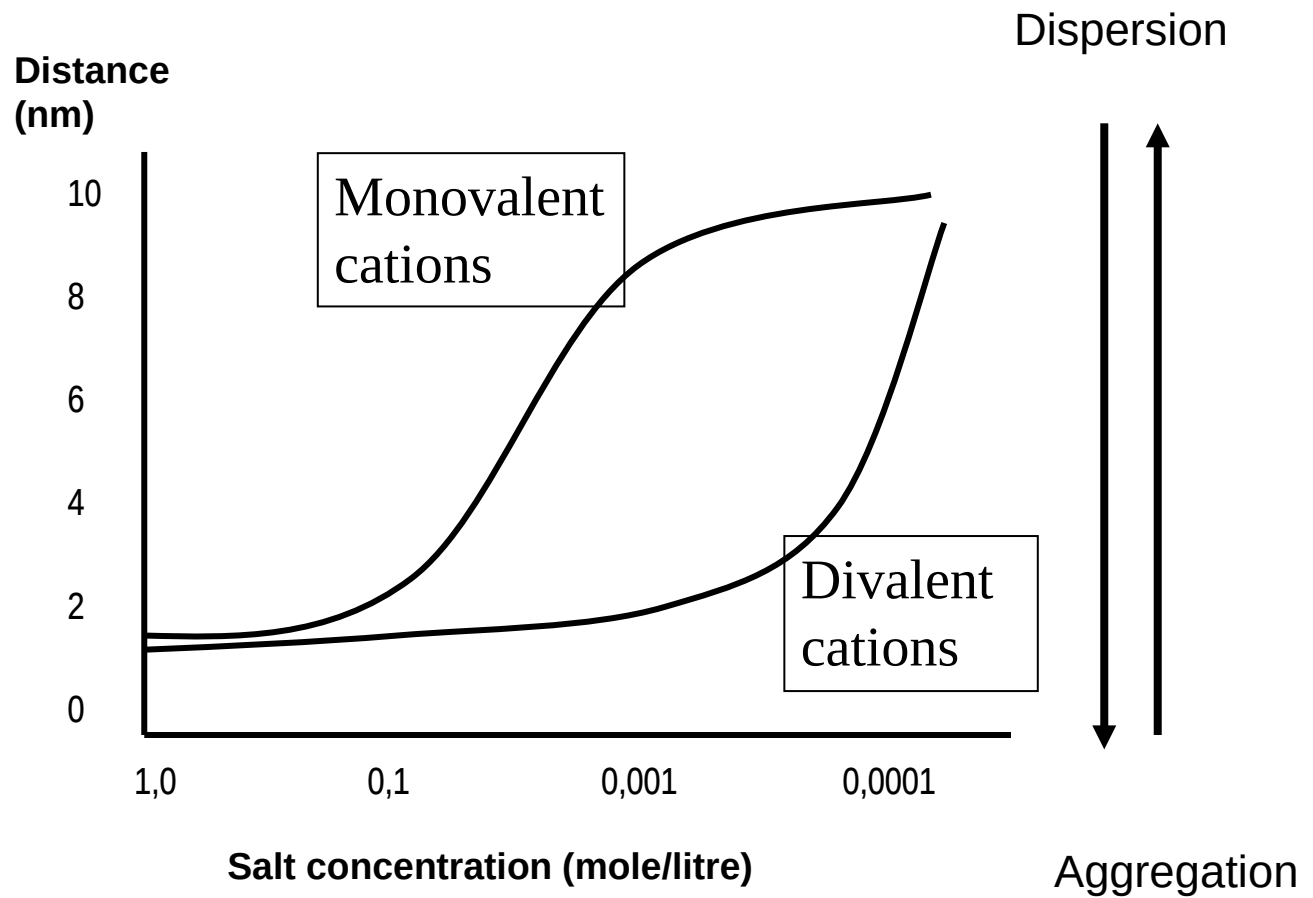




EVOLUTION DE LA DISTANCE
INTERFOLIAIRE EN FONCTION DE LA
CONTRAINTES

Cations hydratés dans l'espace interfoliaire d'une smectite calcique





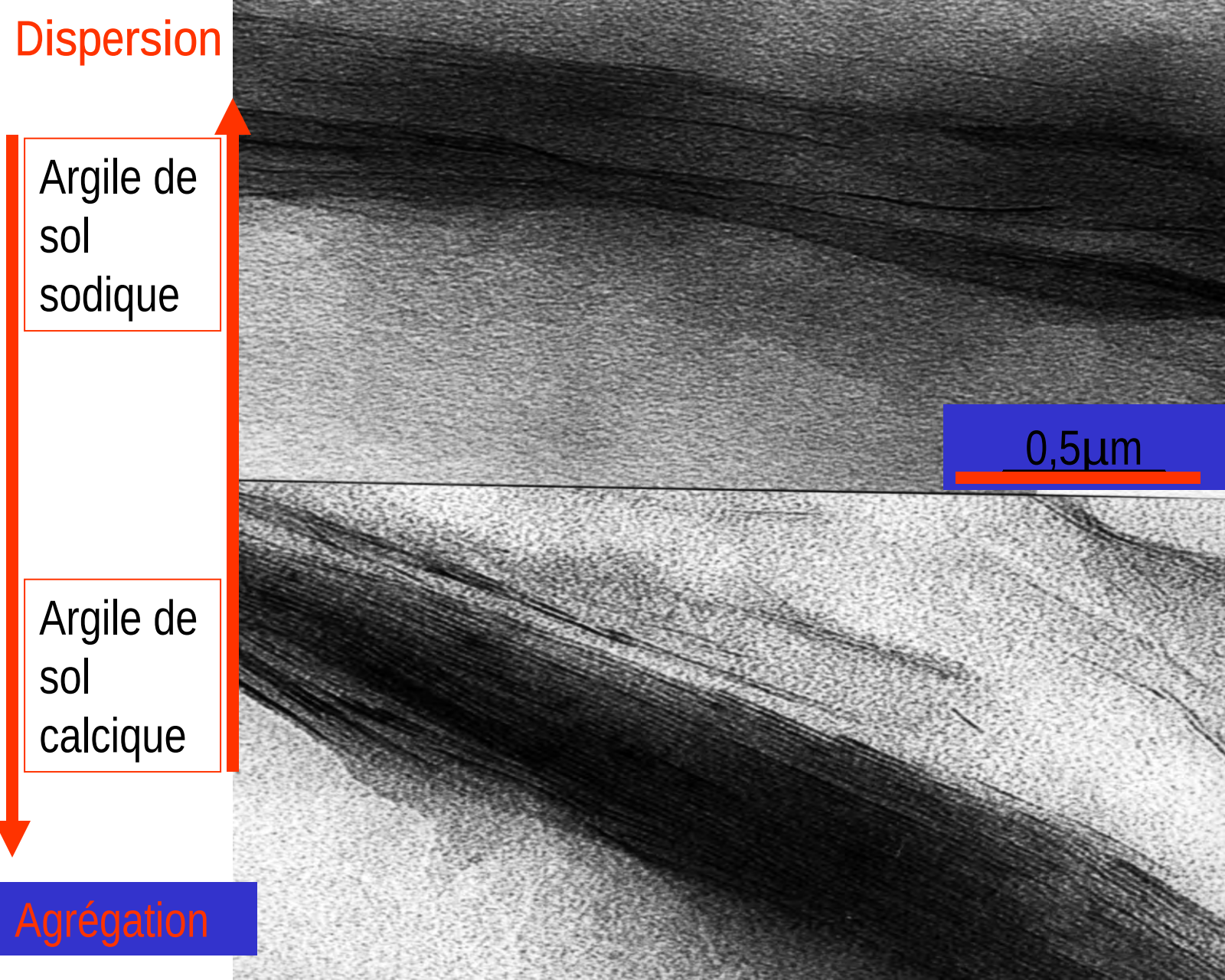
Dispersion

Argile de
sol
sodique

Argile de
sol
calcique

0,5μm

Agrégation



Quantité de PVA adsorbée (mg/g) en fonction du cation échangeable

Cation	Wyo.	Beide.	Otay
	~0,35Oc	~0,50Te	~0,60Oc+Te
Na	780	250	250
K	450	150	110
Mg	300	120	120
Ca	230	120	100

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique ($\sim 4\text{mg/m}^2$)

- Bas pH

- Na, K,
Mg

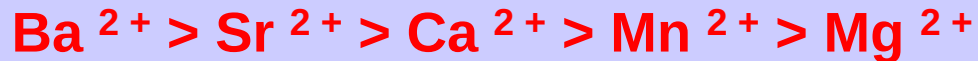
DISPERSION

- Haut pH

- Ca,

AGGREGATION

Les séries d'affinité suivantes pour des cations de charge similaire sont observées pour les smectites :



Cette affinité suit l'ordre des énergies croissantes d'hydratation. On utilise la très forte affinité de Ba^{2+} , NH_4^+ , et Cs^+ pour les mesures de CEC.

42 parcelles - Versailles

Etat de surface du sol après l'hiver - parcelle témoins



42 parcelles - Versailles

Etat de surface du sol après l'hiver - parcelle
ammonitrate ($\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$)



42 parcelles - Versailles

État de surface du sol après l'hiver - parcelle amendement basique (CaCO_3).



42 parcelles - Versailles

État de surface du sol après l'hiver - parcelle sylvinite
(KCl + NaCl)



Sylvinite

42 parcelles - Versailles

État de surface du sol après l'hiver - parcelle KCl

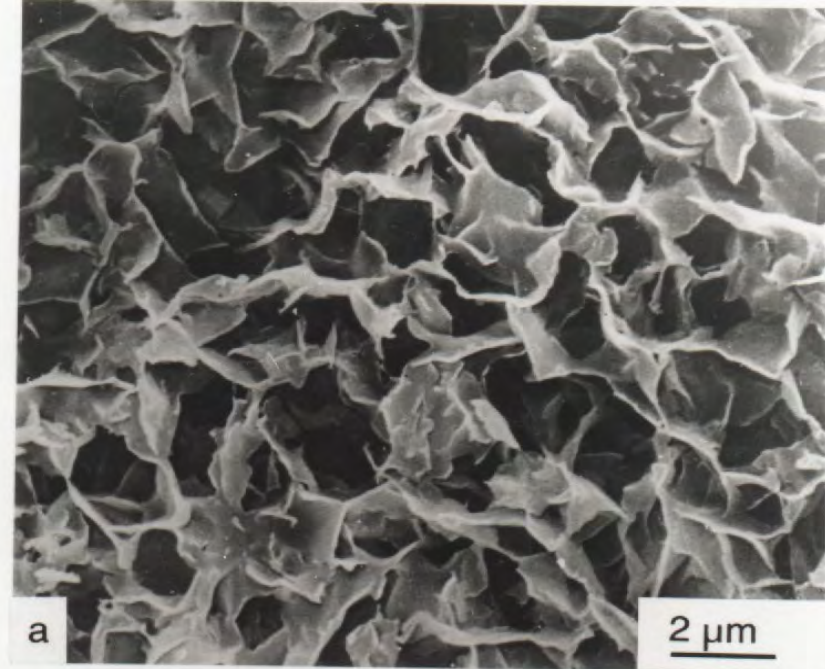


Organisation
d'une argile en
fonction du
potentiel de l'eau

0.032 bar

$w = 3.69$

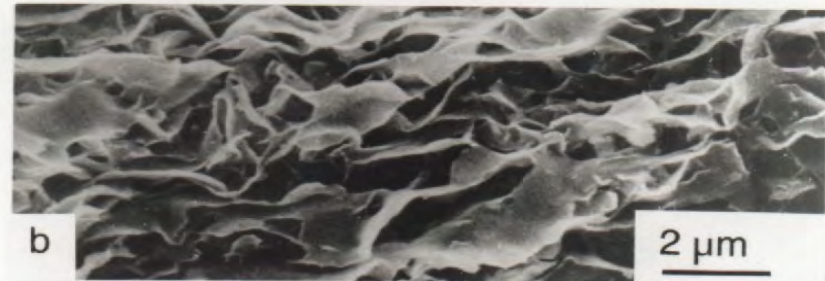
$1 + e = 9.8$



1 bar

$w = 1.14$

$1 + e = 4.0$



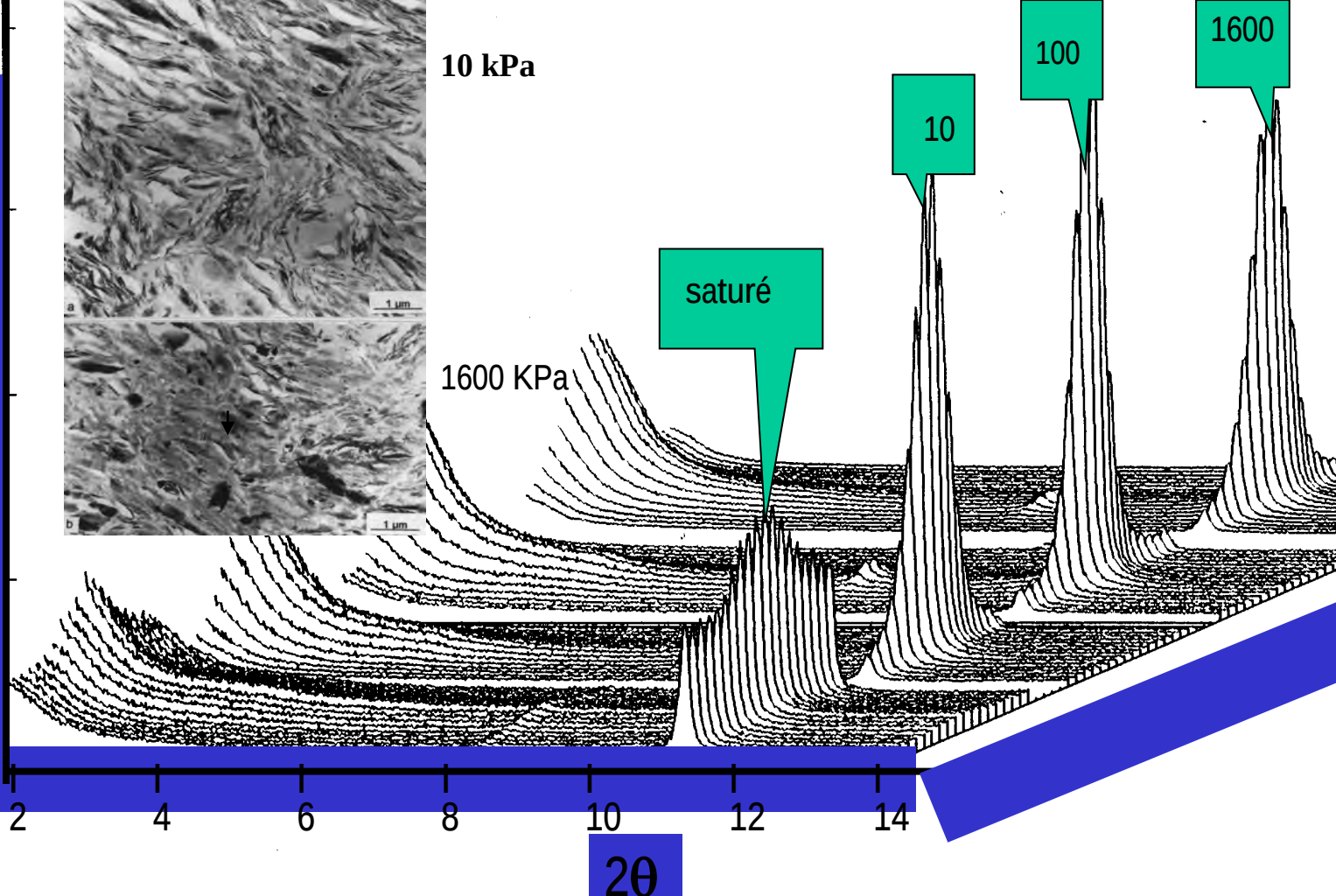
10 bars

$w = 0.82$

$1 + e = 3.2$

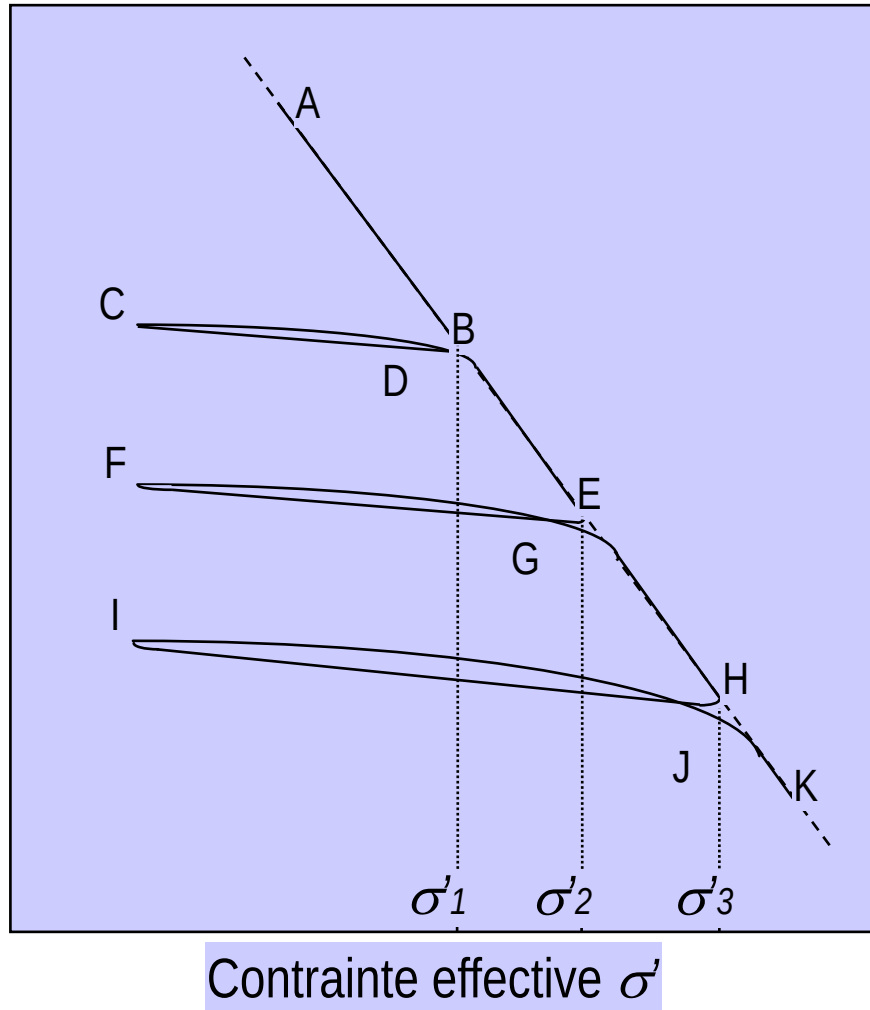


Nombre de coups



Evolution de l'orientation des particules au cours de la dessiccation d'un matériau argileux (Inigo-Inigo et al., 2000).

Indice de vides e



Influence de l'histoire des contraintes
((hydriques, mécaniques, osmotique))