

655

Ministère des Travaux Publics
Ponts et Chaussées
Administration des Voies Hydrauliques

LES VASES D'ANCIENS BRAS DE L'ESCAUT

1^{re} PARTIE

Etude faite à l'Université Libre de Bruxelles
sous la direction du Professeur W. De Keyser

Laboratoire de Recherches Hydrauliques
Borgerhout-Anvers

5031

Ce travail constitue la première partie de l'étude des vases d'un ancien bras de l'Escaut au Nord d'Anvers (Grote Geul) entreprise au Laboratoire de Chimie des Solides de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université Libre de Bruxelles sous la direction de Monsieur le professeur W. DE KEYZER.

Les essais et la rédaction ont été réalisés par Monsieur J. J. PETERS, ingénieur au Laboratoire de Recherches Hydrauliques des Ponts et Chaussées à Anvers, sous la direction de Monsieur R. WOLLAST, chef de travaux, avec la collaboration de Monsieur H. SZEJNBERG, licencié en chimie.

INTRODUCTION

Ce rapport vient d'être rédigé alors que les essais sont en cours.

Le but est de décrire les méthodes et techniques employées pour l'analyse des vases et pour modifier certaines de ses caractéristiques.

*
* *

CHAPITRE I. - QU'EST-CE QUE LA VASE ?

A. GENERALITES.

Rappelons en premier lieu la manière de décrire les vases dans tous les ouvrages spécialisés.

Jacques Bourcart et Claude-François Boeuf dans leur ouvrage "la Vase" écrivent :

Un bateau envasé est comme collé à la vase et des efforts énormes n'arrivent pas à l'en détacher; mais, par contre, le promeneur imprudent s'enfonce dans la vase d'autant plus facilement qu'il se sera plus débattu.

L'envasement des ports (et surtout des ports d'estuaires) est progressif; il est cependant difficile de l'observer directement. On pourrait espérer que de brusques chasses d'eau puissent, par éclusage, débarrasser un port de sa vase; (c'est un procédé communément employé pour les galets), mais il n'en est rien. Seules des injections d'eau ou d'air peuvent avoir des effets, mais naturellement limités dans le temps.

Hjulström a montré que la vase n'est pas érodée par des courants capables de transporter des galets.

Les propriétés physiques des vases et des boues diffèrent de celles des ensembles pulvérulents en ce sens :

- 1°) Que leur cohésion et leur rigidité sont notablement plus fortes;
- 2°) Que desséchées, elles gardent une cohésion mesurables;
- 3°) Qu'elles présentent la caractéristique d'être thixotropiques;
- 4°) Qu'elles sont pratiquement imperméables.

On peut comparer la vase à un béton. En effet, on y retrouve une fraction grosse, (en général inférieure à 0,05mm), en majeure partie composée de quartz, carbonate de calcium, opale, parfois des grains de glauconite etc... frustules de Diatomées, spicules d'éponges et une fraction fine égale et inférieure du micron constituée par de petits agrégats colloïdaux ferro-humiques et de la silice colloïdale (ciment).

On se trouve en présence d'une structure analogue à celle des mousses et écumes, c'est-à-dire une structure en nid d'abeilles, où la poudre et les grains de sable forment le réseau ou "squelette". Les granules de colloïdes faisant office de parois des cellules.

B. GENERALITES PHYSICO-CHIMIQUES.

Une étude approfondie d'une vase porte sur chacun des quatre constituants suivants : le substratum minéral, l'eau interstitielle, la matière organique et les bactéries.

Les propriétés physico-chimiques des vases en général se déduisent de trois faits fondamentaux:

1. La présence d'eau interstitielle.

Cette eau interstitielle étant une solution complexe d'électrolytes, il s'agira donc de phénomènes électrochimiques.

- a) Il faut savoir quel est le pH, si l'eau est le siège de dissolutions (par exemple si le carbonate de calcium s'y trouve sous la forme Ca^{++} et CO_3^-). Il importe de savoir si la vase se trouve dans un état d'équilibre ou si elle évolue.

b) D'autre part nous avons affaire à des phénomènes de pile (potentiel d'oxydo-réduction) liés aux différents états d'oxydation des corps accumulés par le hasard de la sédimentation. Les valeurs combinées du pH et du Eh (potentiel oxydo-réducteur) nous indiqueront sous quelle forme se trouvent par exemple les composés du fer, ceux-ci ayant dans ce problème un rôle très important (rappelons qu'avec les matières humiques ils forment le "ciment" de la vase).

c) Finalement interviennent les phénomènes électriques de surface liés aux substances colloïdales et à l'état de division de la matière minérale (adsorption, etc.....).

2. La présence de la matière organique.

La seule source essentielle d'énergie disponible est constituée par la matière organique et est à la base des transformations chimiques du sédiment.

3. La présence de bactéries.

Les bactéries jouent un rôle catalytique.

Par leurs diatases, elles sont capables de libérer l'énergie de la matière organique, qui sert tant à l'entretien du métabolisme bactérien qu'à la réduction des composés organiques et des composés minéraux du sédiment.

En résumé, suivant J. Debyser :

" Dans la vase, sur le plan de la diagénèse, la matière organique constitue la source d'énergie essentielle, les bactéries produisant les catalyseurs enzymatiques qui libèrent cette énergie, l'eau interstitielle est le milieu dans lequel se font les échanges entre les divers constituants, et

la fraction minérale le substratum sur lequel s'impriment éventuellement ces réactions chimiques".

C. L'EAU INTERSTITIELLE.

1. Teneur en eau.

Les teneurs en eau furent déterminés au Laboratoire de Recherches Hydrauliques.

Les valeurs obtenues après séchage à 120° sont fort variables et peuvent aller de 70% d'eau exprimée en poids par rapport au poids sec, dans le cas le plus favorable, à 450% d'eau dans le cas le plus défavorable. Il semble y avoir une corrélation avec la profondeur. On a remarqué que les forts pourcentages d'eau, c'est-à-dire de plus de 100% (qui semble être une valeur moyenne) se retrouvent surtout dans les vases noires. Des valeurs de 200% sont chose courante. L'étude de cette eau est très difficile du fait même de l'imperméabilité de la vase qui empêche tout drainage. Néanmoins, on peut l'extraire par une filtration sous vide suffisant pour les besoins de l'étude chimique. Cependant, certaines mesures sont faites sans séparer l'eau du sédiment (pH et Eh par exemple).

2. Mesures de pH et Eh.

La difficulté provient du fait qu'il est très malaisé de séparer l'eau de la fraction solide. En fait, dans ce cas on considère la vase comme un liquide dont on mesure le pH et le Eh. Pour que ces mesures aient un sens, il faut les faire, lors du forage, immédiatement après la remontée de l'échantillon, le Eh surtout variant très rapidement au contact de l'oxygène de l'air, le pH variant lui par photosynthèse vers des valeurs plus alcalines. Rappelons l'influence que peuvent avoir par exemple la dissolution des carbonates ou le dégagement du CO₂.

L'appareil utilisé est le pH-mètre Beckman, modèle G. Les mesures furent faites sur le radeau servant aux forages.

Résultats :

- a) pH : la plupart des valeurs observées se cantonnent entre un pH 6,5 et un pH 7,25. Ces valeurs concordent avec ce qui fut mesuré dans d'autres vases (B₂ et D₃).
- b) Eh : Le potentiel oxydo-réducteur ayant été mesuré dans des conditions très mauvaises, doit être considéré avec circonspection. Le Laboratoire de Recherches Hydrauliques a toujours essayé de mesurer celui-ci le plus rapidement possible. Mais des mesures répétées ont montré son évolution très rapide au contact de l'air.

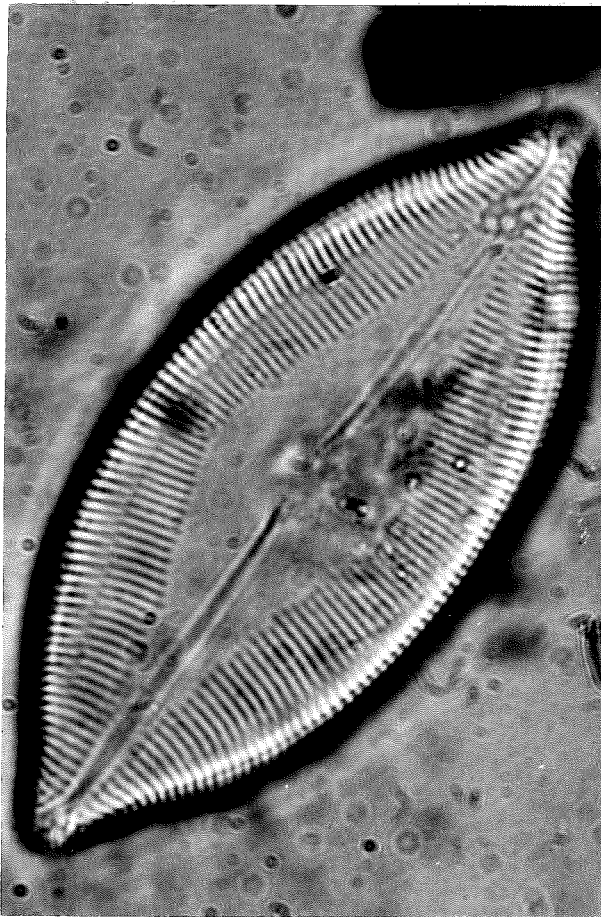
Néanmoins, ces mesures ont une valeur indicative. Pour avoir plus de précision, il faudrait mesurer le Eh dans le sédiment. On aurait alors recours à une sonde. Cette éventualité devrait être étudiée de plus près. On peut naturellement faire des mesures à des temps définis et faire une extrapolation pour avoir la valeur au temps initial, mais rien ne prouve l'exactitude de cette valeur.

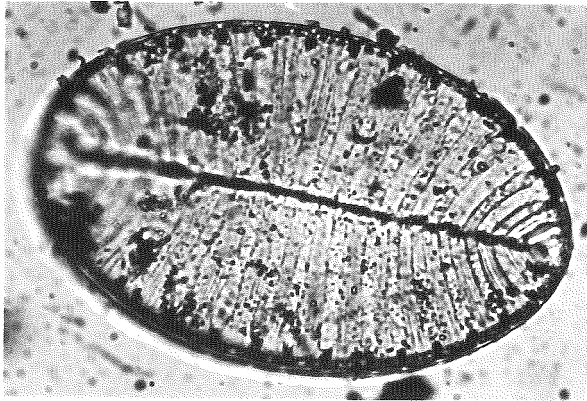
D. LES DEBRIS ORGANIQUES (ANIMAUX ET VEGETAUX).

Les diatomées peuvent être très abondantes dans les vases. Dans le cas qui nous occupe, leur concentration varie fortement; de faible pour les premiers mètres à partir de la surface elle passe à très importante vers les 4m de profondeur. On observe également des spicules d'éponges. Celles-ci sont cependant souvent sous forme de débris. Ce sont des spicules monaxones d'éponges de la famille des spongilides (éponges d'eau douce). Alors que la flore diatomologique est autochtone et varie en fonction des conditions physico-chimiques de dépôt et également avec la saison, les spicules d'éponges, elles, sont certainement allochtones et ont subi un transport important. Nous voyons immédiatement l'intérêt que présente la connaissance de l'origine et de la saison du dépôt. Il est probable qu'en dessous de 50 cm de profondeur, on ne trouve plus que des diatomées mortes (B2).

Plusieurs couches renferment des végétaux (probablement des roseaux) plus ou moins décomposés. Ces couches posèrent d'ailleurs de graves problèmes lors des forages, formant un bouchon dans l'appareil.

L'étude des matières organiques vient d'être entreprise.

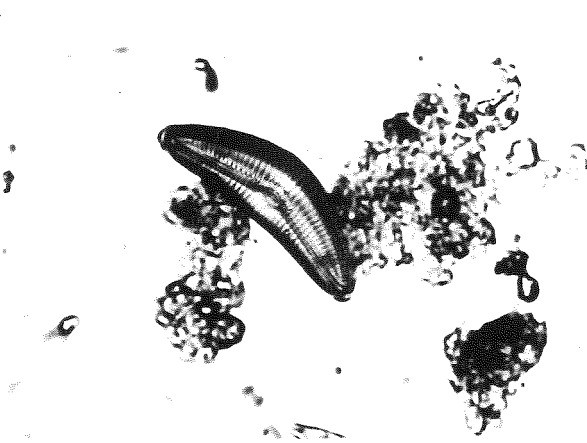




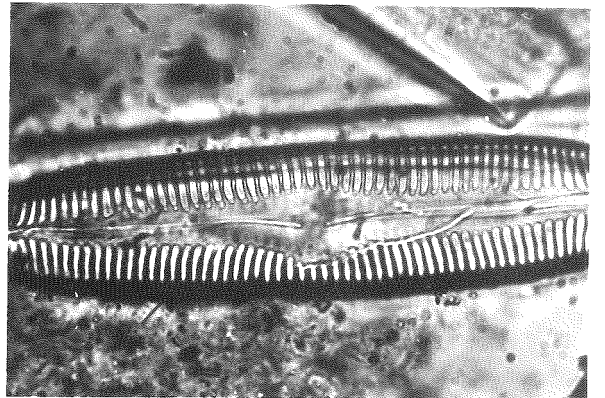
0 10 20 μ



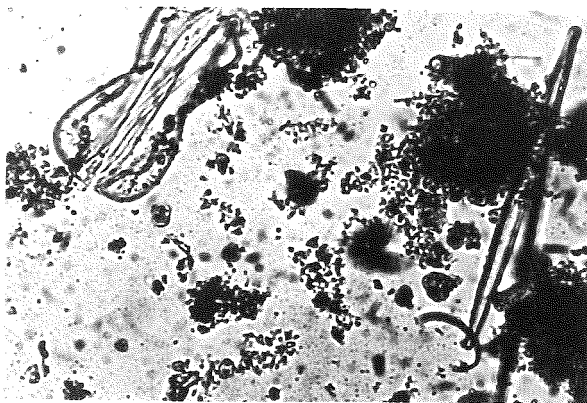
0 10 20 μ



0 10 20 μ



0 10 20 μ



0 10 20 μ



0 10 20 μ

E. LA FRACTION MINERALE.

LA COMPOSITION MINERALOGIQUE.

1. Le quartz.

Le quartz présente dans l'eau une solubilité très faible. Il est certainement allogène. La teneur en quartz est généralement faible (elle augmente cependant lorsqu'on s'approche des sables de Merksem qui viennent immédiatement sous les couches de vase). L'étude au microscope confirme ce fait. La vase attaquée au mélange sulfo-chromique nous montre une plus grande proportion de silice amorphe.

2. Les carbonates.

Le sédiment étant complexe, la meilleure technique de dosage est le dosage volumétrique du CO_2 après attaque chlorhydrique à froid (voir plus loin la technique de dosage). On trouve des valeurs allant de 5 à 15% de CO_2 . L'étude par diffraction des rayons X confirme d'ailleurs la forte proportion de carbonate de calcium. Il faut faire intervenir, dans cette variation de la quantité de CO_2 , les coquilles parfois abondantes dans certains horizons.

3. Les argiles.

Ils sont mis en évidence par la diffraction aux RX et accessoirement par l'analyse thermique différentielle. Ces deux méthodes montrent qu'il n'y a pas, sinon peu, de minéraux argileux. Leur identification est malaisée et n'est pas encore terminée.

Dans la fraction grosse, après attaque au sulfo-chromique, on remarque cependant souvent une assez forte proportion de grains vert foncé, arrondis, opaques. C'est de la glauconite.

CONCLUSION.

La complexité du problème posé demande un certain nombre de déterminations. La répartition granulométrique a son importance non seulement au point de vue des propriétés purement mécaniques (domaine de la mécanique des sols) mais également quant à l'étude chimique, physique et de la matière organique des différentes fractions.

Les éléments présents seront étudiés par l'analyse par fluorescence; les constituants chimiques par l'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique différentielle, complétées par la microscopie optique et électronique pour la fraction fine. Les constituants organiques seront analysés par la spectrophotométrie. Certains renseignements complémentaires pourront être obtenus par certaines déterminations comme le dosage du CO_2 (étude des carbonates) de l'azote etc...

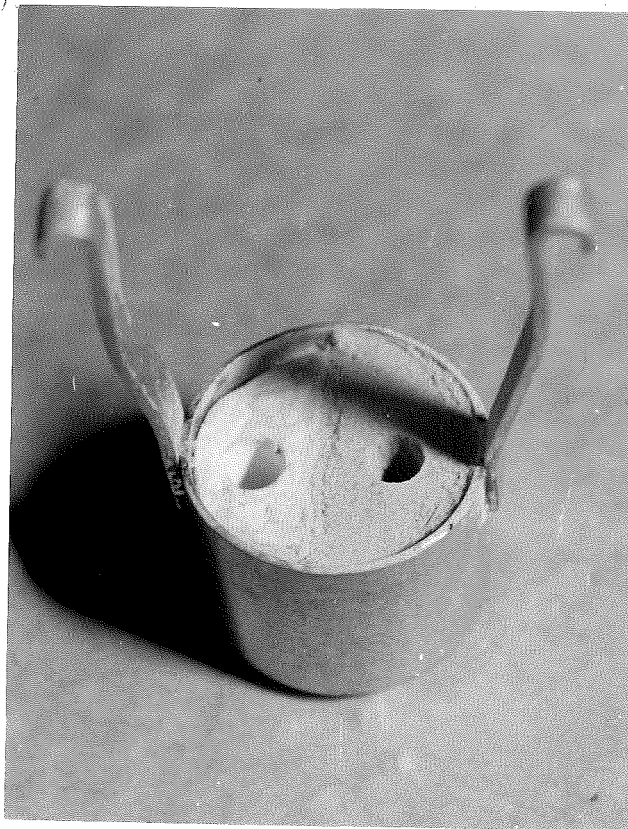
CHAPITRE II - ANALYSES DE DETERMINATION DES ELEMENTS
DE LA VASE , DESCRIPTION DES APPAREILS,
PRINCIPES.

A. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

1. Principe.

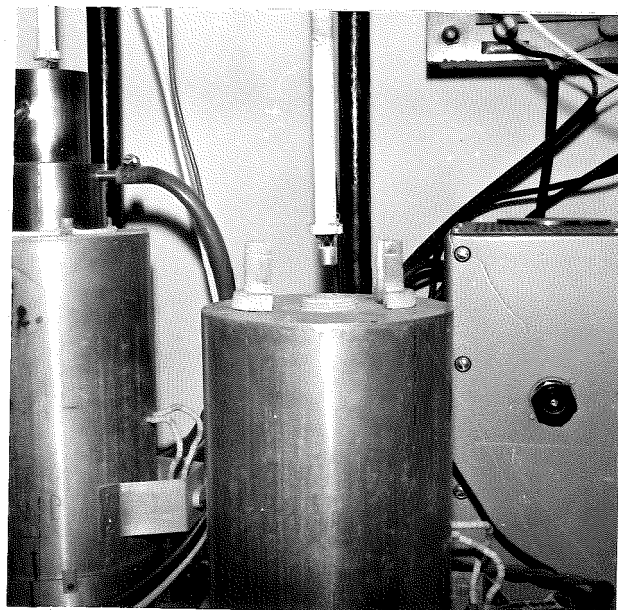
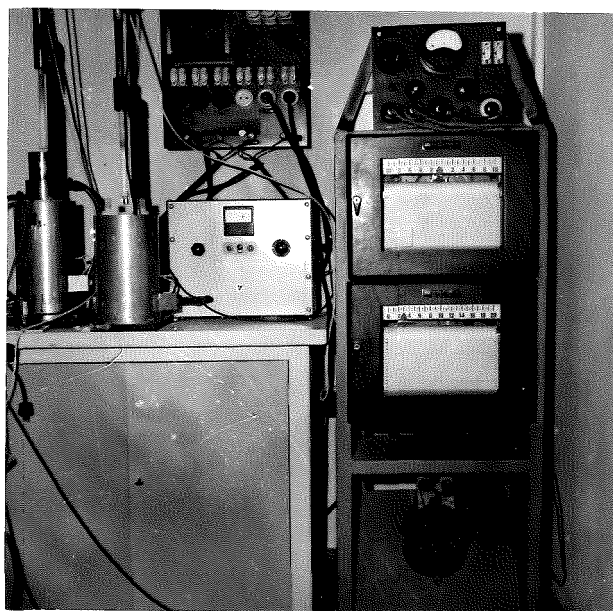
La méthode de Le Chatelier-Saladin a été maintes fois décrite (D 1, 2).

L'appareil est essentiellement constitué d'un godet en platine divisé en deux parties égales contenant , l'une la substance à étudier, l'autre un matériau thermiquement inerte (du kaolin cuit à 1200 °)



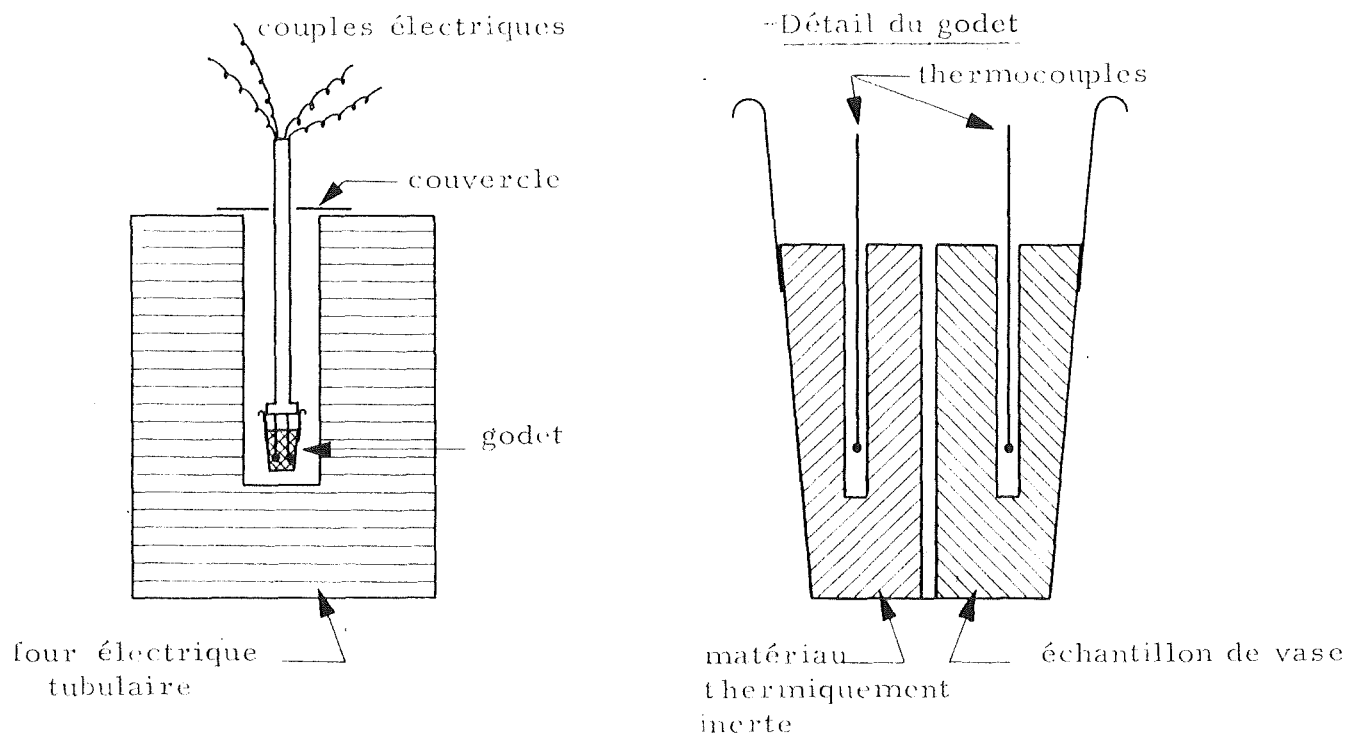
Dans la masse de chacune des deux substances plonge un thermocouple platine-platine rhodié (10% Rh); deux potentiomètres électroniques Brown solidaires enregistrent la température de l'échantillon étudié et la différence de température entre les

deux solides. Le four électrique chauffant le godet est alimenté par du courant stabilisé, dont l'intensité augmente graduellement, de telle sorte que la montée de température est linéaire en fonction du temps : la température s'élève d'environ 13° par minute. On étudie donc par cette méthode les réactions exothermiques et endothermiques (c'est-à-dire accompagnés d'absorption ou de dégagement de chaleur). Le relevé des températures auxquelles se passent ces réactions permet d'identifier la substance ayant réagi .



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

SCHEMA DE PRINCIPE.

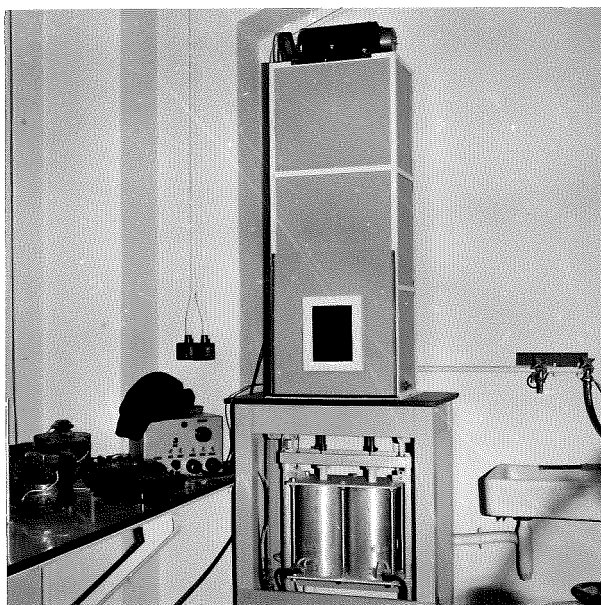


B. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DIFFERENTIELLE.

1. Principe.

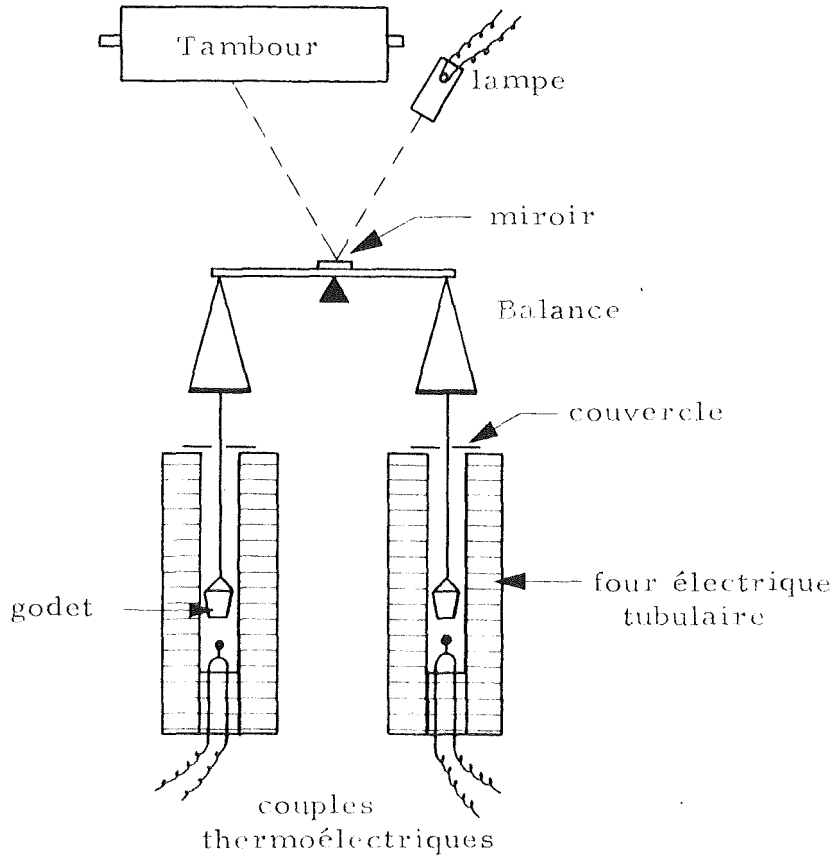
Cette méthode consiste à déterminer, à chaque instant, la différence de poids existant entre deux échantillons, constitués d'une prise égale de la substance à étudier, chauffés à la même vitesse et entre lesquels est maintenue une différence de température constante. Pratiquement, l'appareil, la thermobalance différentielle schématisée, comporte une balance analytique ordinaire aux plateaux de laquelle sont suspendus, à l'aide de fils métalliques, deux creusets semblables. Ceux-ci plongent dans deux fours de construction identique, alimentés par un même autotransformateur; un petit

moteur actionne le bouton de réglage de ce dernier : l'intensité du courant distribué aux fours croît ainsi régulièrement au cours du temps. La montée de température en fonction du temps est parfaitement reproductible. Un des fours comporte une petite résistance complémentaire sur laquelle il est aisé d'agir pour maintenir constante la différence de température établie au départ, contrôlée par un galvanomètre mesurant le courant créé par la mise en opposition des forces électromotrices des thermocouples chromel-alumel situés dans les fours, exactement en dessous des creusets; un millivoltmètre donne la température du four le plus chaud. Un miroir solidaire du fléau réfléchit un spot lumineux sur un papier photographique enroulé sur un tambour entraîné à vitesse constante par un mouvement d'horlogerie: on obtient ainsi une courbe donnant, en ordonnées, la différence de poids entre les deux échantillons de masse initiale identique, et, en abscisses, le temps, c'est-à-dire la température (du four le plus chaud).



Les énormes avantages que possède la méthode thermogravimétrique différentielle sur la méthode ordinaire sont de pouvoir déceler beaucoup plus facilement des phénomènes peu marqués et de séparer des maxima de thermolyse qui se produisent à des températures très voisines.

THERMOBALANCE DIFFERENTIELLE.
SCHEMA DE PRINCIPE.



C. DETERMINATION DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE
DE LA VASE PAR LA PIPETTE D'ANDREASEN.

1. Principe.

La méthode est basée sur la réalimentation et répond à la loi de Stokes reliant la grosseur d'une particule solide à sa vitesse dans un milieu fluide.

Elle s'exprime par :

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} (d_s - d_f) g$$

./..

Ou si on pose :

$$C = \frac{2}{9\eta} (d_s - d_f) g$$

$$\boxed{v = C r^2} \quad (1)$$

v : vitesse constante, h/t , en cm/sec

r : rayon, en cm, de la particule supposée sphérique

d_s : poids spécifique réel de la particule solide

d_f : poids spécifique du fluide

g : accélération due à la gravitation (981 cm/sec^2)

η : viscosité du fluide en poises.

Pour les particules de forme irrégulière on considère le rayon de la sphère tombant à la même vitesse que la particule.

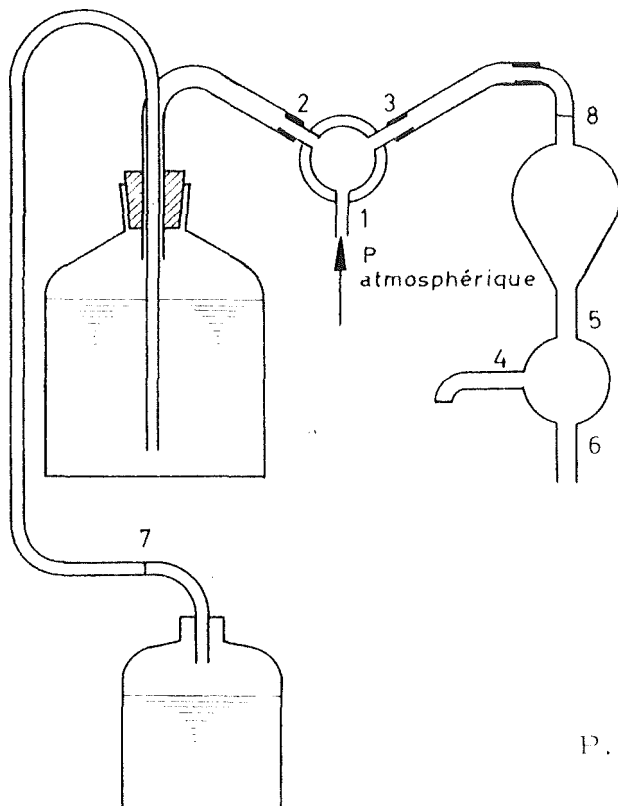
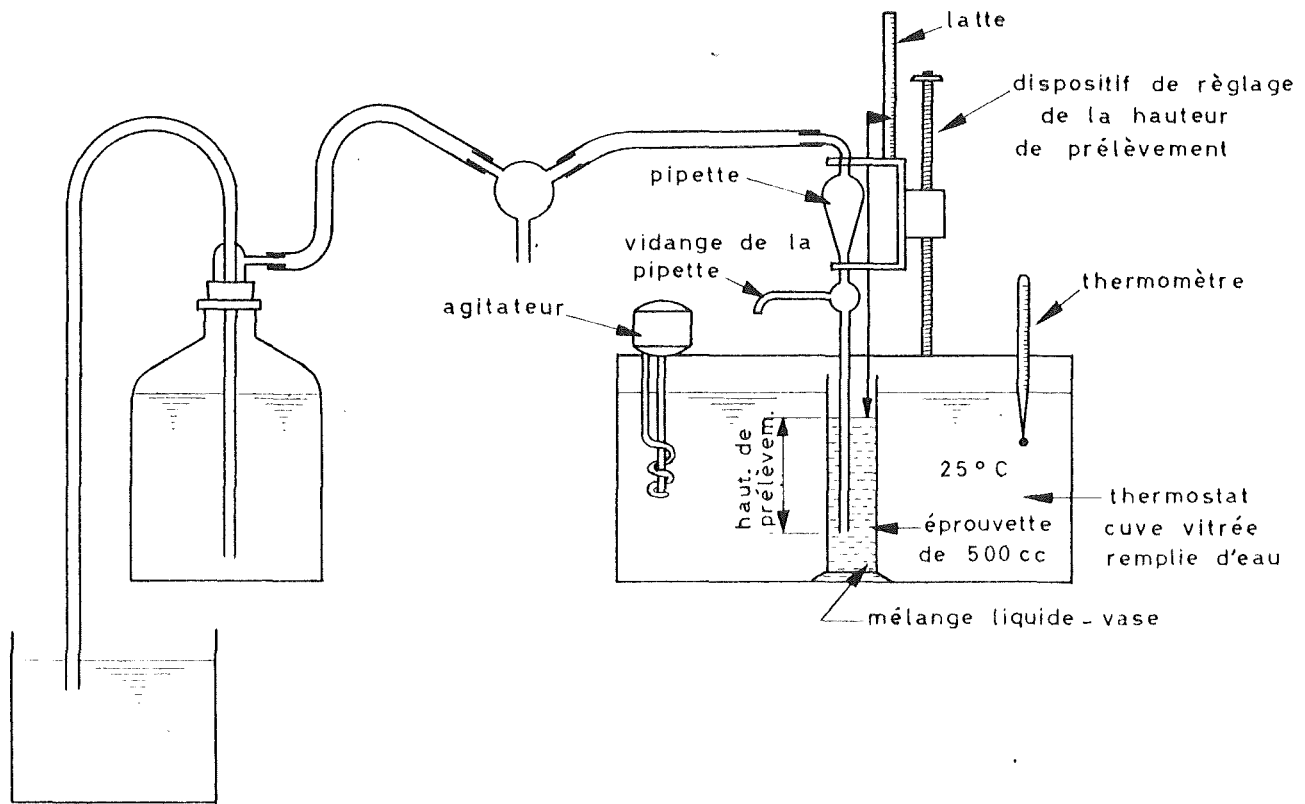
Si le matériau étudié consiste en particules de différentes grosseurs (de la même substance), l'analyse par sédimentation comprend deux phases bien séparées.

a) mesure de la grosseur des grains suivant la loi énoncée ci-dessus

b) détermination de la quantité de matière de grosseur plus grande ou plus petite que celle mesurée.

C'est cette deuxième phase qui constitue la différence essentielle entre les diverses méthodes d'analyse par sédimentation.

PRELEVEMENT A L'AIDE DE LA PIPETTE.



I. Amorçage du siphon.

Robinet de la pipette : connection :
4 et 6

Robinet aspiration : connection : 1 et 2

II. Remplissage de la pipette (environ 20 sec).

Pipette : connection : 5 et 6

Aspiration : connection : 2 et 3

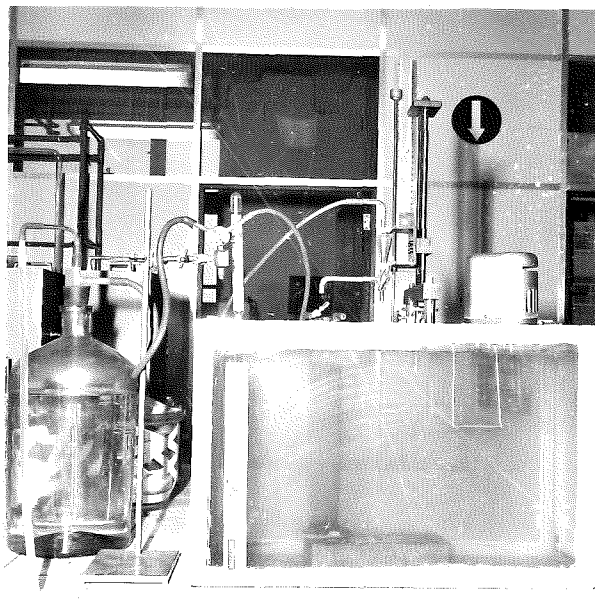
III. Vidange de la pipette.

Pipette : connection : 4 et 5

Aspiration : connection : 3 et 1

P.S. : 7 : pince de réglage du débit.

8 : trait de jauge de la pipette.



Dans les méthodes différentielles, on mesure la concentration à un certain niveau connu, c'est-à-dire à une distance h d'un niveau de référence, après un temps donné de sédimentation. On peut ainsi calculer la vitesse et ensuite par la relation (1) le rayon des particules.

On obtient la distribution de la grosseur des grains par des mesures successives de concentration et on porte en graphique la variation par rapport au σ_0 initial.

On utilise :

le tamisage : pour des particules de diamètre supérieur à 74μ ;

la sédimentation : pour des particules de diamètre supérieur à $0,5 \mu$.

D. ANALYSE PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X.

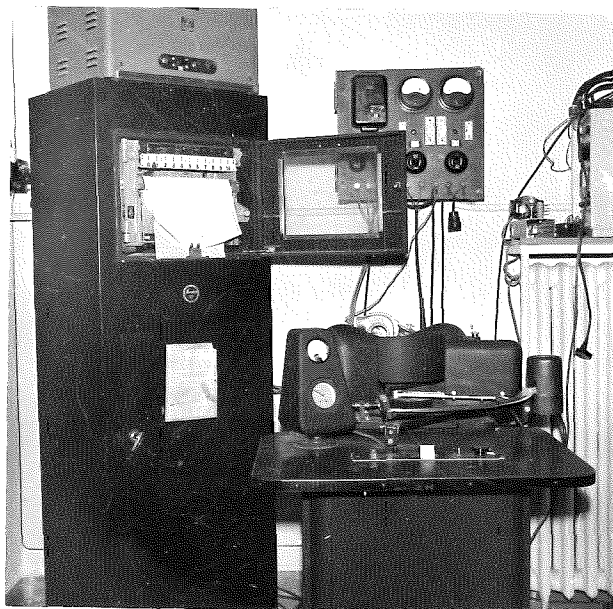
1. Principe.

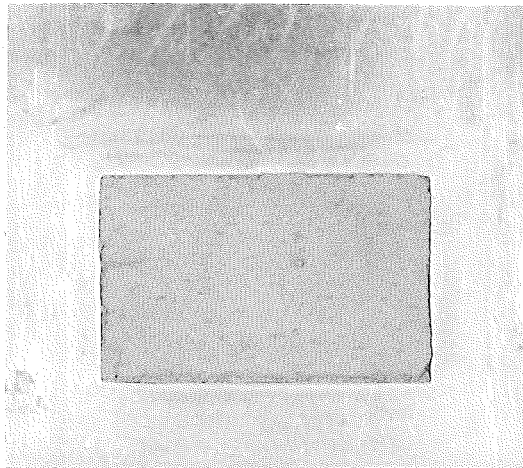
Les radiogrammes de poudres de vase séchée ont été déterminés

à l'aide d'un spectromètre à rayons X Norelco, à compteur Geiger, de la North American Philips Company, décrit dans la référence B1 et dont le principe est connu (G1).

Nous avons fait usage de la radiation Cu K_α d'une anticathode de cuivre (de longueur d'onde égale à $1,542 \text{ \AA}$) alimentée par du courant électrique stabilisé; un filtre en nickel absorbe la radiation K_β du métal. L'appareil balaie un angle $2\theta = 1^\circ$ (θ est le complément de l'angle d'incidence des rayons X) en une minute douze secondes; il permet d'enregistrer toute région du spectre comprise entre $2\theta = 0^\circ$ et $2\theta = 90^\circ$.

Les poudres étudiées sont tassées dans des porte-échantillons rectangulaires, le plus souvent en aluminium, dont les dimensions habituelles sont : largeur 12mm, longueur 22mm et profondeur 3mm. La face présentée au faisceau de rayons X, de largeur et hauteur réglables, est bien plane.





E. ETUDE PAR FLUORESCENCE.

1. Principe.

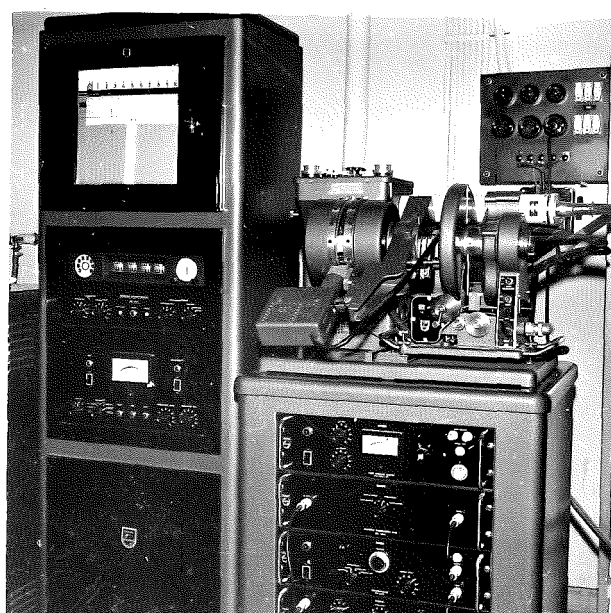
Un électron suffisamment énergétique peut arracher à un atome quelconque un électron de ses couches internes; le vide ainsi créé peut être comblé par la descente sur la couche incomplète d'un électron d'une couche extérieure à celle-ci: ce phénomène libère de l'énergie sous forme d'un photon; c'est le principe de la production de rayons X, dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément dont ils sont issus.

A son tour, un faisceau de rayons X suffisamment inergétiques peut être absorbé par un élément et provoquer l'émission de rayons X caractéristiques de cet élément: il suffit pour cela que l'énergie du rayonnement incident (ou rayonnement primaire) soit supérieure à l'énergie du rayonnement qu'il doit produire, encore appelé rayonnement de fluorescence.

Supposons maintenant qu'on envoie un faisceau de RX très énergétiques (issu d'un élément lourd) sur une substance quelconque: les différents éléments de cette substance vont émettre des rayons X; ce mélange de RX de longueurs d'ondes diverses peut être analysé à l'aide d'un réseau de paramètre suffisamment

petit, en l'occurrence un réseau cristallin. Le rayonnement primaire est émis par un tube à anticathode de chrome, susceptible d'exciter avec un très bon rendement les éléments légers tels que Si, Al, Mg, Na.

La méthode a pour but de mettre en évidence la présence de certains éléments, entre autre Si, Al, Fe, Ca, Mn, Mg etc....

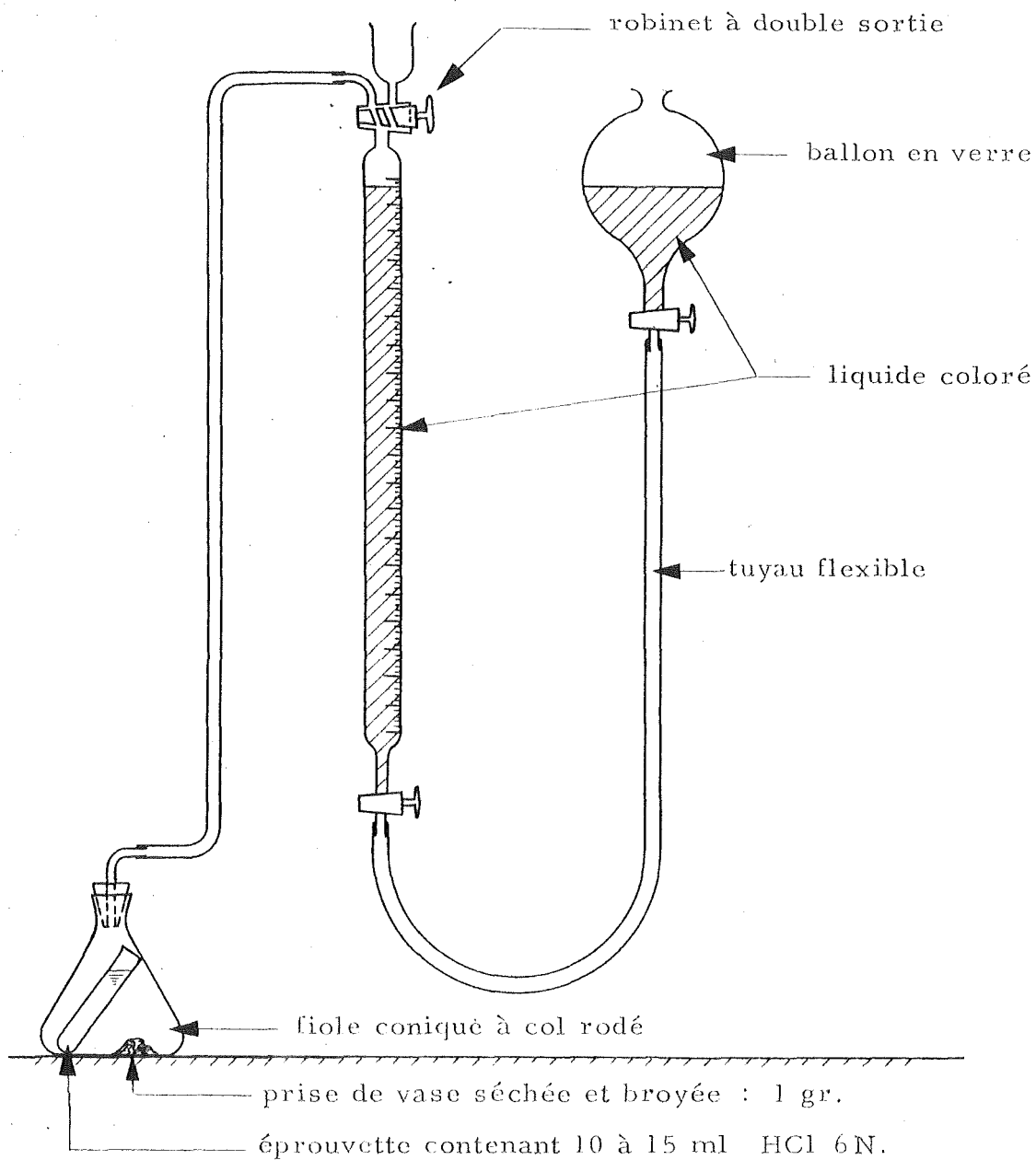


F. DOSAGE DU CO₂

On procède à une détermination volumétrique du CO₂ dégagé après attaque de la vase (séchée) par du HCl 6N. La vase attaquée est auparavant séchée et broyée. On introduit une prise de 1 gr environ dans la fiole conique à col rodé. Dans la même fiole on place une éprouvette contenant 10 à 15ml de HCl 6N. On ferme le circuit et on incline la fiole de façon à attaquer la poudre avec l'acide chlorhydrique. On lit le volume de CO₂ dégagé en égalisant les niveaux dans la pipette de titration et le ballon.

APPAREIL DE DOSAGE VOLUMETRIQUE DU CO₂.

SCHEMA DE PRINCIPE.



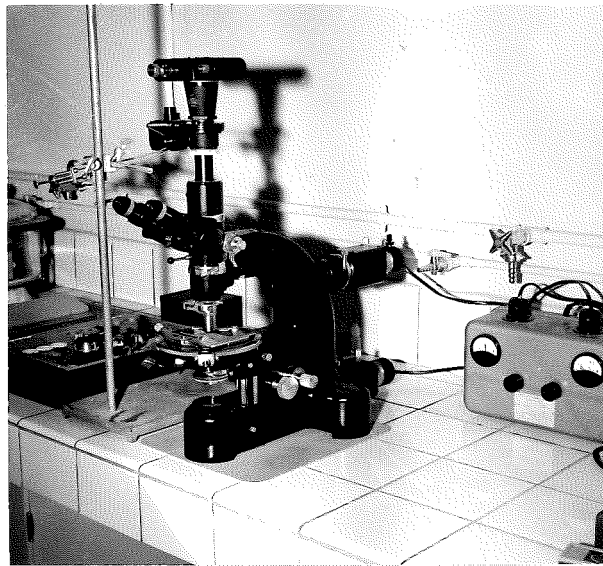
G. MICROSCOPIE.

I. Microscopie optique.

Appareil :

Leitz Wetzlar - Etude par transparence

Grossissements utilisés : 1,25 x 10 x (6 = 75
(10 = 125
(50 = 625
(100 = 1250



Préparation de la plaquette :

On disperse la vase fortement dans l'eau et on laisse tomber une goutte sur une lame porte objet.

Il a été essayé des préparations dans le baume ou l'araldite, mais la technique la plus efficace semble être le simple séchage.

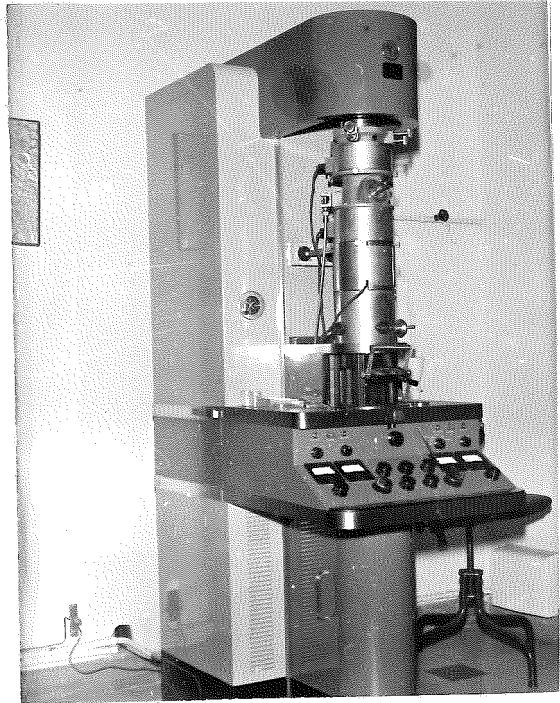
2. Microscopie électronique.

Nous avons utilisé l'appareil RCA type EMV-2B de la Radio Corporation of America, dont le principe et les possibilités sont connus.

Jusqu'ici, le microscope optique ayant satisfait aux problèmes qui se posaient, on a peu employé la microscopie électronique.

Cela n'empêche que pour l'étude de la fraction fine, cet appareil est d'une très grande utilité, pouvant grossir quelques dizaines de milliers de fois.

...



CHAPITRE III. - ESSAIS DE DETERMINATION ET DE STABILISATION.

A. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

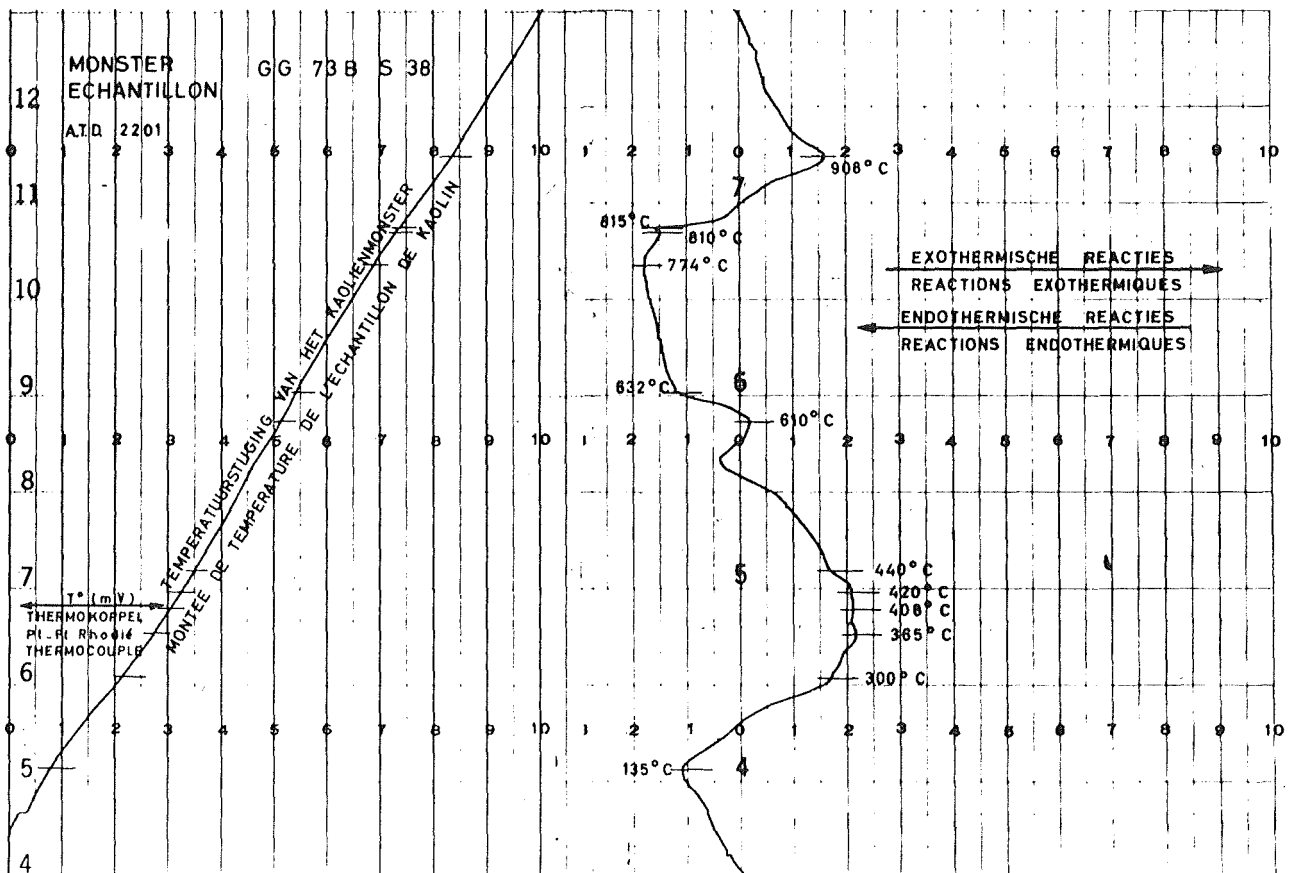
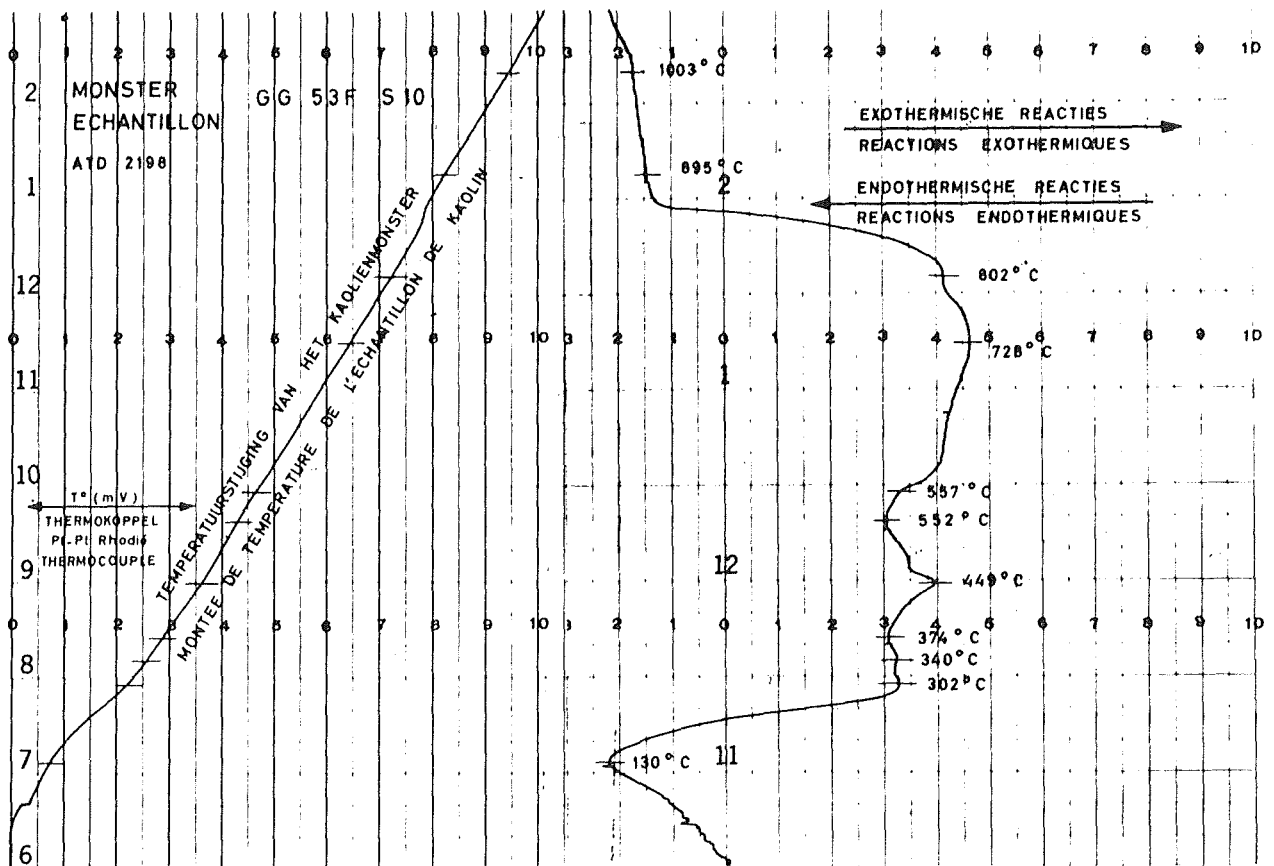
Mode opératoire.

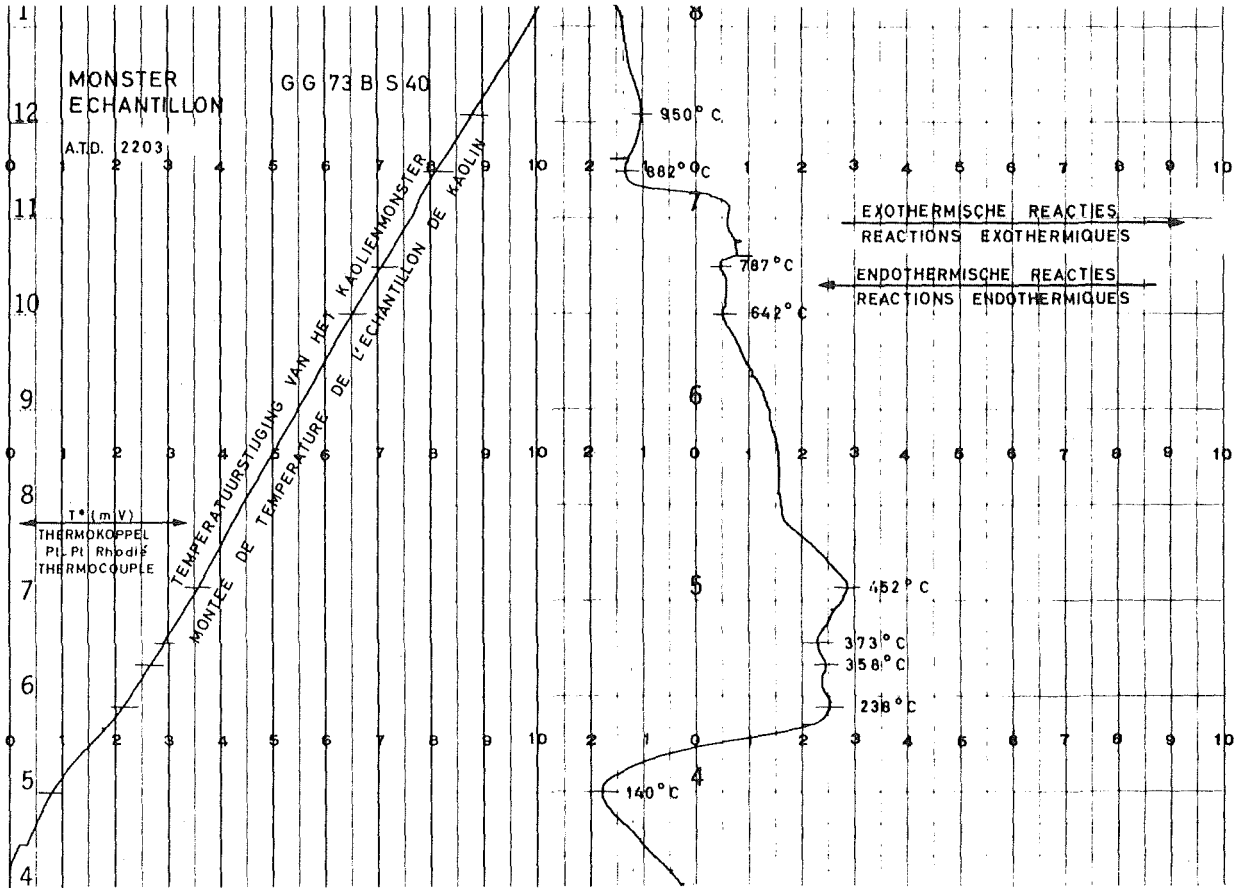
On prend une vase séchée à 40°C, broyée finement et on l'introduit dans le creuset à côté de l'échantillon de référence. On tasse en couches successives. Ayant obtenu un volume tassé égal à celui de l'échantillon de référence, on y ménage le trou destiné à recevoir le couple thermoélectrique. On chauffe jusqu'à s'approcher très près du point de fusion, déterminé préalablement. On enregistre la montée de température de l'échantillon de référence et la différence de température entre celui-ci et l'échantillon de vase.

L'appareil enregistre les températures auxquelles se passent des réactions soit exo-, soit endothermiques.

Température °C	type de réaction	Nature de la réaction
135°C	endothermique	départ de l'eau d'hydratation(H ₂ O)
220°C	endothermique	deshydratation d'un hydroxide de fer (limonite)?
300°C	exothermique)	oxydation des matières organiques et des seules ferreux.
340°C	endothermique)	
375°C	exothermique)	
450°C	exothermique	départ des matières organiques
560°C	endothermique)	argile (kaolinite)
940°C	exothermique)	
785°C	endothermique	décarbonation du carbonate de calcium (Ca CO ₃)

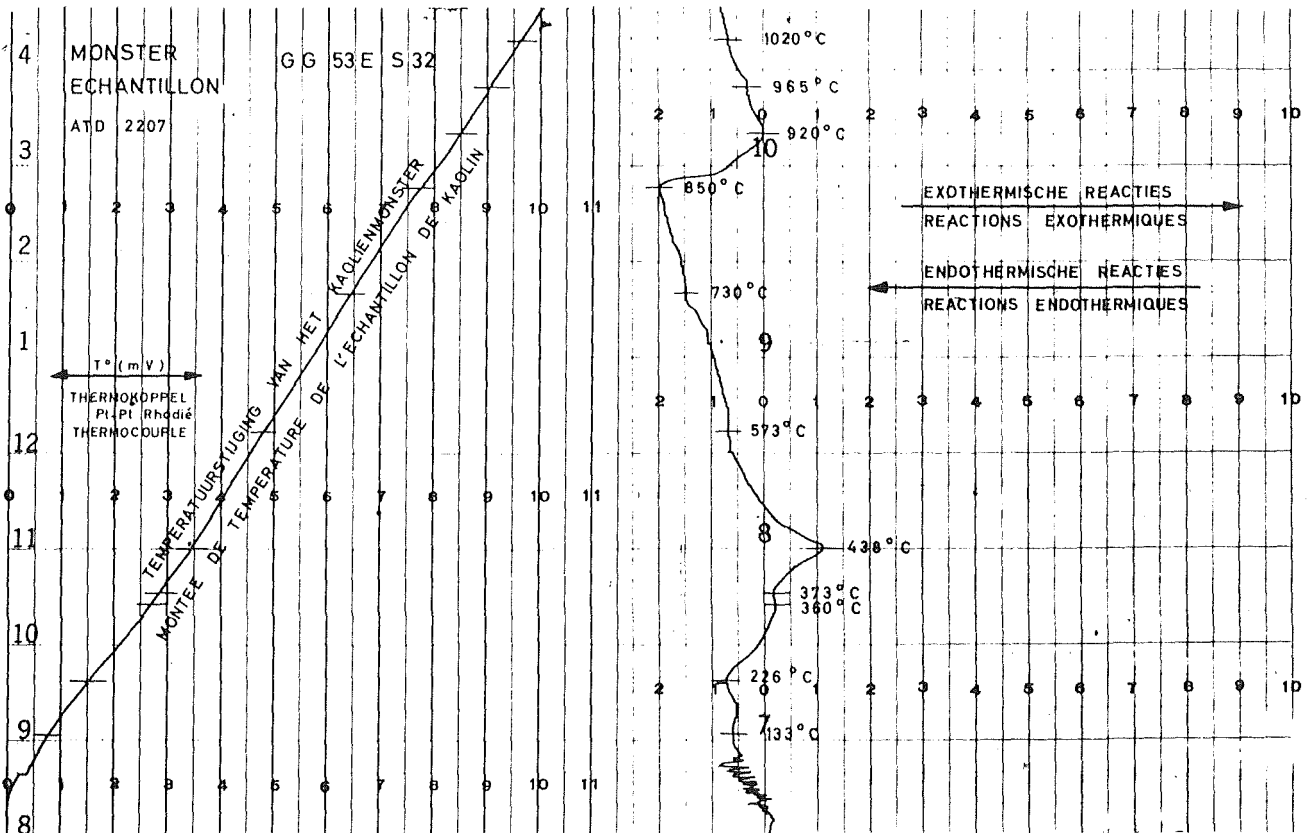
Entre 600 et 700°C on relève dans certains diagrammes des réactions faisant probablement intervenir des hydrates (micas ?)





INSTRUMENTS DIVISION, PHILIPS-P.A.

CHART No. 5421



INSTRUMENTS DIVISION, PHILIPS-P.A.

Les réactions endo et exothermiques associées se passant à 560°C et 940°C et indiquant la présence d'argiles ne se retrouvent pas dans tous les échantillons de vase.

B. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DIFFERENTIELLE.

Résultats.

Les phénomènes sont mieux marqués que pour l'analyse thermique différentielle. On trouve certaines températures caractéristiques (cependant peu marquées) qu'on ne décèle que difficilement dans l'analyse précitée.

Température °C	Cause de la réaction
50-80°C	départ de l'eau d'hydratation (H ₂ O)
200°C	déshydratation d'un hydroxyde de fer
250°C)	Oxydation des matières organiques et des sels ferreux.
280°C)	
340°C)	
410°C	
473°C	?
520°C	argiles (?)
715°C	décarbonatation

Rappelons que les principes des deux types d'analyses précités sont différentes quant aux phénomènes enregistrés.

L'analyse thermique différentielle met en évidence les absorptions ou dégagements de chaleur accompagnant l'une ou l'autre réaction; l'analyse thermogravimétrique étant sensible aux changements de poids.

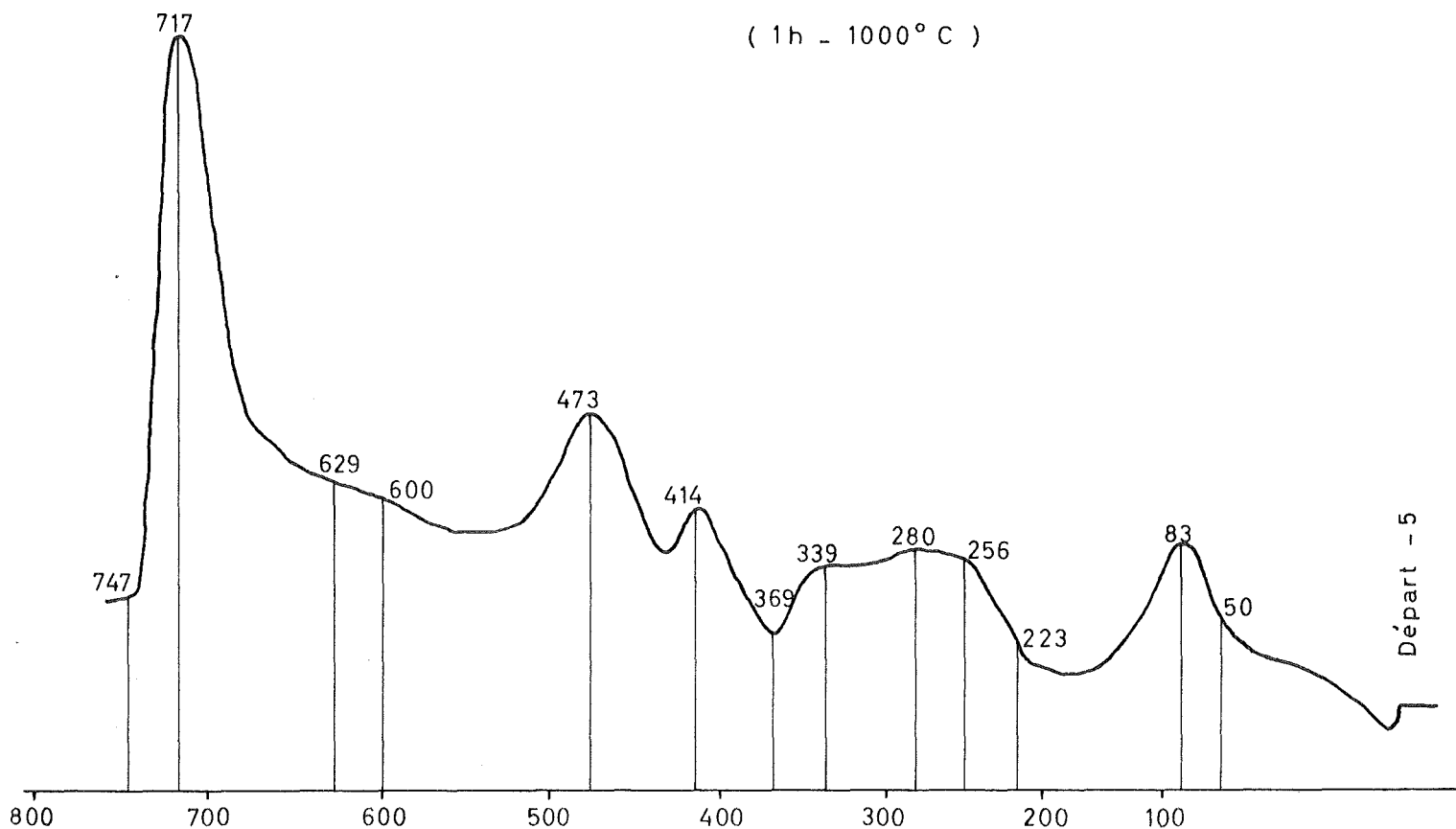
Diagrammes GG. 53D P5 1 et 2

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

VASE 53 G - P 5 : Pesée 507,9 mg

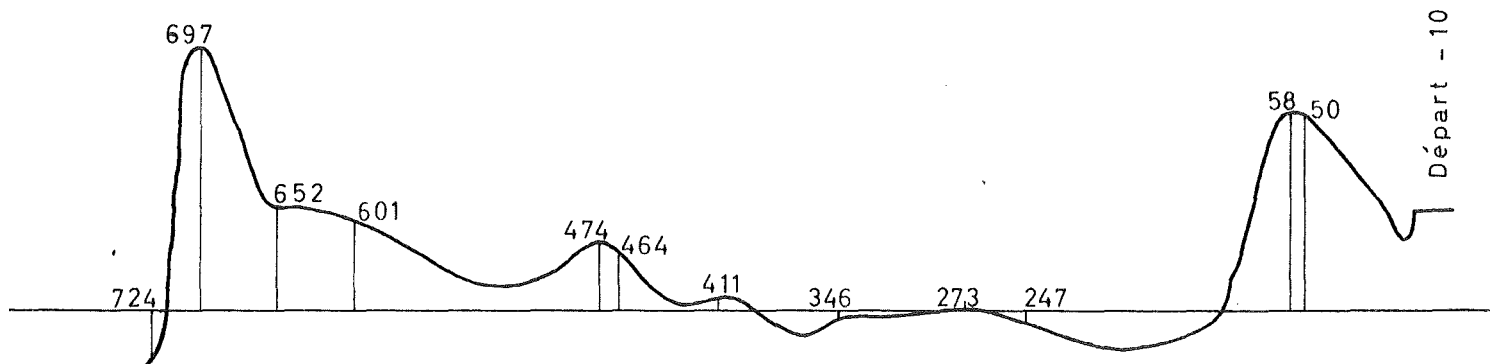
Perte au feu 17,6 %

(1h - 1000° C)



VASE 53 G - P 5 : Pesée 199,4 mg

Perte au feu 19,5 %



C. DETERMINATION DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE
DE LA VASE PAR LA PIPETTE D'ANDREASEN.

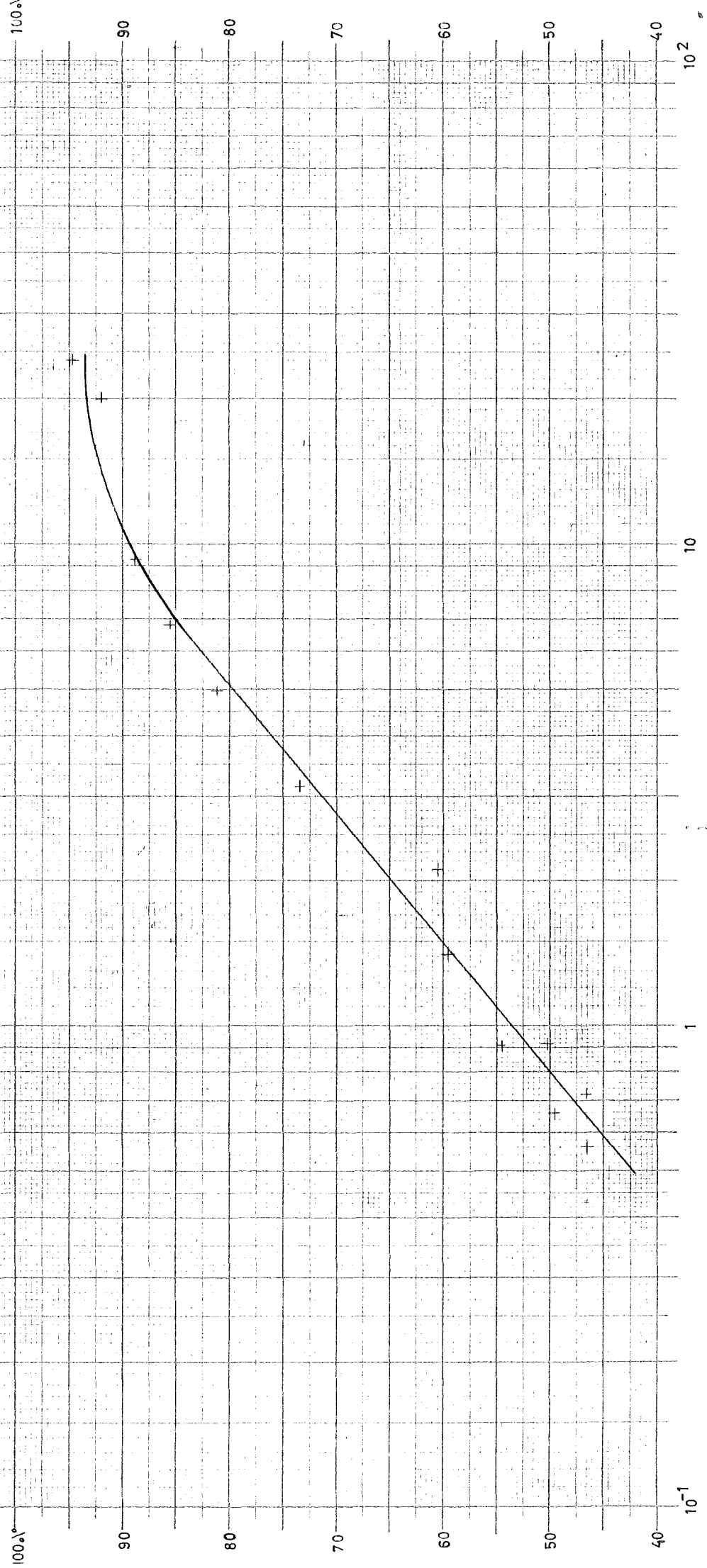
Mode opératoire.

- 1) On détermine l'humidité par séchage à 110°C.
- 2) On calcule alors une prise de façon à avoir une suspension de 1 à 2% du matériau sec. D'autre part, pour simplifier les calculs, on s'arrange pour que chaque prélèvement de la pipette corresponde à 0,1 gr de matière sèche.
- 3) La prise du matériau est placée dans un flacon, on ajoute 100 ml d'eau et 10 ml d'une solution à 5% de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (M = 446,20). On met à agiter pendant au moins 17 heures. On transvase ensuite et on complète à 500 ml. La suspension est alors prête et versée dans une éprouvette de 500 ml.
- 4) On met celle-ci dans le thermostat à 25°C pendant une demi-heure.
- 5) On agite ensuite pendant deux minutes et au moment où l'on cesse d'agiter, on déclenche le chronomètre et on replace l'éprouvette dans le thermostat.
- 6) Pour le prélèvement on suit le mode opératoire décrit précédemment. A chaque prélèvement on note la hauteur et le temps auxquels ont été effectués les prélèvements.
- 7) Les différentes fractions sont recueillies dans des cristallisoirs tarés, elles sont ensuite séchées à l'étuve. Connaissant la hauteur et le temps de prélèvement, on peut calculer la vitesse de sédimentation et en déduire par la formule de Stookes le rayon des particules.

COURBE GRANULOMETRIQUE VASE GG53DP5

Méthode de la pipette d'Andreasen

24 μ à 0,5 μ



diamètre des particules μ

En portant en abscisse le rayon de la particule et en ordonnées le % en poids des particules dont le rayon est inférieur au rayon considéré, on a la répartition granulométrique.

- 8) La densité du solide a été mesurée à l'aide d'un picnomètre.
- 9) Ne pas oublier de retrancher du poids des différentes prises la quantité de phosphate correspondant à celle-ci (sachant que 1,000 gr de phosphate hydraté donne 0,596 gr de sel après déshydratation).

But de l'essai.

La méthode nous permet d'obtenir des fractions de granulométrie bien définie qui vont être étudiées par microscopie, spectrophotométrie et par diffraction de RX afin de caractériser la composition, les matières organiques et déterminer quels sont les matériaux argileux présents dans la vase.

D. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

1. Préparation de l'échantillon.

La vase est séchée au four à 40°, puis broyée très finement dans le mortier en agathe. La plaquette est alors préparée de la façon classique.

2. Mode opératoire.

L'anticathode utilisée est la Cu K α avec filtre Ni.

On analyse chaque échantillon dans les mêmes conditions en se servant pour cela d'une raie de référence, en l'occurrence celle de l'aluminium. Ceci permet de comparer les échantillons entre eux du point de vue quantitatif.

Ces conditions sont en général :

référence : plaquette d'Al.
 amortissement . 30
 amplitude : 92
 balayage : 80° à 77°
 contre tension : 0
 fentes : F 5 F

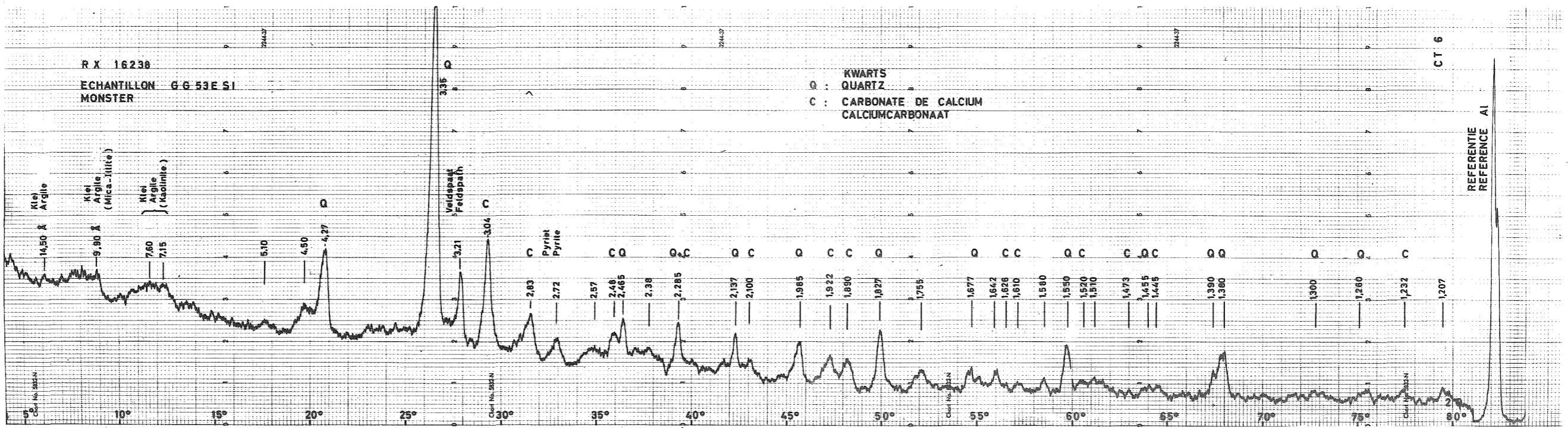
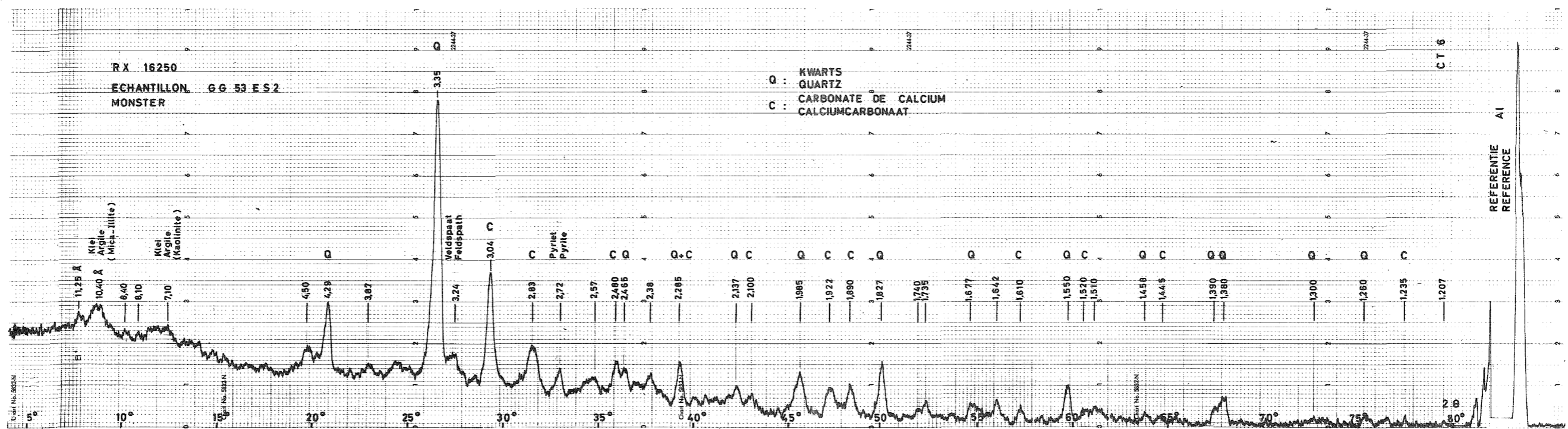
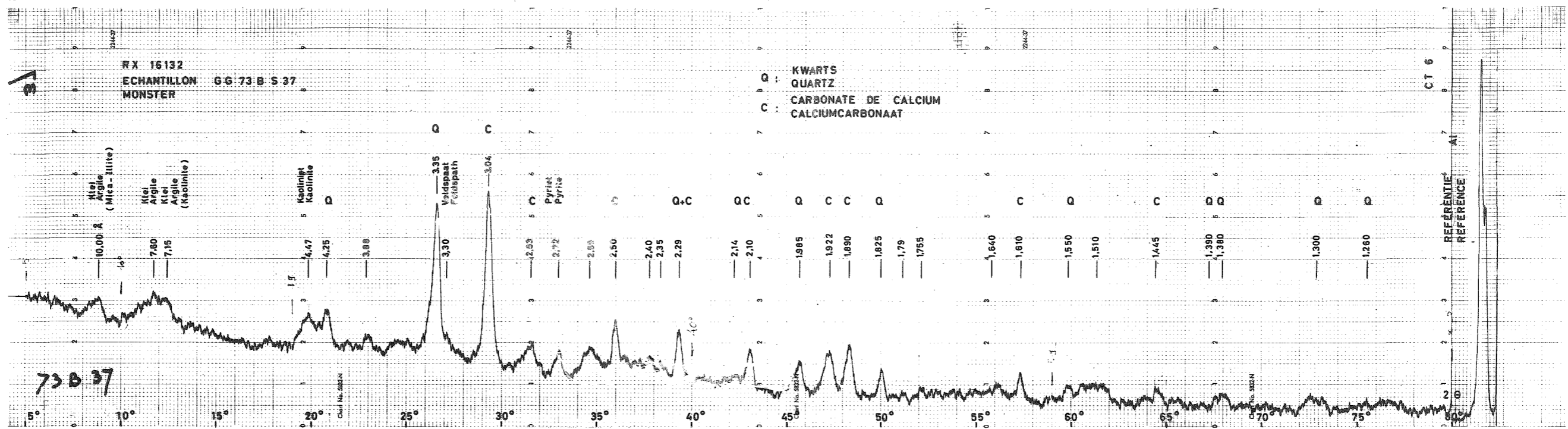
échantillon : poudre comprimée dans porte objet en alliage
 léger.
 amortissement : 70
 amplitude : 92
 balayage : 80° à 5°
 contre-tension : variable . En moyenne 6
 fentes : M 5 M

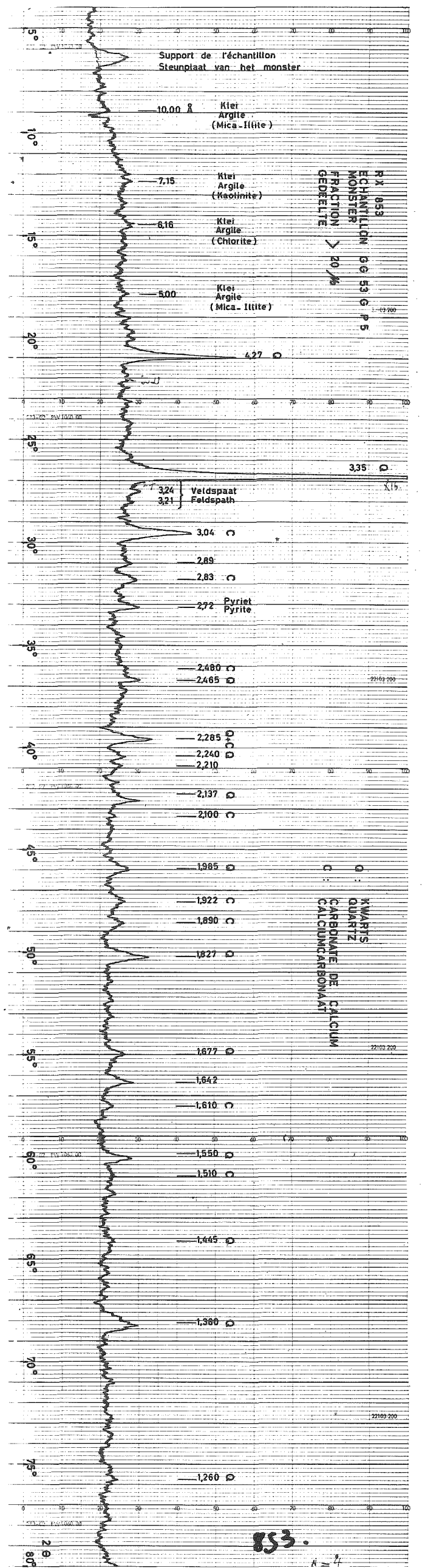
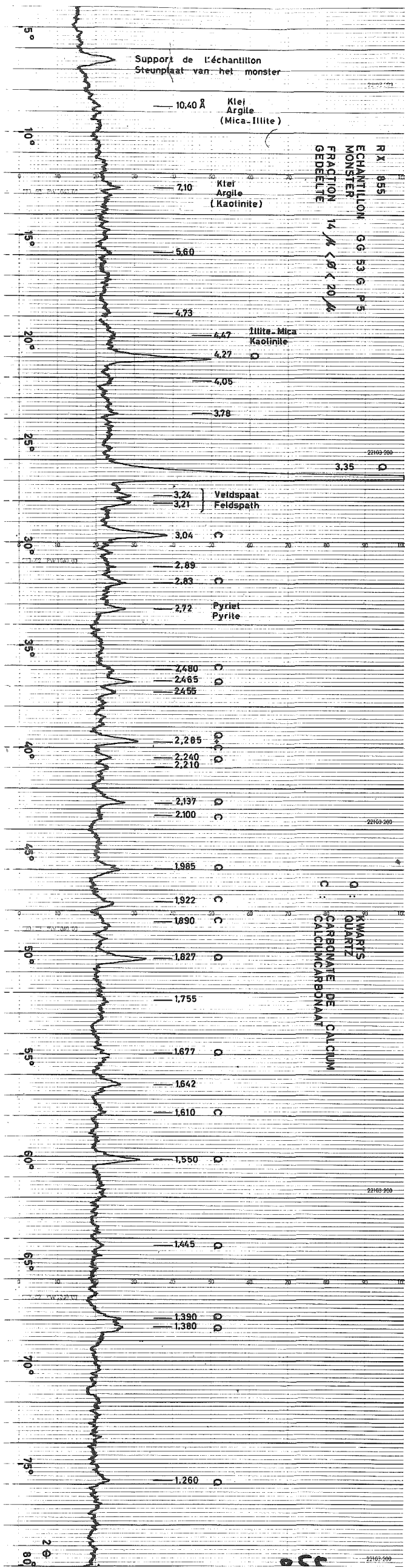
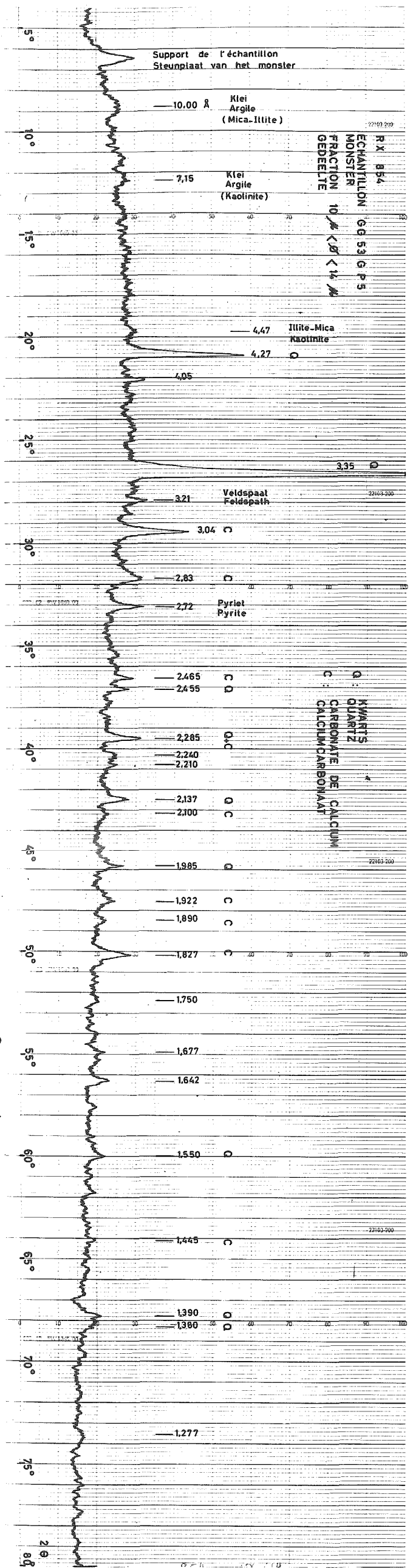
3. Résultats.

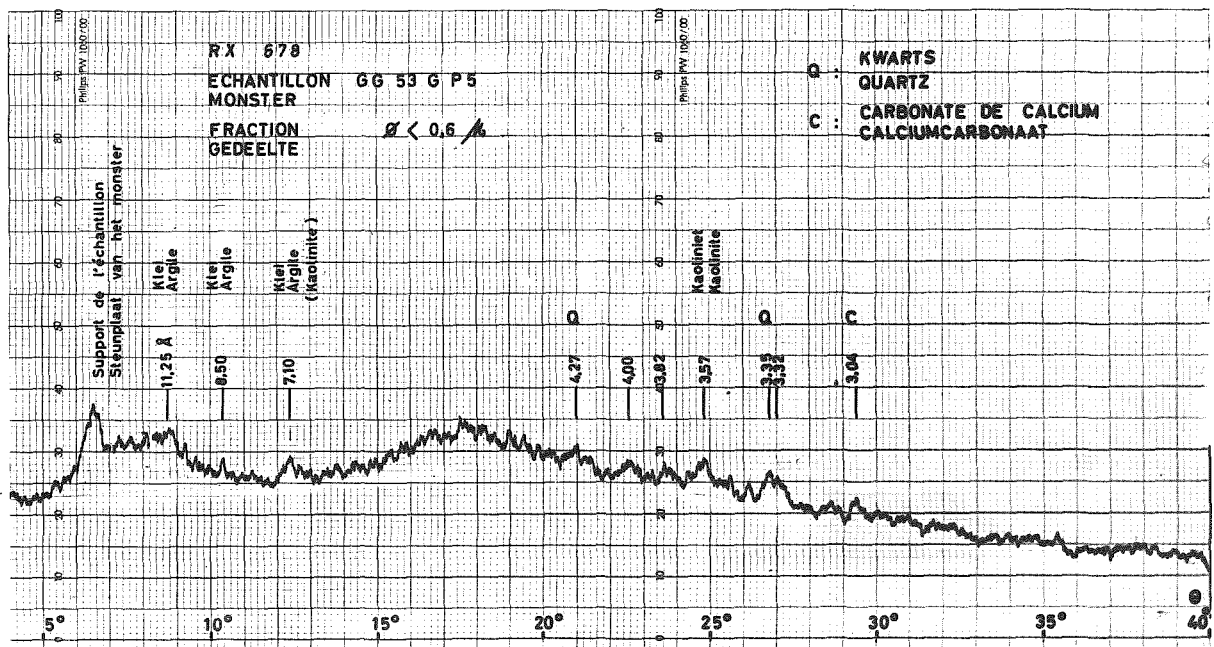
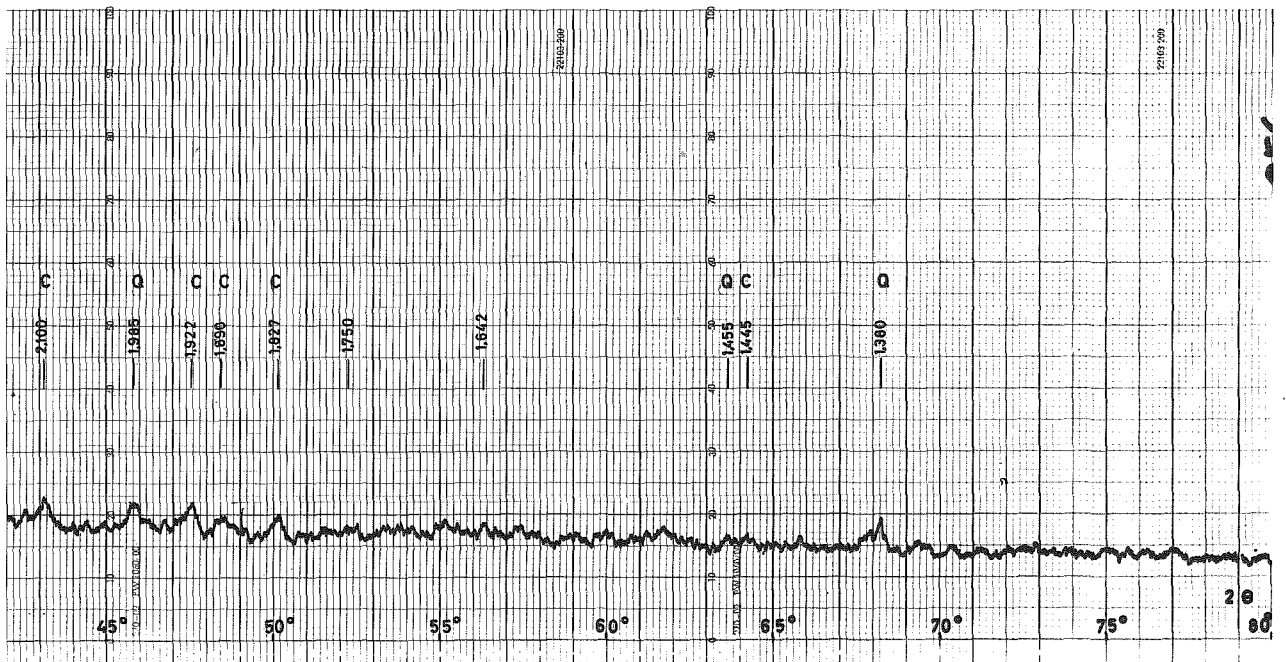
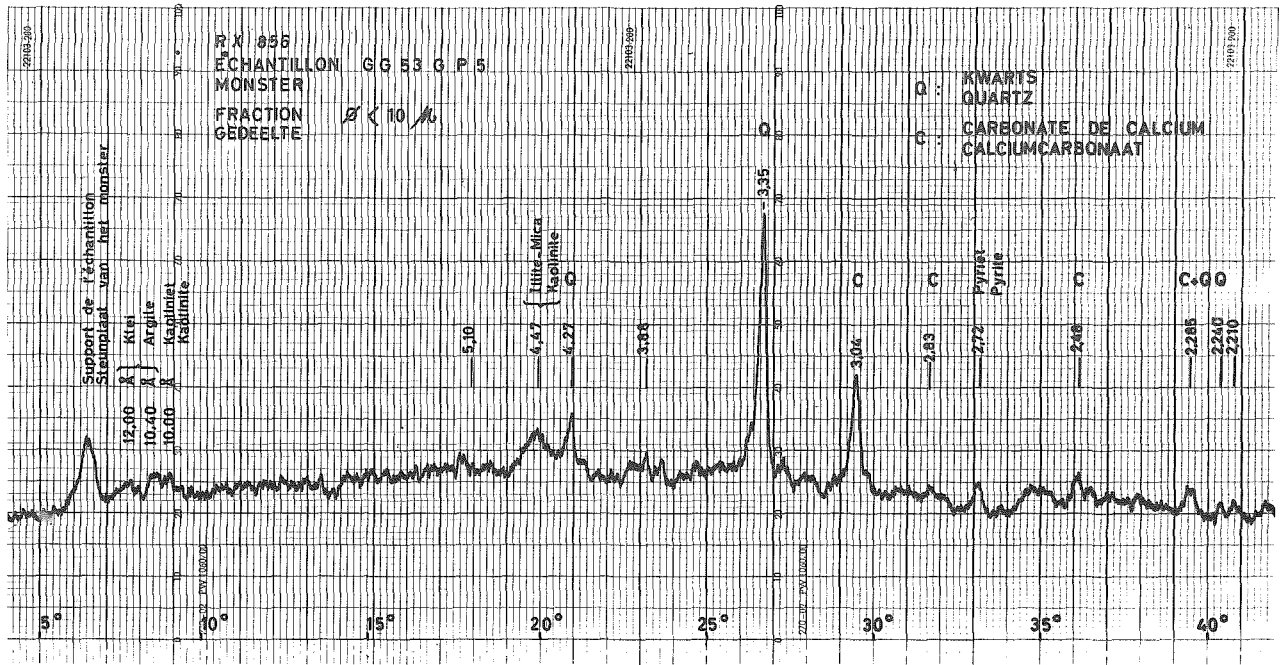
Dans tous les échantillons de vase on trouve avant tout du quartz et du carbonate de calcium.

Plusieurs raies restent à déterminer, dont certainement une partie sont des minéraux argileux. On ne les retrouve que dans quelques diagrammes. La recherche des raies encore indéterminées est longue et difficile , car on se trouve en présence de plusieurs minéraux dont les raies peuvent se superposer.

On met facilement en évidence le quartz et le carbonate de calcium. Après séparation de différentes fractions granulométriques, l'analyse par diffraction des rayons X a montré que le quartz et le carbonate de calcium et dans certains échantillons la kaolinite y sont présents.







La proportion de silice amorphe augmente avec la finesse des grains. On remarque qu'à partir de 10 μ la fraction de quartz diminue fortement alors que d'autres raies augmentent d'amplitude.

Sur les diagrammes figure une raie qui pourrait être attribuée à la pyrite.

E. ETUDE PAR FLUORESCENCE.

Résultats.

On trouve un grand nombre d'éléments dans la vase.

L'étude par fluorescence de RX de la vase séchée à 110°C (GGP5-53D) et de l'eau de centrifugation de cette même vase nous a permis d'identifier les éléments suivants:

- a) Vase séchée à 110°C
Cl Fe Ca Si K Al Ti S Zn Cu Pb Sr
- b) Eau de centrifugation
Cl S K Ca Cr(?) S Ni Fe Cu Al

La spectroscopie d'émission sur GG53D-P5 séché à 110°C nous donne : Fe Ca Si Al Ti Na K Pb Ba Cr

Après ces essais d'orientation, on a analysé le forage GG 53G. Les échantillons sont numérotés S 13 à S 18 et ont été séchés à 110°C.

L'élément dosé est supposé sous une forme bien définie; par exemple SiO₂ pour le silicium. Les valeurs indiquées ne sont donc que des ordres de grandeur.

Parmi les éléments légers on trouve :

Fe Ca Si K Cl Al

Parmi les éléments lourds :

Pb Sr Ti Zn Cu Fe

Les pourcentages approximatifs calculés à partir de l'analyse par fluorescence sur un échantillon de vase séchée à 110°C.

Elément	Supposé sous la forme	pourcentage exprimé en	pourcentage
Si	Si O ₂		20 à 40
Ca	Ca CO ₃	Ca O	5 à 15
Fe	Fe ₂ O ₃		10 à 20
Al	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	5 à 20(?)
K	K ₂ CO ₃	K ₂ O	2 à 3
Ti		Ti O ₂	0,6 à 0,9

Cette détermination fut complétée par les dosages par voie chimique des éléments suivants :

Elément	supposé sous la forme	pourcentage (%)
K	K ₂ O } Soluble Na ₂ O } dans HCl } à chaud	0,7
Na		0,5
S	S O ₄	2 à 7

On peut affirmer avec certitude qu'il y a au moins dix éléments présents. En fait il y en a probablement plus, mais alors sous la forme de traces (p.ex. Mn Mg ou V) ayant sans doute une concentration de l'ordre de quelques ppm.

./..

On distingue donc les éléments majeurs :

Si Ca Fe Al K Ti

et les éléments mineurs :

K Na S Cu Cr Cl Pb Zn Sr Ba

En conclusion la vase en général renferme avant tout du silicium, du calcium et du fer. Rappelons que d'une part le silicium sous la forme de silice colloïdale et le fer probablement sous la forme de colloïdes ferro-humiques confèrent à la vase ses propriétés mécaniques déplorables.

En soulevant le problème de l'aluminium on se trouve devant une contradiction apparente entre les résultats de l'analyse thermique différentielle et l'analyse par diffraction des rayons X d'une part, et l'analyse par fluorescence d'autre part, les deux premiers indiquant une très faible quantité de minéraux des argiles, la troisième un pourcentage d'alumine (Al_2O_3) pouvant aller jusqu'à 20% / Si on considère l'analyse par diffraction des RX, on peut supposer que l'Al se trouve sous forme de micas, peu sensibles à l'analyse par diffraction. Malheureusement on devrait alors mettre en évidence plus que les 2 à 3% de potassium (K).

F. DOSAGE DU CO_2 .

Quatre forages furent étudiés. Le pourcentage de CO_2 varie de 14% en surface à 5% en profondeur. Les valeurs décroissent d'une façon régulière pour la vase grise. Il semble, pour celle-ci, que le pourcentage de CO_2 soit assez proportionnel à la hauteur de la raie $3,04 \text{ \AA}$ du $CaCO_3$ obtenue par diffraction des RX, contrairement à la vase noire, ce qui indique la présence d'autres carbonates dans cette dernière.

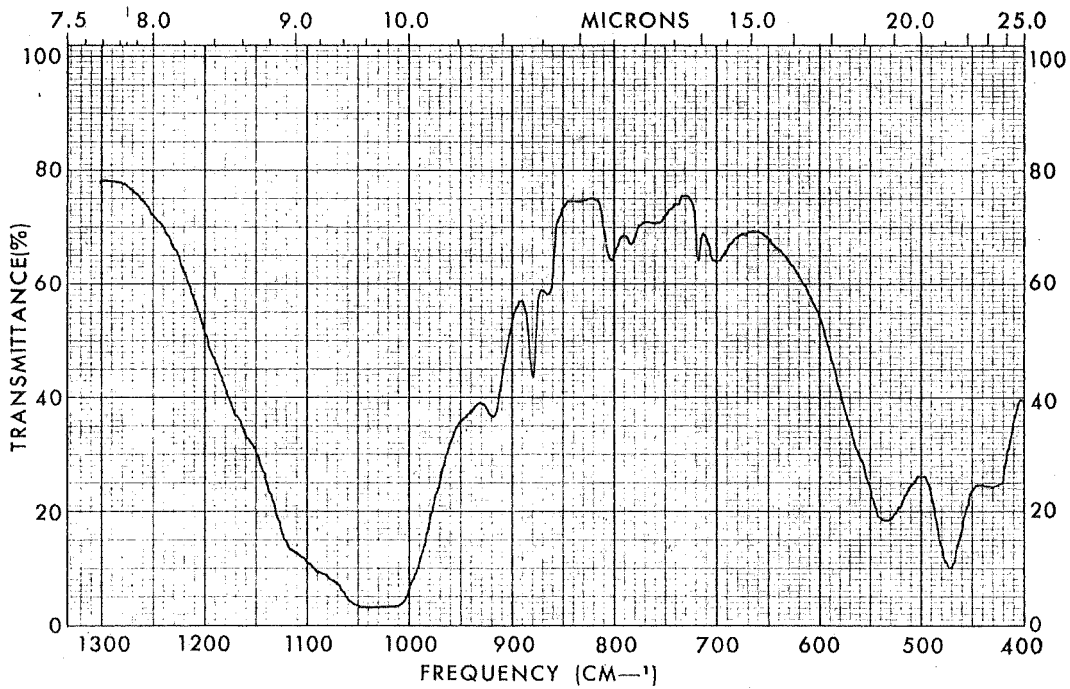
G. MICROSCOPIE.

Il s'agissait surtout d'observer les différences existant entre les vases provenant d'horizons géologiques situés à des profondeurs différentes. Dans ce domaine, l'étude fut très efficace. En effet, la flore diatomologique varie suivant la profondeur de prélèvement du échantillon. Nous avons déjà insisté sur l'intérêt de ces variations.

En microscopie électronique, les quelques photos faites permettent de se rendre compte de la finesse des grains.

ETUDE AU SPECTROPHOTOMETRE.

Appareil : Spectrophotomètre Perkin-Elmer - Modèle 337.

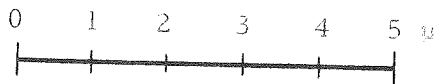
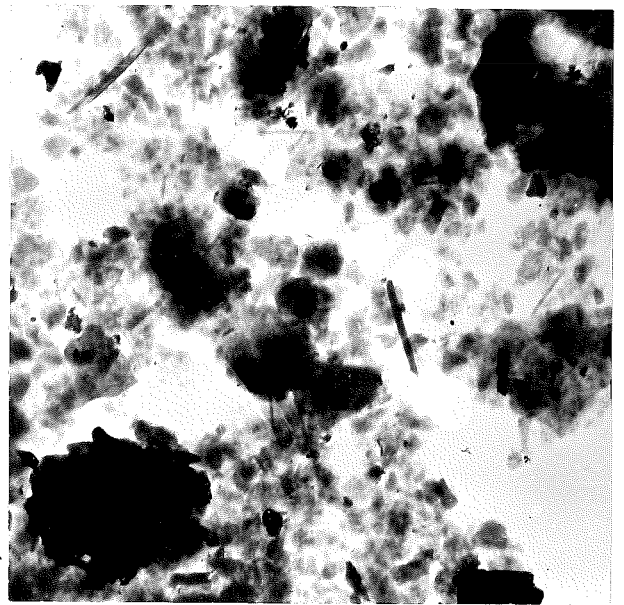
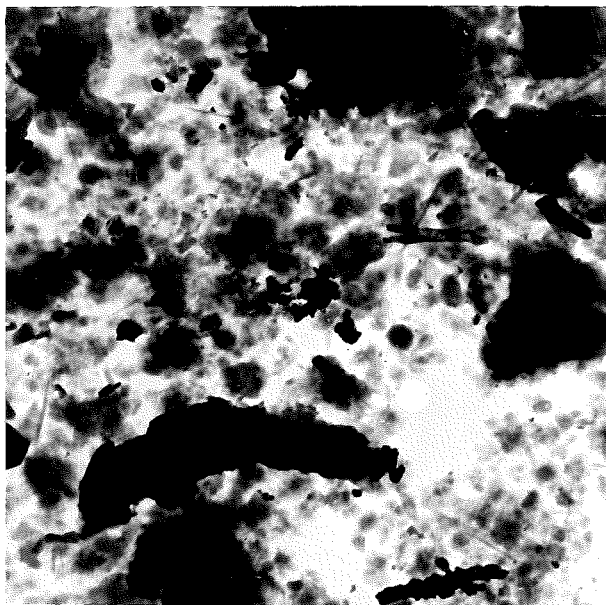
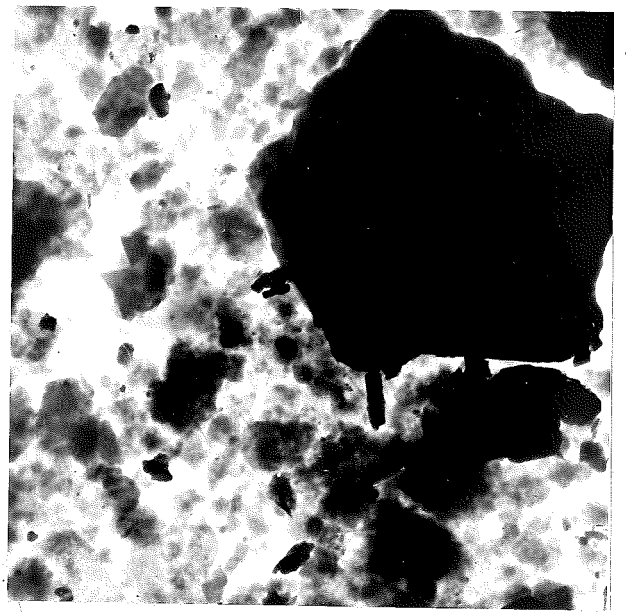
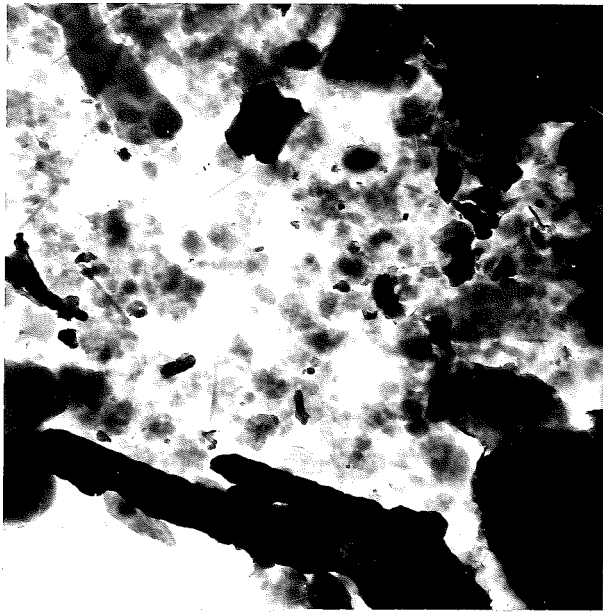
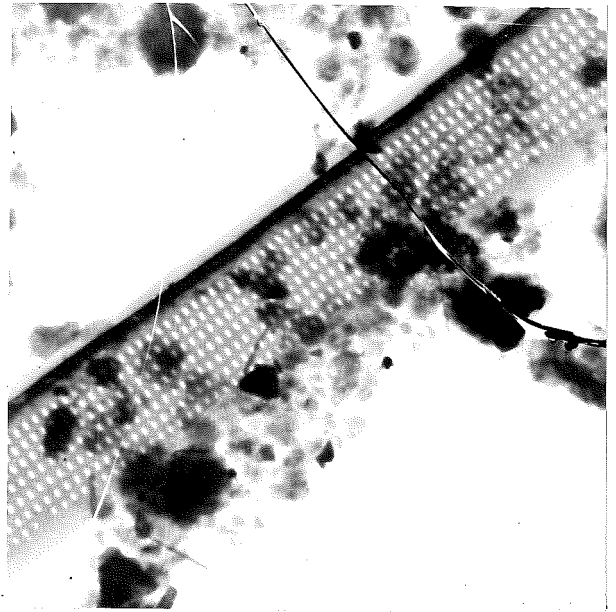
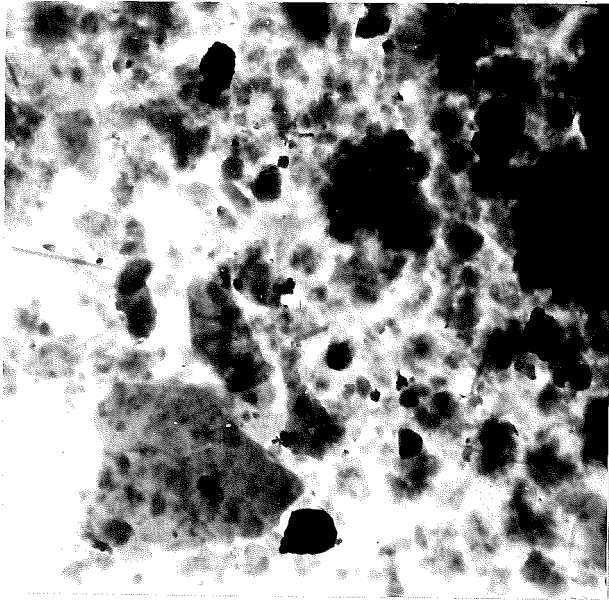


SAMPLE P 13 - I.R. P 27	SOLVENT	SCAN SPEED Med.	OPERATOR H.S.
Pipette d'Andreas en	CONC. 5/1000	SLIT N	DATE 15-12-1964
Fraction inférieure à 4,93 μ	CELL PATH	REMARKS	
ORIGIN GG P 5 - 53 D	REFERENCE K Br		

PART NO. 337E-1204

PERKIN-ELMER LIMITED

Z



L'étude a pour but de déterminer la nature de la matière organique. Celle-ci peut être extraite par des solvants tels que le benzène etc. . .

D'autre part on pourra étudier l'eau adsorbée par les solides.

I. TRAITEMENT DES VASES PAR DES ELECTROLYTES.

1. Principe.

Le problème de l'eau liée à la vase est certes le plus important. Ce problème est du domaine des colloïdes. Or, pour précipiter un colloïde on peut soit faire varier le pH, soit faire une substitution d'ions. C'est cette deuxième méthode que nous essayons actuellement.

2. Méthode.

On prend un volume connu de vase et on disperse celui-ci dans un volume donné d'une solution d'électrolyte. Ensuite on verse le tout dans un tube gradué et on laisse décantier. On trace la courbe hauteur du front de décantation en fonction du temps.

On tend asymptotiquement vers une valeur finale H_f .

Le liquide surnageant clair est ensuite éliminé et la vase décantée versée dans un bécher, dans lequel on place une cartouche de Soxhlet. Si l'eau de la vase se laisse drainer, on la retire à la pipette.

3. Explication des diagrammes de décantation.

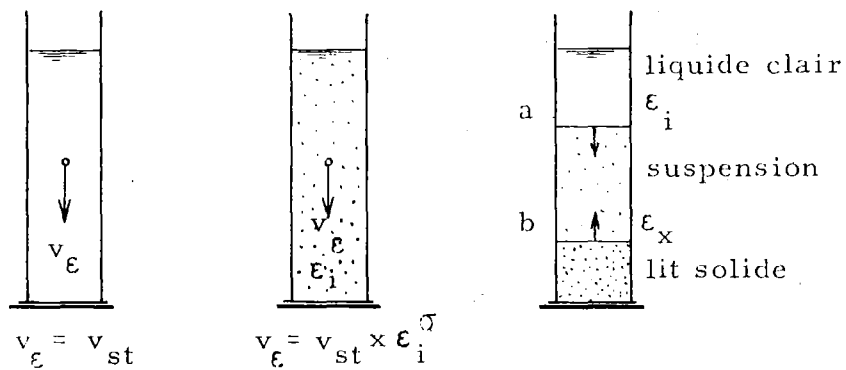
Deux cas sont possibles :

1°) Il n'y pas de floculation. La vitesse des particules répond à la loi de Stookes, affectée d'un facteur

$$v_{\varepsilon} = v_{st} \times \varepsilon_i^{\sigma}$$

v_{st} = vitesse de Stokes

ε_i = porosité de la suspension

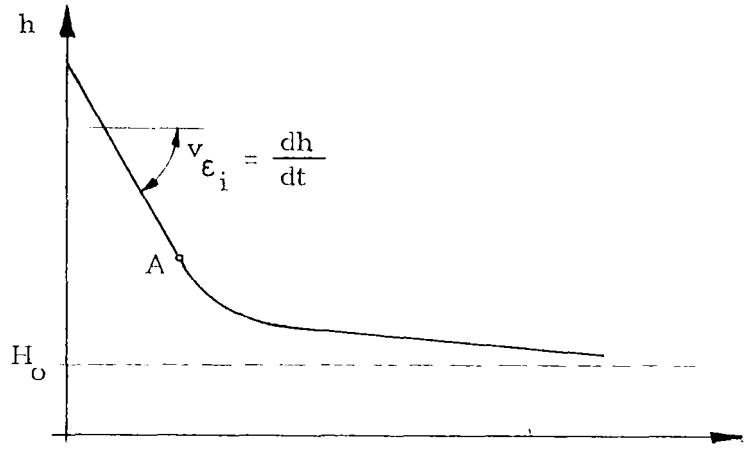


En fait , toute une série de phénomènes perturbent la loi de Stokes, ce qui explique l'exposant σ . Il y a d'abord le fait que la chute ne se fait pas dans un liquide, mais dans une suspension. D'autre part, une particule lourde entrera en contact avec les particules plus légères et sera retardée alors que ces dernières seront accélérées. La masse en suspension descendante prendra la place de l'eau qui sera refoulée vers le haut etc..

Au moment du dépôt, il se formera un front b qui remontera et ira à la rencontre des particules descendantes. La courbe de descente étant au début une droite (vitesse constante) va s'incurver et tendre vers une droite peu inclinée représentant le tassement de la masse décantée.

Le point A correspondant au moment où le front a descendant rejoint le front b remontant.

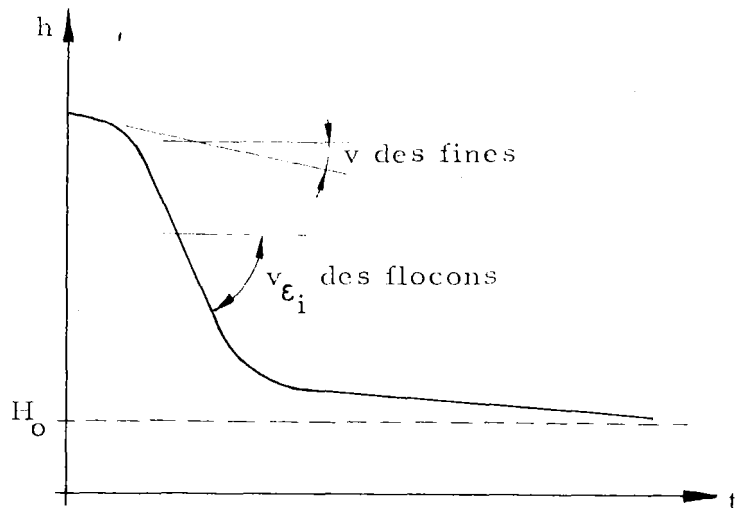
Le diagramme obtenu dans ce premier cas aura l'allure suivante :



2°) Il y a floculation (diagramme en "S").

Le diagramme commence par une pente très faible correspondant à la chute des particules fines. Après quelques temps, la floculation commence, c'est-à-dire, que les particules s'agglomèrent. Le diamètre augmentant, le tout accélère et la courbe se raccorde à une droite de pente assez élevée. La suite des phénomènes est la même qu'au cas précédent. Il faut remarquer que le volume final est plus grand que lorsqu'il n'y a pas floculation. En effet, le diamètre des flocons étant plus grand, le volume des vides le sera également.

Le diagramme obtenu aura l'allure suivante :



4. But des essais.

L'adoption d'un type de solution dépend du but poursuivi : soit avoir une décantation rapide sans tenir compte du volume final, soit avoir un tassement final optimum, la vitesse de décantation n'ayant pas d'importance.

Le premier cas correspondant par exemple au processus d'enlèvement de vase suivant : d'abord dragage de la vase et refoulement en couche mince sur les terres restant à draguer , puis enlèvement de ces terres (la vase sera mélangée en proportions faibles avec une bonne terre).

Le second cas consiste à refouler la vase en un endroit définitif, à la condition de lui donner le temps de bien se tasser , en terminant au besoin par un drainage.

5. Résultats obtenus.

La composition de la vase étant complexe, on a du recourir à la méthode empirique. Un premier essai a été entrepris pour déterminer l'ion provoquant la meilleure décantation, c'est-à-dire donnant lieu au volume final minimum. Les solutions utilisées furent :

- NH_4OH 1N (voir photo)
- Na Cl 3%
- Eau de ville
- Eau de l'Escaut
- $NaNO_3$ 1%
- $NaNO_3$ 10%

Diagrammes A2 à 6.

Eau de Ville
Stadswater

Eau de l'Escaut
Scheidewater

Solution NaCl 3%
Oplossing

Solution NaNO₃ 1%
Oplossing

Solution NaNO₃ 10%
Oplossing

Solution NH₄OH IN
Oplossing

Eau de Ville
Stadswater

Eau de l'Escaut
Scheidewater

Solution NaCl 3%
Oplossing

Solution NaNO₃ 1%
Oplossing

Solution NaNO₃ 10%
Oplossing

Solution NH₄OH IN
Oplossing

Eau de Ville
Stadswater

Eau de l'Escaut
Scheidewater

Solution NaCl 3%
Oplossing

Solution NaNO₃ 1%
Oplossing

Solution NaNO₃ 10%
Oplossing

Solution NH₄OH IN
Oplossing

Eau de Ville
Stadswater

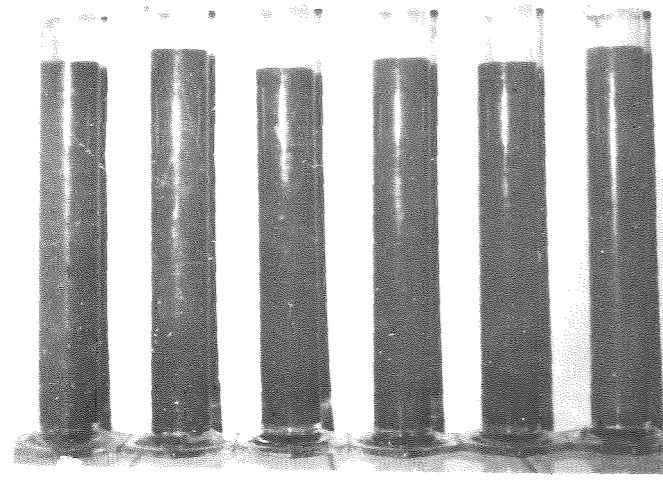
Eau de l'Escaut
Scheidewater

Solution NaCl 3%
Oplossing

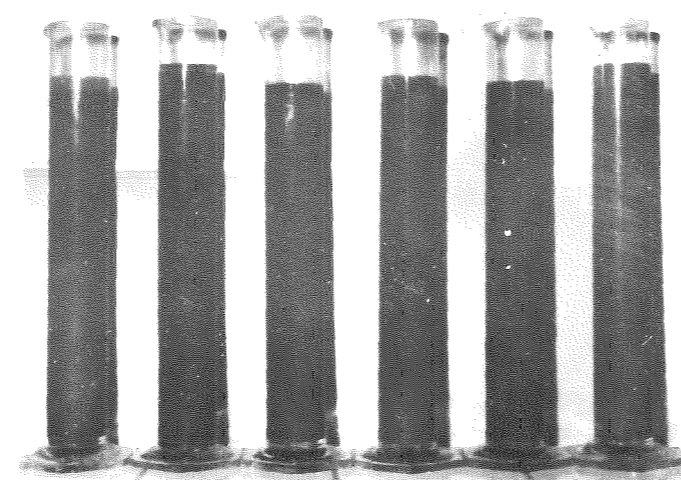
Solution NaNO₃ 1%
Oplossing

Solution NaNO₃ 10%
Oplossing

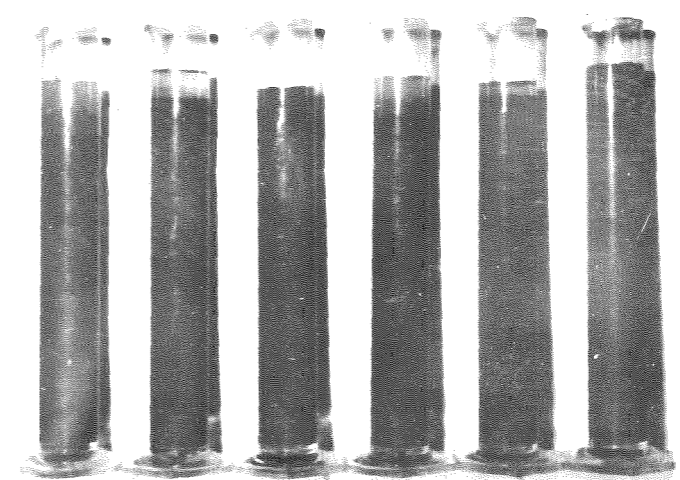
Solution NH₄OH IN
Oplossing



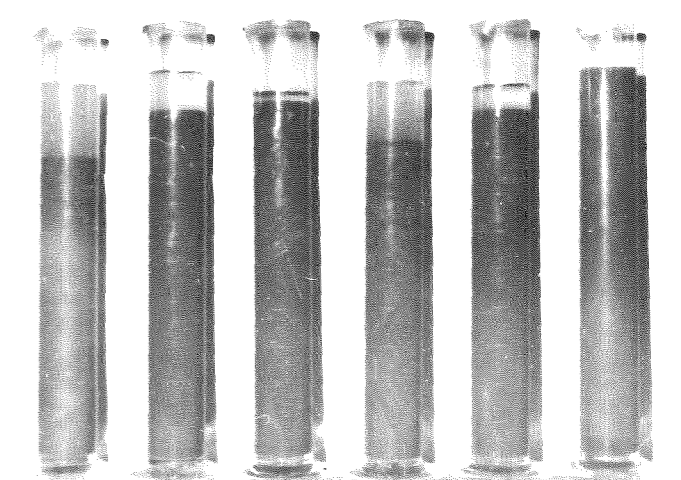
T = 0 sec.



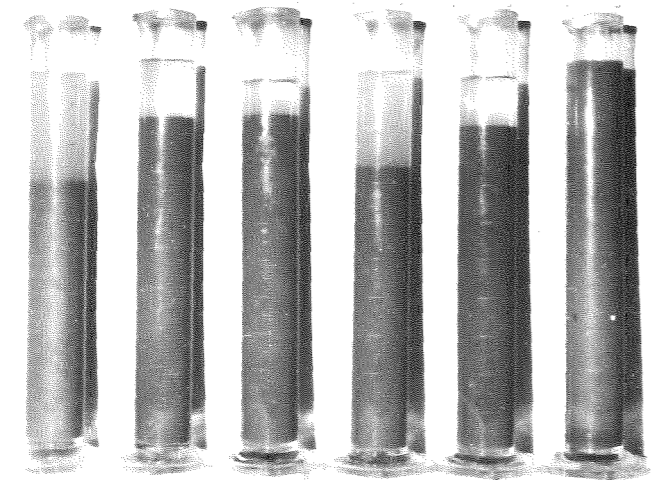
T = 15 sec.



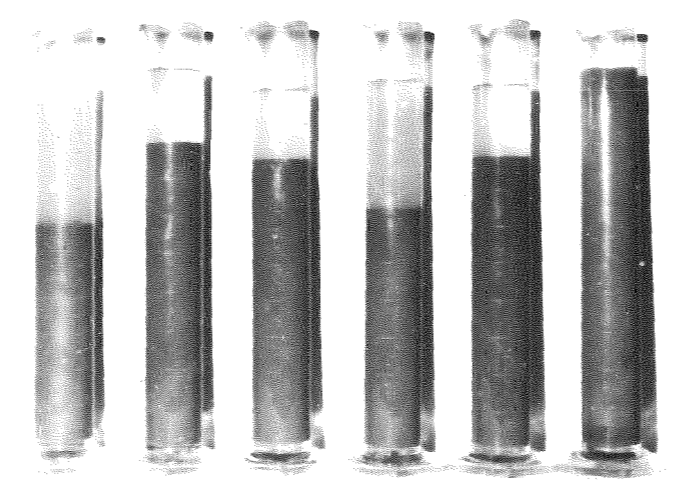
T = 30 en 45 sec.



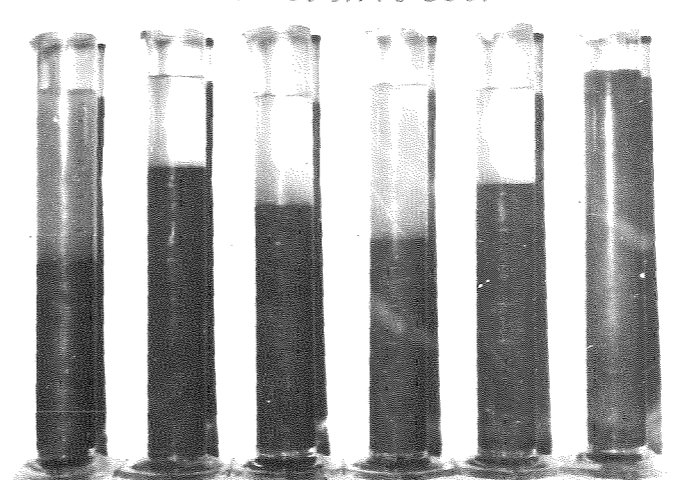
T = 60 sec.



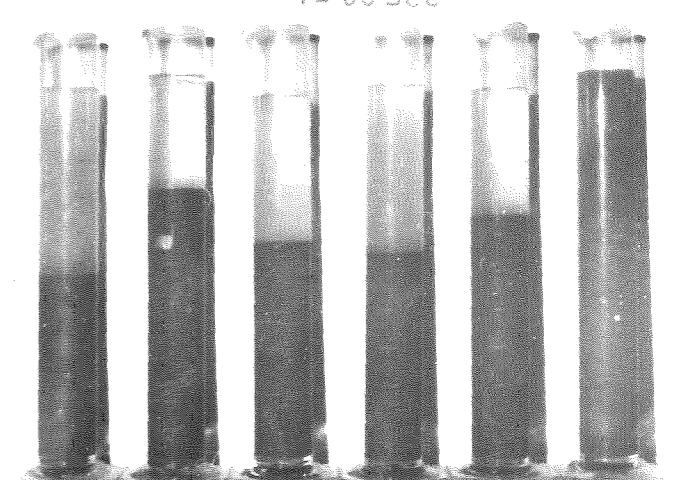
T = 90 sec.



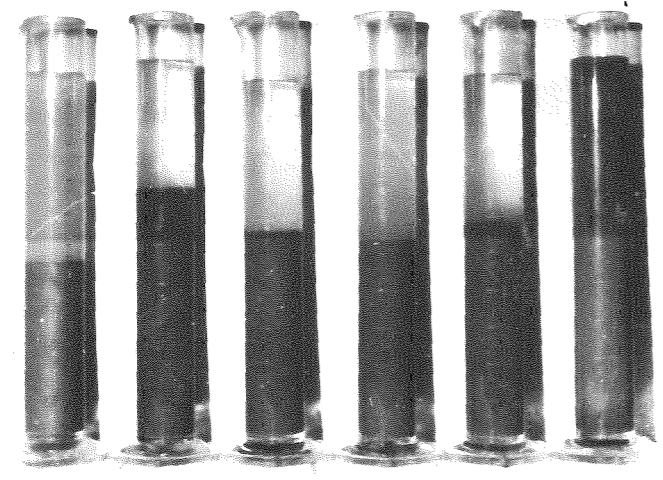
T = 120 sec.



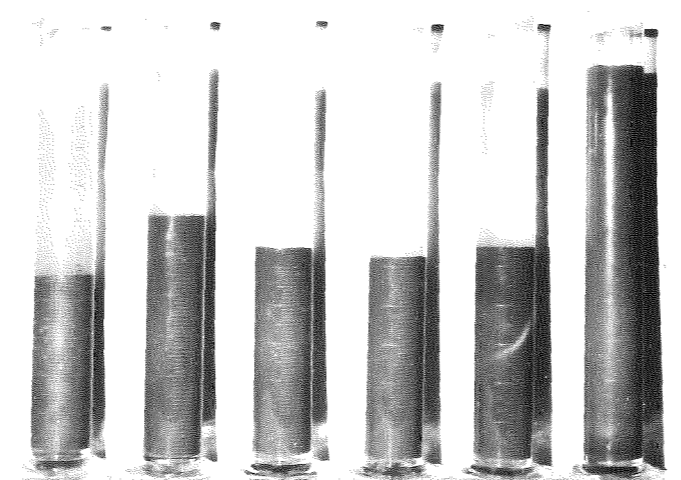
T = 150 sec.



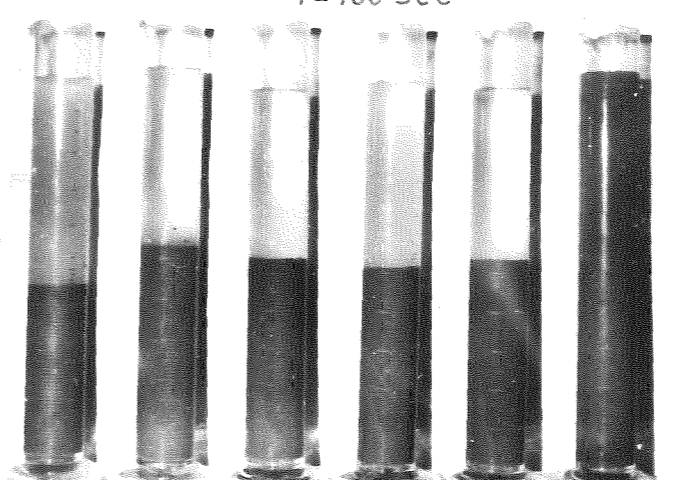
T = 180 sec.



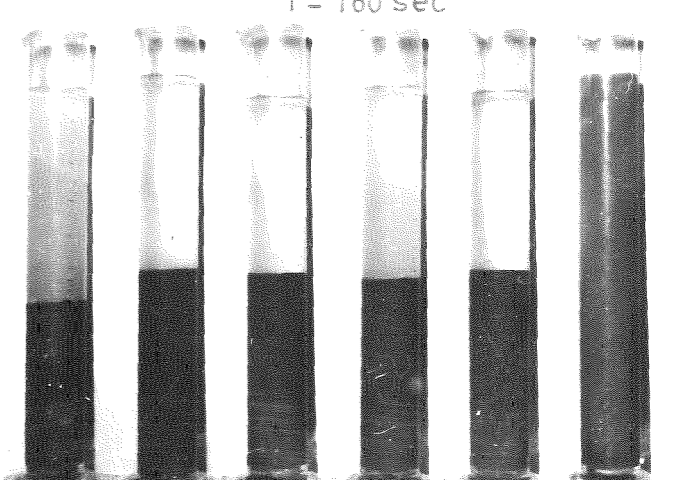
T = 210 sec.



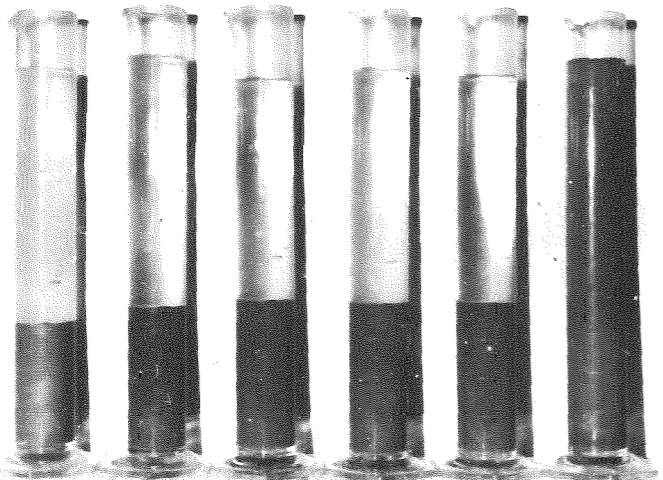
T = 240 sec.



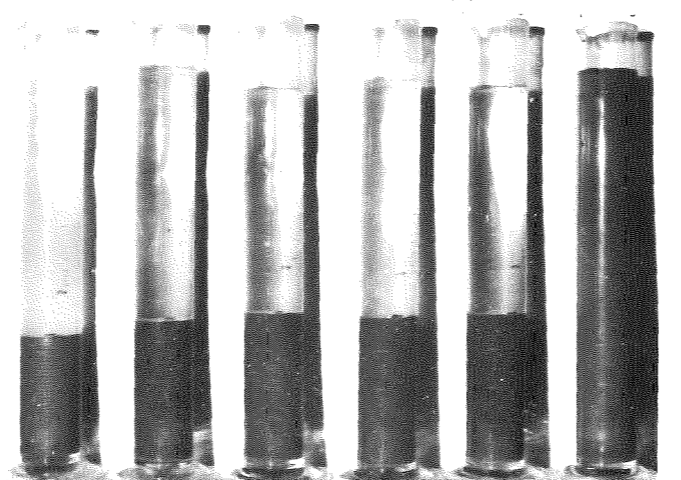
T = 270 sec.



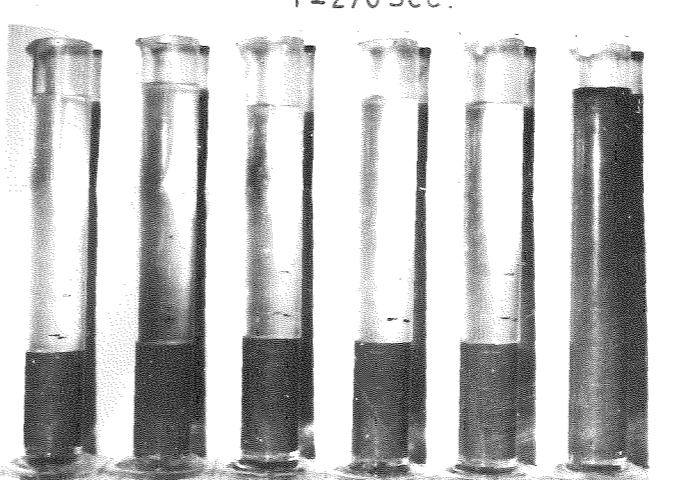
T = 330 sec.



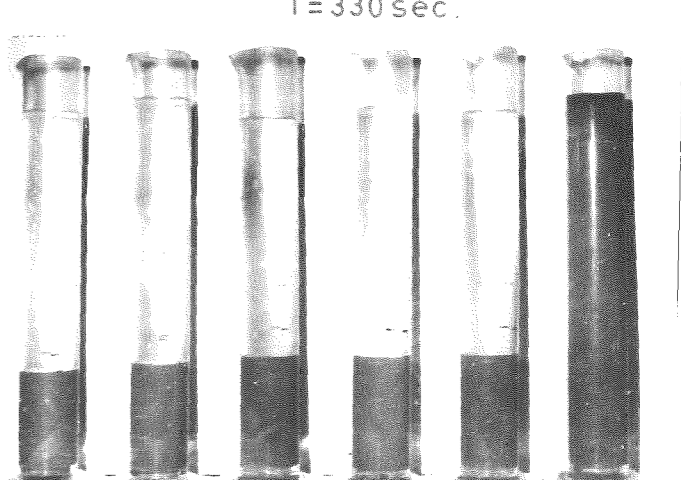
T = 1260 sec.



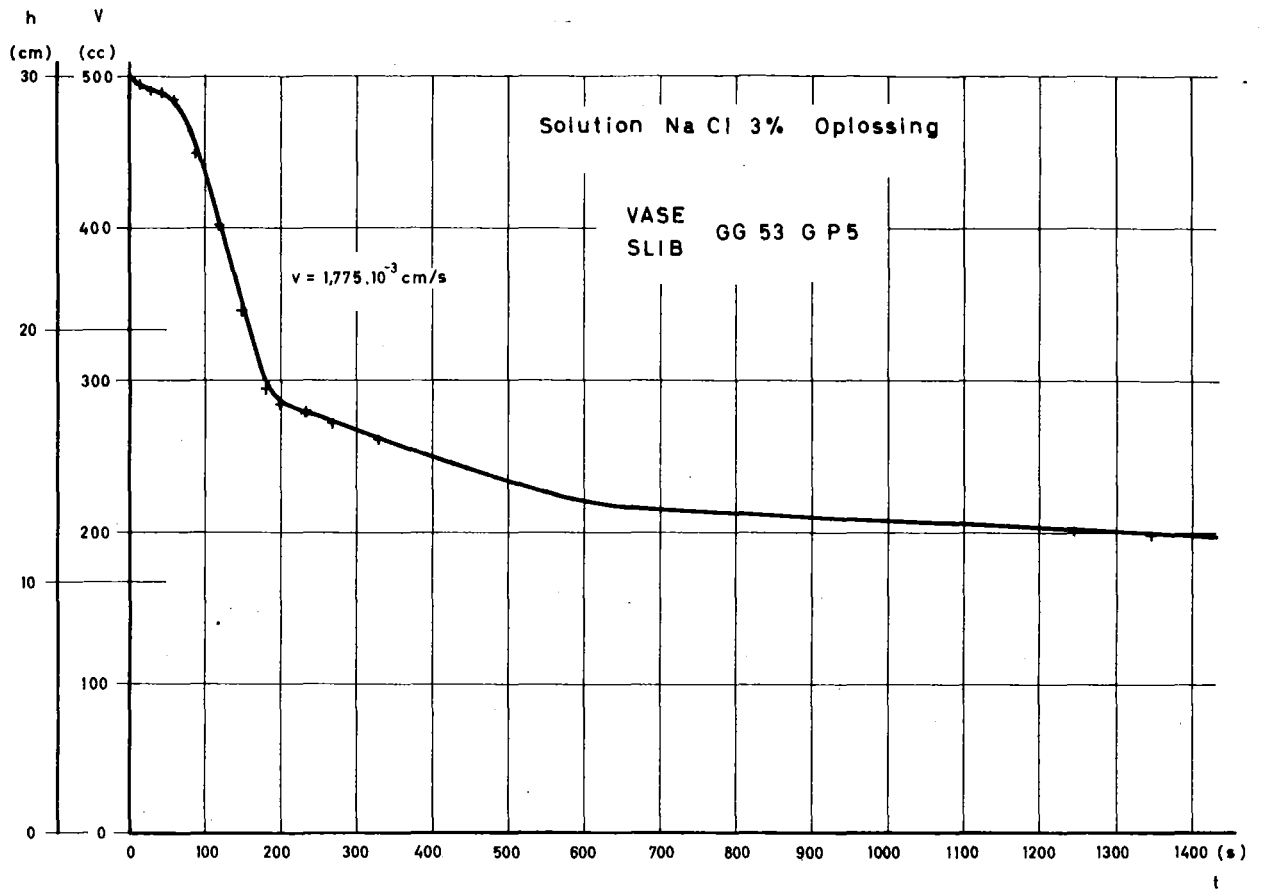
T = 1350 sec.



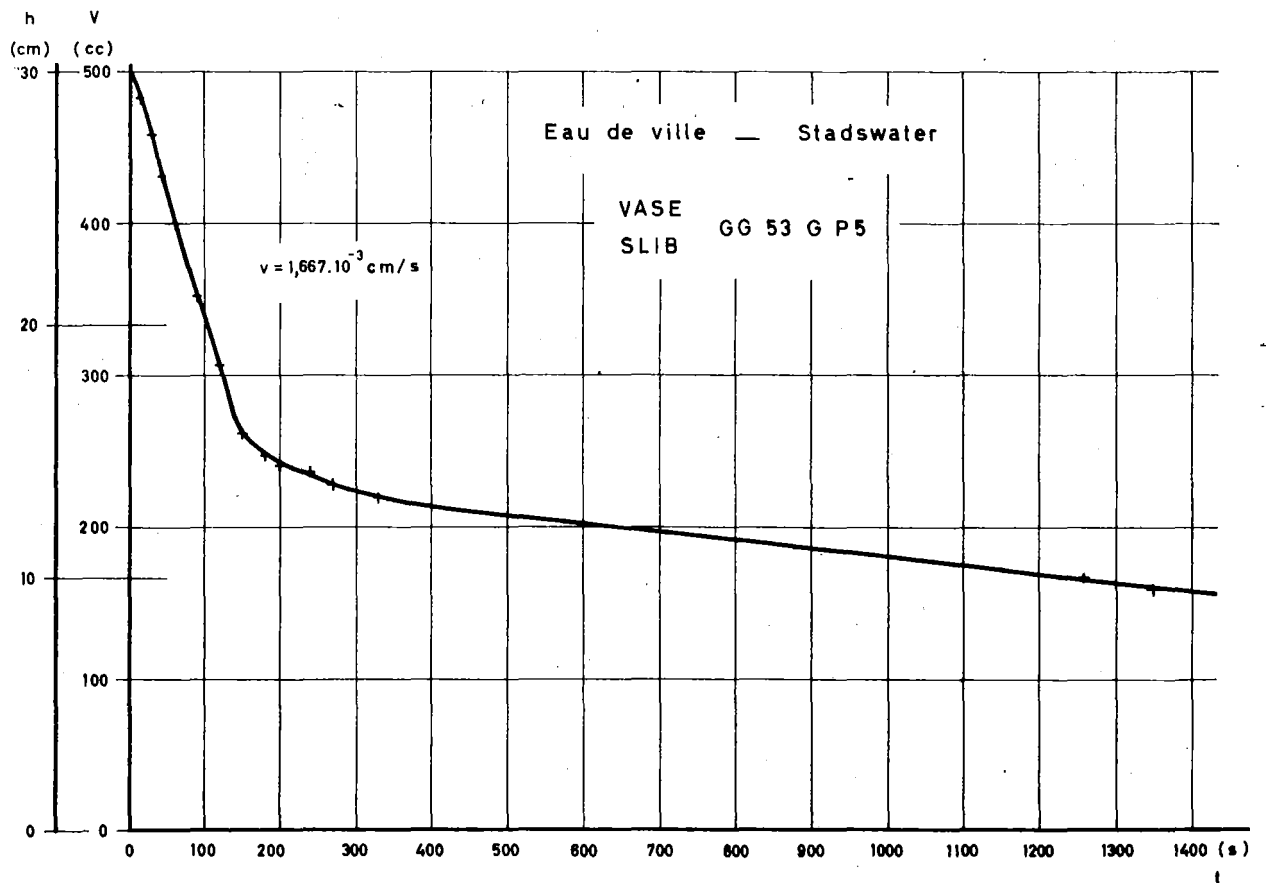
T = 1320 sec.



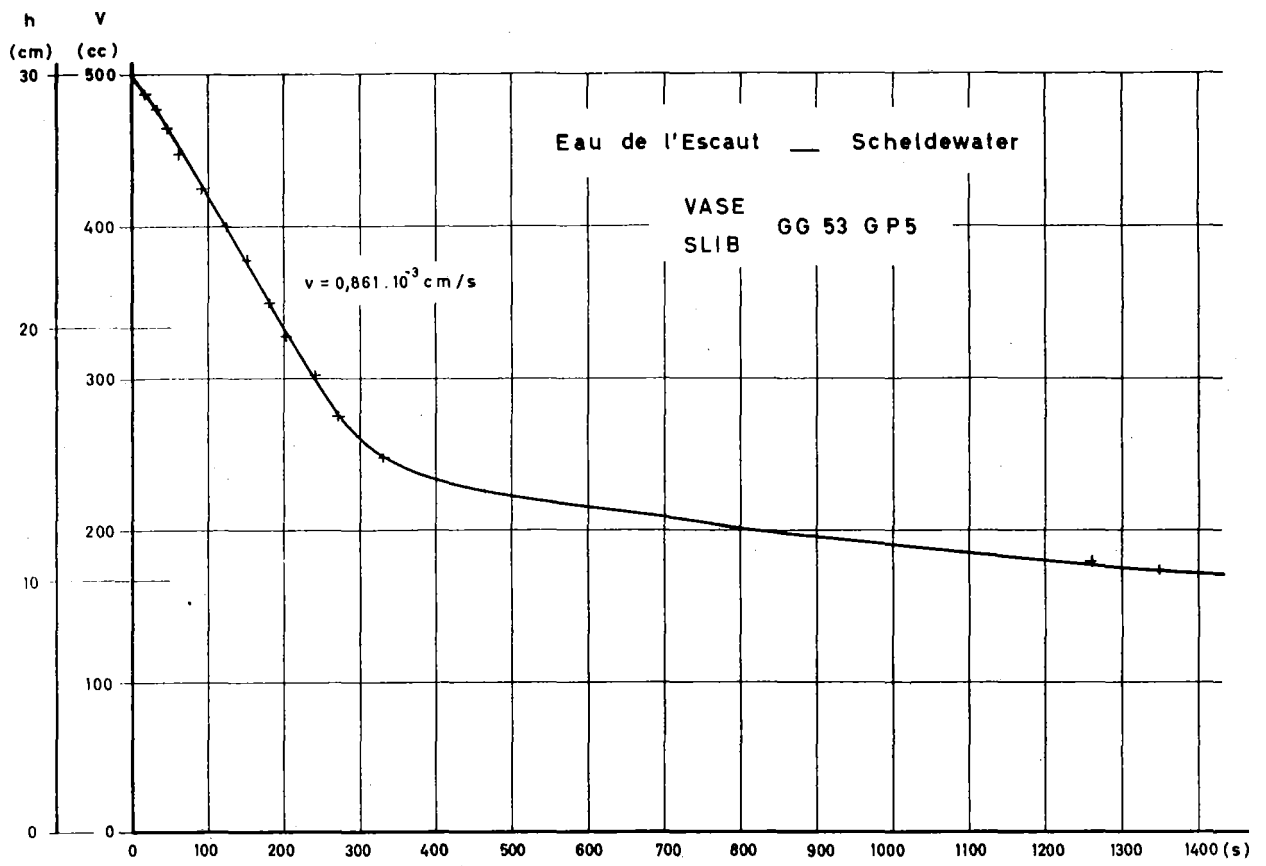
T = 8640 sec.



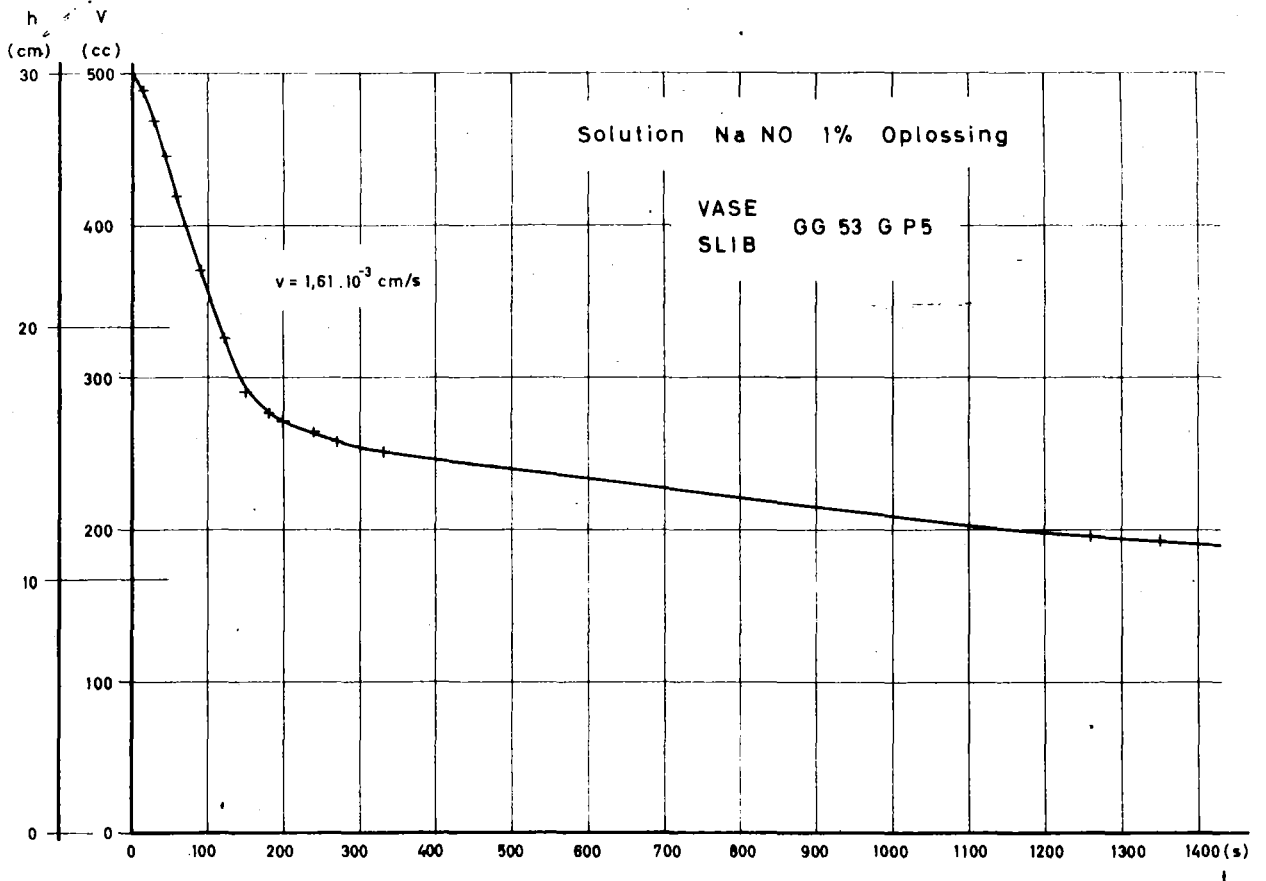
Diagr. A2



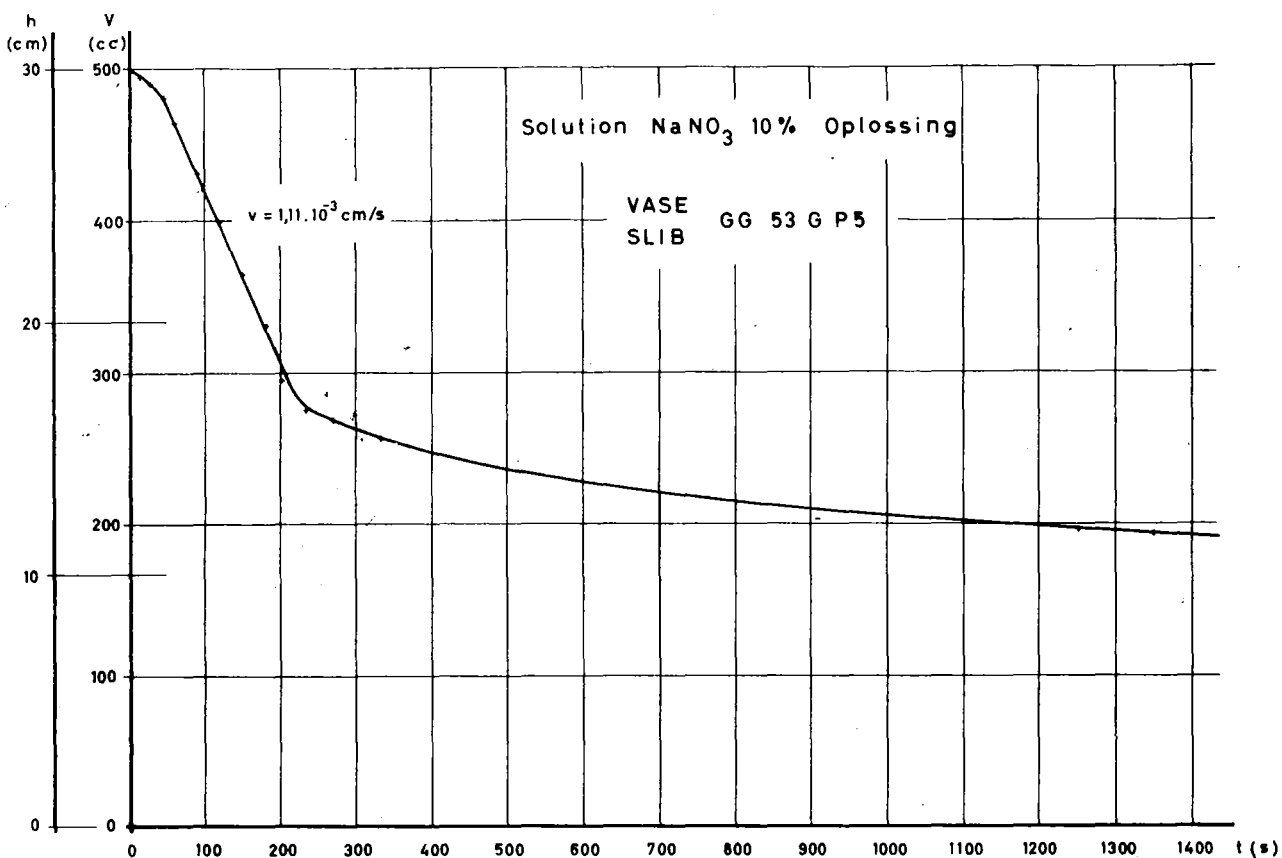
Diagr. A3



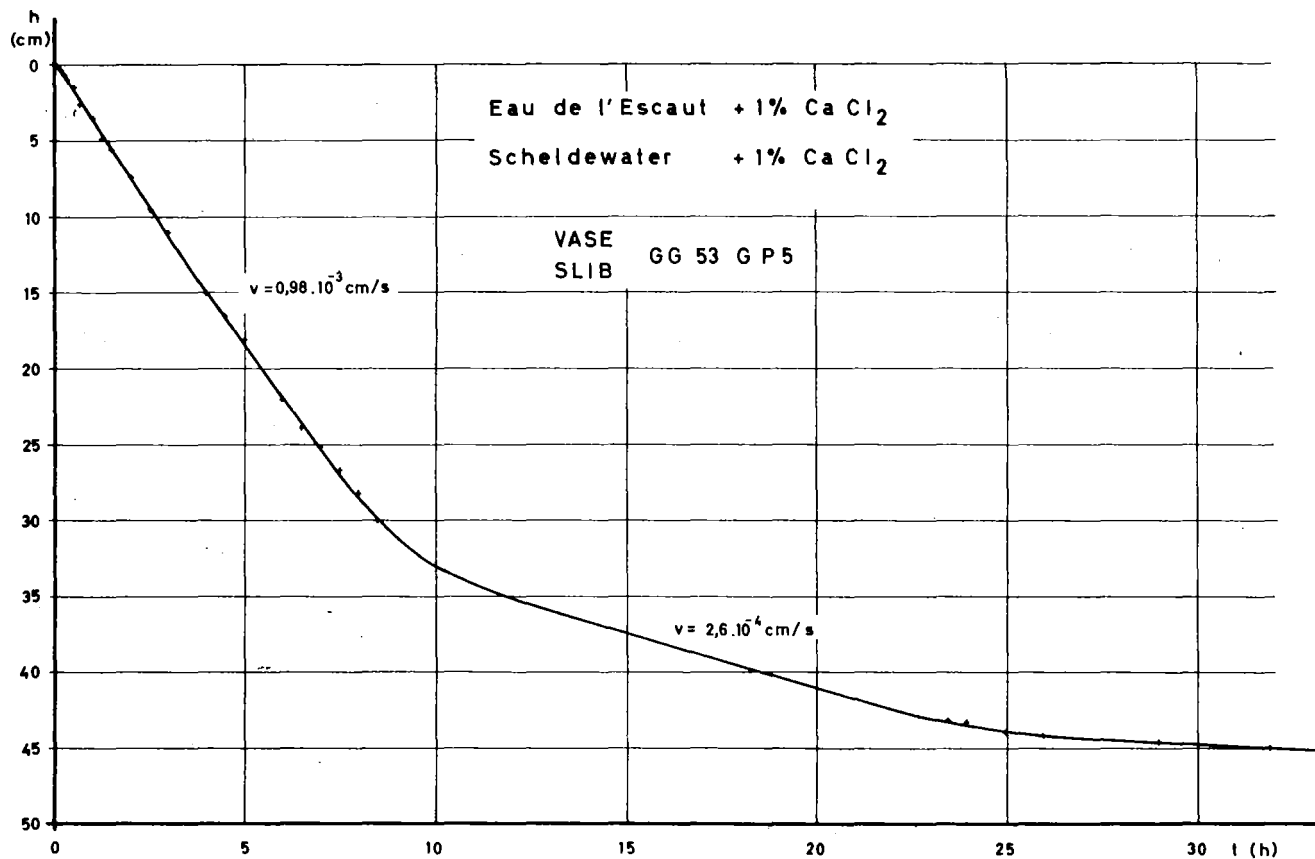
Diagr. A4



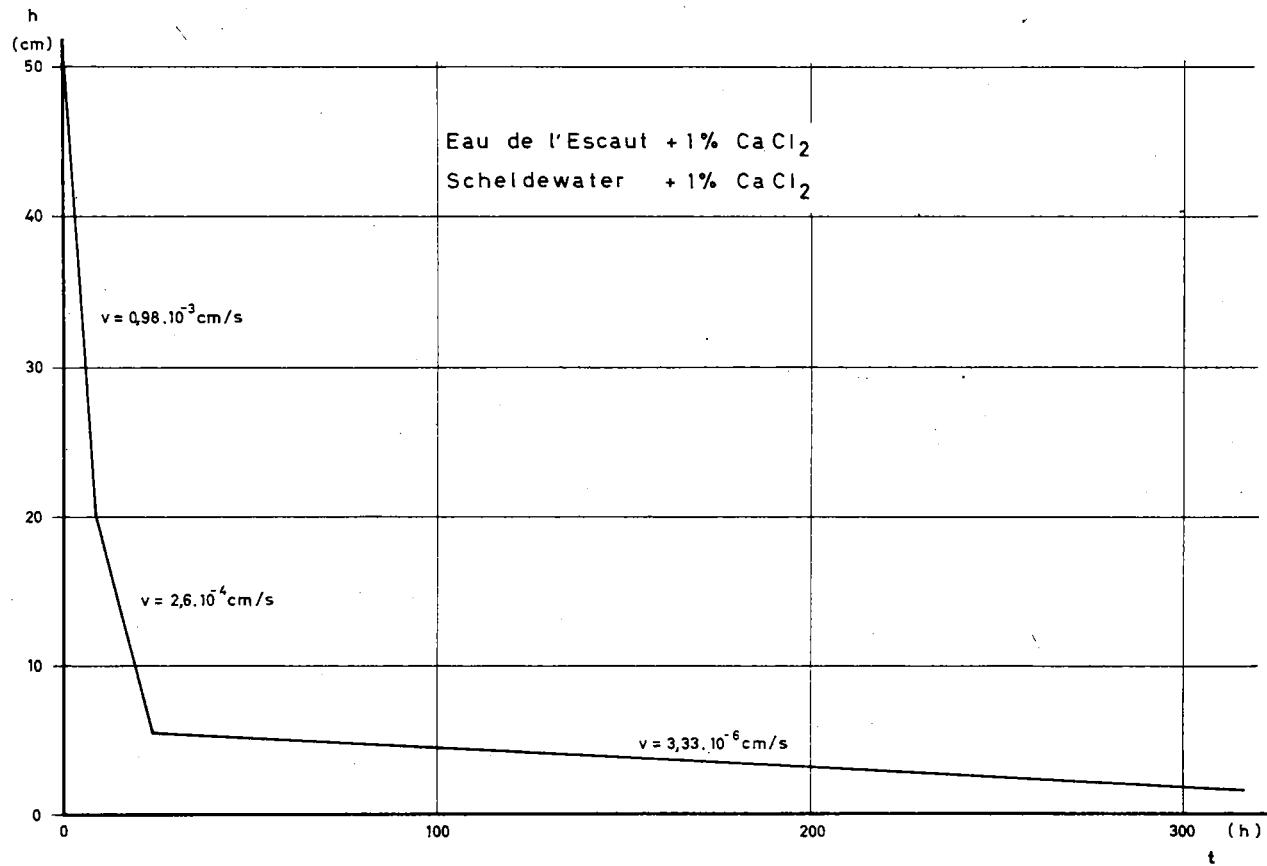
Diagr. A5



Diagr. A6

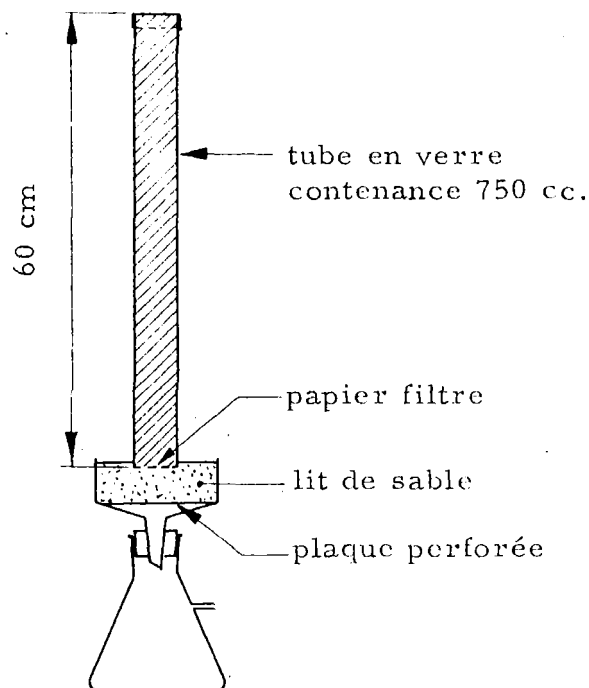


Diagr. B



Diagr. B'

L'évolution des niveaux est reproduite sur les photos ci-jointes et montre des différences marquées. Toutefois les niveaux finaux sont fort peu différents (sauf pour le NH_4OH 1N) et gardent une valeur assez élevée (deux à trois fois le volume initial). L'essai fut clôturé par un drainage au Soxhlet. On parvint à retirer un volume appréciable d'eau (de 30 à 50 cc), malheureusement les conditions de tassement étant perturbées, il ne fut pas possible d'estimer la diminution de volume. Pour éviter cet inconvénient on a conçu un dispositif permettant le drainage sans toucher à la vase (voir schéma ci-joint). Le sel utilisé était le CaCl_2 à 1%, parce qu'on avait remarqué que l'eau de ville (riche en ions Ca^{++}) donnait de bons résultats. Après 10 jours de décantation on a retiré l'eau surnageante et fermé la partie supérieure en laissant une ouverture minuscule pour garder la pression atmosphérique au-dessus du lit décanté. Un mois après le début de l'essai on était arrivé à un volume final de 1,1 fois le volume initial. La teneur en eau était passée de 122% à 107%. (Diagrammes B et B'). Ayant découvert l'efficacité de l'ion calcium, on a comparé la décantation de dix types de mélanges en faisant varier les sels et leur concentration.

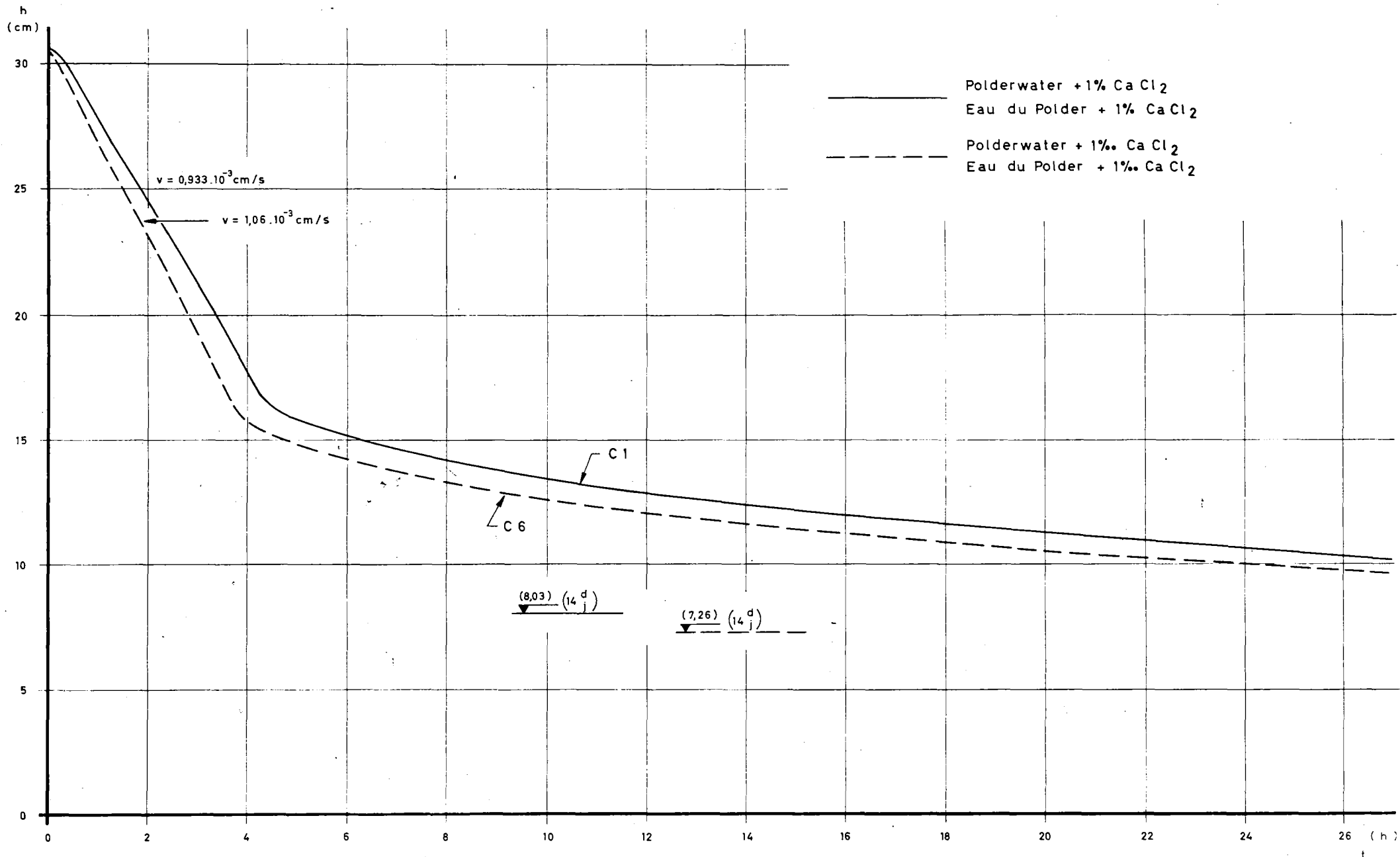


1. Eau du polder + 1% CaCl_2
2. Eau du polder + 1% CaO
3. Eau de l'Escaut
4. Eau du Polder + 1% Phosphate de Ca
5. Eau du polder + 1% Phosphate de Ca
6. Eau du polder + 1% CaCl_2
7. Eau du polder + 1% NaCl
8. Eau de l'Escaut + 1% CaO
9. Eau du polder + 1% CaO
10. Eau du polder

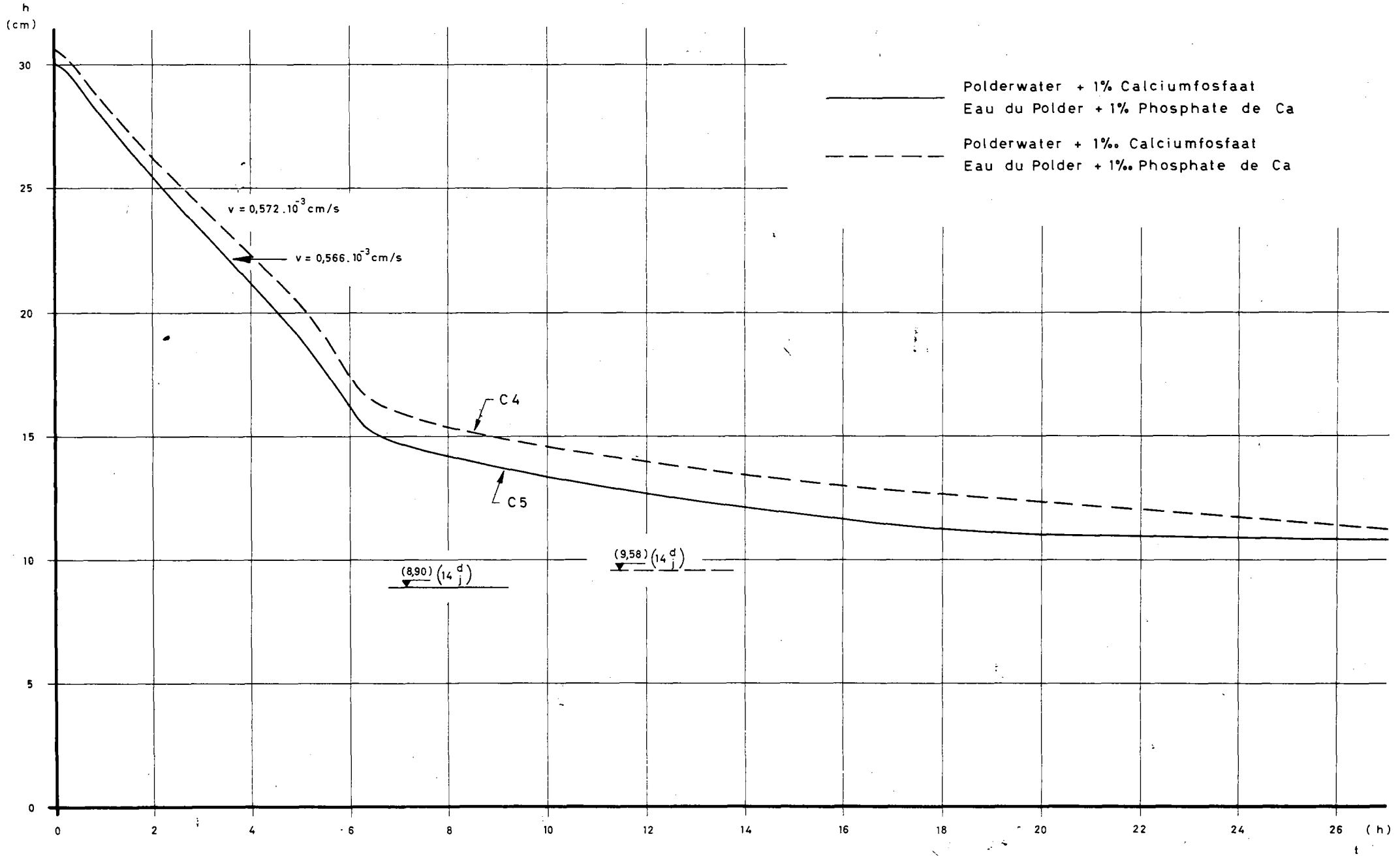
(Diagrammes C1 à 11)

Cela veut dire (par exemple pour 1) une partie de vase non séchée mélangée à sept parties d'eau du polder, le tout complété par 1% en poids de CaCl_2 . On a donc, dans ces essais tenu compte d'un facteur important : le pourcentage du sel à ajouter. Rappelons que le sel adopté dépendra du but poursuivi. Dans le cas où la vitesse de décantation prime le volume final, on peut classer les solutions dans l'ordre suivant (en commençant par les plus efficaces).

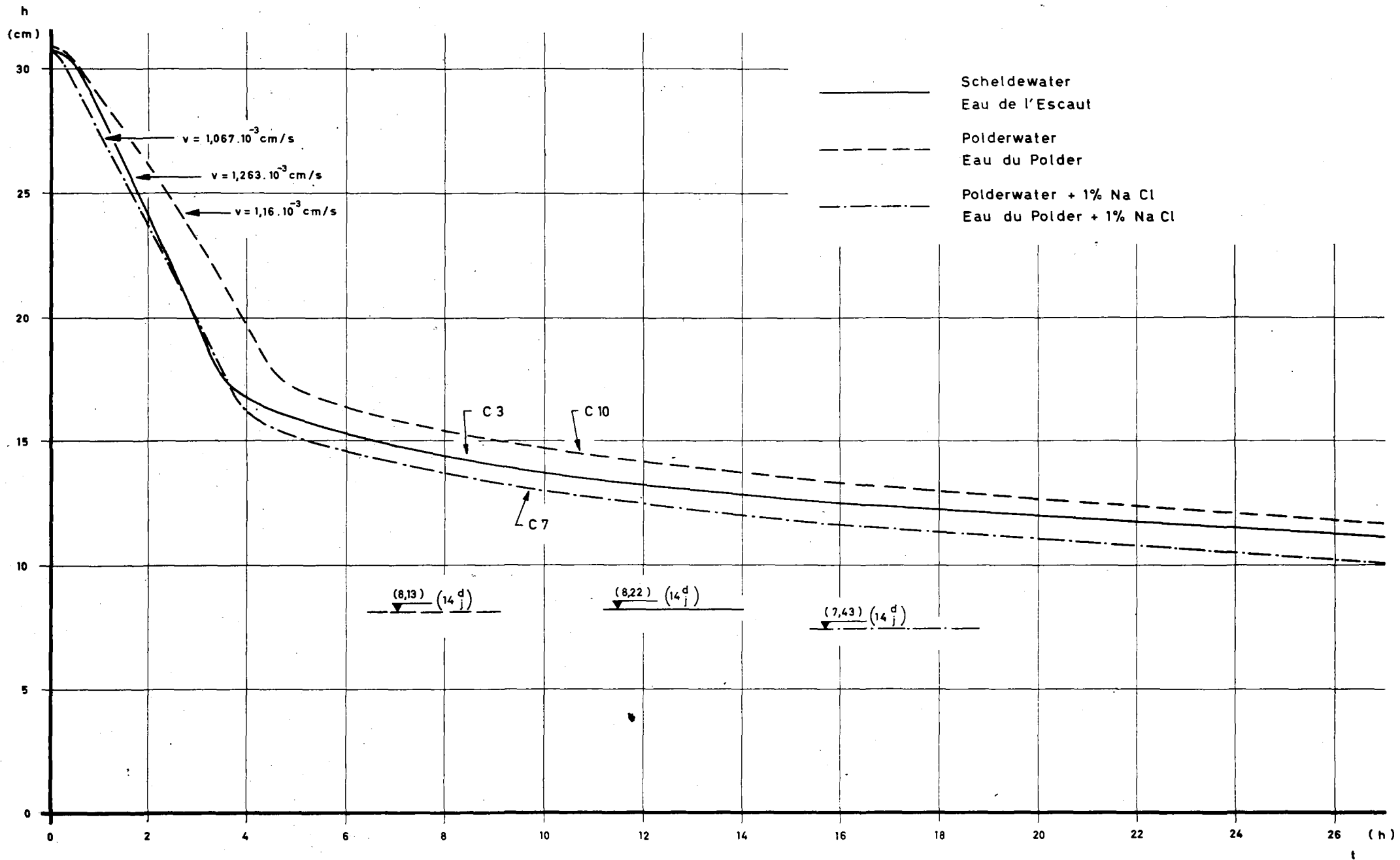
SOLUTION	Vitesse de dé- cantation (cm/sec)	Réduction de volume obtenu à la fin de la phase rectiligne du diag. de décantation.
Eau du polder + 1% CaO	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,30
Eau du polder + 1% CaO	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,33
Eau de l'Escaut	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,44
Eau du polder	$1,17 \cdot 10^{-3}$	0,436
Eau du polder + 1% NaCl } Eau du polder + 1% CaCl_2 }	$1,06 \cdot 10^{-3}$ $1,06 \cdot 10^{-3}$	0,47 0,45
Eau du polder + 1% CaCl_2	$0,933 \cdot 10^{-3}$	0,45
Eau du polder + 1% Phosphate de Ca	$0,572 \cdot 10^{-3}$	0,475
Eau du polder + 1% Phosphate de Ca	$0,566 \cdot 10^{-3}$	0,50



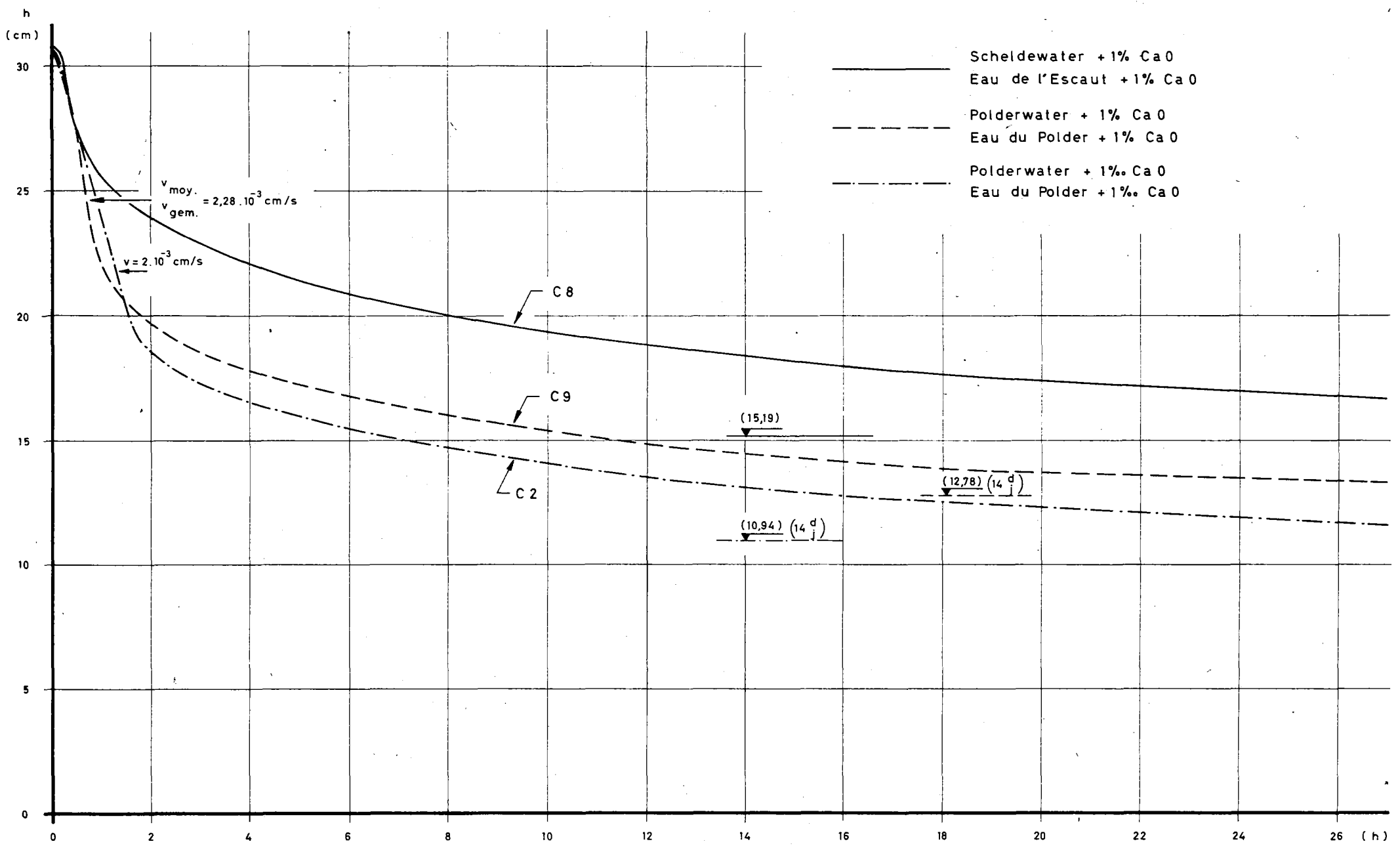
Diagr. C1 & C6



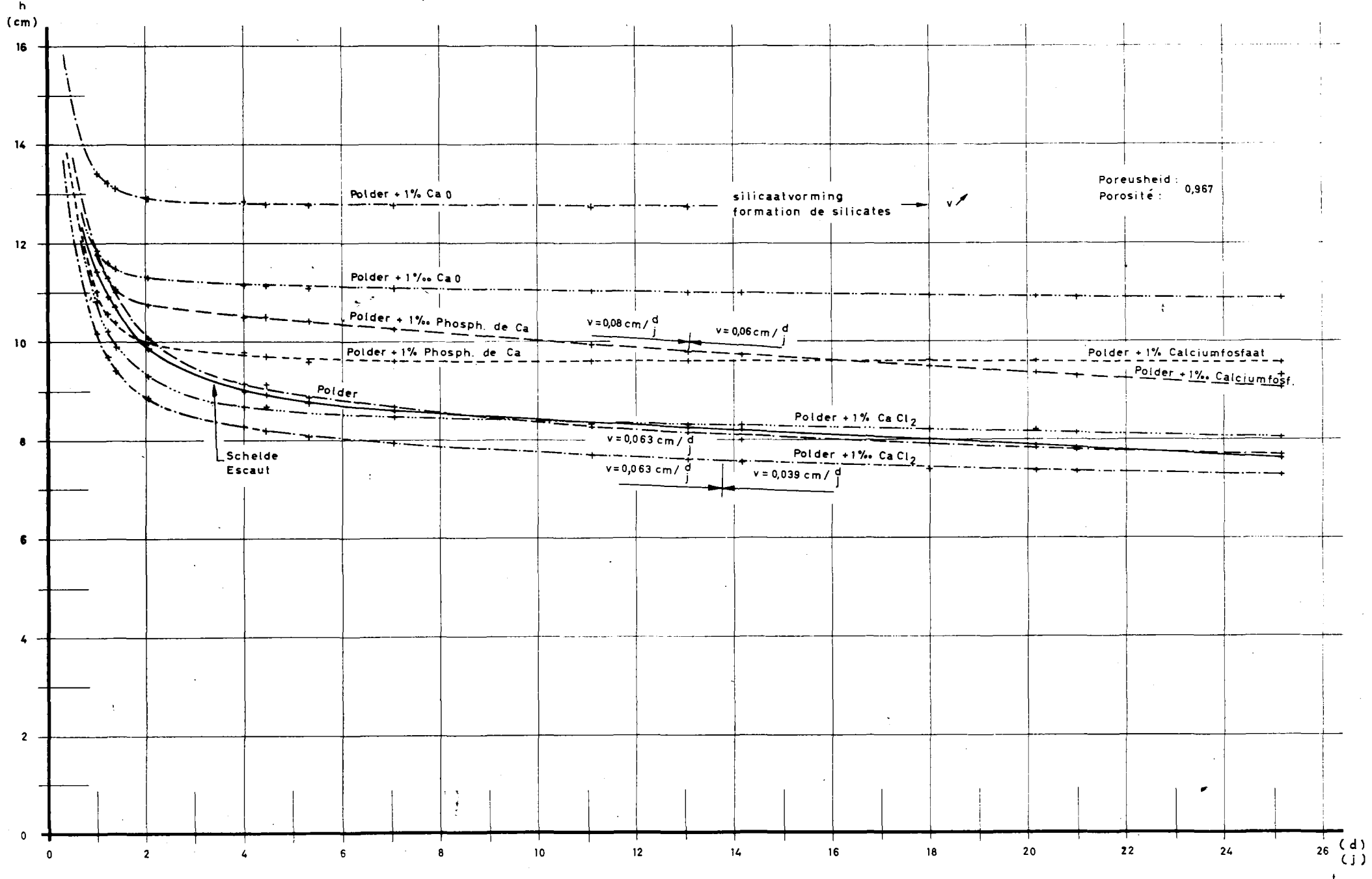
Diagr. C4 & C5



Diagr. C3, C7 & C10



Diagr. C 2, C 8 & C 9



Diagr. C 11

Remarque : cette réduction de volume x nous indique le volume d'eau claire récupérable à l'issue de cette phase, soit $1-x$.

Dans le cas où le volume final prime la vitesse de décantation, on aura dans l'ordre (en commençant par les plus efficaces).

SOLUTION	$\left(\frac{h_{\text{tassé}}}{h_{\text{refoulé}}}\right)$ après 14 jours	$(V_{\text{tassement}})$ après 14 jours (cm/jour)
Eau du polder + 1% CaCl_2	0,238	0,063
Eau du polder	0,264	0,063
Eau du polder + 1% CaCl_2	0,264	négligeable
Eau de l'Escaut	0,2675	négligeable
Eau du polder + 1% Phosphate de Ca	0,296	nulle
Eau du polder + 1% idem.	0,314	0,08
Eau du polder + 1% CaO	0,3575	négligeable
Eau du polder + 1% CaO	0,416	nulle
Eau de l'Escaut + 1% CaO	0,495	nulle

Ces courbes peuvent servir :

- 1°) pour déterminer le temps de décantation en vue d'obtenir un volume final donné (la hauteur du volume initial étant connue).
- 2°) pour déterminer la hauteur initiale en vue d'obtenir un volume final donné (le temps de décantation étant connu).

Il est certain qu'on peut obtenir un tassement final plus faible en utilisant des ions tri ou quadrivalent, mais le coût de l'opération serait bien plus élevé, en comparant par exemple avec le prix du CaCl_2 .

En fait la hauteur finale H_0 n'est pas fonction du degré de dolution. Seul intervient la quantité de matière solide et la porosité ϵ .

Une troisième série d'essais a eu pour but d'étudier en particulier les mélanges de vase avec l'eau du polder et l'eau du polder + 1 % CaCl_2 et de déterminer pour ces mélanges le facteur σ intervenant dans la loi

$$v_{\epsilon} = v_{st} \times \epsilon^{\sigma}$$

Mode opératoire.

1. Préparation de mélanges de porosités différentes.

Mélange	1	2	3	4	5
Volume de vase séchée (cc)	55	44	33	22	11
porosité ϵ	0,945	0,956	0,967	0,978	0,982

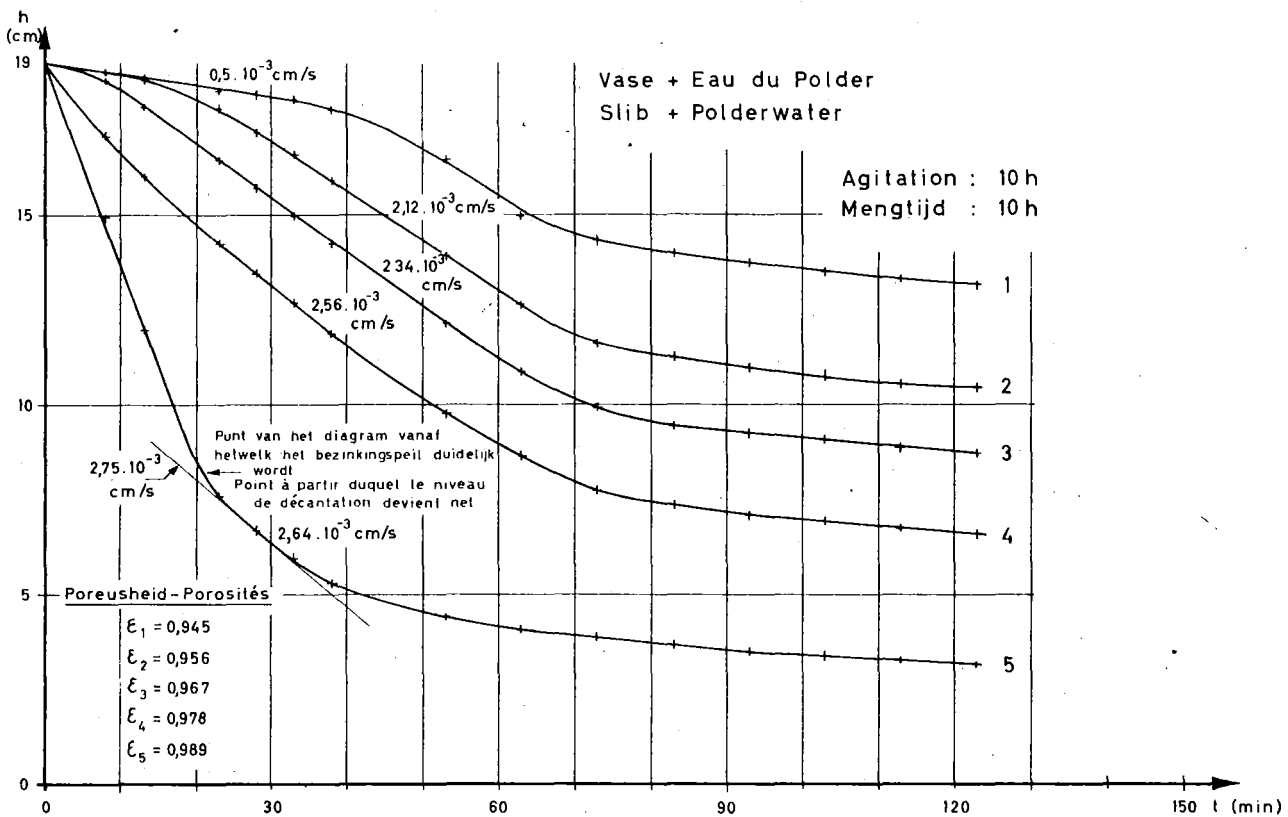
On prend pour cela un volume connu de vase mouillée. Connaisant la teneur en eau et la densité de la vase sèche on peut calculer le volume de vase sèche.

2. Décantation et relevé des vitesses pour tracer les diagrammes v_{ϵ} en fonction du temps. (Diagrammes D1 à 10)

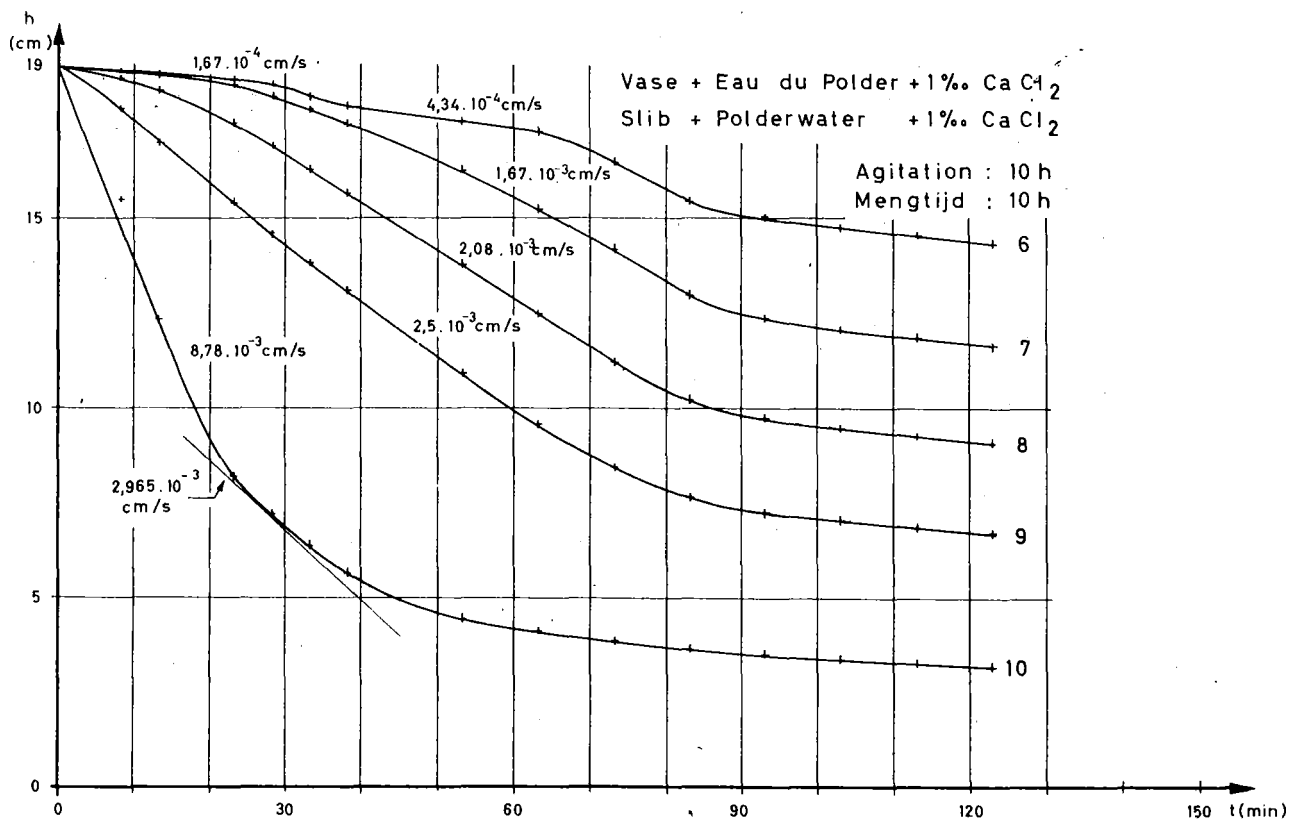
Appareillage :

- décantation dans des éprouvettes graduées de 20cc.
- relevé des hauteurs du front de décantation à l'aide d'un cathétomètre permettant la lecture au $\frac{1^{\circ}}{20}$ de mm.

./..



Diagr. D1 à D5



Diagr. D6 à D10

Les courbes de décantation correspondant aux porosités

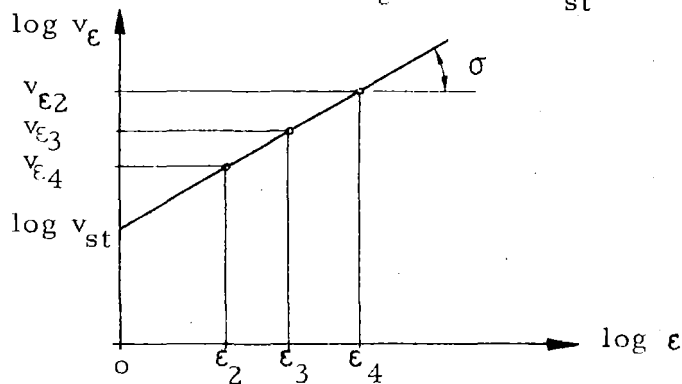
$$\epsilon_1 = 0,945 \text{ et } \epsilon_2 = 0,989$$

ne peuvent sans doute pas être utilisées; la première ayant une concentration trop forte, la seconde donnant lieu à un front de décantation peu marqué.

3. Calcul de σ . (Diagramme D*)

On peut écrire :

$$\log v_{\epsilon} = \log v_{st} + \sigma \log \epsilon .$$



a) eau du polder .

$$v_{st} = 3,10^{-3} \text{ cm/sec}$$

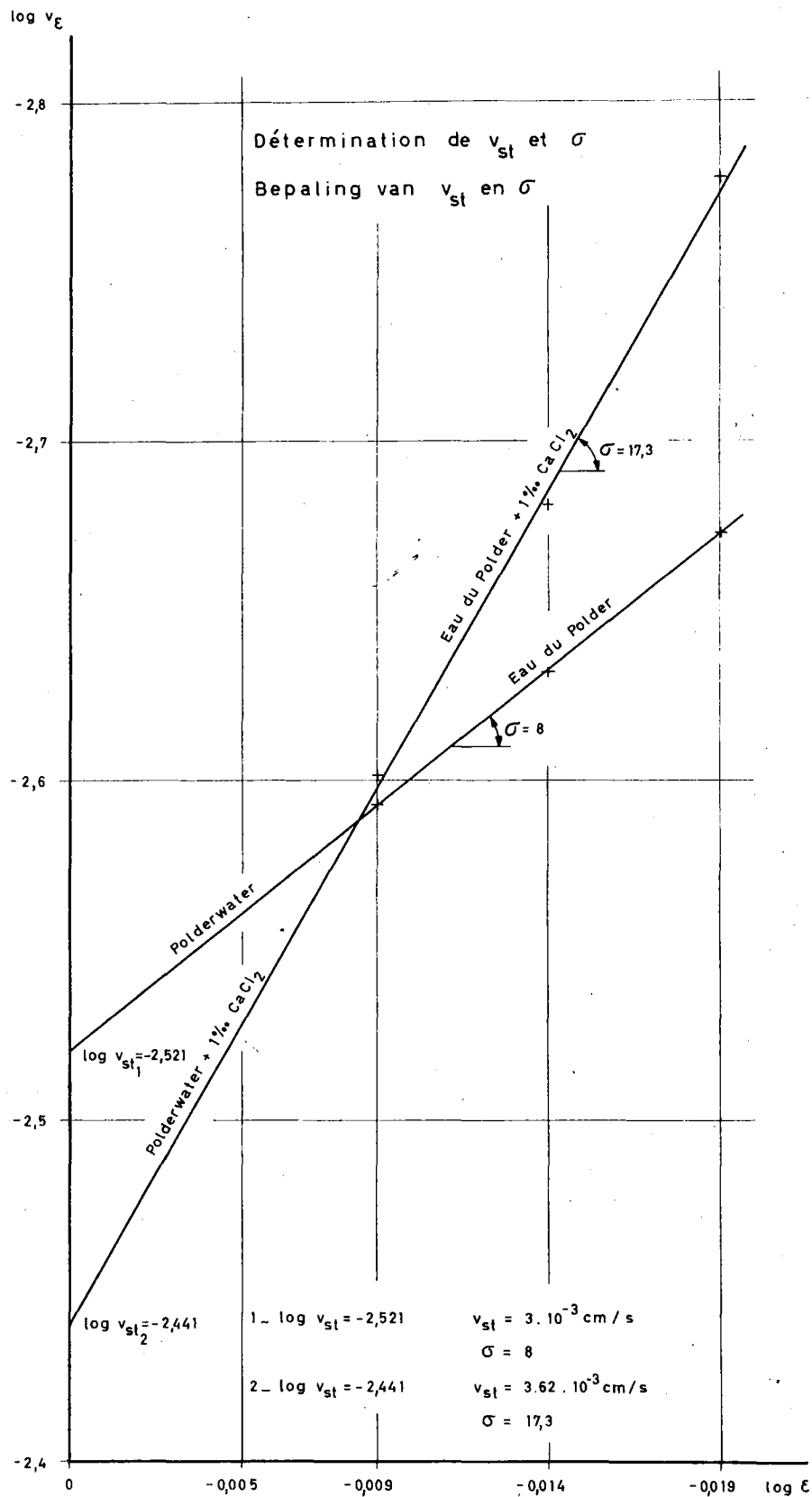
$$\sigma = 8$$

b) eau du polder + 1‰ CaCl₂ .

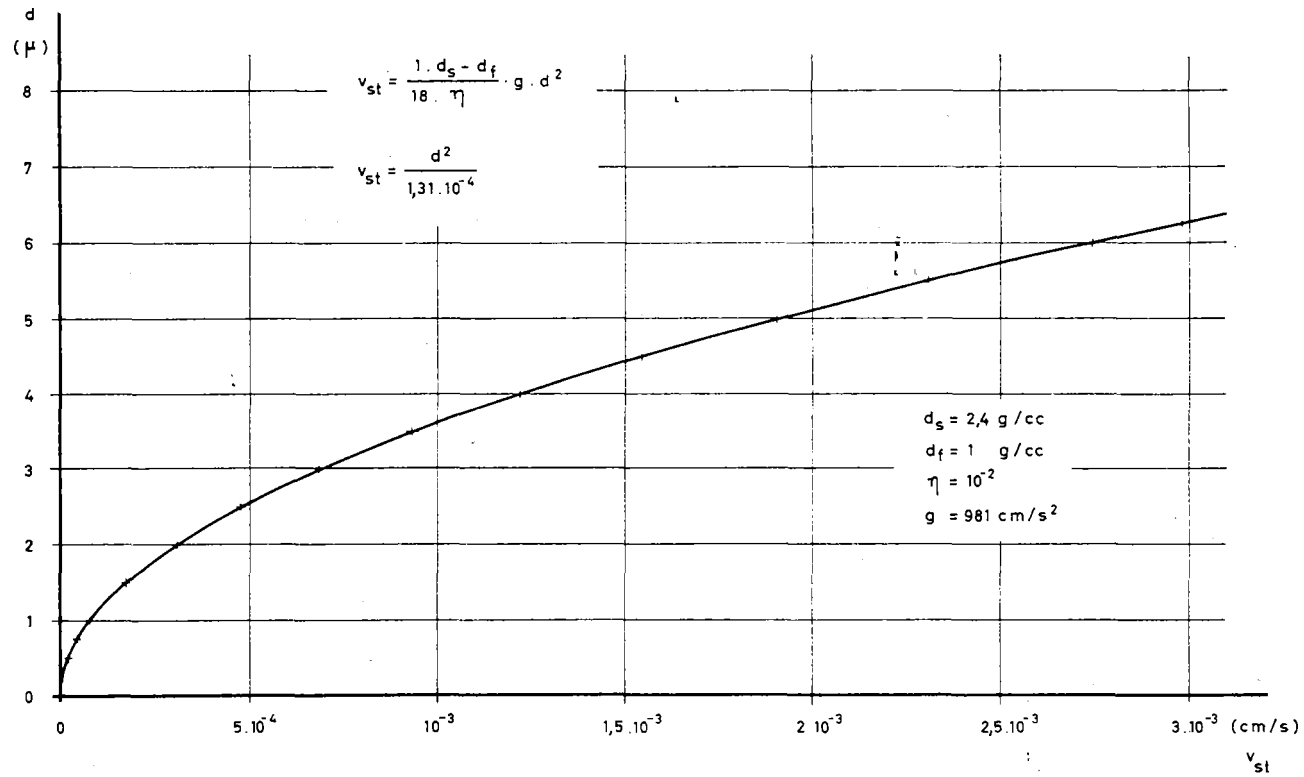
$$v_{st} = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$$

$$\sigma = 17,3$$

L'analyse des courbes montre que les mélanges ont donné lieu à des vitesses initiales (avant floculation) correspondant à des diamètres de particules de plusieurs microns, ce qui ne correspond pas au diamètre moyen obtenu grâce à la courbe granulométrique.



Diagr. D*



Ce phénomène peut avoir deux explications :

1. Dispersion insuffisante.
2. Flocculation extrêmement rapide difficilement perceptible.

Pour trancher la question le mélange 3 a été redispersé pendant quatre et quarante heures.

En faisant des lectures très rapprochées on a pu dessiner les courbes de décantation 3b et 3c.

On peut en déduire : (Diagrammes E 3b - 3c
E_x 3b - 3c)

Courbe b :

Flocculation en deux stades :

1. Diamètre moyen initial de 3,15 μ .
2. Premier type de flocon d'un diamètre moyen de 5,1 μ .
3. Second type de flocon d'un diamètre moyen de 5,9 μ .

La dispersion est insuffisante et la flocculation est rapide.

Courbe c :

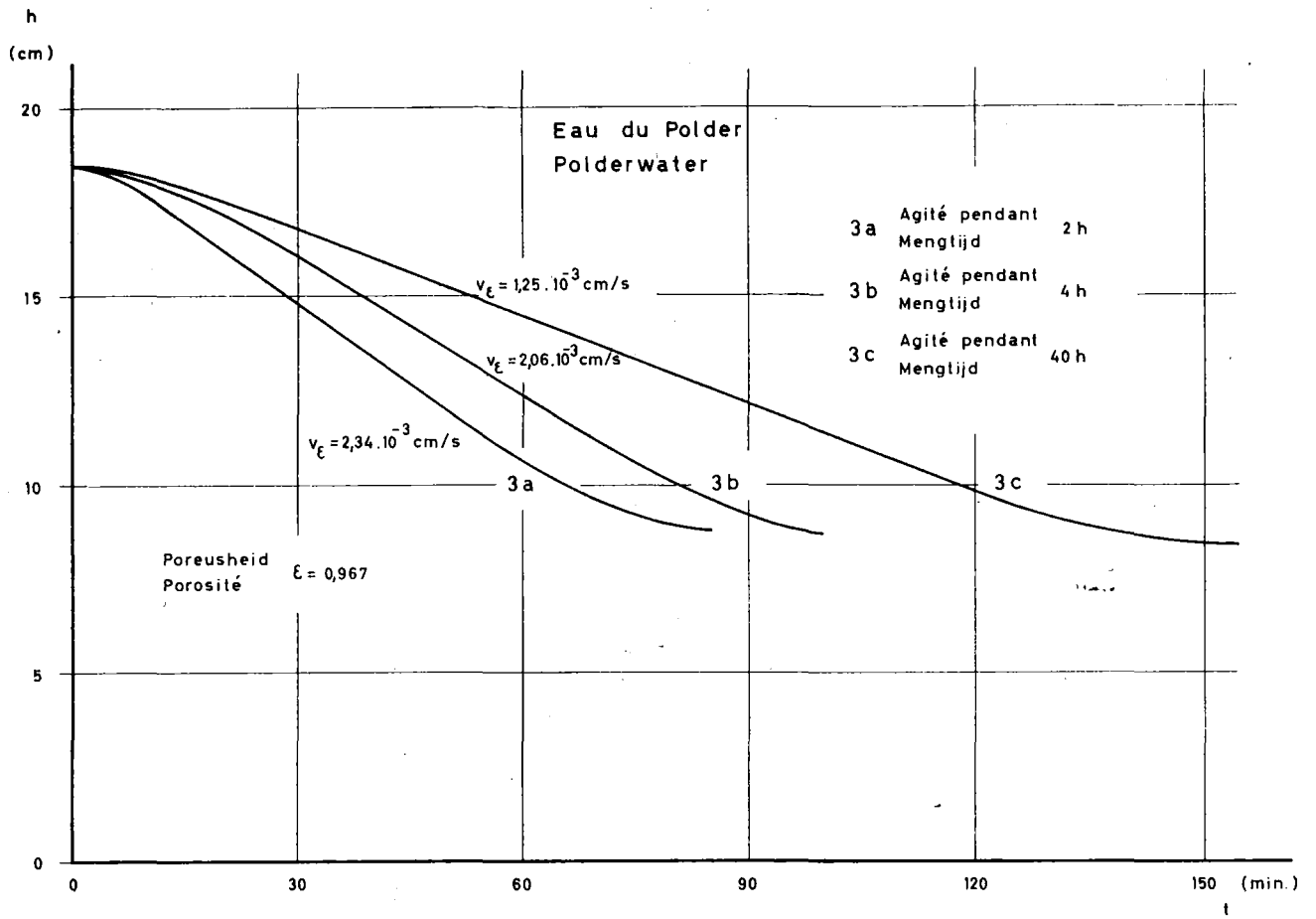
Flocculation en deux stades :

1. Diamètre moyen initial inférieur au micron $\pm 0,7 \mu$.
2. Premier type de flocon d'un diamètre moyen de 2,1 μ .
3. Second type de flocon d'un diamètre moyen de 4,6 μ .

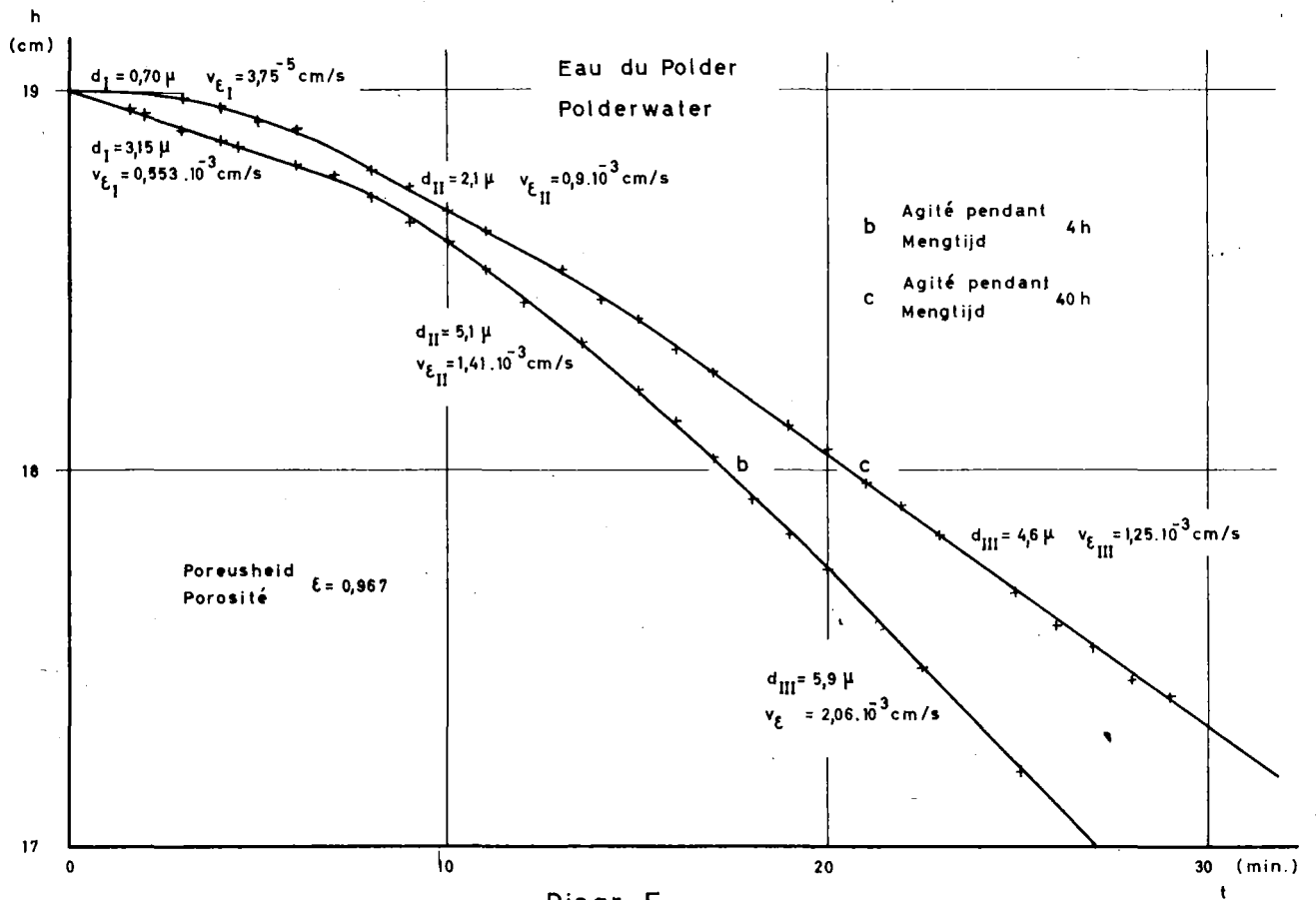
Remarque : le calcul a été fait en conservant comme σ celui trouvé pour 3 a.

A l'aide de ces résultats expérimentaux on peut avancer les hypothèses suivantes:

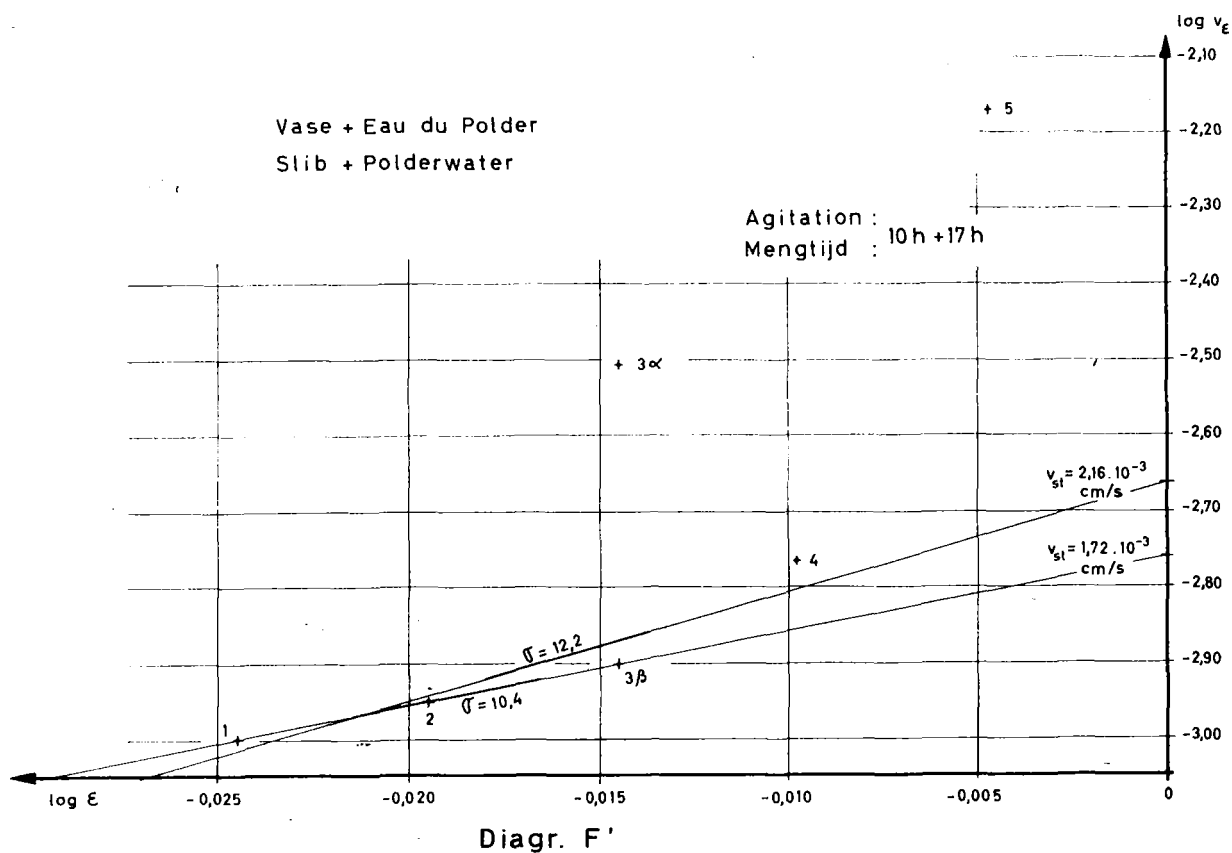
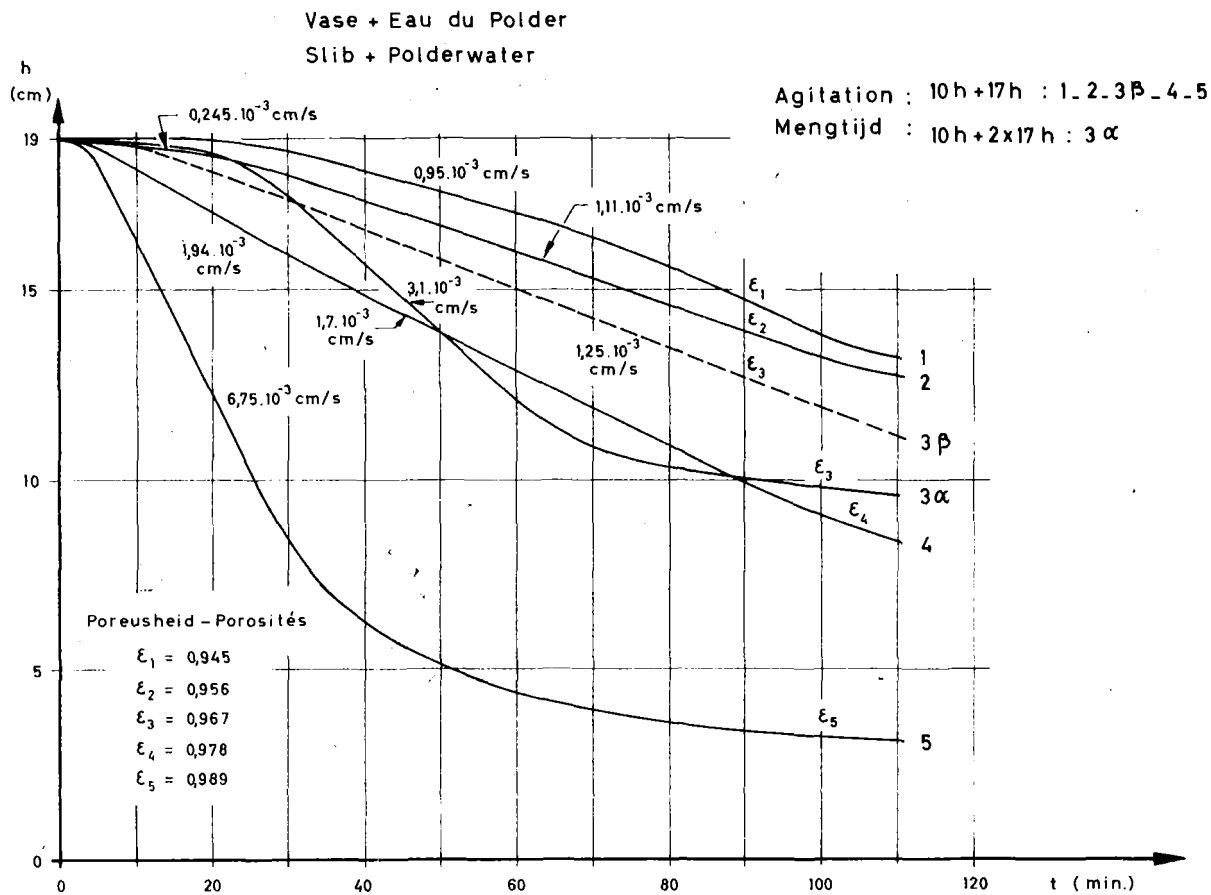
1. Les particules de vase parfaitement dispersée commencent par s'agglomérer en entourant une particule de dix-huit autres pour former un flocon de diamètre triple.
2. Ces particules s'agglomèrent avec d'autres pour donner un flocon dont le diamètre est fonction de l'électrolyte.



Diagr. E



Diagr. E •



CONCLUSION.

Le problème de la décantation est complexe du fait de la grande finesse des particules et de la cohésion naturelle de la vase.

S'il s'agissait de la formation de vase le problème aurait été fortement simplifié, car le diamètre des particules de départ serait donné par la courbe granulométrique.

Pour nous la matière de départ est une vase en place et non des particules en suspension. Il y aura donc une opération intermédiaire qui conditionnera tous les essais: la dispersion. Le degré de dispersion est contrôlable en laboratoire, mais non sur un chantier au sortir d'une conduite de refoulement.

Nous pouvons donc considérer deux cas :

1. la dispersion est parfaite.

A partir de quelques expériences où on fait varier la concentration en matière sèche, ainsi que le type de sel ajouté et sa concentration, on sera à même de tracer graphiquement, sans expériences, la courbe de décantation d'un mélange de porosité donnée, le sel et sa concentration étant connus.

En effet, un minimum de trois décantations avec des porosités différentes fournira par calcul les paramètres σ et v_{st} de la loi

$$v_c = v_{st} \times e^{\sigma}$$

dont la vitesse de décantation initiale après floculation en fonction de la porosité, le sel ajouté et son pourcentage étant définis .

./..

2. la dispersion est imparfaite.

La seule conclusion expérimentale possible est une comparaison dans l'efficacité de certains sels, soit au point de vue de la vitesse de décantation, soit au point de vue du volume final obtenu après décantation.

Cependant, si on se propose comme but le calcul d'un décanteur discontinu, on peut très bien se placer dans le cas de la dispersion parfaite en le considérant comme le cas le plus mauvais. Le temps de décantation et la hauteur obtenus dans cette hypothèse seront certainement suffisants.

J. CAS PARTICULIER DE LA STABILISATION PAR ELECTROLYTES
IN SITU.

On se heurte ici à un problème de diffusion des ions stabilisants dans la vase. Alors que l'eau de l'Escaut, par exemple, parvient à faire flocculer la vase lorsqu'on disperse celle-ci d'une façon assez poussée, cette même eau répandue au-dessus de la vase ne verra pas ses ions diffuser. La structure de la vase empêche tout échange d'ions entre les deux milieux en contact. On a pensé ici pouvoir tirer parti des propriétés thixotropiques de la vase, qui permettent de la liquéfier. A cet effet, un appareil à ultrasons fut introduit dans un béccher où se trouvaient superposés une couche de vase et une couche d'eau de l'Escaut. La vase se liquéfia dans une zone cependant assez réduite et l'eau s'y mélangea intimement avec la vase. Ayant introduit un Soxhlet à la place de la sonde, un drainage fut possible. L'essai cependant très séduisant dû être abandonné à cause du faible rayon d'action des ultrasons.

K. STABILISATION PAR LA CHAUX.

1. Principe.

L'idée est de mélanger intimement la chaux vive et la vase. La chaux pourra réagir avec la silice colloïdale pour former (du moins on l'espère) des silicates hydratés (comme cela se passe pour les ciments, par exemple), combiner une certaine quantité d'eau et mettre en solution des ions Ca^{++} .

Les premiers essais d'orientation semblent encourageants. La vase mélangée à la chaux voit sa consistance augmenter. Elle perd son aspect visqueux pour devenir une pâte. Il serait intéressant de continuer ces essais en les complétant avec des essais de mécanique des sols pour estimer le résultat obtenu.

2. Programme.

Outre les essais avec la chaux vive, on peut essayer par exemple le traitement aux ciments. Cependant il semble que la présence d'une fraction parfois assez abondante de matières organiques serait un obstacle sérieux.

CHAPITRE IV - CONCLUSIONS.

Au début des essais il a été question de l'étude de la vase du Grote Geul. Actuellement, on peut déjà parler de deux sortes de vases. L'une grise-verdâtre forme la couche supérieure, épaisse de trois mètres environ, l'autre, profonde celle-là, est noire (devient grise à la lumière) et contient souvent des débris organiques. Ces deux sortes de vases diffèrent peu du point de vue de la composition minérale. Seul la microscopie et le dosage du CO_2 ont donné des résultats différents.

Les essais de stabilisation ont été surtout poussés pour la vase grise. Mais il semble aux premiers essais, qu'il y aura peu de différence pour la vase noire. Beaucoup de facteurs interviennent dans les propriétés des vases. L'étude n'a pas encore établi quels sont les facteurs les plus importants. On sait déjà que certains ions (comme le sodium, mais surtout le calcium) parviennent à donner à la vase dispersée une vitesse de décantation appréciable et permettent un drainage après le dépôt, chose impossible dans la vase in situ. Les différentes analyses étant longues et difficiles, on n'a pas encore pu déterminer tous les éléments néfastes. De ce fait les essais de stabilisation sont freinés.

BIBLIOGRAPHIE

- B 1 BLEEKSM A J, KLOOS G. & D I GIOVANNI H. J.
Philips Techn. Rev. 1948.
- B 2 BOURCART J. et FRANCIS-BOEUF C. :
La vase . 1942.
- C 1 CARLSON E. T. : J. Research Nat. Bur. Standards (U.S.)
1931.
- D 3 DEBYSER J. : Contribution à l'étude géochimique des
vases marines (Institut français du pétrole).
- D 1 DE KEYSER W. L. : Bijdrage tot de studie van het kaolien
enkele Belgische kleisoortest 1938.
- D 2 DE KEYSER W. L. : Rev. Gén. Sciences Appliquées AI Br
1952.
- G 2 GARRELS R. M. : Mineral Equilibria . 1960.
- G 1 GUINIER A. : "Cristallographie" - édition anglaise
"X-ray. Crystallographie Technology" Holgen & Watts Ltd. -
Londres 1952.
- J 1 JOTTRAND R. : Décantation et fluidisation des solides
en suspensions liquides - Thèse 1959.
- V 1 VANDEN BROECK J. La diatomite.-
-

DEFINITIONS

Adsorption :

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux de natures différentes.

Remarque : à ne pas confondre avec "absorption". Pénétration intime d'un gaz dans un corps solide ou liquide.

Agrégats colloïdaux ferro-humiques:

Ensemble de substances colloïdales provenant de la dégradation de matières naturelles du règne végétal et fixant préférentiellement le fer.

Allogène :

Minéral allogène : minéral constitutif d'un dépôt ayant subi un transport.

Attaque au mélange sulfochromique:

Attaque par un mélange acide sulfurique (H_2SO_4) bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$).

Authigène :

Formé à l'endroit même du dépôt. N'a subi aucun transport.

Catalyseurs enzymatiques:

Substance modifiant la vitesse de réaction sans déplacer l'équilibre et sans être consommée.

Cohésion :

Contrainte tangentielle qu'il faut appliquer au sédiment le long d'une facette pour provoquer la rupture en l'absence de toute contrainte normale.

Colloïde :

Ensemble de particules de dimensions inférieures au micron et qui reste en suspension stable.

Diagénèse:

Phénomène physico-chimique par lequel les sédiments frais sont transformés en roches cohérentes .

Diastase :

Nom commun et ancien donné aux enzymes (voir catalyseurs enzymatiques).

Diatomées:

Algues microscopiques unicellulaires (règne végétal). Leur membrane cellulosique est fortement incrustée de silice. Leur dimension va de 5 à 400 microns.

Eh:

Potentiel d'oxydo-réduction mesuré par rapport à une électrode au calomel.

Ensemble pulvérulent: (ex. sable).

Constitué de gros grains sans cohésion.

Frustules de diatomées:

Nom donné à la cellule formant le corps de la diatomée.

Glaucanie:

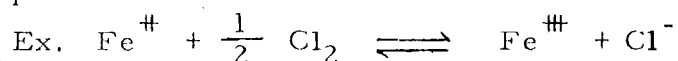
Phyllosilicate, rattaché à la famille des argiles. Caractéristique des roches sédimentaires.

pH:

Exprime l'inverse du logarithme de la concentration en ions H_3O^+ . Il représente le degré d'acidité ou de basicité d'une solution.

Réduction :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction qui se fait par transfert d'électrons d'un donneur à un accepteur.



Silice amorphe:

Dioxyde de silicium ne présentant aucun caractère cristallin, pouvant être sous forme colloïdale ou à l'état surfondu (comme le verre).

Spicules d'éponges monaxones :

Les éponges sont constituées entre autres par de sortes d'aiguilles siliceuses enchevêtrées. Si l'aiguille est simple, elle est appelée monaxone.

Thermolyse :

Décomposition par la chaleur.

Thixotropie:

Dans le cas des vases: si on secoue l'ensemble rigide constitué par la vase, il se liquéfie. Après un certain temps appelé temps de prise, il se solidifie à nouveau.

Vase:

Le terme de vase est souvent confondu avec "boue" ou "limons".

Etymologiquement, les vases sont déposées dans l'eau, tandis que les limons sont les dépôts abandonnés à l'air libre par les eaux courantes. Une boue est la substance crémeuse qui se forme lors des pluies à la surface des chemins et routes, c'est une suspension stable de particules minérales, avec ou sans colloïdes, dans l'eau. Il ne s'agit pas de confondre vase et argile. Une première différence est la teneur en eau, qui fait de la vase presque un liquide et de l'argile un solide. D'autre part les vases en général ne contiennent qu'en très faible quantité les minéraux des argiles. Dans le cas qui nous occupe il n'y en a pour ainsi dire pas. Nous pensons cependant ne pas devoir suivre Messieurs J. Bourcart et C. Francis Boeuf donnant le nom de limon à ce type de vase, car la présence ou absence de matériaux argileux n'influe pas ou peu sur les propriétés essentielles de vases.

Ministère des Travaux Publics
Ponts et Chaussées
Administration des Voies Hydrauliques

LES VASES D'ANCIENS BRAS DE L'ESCAUT

2^e PARTIE

Etude faite à l'Université Libre de Bruxelles
sous la direction du Professeur W. De Keyser

Laboratoire de Recherches Hydrauliques

Borgerhout-Anvers

INTRODUCTION

Ce rapport cloture l'analyse des vases du Grote Geul, un ancien bras de l'Escaut situé au Nord d'Anvers dans le polder d'Oorderen.

CHAPITRE I. - ANALYSE DES CONSTITUANTS DES VASES DU GROTE GEUL.

A. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Le tableau récapitulatif donné dans le premier rapport a été confirmé par différentes analyses ultérieures.

L'hypothèse que le phénomène se produisant à 220° C est la déshydratation de la limonite semble être exacte, une proportion importante du fer se trouvant probablement sous cette forme (voir plus loin : étude par diffraction des RX avec l'anticathode de fer).

La présence de micas (réactions entre 600° et 700° C) ne fait aucun doute, l'étude par diffraction des rayons X des plaquettes orientées ayant mis en évidence des illites. Ces minéraux font partie du groupe des micas mais s'en distinguent par leurs particules très fines et moins bien individualisées. Leur structure ne diffère guère de celle de la muscovite (mica blanc : $K_2 Al_4 Si_6 Al_2 O_{20} (F, OH)_4$).

B. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DIFFERENTIELLE.

Cette méthode n'apporte pas de renseignements importants dans l'étude des vases. Pour cette raison on l'a abandonnée.

C. DETERMINATION DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE.

Les vases du Grote Geul sont des sédiments d'une extrême finesse. Leur médiane se situe aux environs du micron. On peut faire une comparaison avec quelques valeurs renseignées par J. Debyser (D_3).

Mer Baltique	1,6 μ
Baie de l'Aiguillon (France)	4,0 μ
Baie d'Arcachon (France)	15 μ

Cette finesse s'explique par la forte proportion de colloïdes et de sablon et par les quelques minéraux des argiles présents. On peut se faire une idée de l'extrême division du sédiment en considérant que 20% seulement des particules ont un diamètre supérieur à 5 μ . Cette fraction est essentiellement constituée de quartz et de calcite (débris de coquillages)

D. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Dans la première partie, nous avons mis en évidence les minéraux principaux de la vase, soit le quartz, la calcite, la silice amorphe et éventuellement la pyrite. Ces divers constituants furent déterminés avec une anticathode de cuivre.

a) Détermination des composés du fer.

Les vases en général contenant un pourcentage élevé de fer (les vases du Grote Geul en contiennent près de 10%), on a essayé de préciser sous quelle forme celui-ci se trouve. Le rayonnement de l'anticathode de cuivre étant trop absorbé par les composés du fer, on a recours au rayonnement d'une anticathode de Fe, qui possède un coefficient d'absorption plus faible. Les autres minéraux seront moins bien mis en évidence, le rayonnement de l'anticathode de Fe

étant moins énergétique que celui du Cu.

Résultats.

On se trouve devant un problème complexe . La raie identifiée dans le diagramme réalisé avec l'anticathode de Cu comme étant la pyrite (ou éventuellement l'hématite) n'est pas proportionnellement plus intense en utilisant l'anticathode de Fe comme on pourrait s'y attendre pour un composé du fer. Cette raie ne paraît donc pas être due à la pyrite.

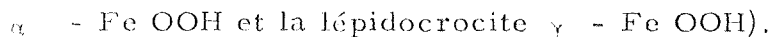
Le problème reste non résolu. On peut avancer plusieurs hypothèses :

- Le fer est lié aux minéraux des argiles tels que les micas (ou illites). Une partie certainement est liée à la glauconie, ce minéral ayant été reconnu au binoculaire grâce à sa forme en "boulle" particulière et sa couleur verte caractéristique.

Mais la faible proportion de minéraux des argiles ne permet pas d'expliquer quelques dix pour cent de fer .

- Le fer se trouve sous la forme de limonite colloïdale.

La limonite est en fait composée de deux hydroxydes de fer : la goethite et la lépidocrocite. Cette hypothèse semble d'autant plus plausible que la limonite se caractérise par de très faibles raies sur un diagramme de rayons X et que l'analyse thermique différentielle indique un phénomène endothermique à 220°C pouvant être la déshydratation d'un hydroxyde de fer (la goethite



En fait , il semble probable que le fer se trouve lié aux silicates et sous forme d'hydroxydes. Le pourcentage de fer pouvant se trouver sous forme de sulfure est très faible. En effet, en prenant le cas le plus favorable, c'est-à-dire dans l'hypothèse où le fer

serait sous la forme de pyrrhothine (Fe S), le pourcentage moyen de 12 % de SO₄ nous fait conclure que 80% du fer se trouve sous une autre forme.

b) Détermination des minéraux des argiles.

Les minéraux des argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates et se caractérisent par l'extrême finesse des particules et leur structure généralement en feuillets.

Un diagramme RX de la vase ne permet pas de les distinguer aisément, leur proportion étant faible. Dès lors on aura recours aux techniques spéciales. (A1)

Principe :

On met à profit la structure en feuillets des phyllosilicates. Au lieu de la plaquette des poudres classique où seul une partie des particules est orientée suivant la direction de celle-ci, on obtient une "plaquette orientée" par décantation sur une lame de verre d'une suspension de minéraux des argiles. De cette orientation préférentielle résulte une amplification des raies des argiles. Il s'agit ensuite de distinguer entre eux les cinq groupes.

Groupe de la kaolinite et de l'halloysite.

Groupe de l'illite (apparenté aux micas).

Groupe de la montmorillonite.

Groupe de la vermiculite.

Groupe de la chlorite.

La raie (OOI) permet de distinguer la kaolinite ($d=7,15\overset{\circ}{\text{Å}}$) et l'illite ($d=10\overset{\circ}{\text{Å}}$) des trois autres ($d=14\overset{\circ}{\text{Å}}$).

Pour différencier ces trois dernières on a recours aux tests suivants :

- saturation à l'éthylène glycol

La montmorillonite seule voit sa distance interréticulaire d du plan (OOI) passer de $14\overset{\circ}{\text{Å}}$ à $17,7\overset{\circ}{\text{Å}}$.

- chauffage de la plaquette à 500°C (on utilise pour cela une plaquette-support en verre de silice).

La distance interréticulaire d_{001} , du plan 001 de la montmorillonite et de la vermiculite passe à 10 Å.

Ainsi, tous les minéraux des argiles peuvent être mis en évidence d'une façon simple.

On peut résumer les tests dans le tableau suivant :

	d_{001} (Å)		
	Plaquette orientée	après chauffage à 500°C	après glycolage
Kaolinite	7,15	7,15	7,15
Illite	10,0	10,0	10,0
Chlorite	14,0	14,0	14,0
Montmorillonite	14,0	10,0	17,7
Vermiculite	14,0	10,0	14,0

Méthode

On étudie la fraction inférieure à 5 μ . On obtient celle-ci par décantation (de la fraction supérieure à 5 μ) d'une suspension de vase dispersée aux ultrasons. La fraction fine est lavée à l'eau distillée. Le volume de départ en vase est de $\pm 1/2$ cc. La fraction fine est dispersée dans un bécher contenant ± 400 cc d'eau distillée. On laisse décanter pendant deux jours après avoir disposé trois plaquettes de verre (deux plaquettes de verre à vitre et une plaquette en verre de silice) au fond du bécher.

Ayant retiré l'eau surnageante à l'aide d'une pipette (pour éviter des remous), l'eau restante est évaporée sous une lampe infra-rouge. La dimension des particules et l'orientation des feuilletts argileux sont vérifiées au microscope optique. Une plaquette (verre à vitre) est saturée d'éthylène glycol tandis que celle en verre de silice est chauffée à 500°C.

Comme il reste souvent de la matière cristalline autre que les argiles dans la fraction inférieure à 5 μ , on peut attaquer la vase de la façon suivante (A 1) :

- attaque à l'acide chlorhydrique $\frac{1}{10}$ N à chaud pour éliminer la calcite.
- attaque à l'eau oxygénée (5 volumes) pendant deux jours pour éliminer la matière organique.
- attaque au tartrate d'ammonium pour éliminer les sels de fer.

Ce traitement a un défaut : la montmorillonite est attaquée par les acides. Pour cette raison nous avons toujours étudié la matière avant et après attaque.

Résultats

- Le diagramme de la fraction fine indique la présence de
- minéraux des argiles : kaolinite et illite.
 - minéraux non argileux : sablon très fin
parfois quelques feldspaths
silice colloïdale.

L'identification de la kaolinite est délicate car elle a ses raies principales en commun avec la chlorite. Il est plus facile de mettre en évidence la présence de kaolinite que l'absence de chlorite; la raie 001 de la chlorite (14 Å) étant faible. La kaolinite a été reconnue au microscope électronique grâce à sa forme très caractéristique.

L'illite est présente dans la majorité des échantillons.

Le pourcentage de minéraux non argileux dans la fraction fine est encore assez élevé . On trouve du quartz jusque dans les fractions de l'ordre du micron. On peut vérifier ce fait au microscope. La proportion de silice colloïdale (bosse à 20°) augmente avec la finesse des particules.

On trouve le plus de feldspaths (orthoclases et plagioclases) dans la fraction comprise entre 14 μ et 20 μ .

Remarque .

Alors que l'étude par diffraction des rayons X se faisait en général sur l'appareil Norelco, on a préféré utiliser l'appareil Philips pour l'analyse de la fraction fine, la précision, et en particulier aux petits angles, étant meilleure.

E. ETUDE PAR FLUORESCENCE.

Dosage quantitatif des éléments.

Le dosage des éléments d'un sédiment est fait en général par voie purement chimique après mise en solution . Cette méthode étant longue et difficile, on a essayé de lui substituer un dosage rapide par fluorescence.

Principe

Le principe de la fluorescence a été expliqué dans la première partie de cette étude. Rappelons qu'il s'agit de l'émission par chaque élément présent dans la vase d'un rayonnement secondaire, suite à l'excitation par un rayonnement primaire. Il est évident que l'intensité du rayonnement secondaire est proportionnel

au pourcentage de l'élément analysé dans l'échantillon.

Il suffit d'établir des courbes étalon pour les éléments qu'on désire doser. On balaye avec le goniomètre les angles caractéristiques de ces éléments.

La hauteur des pics enregistrés donne immédiatement le pourcentage de l'élément.

Remarquons, cependant, que cette méthode n'est applicable que pour des éléments dont la teneur est supérieure à $\pm 0,1\%$.

Méthode.

On commence par déterminer par fluorescence les éléments principaux à doser et leurs pourcentages approximatifs. A l'aide de ces données on va confectionner des pastilles étalons dans lesquelles les pourcentages des divers éléments varient. Ceux-ci seront pris sous une forme telle qu'elle se trouve probablement dans les sédiments (quartz pour la silice, calcite pour le calcium, hématite pour le fer, kaolin de Zetlitz pour les argiles, rutile pour le titane, gypse pour le calcium et le soufre, feldspaths pour le sodium et le potassium.

Les pastilles doivent répondre à certaines exigences :

- la densité doit se rapprocher de celle de la vase.
- la compaction doit être toujours la même.
- il faut un même coefficient d'absorption massique moyen.

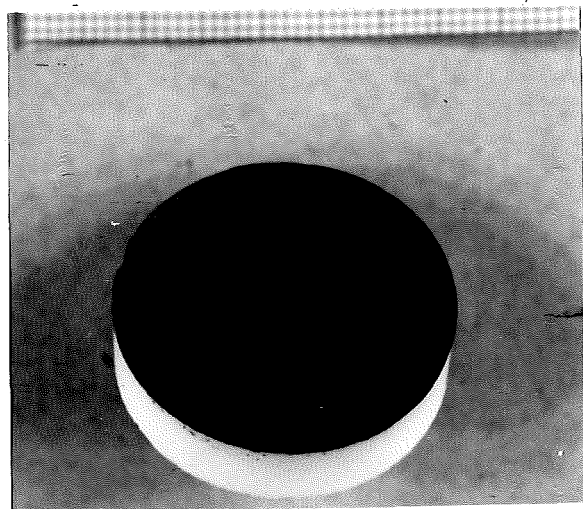
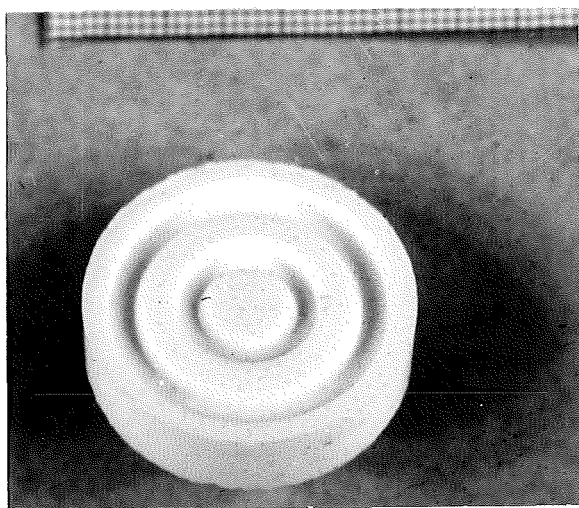
La réalisation et la conservation des pastilles étant délicates à cause de leur friabilité parfois grande, l'utilisation d'un support en acide borique s'est avérée très utile (12). Le principe est simple. Dans un moule, spécialement réalisé à cet effet, on presse, avec un piston spécial, une pastille en acide borique (matière inerte) ayant à sa face supérieure une série de cannelures concentriques. Ensuite, dans ce même moule, on presse par-dessus cette pastille

une prise de vase séchée et broyée à l'aide d'un piston plat. Cette technique présente de multiples avantages :

- la quantité de vase en poudre est beaucoup plus faible (1,7 g au lieu de 5 g).
- la manipulation de la pastille se fait sans précautions précieuses.
- la possibilité d'écrire le numéro de l'échantillon au dos.

Remarque.

On a utilisé ces pastilles pour la diffraction des rayons X. Les résultats sont excellents pour une étude qualitative mais nuls pour une étude quantitative, la pression nécessaire pour confectionner la pastille introduisant une orientation préférentielle.



Les graphiques qui suivent donnent les courbes théoriques et expérimentales. On a porté en abscisse le titre de l'élément (sous forme d'oxyde) en fonction du quotient du rapport de la hauteur du pic pour l'élément dans la matrice à celui du pic du fer d'un disque métallique en fer pris comme référence (pour éliminer les fluctuations dues à l'appareil) et du rapport de la hauteur du pic pour l'élément pur à celui du pic du fer du disque métallique de référence.

A partir des courbes expérimentales nous avons, pour effectuer les dosages, des échantillons de vase.

L'étude a porté sur la silice, l'aluminium, le fer, le calcium, le titane, le potassium, le soufre.

RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DES VASES

Echan- tillon	profon- deur (m)	Si O ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Ca O %	SO ₄ %	K ₂ O %	Ti O ₂ %
53 E1								
S 1	0,20	43,20	9,91	11,03	12,54	2,65	2,07	0,55
S 2	0,80	39,46	7,71	13,16	12,97	2,76	2,07	0,55
S 3	1,20	51,91	11,80	7,11	7,88	1,07	2,33	0,60
S 4	1,80	45,97	13,25	10,62	9,34	1,23	2,39	0,62
S 5	2,60	56,86	10,78	6,41	7,29	2,90	2,11	0,49
S 6	3,20	35,86	11,65	14,04	12,82	2,22	2,39	0,55
53 F								
S 7	0,20	38,08	12,23	12,10	12,90	2,58	2,20	0,57
S 8	0,80	40,16	9,46	12,81	8,19	2,86	2,29	0,58
S 9	1,20	46,61	13,03	9,92	8,04	1,11	2,53	0,66
S 10	1,80	48,88	11,33	9,65	8,38	1,05	2,58	0,65
S 11	2,60	43,58	8,59	10,97	6,14	3,91	2,14	0,50
S 12	3,20	43,95	8,74	14,04	12,68	9,05	1,70	0,43
53 G								
S 13	0,20	38,50	13,98	9,22	12,68	2,17	2,59	0,61
S 14	0,80	36,95	13,84	10,35	13,16	2,58	2,48	0,64
S 15	1,20	36,07	12,01	9,65	13,16	2,77	2,46	0,60
S 16	1,80	45,40	12,96	9,92	8,21	1,27	2,67	0,68
S 17	2,60	34,58	10,62	9,65	12,02	2,48	2,36	0,55
S 18	3,20	39,86	12,38	10,18	9,83	1,85	2,66	0,66

RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DES VASES

Echan- tillon	profon- deur (m)	Si O ₂ %	Al ₂ O ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Ca O %	SO ₄ %	K ₂ O %	TiO ₂ %
53 D								
S 19	0,20	37,87	11,79	10,18	12,74	2,90	2,26	0,57
S 20	0,80	42,54	10,64	10,18	12,86	3,00	2,26	0,61
S 21	1,20	39,98	10,85	9,85	12,00	2,52	2,26	0,61
S 22	1,80	57,29	7,94	7,30	7,43	1,02	2,34	0,62
S 23	2,60	43,93	13,48	10,35	7,88	1,19	2,34	0,62
S 24	3,20	61,72	8,52	6,14	6,50	2,07	2,25	0,55
53 E2								
S 31	0,20	39,29	10,27	12,10	12,25	2,81	2,21	0,57
S 32	0,80	41,33	9,54	9,82	12,31	2,90	2,13	0,86
S 33	1,20	42,54	6,36	11,93	6,94	6,55	1,66	0,47
S 34	1,80	40,21	9,83	10,18	9,35	2,17	2,38	0,59
S 35	2,60	45,36	12,31	9,56	8,18	1,85	2,53	0,58
S 36	3,20	44,19	10,64	10,53	9,36	1,76	2,26	0,61
73 B								
S 37	0,20	32,54	11,21	9,99	27,11	2,07	2,13	0,48
S 38	0,80	39,30	14,85	9,21	13,05	2,17	2,58	0,62
S 39	1,20	38,80	13,48	10,18	11,28	1,79	2,53	0,63
S 40	1,80	35,37	9,83	14,04	10,90	3,59	2,10	0,48
S 41	2,60	44,65	7,57	9,04	10,09	4,23	1,01	0,46
S 42	3,20	56,11	9,83	5,70	7,68	0,87	1,99	0,52

RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DES VASES

Echan- tillon	profon- deur (m)	Si O ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Ca O %	SO ₄ %	K ₂ O %	TiO ₂ %
72 M								
S 304	1,85	39,08	10,05	10,26	13,03	2,82	2,48	0,64
S 305	2,20	40,73	10,99	9,39	12,34	2,01	2,45	0,63
S 306	3,00	59,69	7,86	6,85	6,74	1,62	2,27	0,55
S 307	3,40	60,58	10,27	4,99	6,23	1,18	1,42	0,51
S 308	3,70	63,89	9,32	5,26	5,93	1,02	2,13	0,52
S 309	4,10	81,97	6,19	3,33	4,18	0,54	1,57	0,40
S 310	4,50	71,54	7,50	3,50	5,44	0,62	1,78	0,39
S 311	5,20	76,15	6,26	3,25	4,49	0,47	1,61	0,36
S 312	5,50	60,49	9,32	4,03	5,93	0,57	2,06	0,48
S 313	5,80	65,98	8,15	3,78	5,44	0,52	1,91	0,42
S 314	6,10	68,79	8,66	3,94	5,71	0,67	2,38	0,45
S 315	6,90	56,31	7,42	5,17	5,47	0,72	1,99	0,50
S 316	7,10	50,78	10,12	5,62	6,26	0,79	2,14	0,56
S 317	7,30	52,63	9,90	5,34	6,68	0,97	2,21	0,55
S 318	7,70	13,24	3,79	6,49	10,10	6,00	1,20	0,22
S 319	7,90	51,70	4,70	4,65	15,75	1,87	1,21	0,22
S 320	8,10	61,12	2,69	4,38	11,06	0,79	1,01	0,16
S 321	8,30	40,70	3,05	11,58	20,76	1,48	1,35	0,17

RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DES VASES

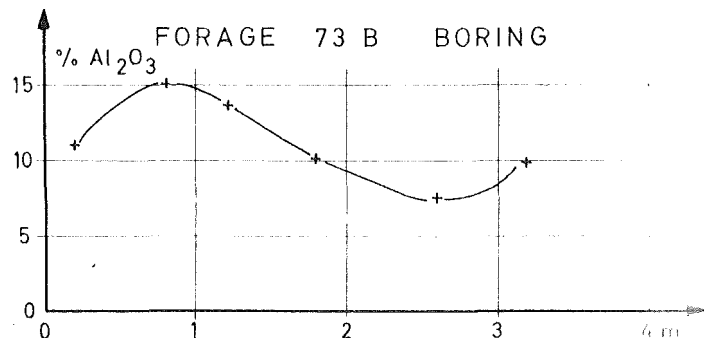
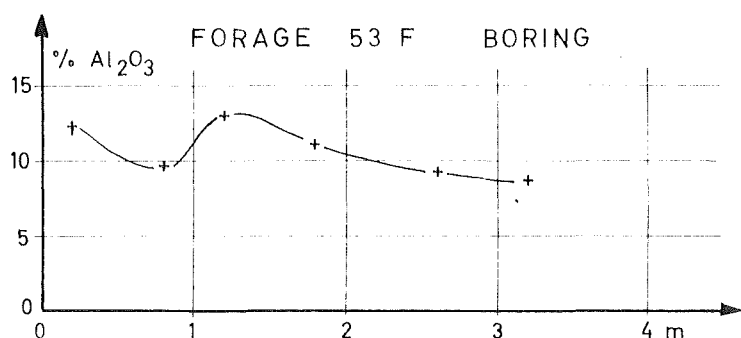
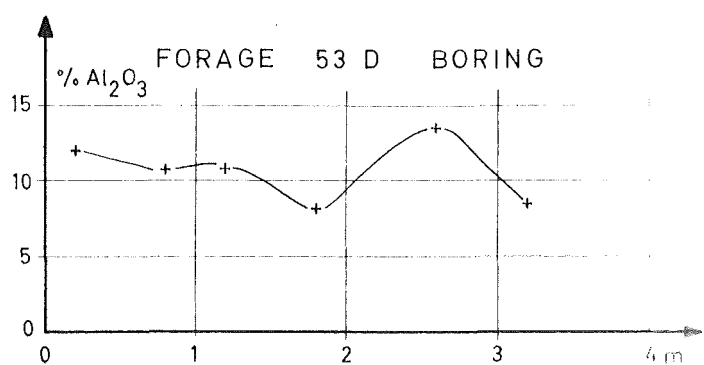
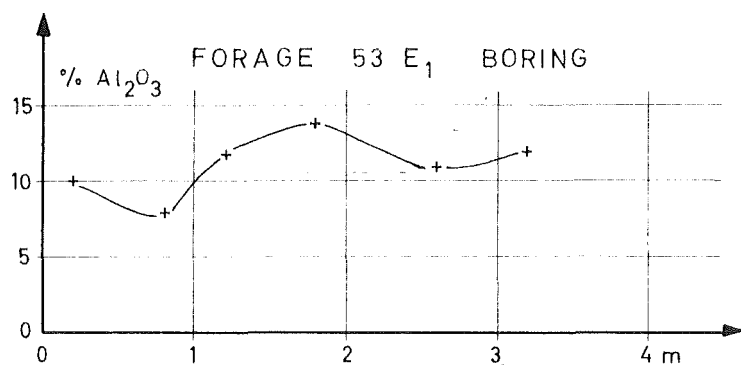
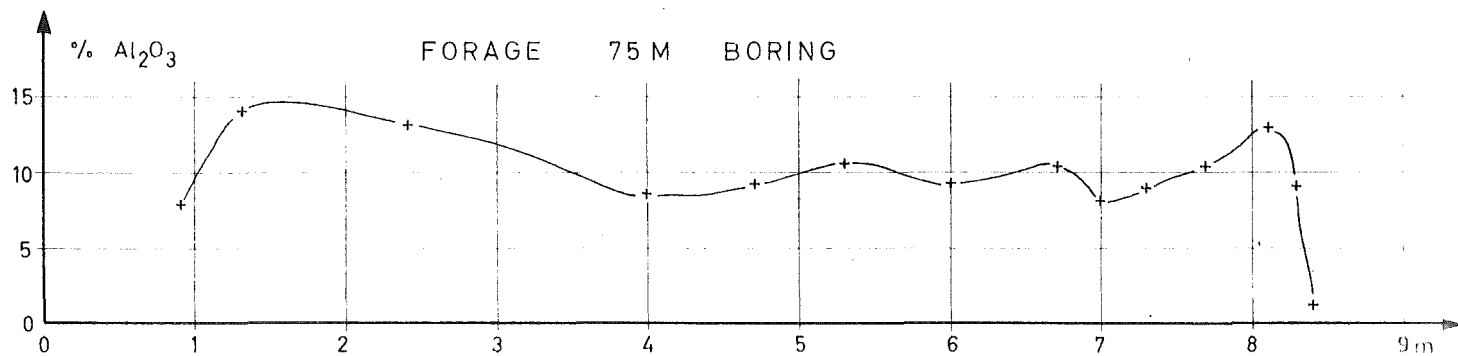
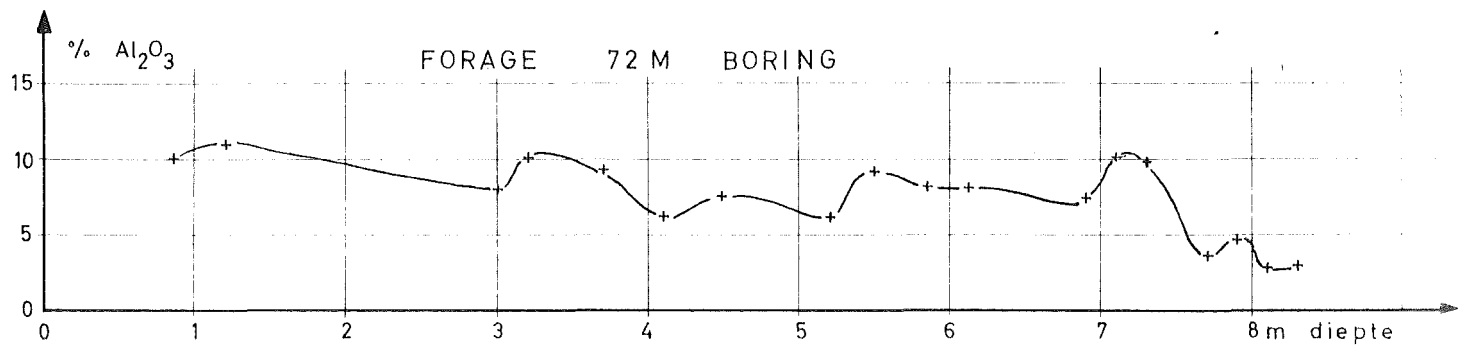
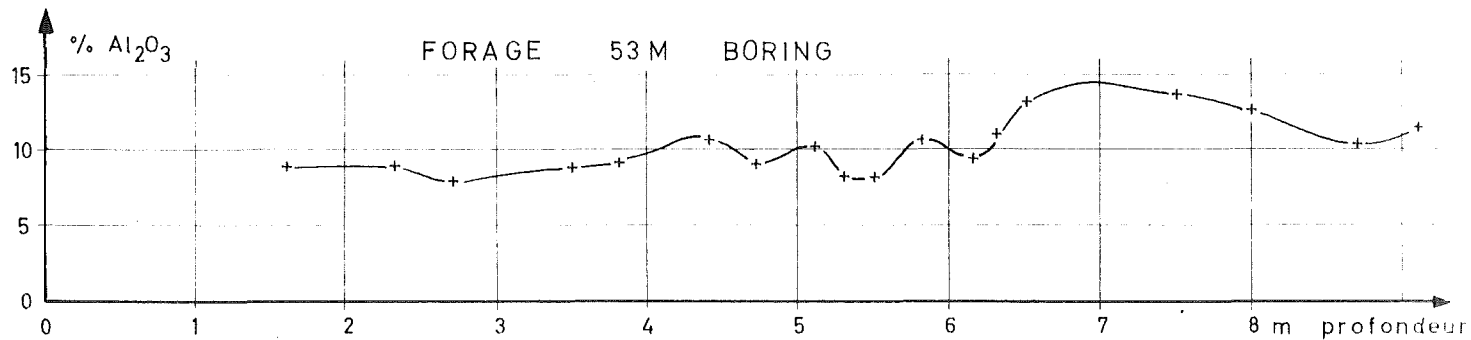
Echan- tillon	profon- deur (m)	Si O ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Ca O %	SO ₄ %	K ₂ O %	Ti O ₂ %
75 M								
S 322	0,90	38,62	7,79	12,00	12,24	7,53	1,10	0,36
S 323	1,30	53,63	14,19	7,28	7,68	1,31	2,50	0,64
S 324	2,40	55,68	13,10	6,84	8,23	1,22	2,50	0,64
S 325	4,00	64,09	8,45	6,22	7,13	0,86	2,46	0,61
S 326	4,70	67,23	9,03	4,91	5,68	0,80	2,17	0,50
S 327	5,30	71,06	10,48	4,47	6,25	0,70	2,11	0,29
S 328	6,00	67,89	9,18	4,39	6,33	0,72	2,03	0,49
S 329	6,70	61,78	10,27	5,72	7,08	0,72	2,22	0,55
S 330	7,00	68,18	8,15	4,65	6,09	0,67	2,05	0,50
S 331	7,30	69,13	8,89	4,39	6,15	0,65	2,13	0,50
S 332	7,70	62,56	10,12	5,35	6,33	0,75	2,34	0,55
S 333	8,10	62,88	12,89	6,67	6,63	0,80	2,40	0,63
S 334	8,30	64,09	9,18	6,06	8,79	0,77	2,04	0,44
S 335	8,40	76,28	1,01	4,21	12,72	0,73	1,21	0,19

RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DES VASES

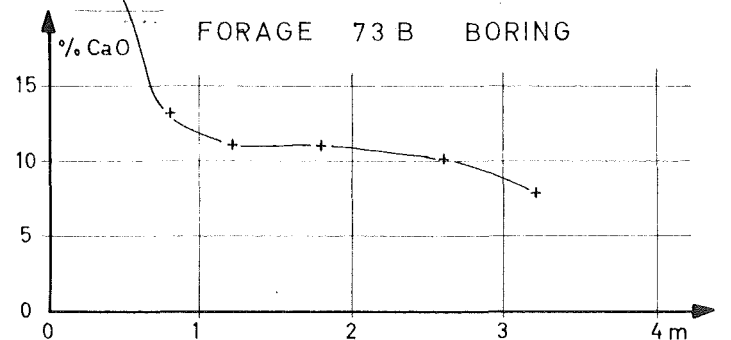
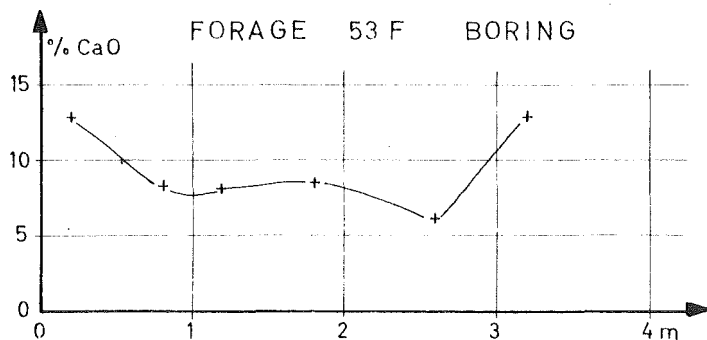
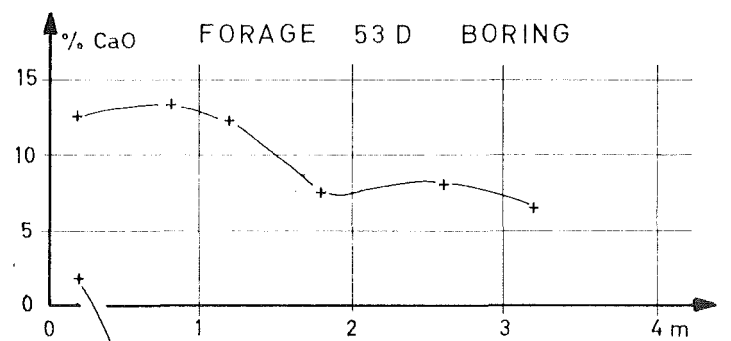
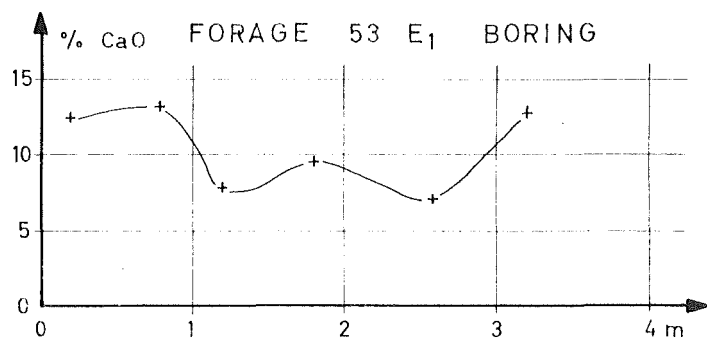
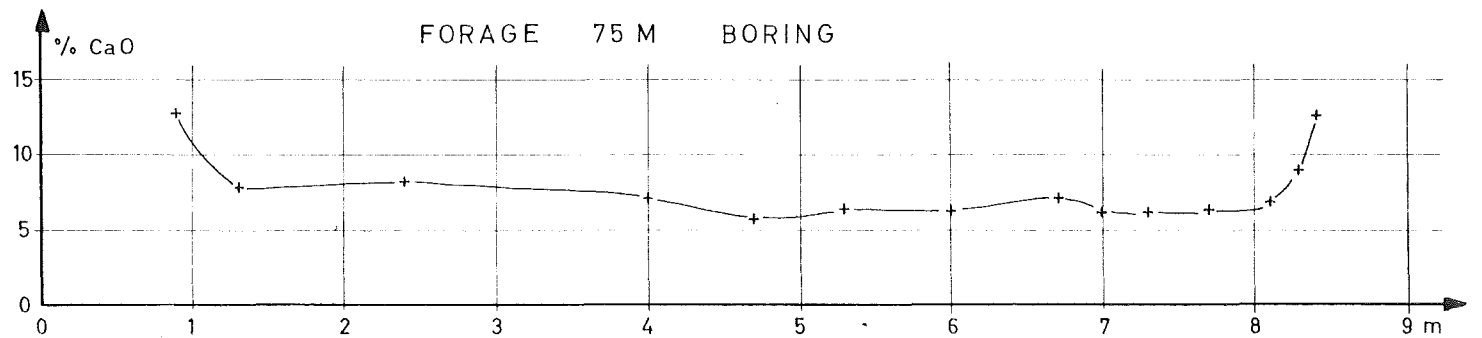
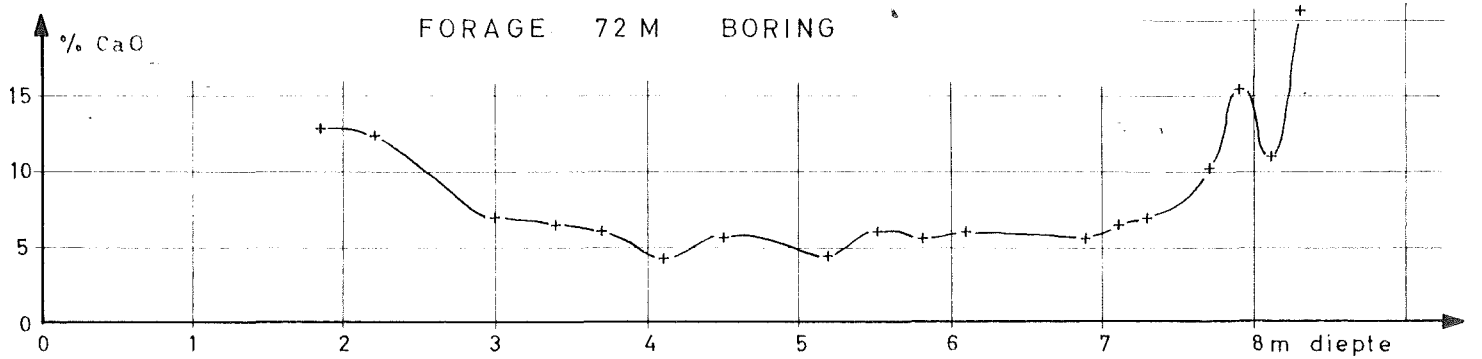
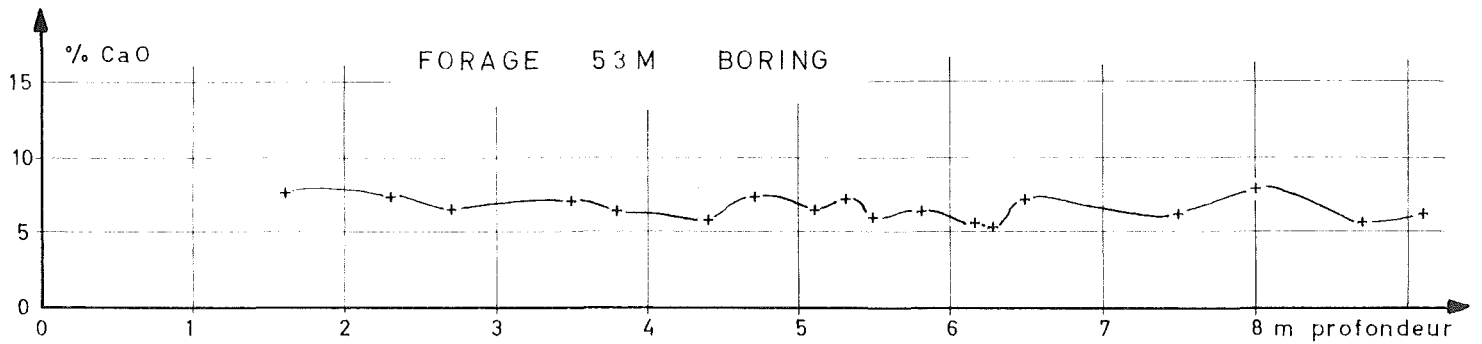
Echan- tillon	profon- deur (m)	Si O ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Ca O %	SO ₄ %	K ₂ O %	Ti O ₂ %
53 M								
S 336	1,60	44,03	8,81	8,33	7,48	1,16	2,21	0,61
S 337	2,30	44,06	8,89	8,51	7,23	1,19	2,18	0,59
S 338	2,70	52,83	7,94	5,18	6,38	1,49	1,98	0,53
S 339	3,50	68,58	8,30	4,99	6,83	1,42	1,54	0,58
S 340	3,80	75,79	9,03	12,99	6,23	1,13	2,12	0,48
S 341	4,40	77,68	10,48	3,60	5,80	0,97	1,88	0,42
S 342	4,70	59,85	9,18	6,58	7,44	1,75	2,41	0,58
S 343	5,10	71,06	10,27	3,94	6,50	1,23	1,97	0,45
S 344	5,30	68,07	8,30	4,83	7,29	0,90	2,23	0,49
S 345	5,50	79,96	8,30	3,42	5,69	0,48	1,79	0,30
S 346	5,80	67,35	10,84	3,68	6,34	0,67	1,84	0,43
S 347	6,15	77,14	9,54	3,86	5,88	0,62	1,98	0,42
S 348	6,30	68,27	10,99	5,09	5,29	0,59	1,96	0,50
S 349	6,50	54,60	13,32	7,54	7,19	0,84	2,45	0,64
S 350	7,50	54,60	13,76	6,67	6,16	0,84	2,25	0,59
S 351	8,00	56,86	12,53	5,53	6,94	0,89	2,30	0,55
S 352	8,70	65,10	10,34	4,65	5,71	0,71	2,02	0,49
S 353	9,10	59,85	11,43	5,70	6,21	0,99	2,17	0,24

TENEUR EN Al_2O_3 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR .

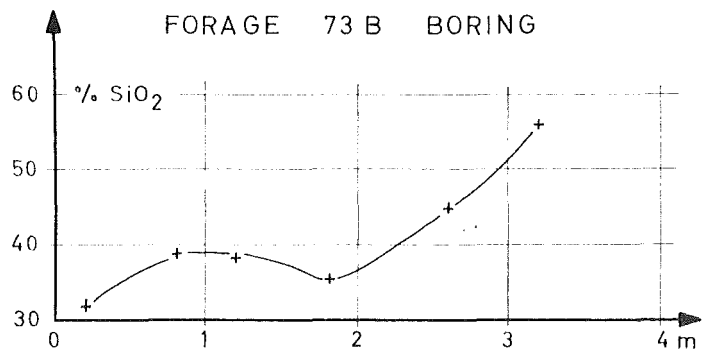
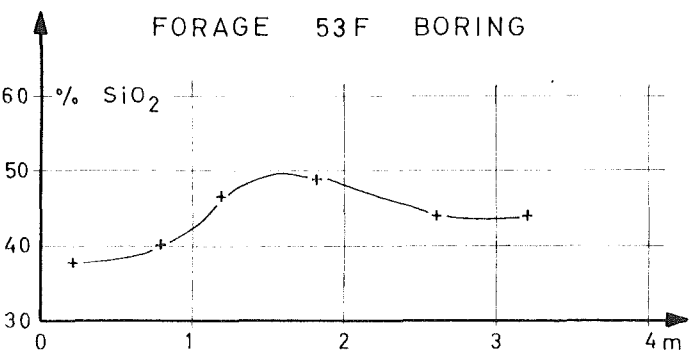
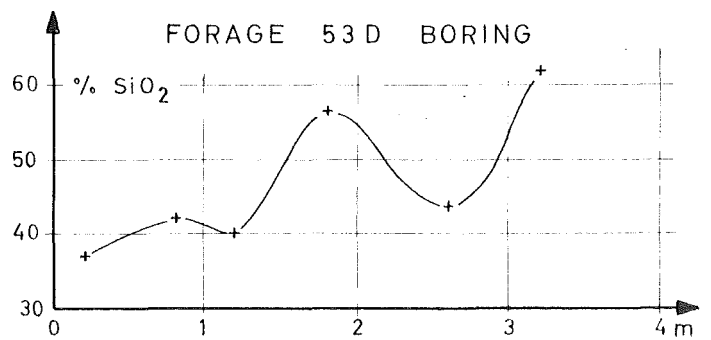
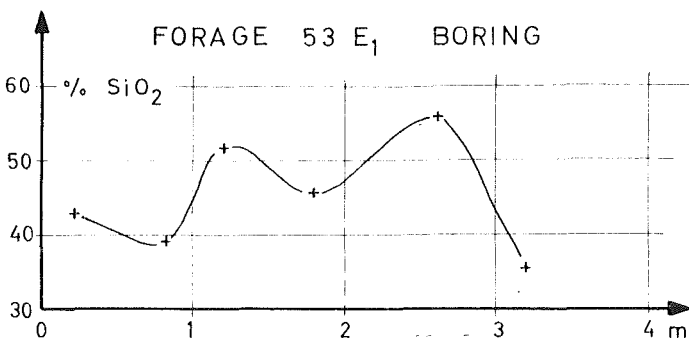
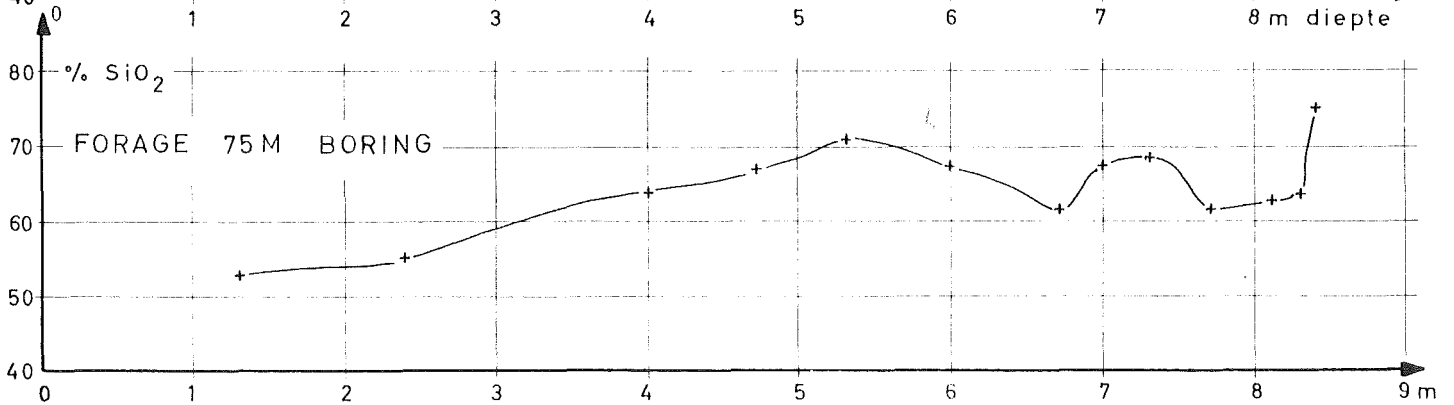
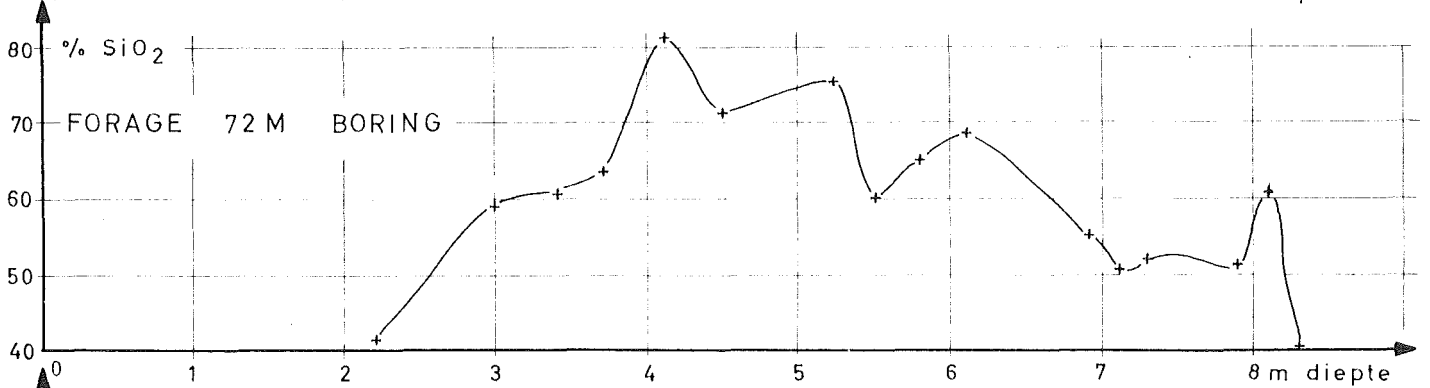
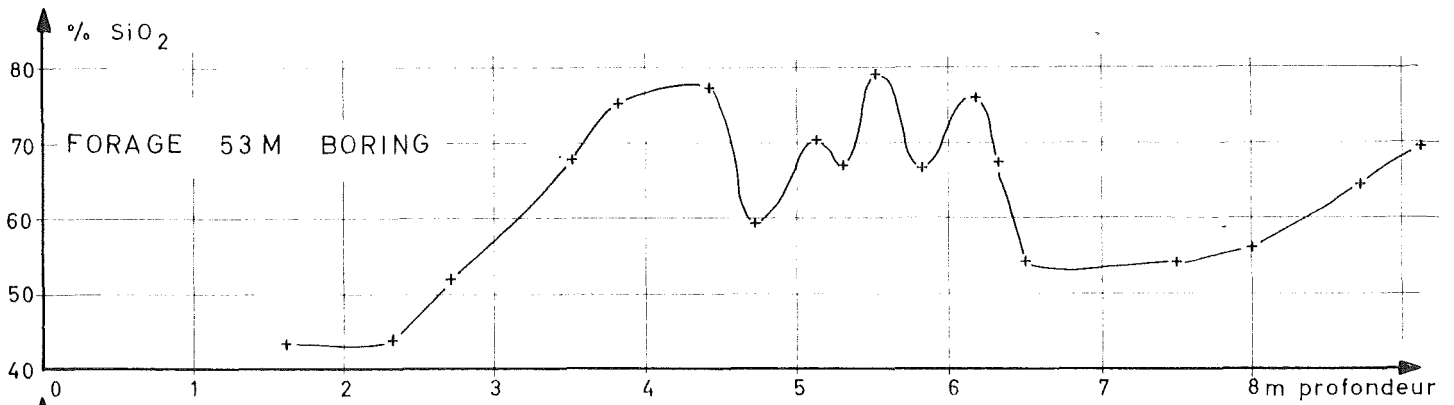
Al_2O_3 - GEHALTE IN FUNKTIE VAN DE DIEPTE .



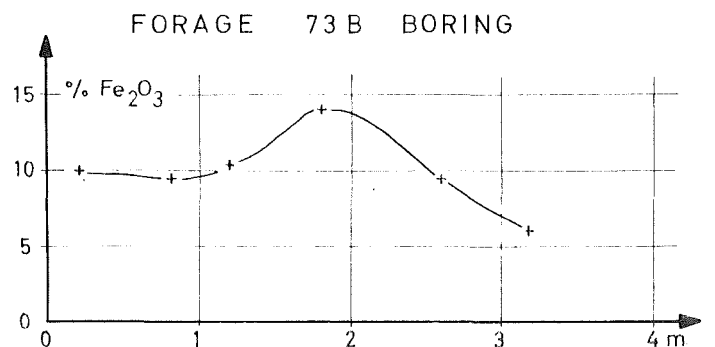
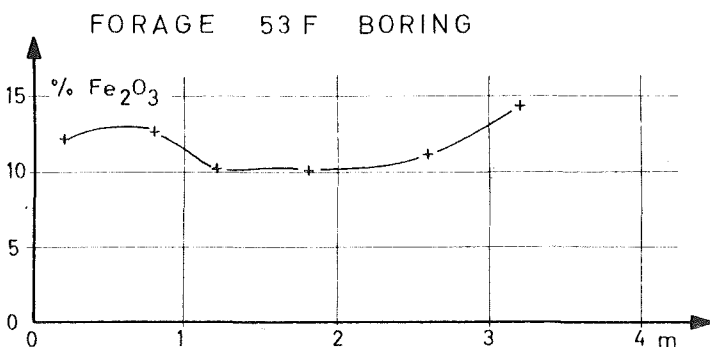
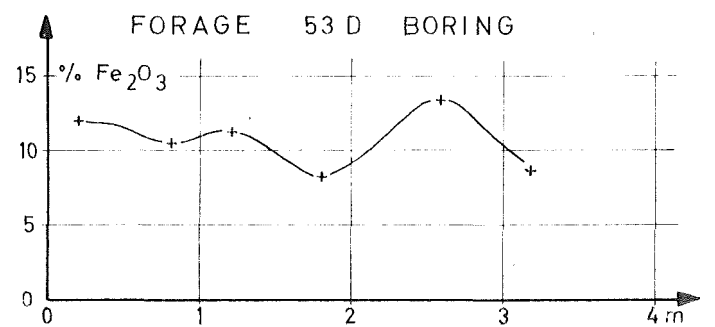
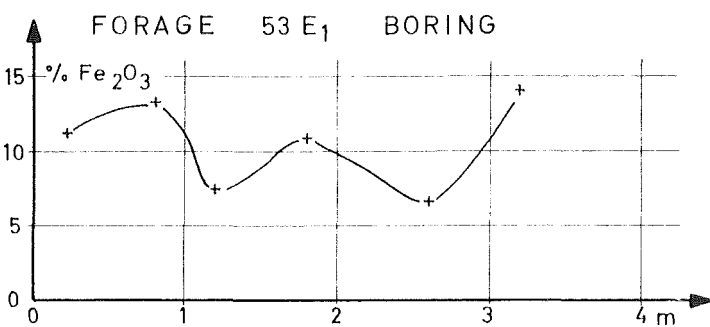
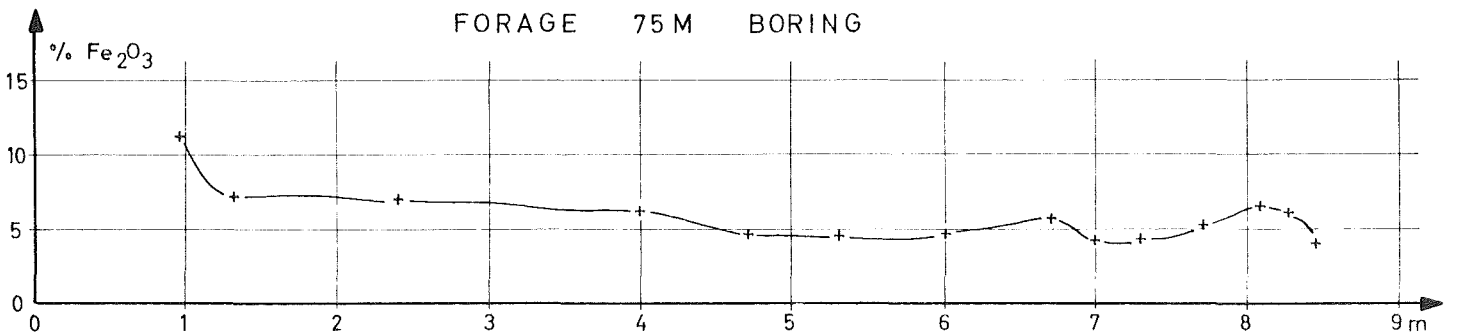
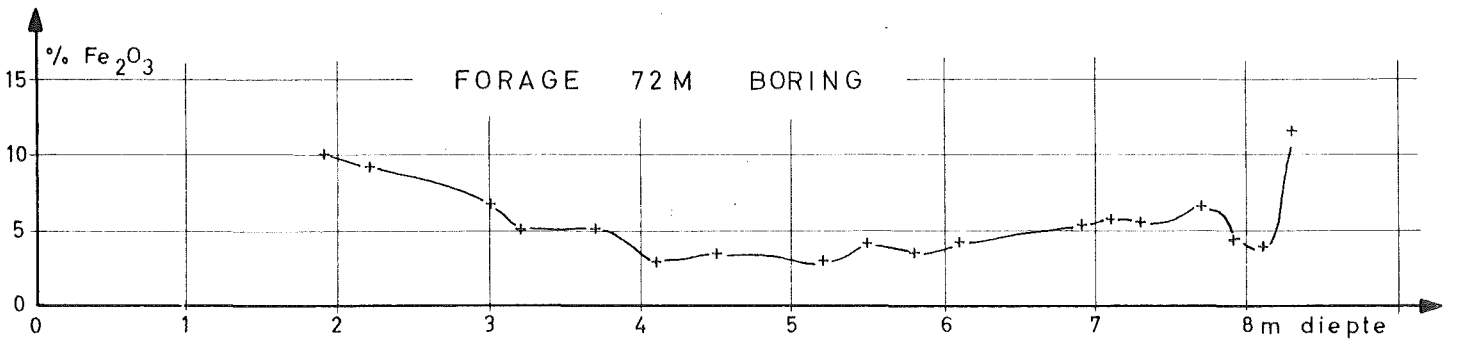
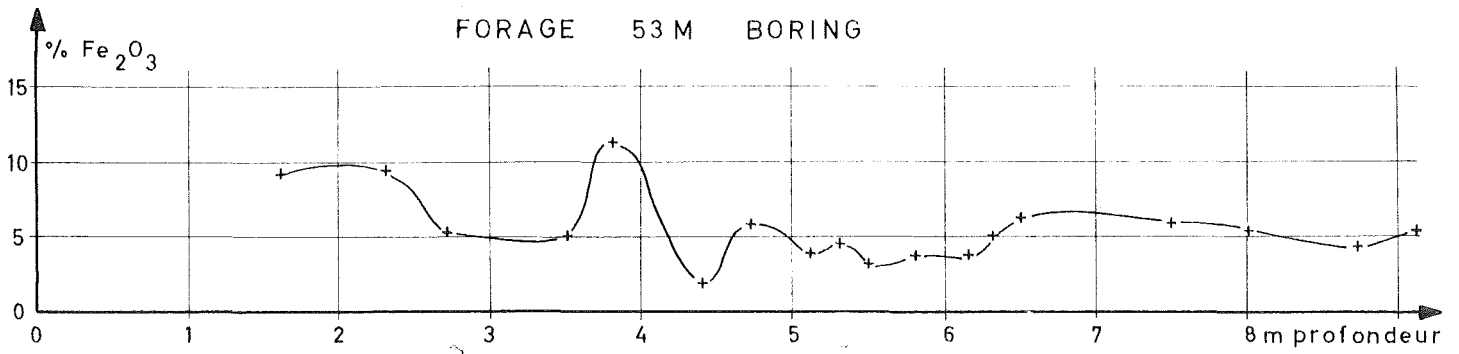
TENEUR EN CaO EN FONCTION DE LA PROFONDEUR .
 CaO - GEHALTE IN FUNKTIE VAN DE DIEPTE .



TENEUR EN SiO_2 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR .
 SiO_2 -GEHALTE IN FUNKTIE VAN DE DIEPTE .

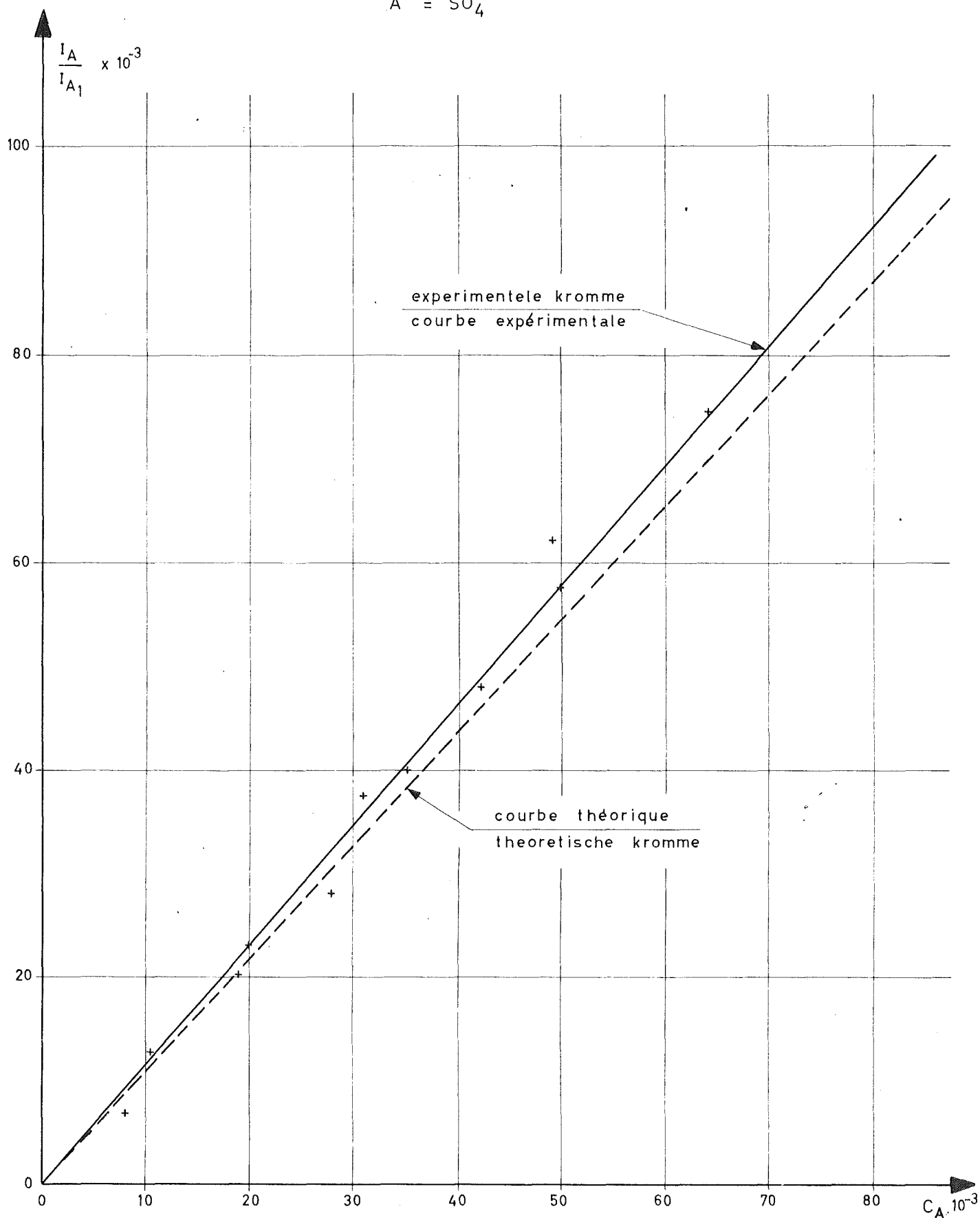


TENEUR EN Fe_2O_3 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR .
 Fe_2O_3 - GEHALTE IN FUNKTIE VAN DE DIEPTE .



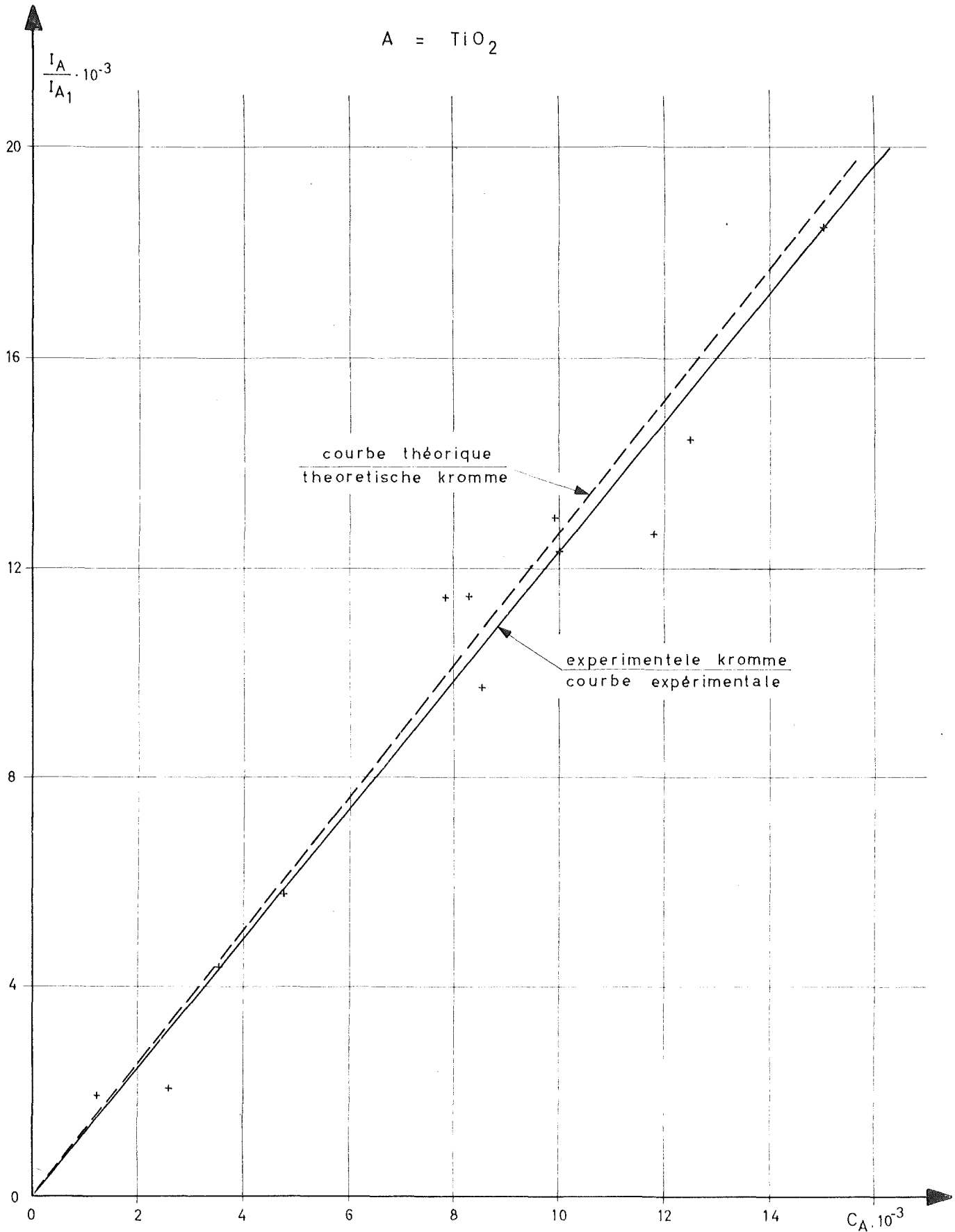
IJKKROMME VOOR HET ELEMENT : S
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT :

A = SO₄



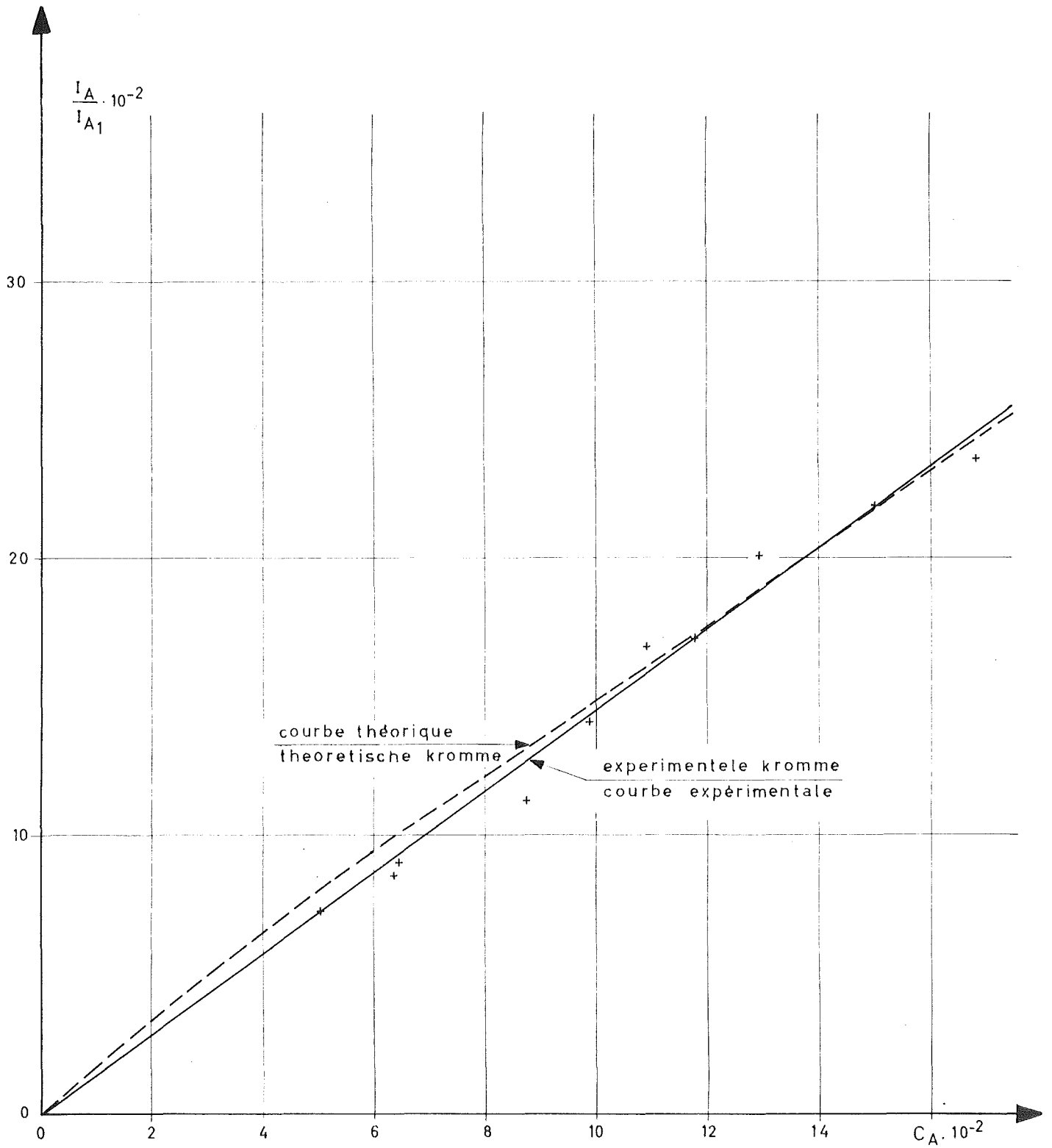
IJKKROMME VOOR HET ELEMENT : Ti
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT : Ti

A = TiO₂

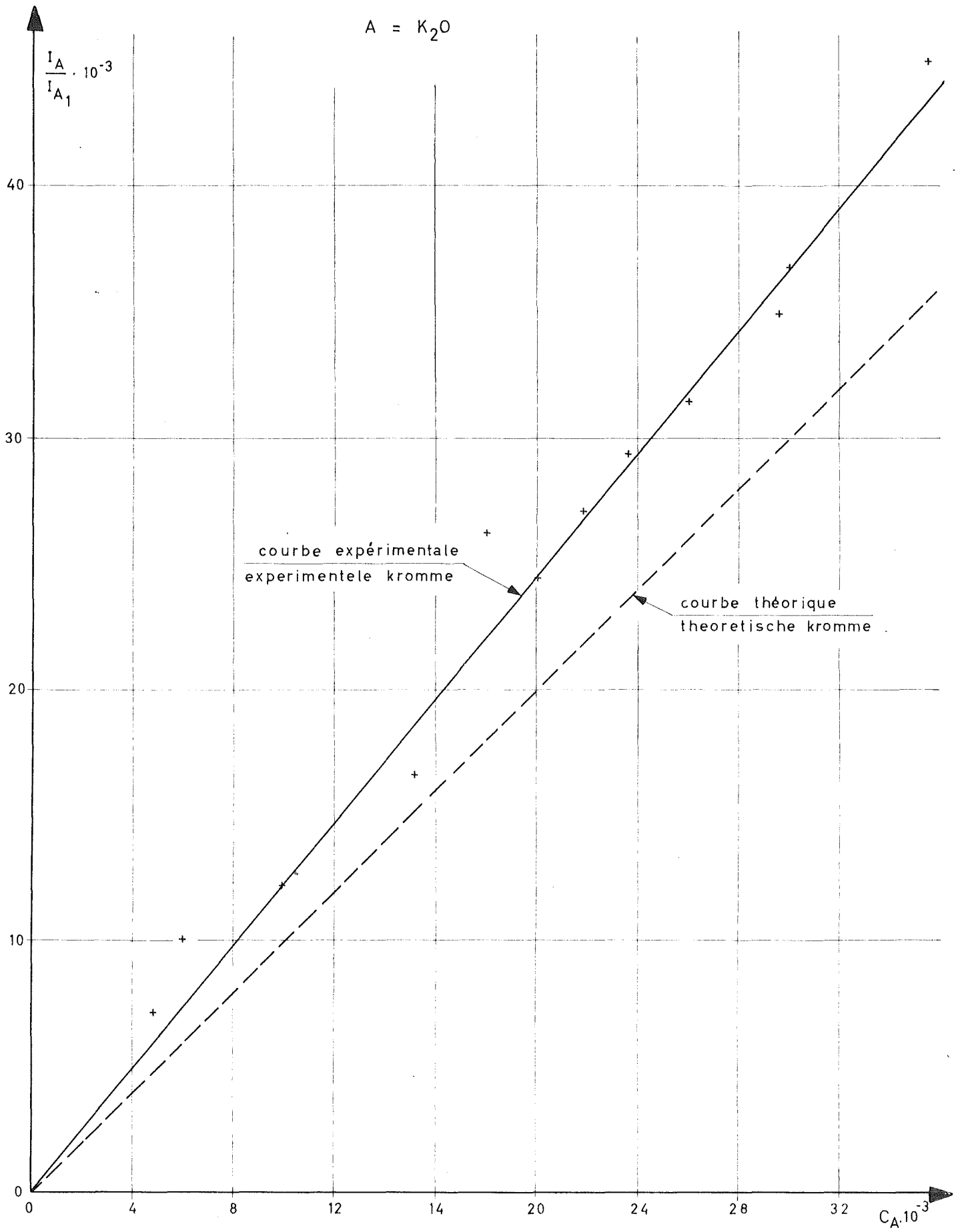


IJKKROMME VOOR HET ELEMENT : Ca
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT :

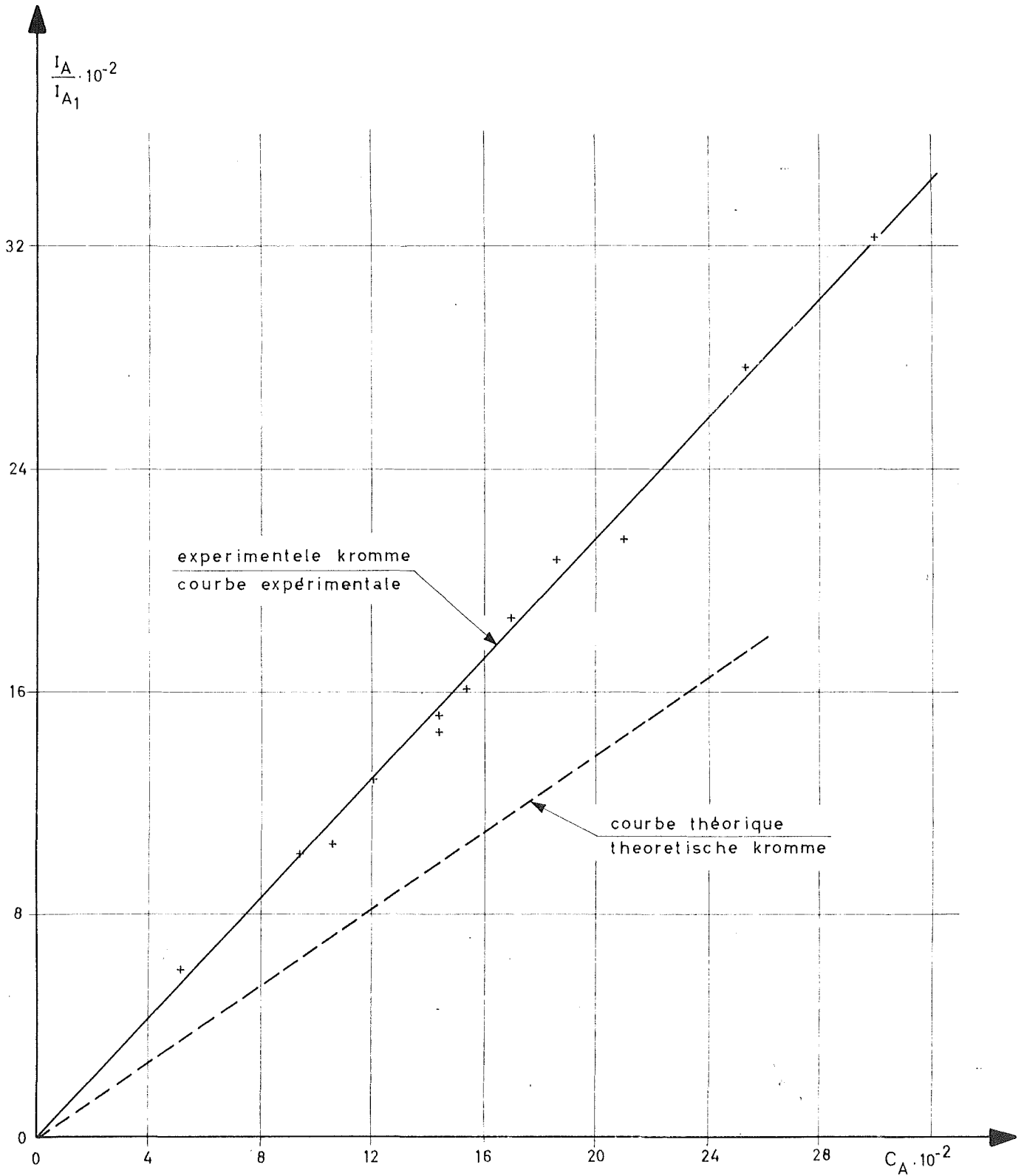
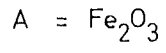
A = CaO



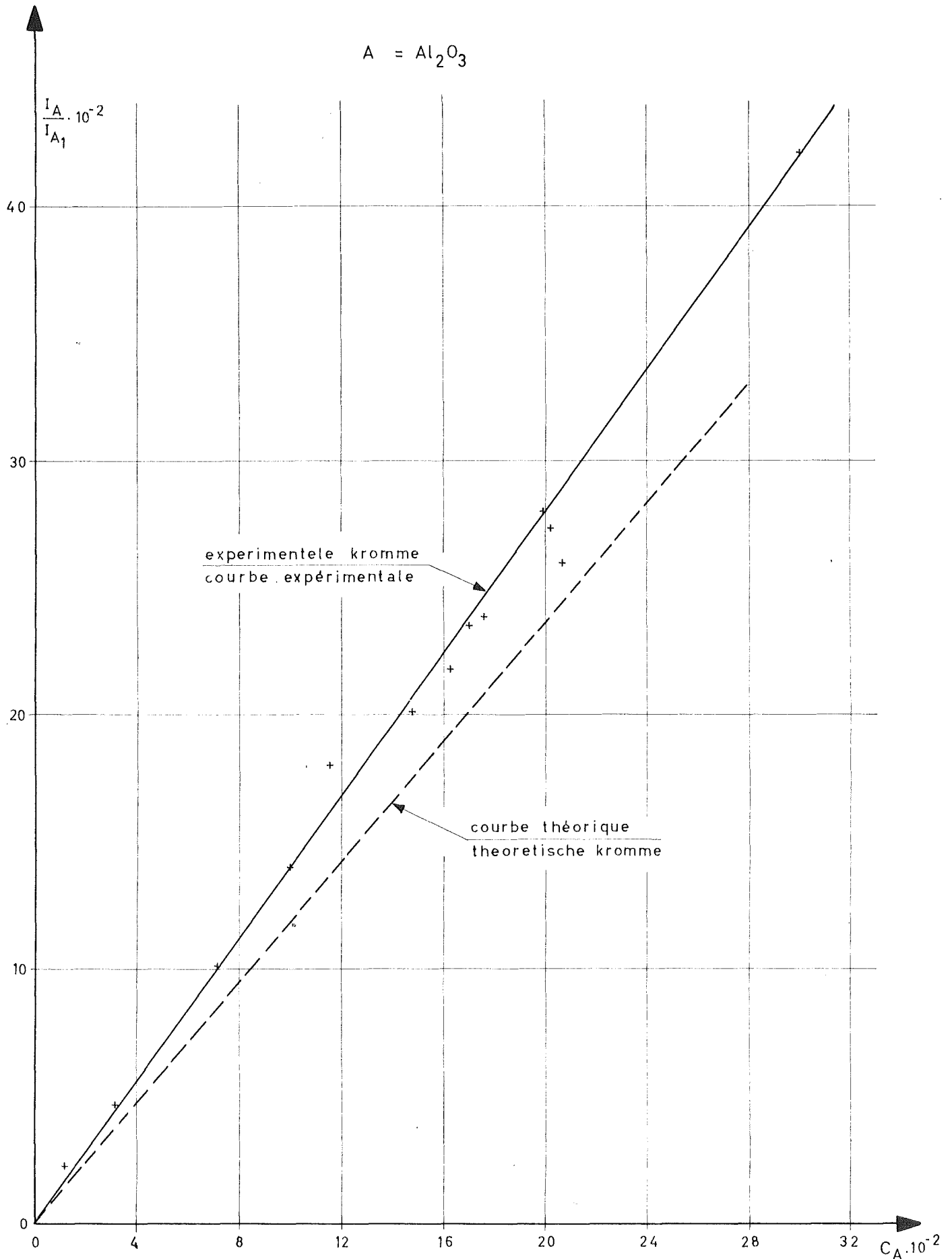
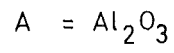
IJKKROMME VOOR HET ELEMENT : K
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT :



IJKKROMME VOOR HET ELEMENT :
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT : Fe

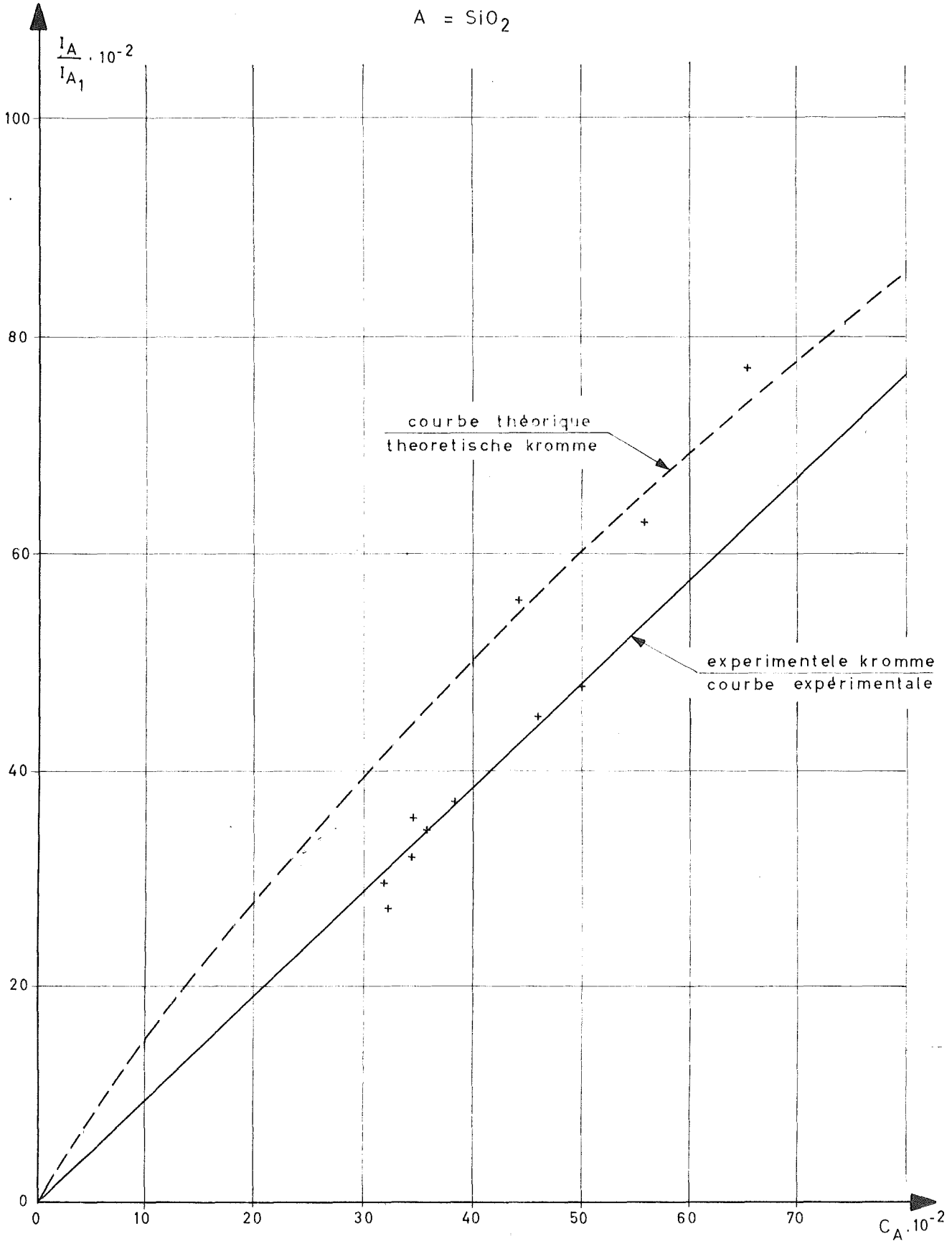


IJKKROMME VOOR HET ELEMENT : Al
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT :



IJKKROMME VOOR HET ELEMENT : Si
COURBE ETALON POUR L'ELEMENT : Si

A = SiO₂



Les résultats sont exprimés sous forme d'oxydes.

Cinq des six forages peu profonds analysés se trouvent sur un même profil en travers (le 53); les trois forages profonds sont alignés suivant un profil en long (75M, 72M et 53M); le forage 73B est isolé.

La silice varie dans des proportions importantes (30% à 82%). La chaux subit de faibles variations, 5% à 15%, l'alumine de 5% à 15%, le soufre (exprimé en SO_3) de 0,4% à 7% avec des teneurs exceptionnelles allant jusqu'à 9%. Le potassium exprimé en K_2O varie de 1 à 2,7%. Le titane exprimé sous forme de TiO_2 varie de 0,2 à 0,7% .

G. MICROSCOPIE.

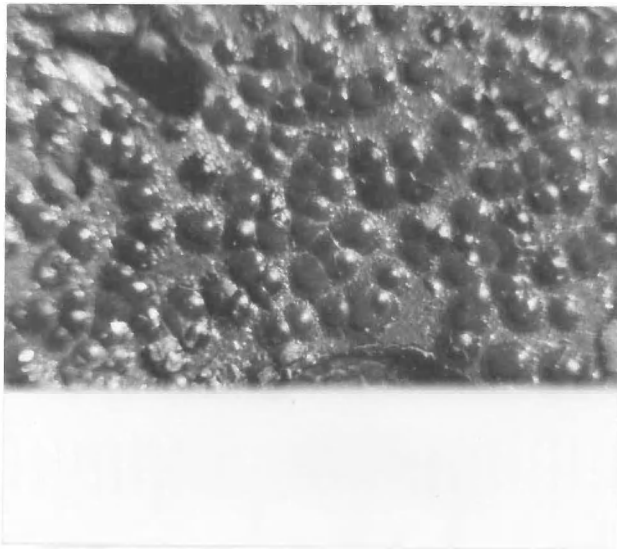
1. Microscopie optique.

Outre l'étude des diatomées et de la dimension des particules , la microscopie optique a permis de contrôler la qualité des plaquettes orientées ainsi que la dimension des particules qui les constituaient.

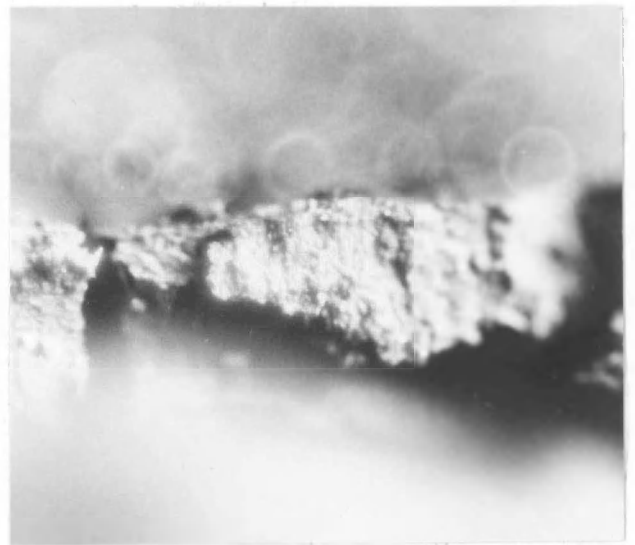
On a pu entrevoir le problème des bactéries grâce à l'observation d'une pellicule rouge brune à la surface d'un échantillon de vase (échantillon GG 53 DS 23). Après avoir mis cette pellicule en suspension on a pu observer plusieurs types de bactéries se mouvant dans l'eau. Outre le cortège classique de minéraux présents dans la vase et les diatomées on reconnaissait d'une part des plaquettes planes et grenues d'une couleur rouge brun et d'autre part des amas fibreux de la même couleur. Ces minéraux, produits par l'activité bactérienne, ont été identifiés

par la diffraction des rayons X avec anticathode de fer et par spectrophotomètre comme étant des hydroxydes de fer, la goéthite et la lépidocrocite.

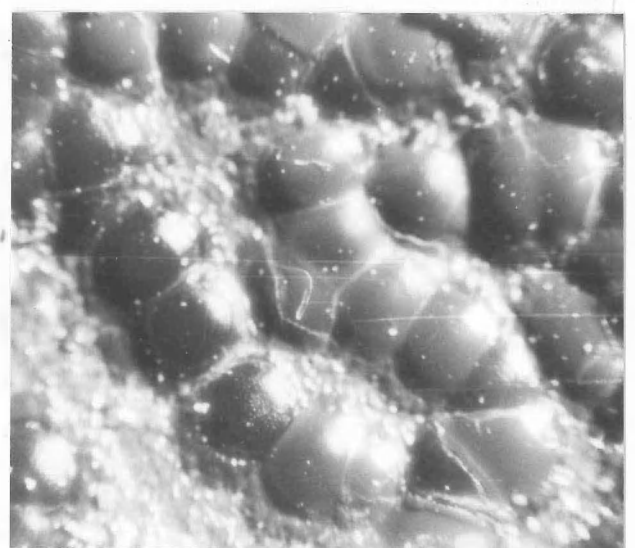
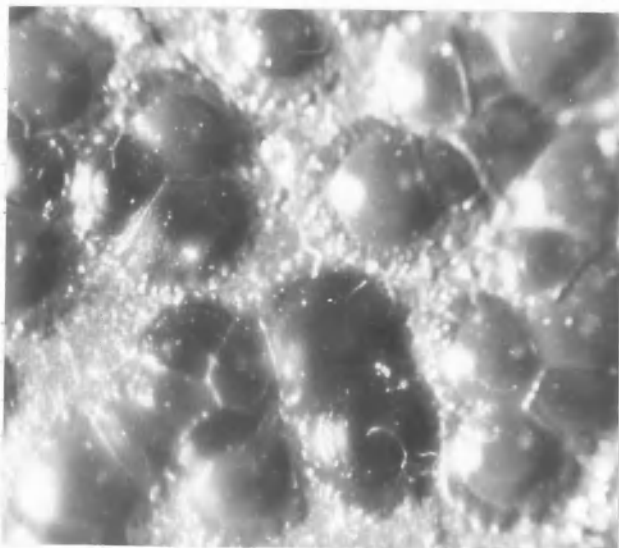
Les bactéries ont été identifiées comme étant des "*Leptothrix ochracea*" et des "*Gallionella ferruginea*" (Hl). Les amas fibreux sont des tubes de 2 à 3 μ de diamètre formés d'hydroxyde de fer dans lesquels vivent ces bactéries. Lorsqu'elles en sortent, il se forme une nouvelle gaine autour de leur corps. Ce sont donc des ferro-bactéries transformant le Fe^{++} en Fe^{+++} .



agrandissement : 2,5 x



agrandissement : 10 x

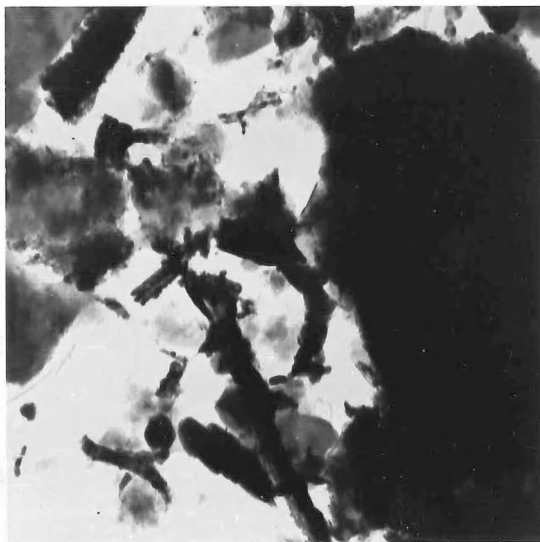
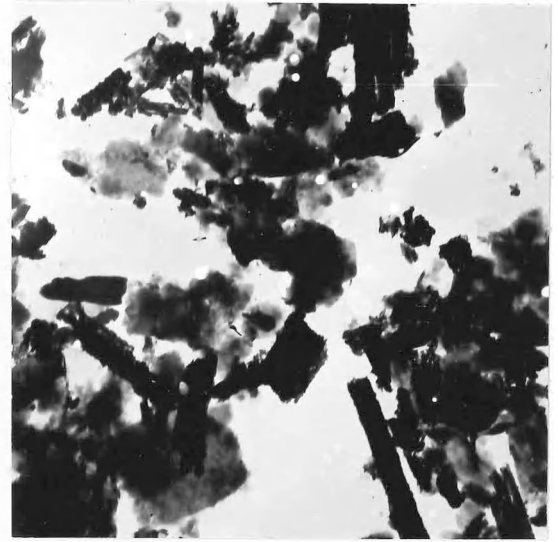
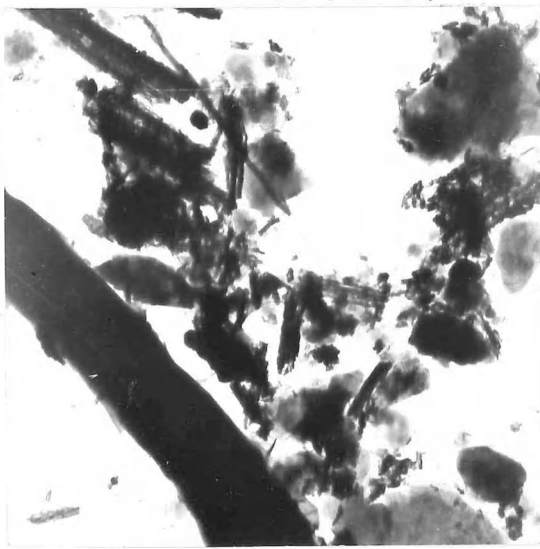


agrandissement : 10 x

2. Microscopie électronique.

Le grossissement linéaire maximum obtenu grâce au microscope électronique dont nous disposons est $\times 15000$. L'intérêt réside essentiellement dans l'étude des colloïdes et des minéraux des argiles.

Il faut avant tout signaler que la plupart des petites particules sont très mal formées. On reconnaît aisément le quartz, l'halloysite et le kaolinite, parfois la calcite et souvent des débris de diatomées.



Photos de l'échantillon GG 53 D. S.23. On remarque plusieurs particules de kaolinite et les amas tubulaires (constructions de bactéries).

H. DOSAGE DU CO₂:

Les dosages du CO₂ pour les vases du Grote Geul ont été effectués sur six forages peu profonds et un échantillon isolé. Cinq des forages se trouvent sur un même profil GG 53.

Echantillon GG 53 E 1	% CO ₂	Echantillon GG 53 F	% CO ₂	Echantillon GG 53 G	% CO ₂
S 1	10,41	S 7	11,26	S 13	10,21
S 2	11,20	S 8	11,20	S 14	14,65
S 3	6,12	S 9	6,16	S 15	11,30
S 4	7,20	S 10	6,39	S 16	5,90
S 5	4,64	S 11	5,05	S 17	10,39
S 6	10,45	S 12	4,00	S 18	7,38

Echantillon GG 53 D	% CO ₂	Echantillon GG 53 E2	% CO ₂	Echantillon GG 73 B	% CO ₂
S 19	11,75	S 31	11,00	S 37	14,23
S 20	9,13	S 32	10,72	S 38	10,16
S 21	8,90	S 33	5,53	S 39	8,35
S 22	3,63	S 34	8,75	S 40	5,94
S 23	3,40	S 35	6,13	S 41	6,21
S 24	3,05	S 36	8,10	S 42	5,80
P 5	8,22				

Echantillon GG 53 M	% CO ₂	Echantillon GG 72 M	% CO ₂	Echantillon GG 75 M	% CO ₂
S 336	6,03	S 304	9,09	S 322	7,89
S 337	6,62	S 305	8,07	S 323	4,60
S 338	3,98	S 306	3,76	S 324	4,40
S 339	3,20	S 307	4,05	S 325	3,45
S 340	3,34	S 308	3,30	S 326	2,02
S 341	2,94	S 309	2,56	S 327	3,04
S 342	3,91	S 310	2,87	S 328	3,37
S 343	3,18	S 311	2,36	S 329	8,78
S 344	3,10	S 312	3,82	S 330	3,48
S 345	2,95	S 313	3,41	S 331	2,79
S 346	3,02	S 314	3,60	S 332	3,51
S 347	3,09	S 315	3,25	S 333	3,29
S 348	2,84	S 316	3,88	S 334	5,00
S 349	4,38	S 317	3,78	S 335	6,83
S 350	4,62	S 318	7,80		
S 351	3,35	S 319	11,32		
S 352	2,98	S 320	6,49		
S 353	2,85	S 321	12,55		

1. DOSAGE DES MATIERES ORGANIQUES SOUS FORME DE CARBONE ORGANIQUE.

Cette détermination se fait par un dosage volumétrique (D4). On utilise pour cela une prise contenant moins de 8 milligrammes de carbone organique, ce qui correspond en général à $\pm 0,2$ g de vase séchée à 100°C .

Mode opératoire.

On ajoute à l'échantillon 10 ml $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ (4%), 15cc $\text{H}_2 \text{SO}_4$ concentré et on porte à ébullition pendant dix minutes, en refroidissant la vapeur par reflux.

Après avoir rincé à l'eau distillée (150cc) on filtre. Pour empêcher la formation de sels ferriques, on ajoute 7,5 cc $\text{H}_3 \text{PO}_4$ concentré (tampon) sur le filtrat.

Ayant ajouté quelques gouttes d'indicateur (4-5 diphenilamine sulfonate de Ba) on dose par une solution de sel de Mohr ($\text{Fe SO}_4 (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) le bichromate de potassium n'ayant pas servi à l'attaque.

Echantillon GG 53 E 1	% C org	Echantillon GG 53 F	% C org	Echantillon GG 53 G	% C org
S 1	2,74	S 7	4,43	S 13	3,48
S 2	4,34	S 8	3,83	S 14	2,95
S 3	3,73	S 9	3,41	S 15	4,37
S 4	3,65	S 10	3,83	S 16	4,74
S 5	4,55	S 11	7,64	S 17	3,49
S 6	4,95	S 12	18,80	S 18	4,55

Echantillon GG 53 D	% C org	Echantillon GG 53 E2	% C org	Echantillon GG 73 B	% C org
S 19	3,93	S 31	4,24	S 37	2,76
S 20	3,38	S 32	3,04	S 38	3,47
S 21	4,00	S 33	11,27	S 39	3,37
S 22	3,61	S 34	4,65	S 40	8,36
S 23	4,62	S 35	5,69	S 41	7,54
S 24	3,03	S 36	3,56	S 42	2,46

Echantillon GG 53 M	% C org	Echantillon GG 72 M	% C org	Echantillon GG 75 M	% C org
S 336	4,39	S 304	3,96	S 322	9,08
S 337	3,87	S 305	3,66	S 323	3,12
S 338	5,94	S 306	4,70	S 324	2,92
S 339	2,40	S 307	3,47	S 325	3,17
S 340	1,80	S 308	3,22	S 326	2,03
S 341	1,75	S 309	1,92	S 327	1,13
S 342	3,06	S 310	0,92	S 328	1,10
S 343	1,32	S 311	1,65	S 329	1,49
S 344	1,88	S 312	1,92	S 330	3,41
S 345	2,43	S 313	2,10	S 331	1,08
S 346	1,89	S 314	2,33	S 332	3,71
S 347	2,14	S 315	3,10	S 333	3,37
S 348	2,59	S 316	3,46	S 334	3,31
S 349	4,00	S 317	4,69	S 335	0
S 350	4,59	S 318	35,65		
S 351	4,74	S 319	4,35		
S 352	3,12	S 320	1,11		
S 353	4,10	S 321	1,03		

CHAPITRE II. - CONCLUSIONS.

Les vases du Grote Geul ont une composition élémentaire variable suivant la profondeur . Les trois à quatre premiers mètres contiennent moins de silice (Si O_2) et plus d'alumine (Al_2O_3), de chaux (Ca O) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Passé cette zone la teneur en silice augmente, alors que les pourcentages des trois autres oxydes diminuent, et cela sur une épaisseur de vase d'environ trois à quatre mètres. La couche du fond a des caractéristiques se rapprochant sensiblement de la vase trouvée en surface.

D'une manière générale on peut dire que les vases du Grote Geul contiennent peu de silice et peu d'alumine, alors que leurs pourcentages en fer, en chaux sont élevés. Ce sont des vases organiques et certains échantillons contiennent même des débris de roseaux.

La granulométrie de ces sédiments est exceptionnellement fine (le diamètre moyen est voisin du micron).

Les caractéristiques mécaniques déplorable des sédiments emplissant le chenal appelé Grote Geul, sont dues à l'extrême finesse des particules, la forte proportion de colloïdes, et les teneurs élevées en fer et en matières organiques. Il ne semble pas y avoir de méthodes chimiques simples permettant la stabilisation de ces vases.

Mars 1965

BIBLIOGRAPHIE.

- A. 1. ALEXANIAN(C) ROUGE(P. E.) et VATAN(A).
Progrès récents dans l'étude minéralogique
des roches sédimentaires à grains fins. Rev.
Inst. Fr. Pétrole, 1954, vol. IX , n°6 p.243-261.
- D. 4. DURIEZ et ARRAMBIDE.
Nouveau traité de matériaux de construction
T. I. p.271.
- H. 1. HENRICI (A. T.) M. D.
The Biology of Bacteria
D. C. Heath and Compagny 1948.
- H. 2. HAUTECLER M. , HANS A. , LESIR M. ,
HANCART J.
Analyse quantitative, rapide, par fluorescence
des rayons X, des minerais de fer et agglomérés
aux usines de Hainaut-Sambre-Charleroi,
Conférences du Colloque de Madrid.
N. V. Philips-Département Appareils Scientifiques
Eindhoven-Pays-Bas.
-