



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
 ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
 Université Abbès Laghrou -khenchela
 FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
 Département sciences de la matière



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master Académique.

Spécialité; chimie

Option: chimie analytique

et environnement .

Etude comparative entre les différents type d'argiles identification et application

Réalisé par :

- Zitouni saoussen .
- Azzeb basma.

Soutenu devant le jury composé de :

Président	HAMMADI FAYZA	MCB	Université Abbès Laghroukhenchela
Examineur	TAKOUACHET REDOUANE	MCB	Université Abbès Laghrou -khenchela
Encadreur	BAKHA ABD EL-GHANI	MAA	Université Abbès Laghrou -khenchela
Co-Encadreur	BADIS ZAKARIA	MAA	Université Abbès Laghrou -khenchela

Année Universitaire:2019/2020

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la volonté et la patience pour mener à terme ce travail modeste.

Mes premiers remerciements s'adressent à ma professeuse Mr BAKHA HANI (que le dieu ait pitié de lui) pour sa supervision et son aide documentaire ou il est m'a aidé et accompagné et fatigué avec moi lors de notre Sortie scientifique pour mener à bien ce modeste projet.

Je tiens également à remercier le professeur Mr BADIS ZAKARIA pour sa supervision et son soutien et de ses encouragements tout au long de mon travail.

Je tiens à remercier très vivement les membres de jury de ce mémoire .

Je remercie chaleureusement le responsable de l'usine TIMGAD CERAM , ainsi tous ce qui travaillant dans cet usine de ses aides et soutiens morales et matières.

Je n'oublie pas de remercier tous les professeurs de l'Université de ABBAS LAGHROUR.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

À MES CHERSPARENTS

AUCUNE dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous m'avez apporté depuis que je suis une p'tite fille et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

À mes frères et sœurs bien-aimés et merveilleux

Mabrouka, Nasira, Hakim et Son épouse saliha , Faisal, Wassila, Souad, Fairouz et Son mari Rabie.

En témoignage de mon amour fraternel, de ma profonde affection et de ma gratitude, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès, et que Dieu vous préserve tous pour moi. et Je vous remercie pour leurs conseils, aides, et encouragements pour moi .

Surtout mon frère Hakim, qui m'a aidé et accompagné et fatigué avec moi lors de notre Sortie scientifique pour mener à bien ce projet.

Àmes enfants et filles bien-aimés

Wassim Affectueux , Intelligente Imad Al-Din , la belle Manar El salaam et le plus bel enfant du monde, Aseel Abdul-Ghafour .

Aucune dédicace ne peut exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, et cela me remplit de joie .

Que Dieu vous protège, illumine votre chemin et vous aide à votre tour à réaliser vos meilleurs vœux.

À mes amis toujours: Mon compagnon d'abord dans ce travail Basma Pour être le meilleur ami et partenaire de ce projet et Salama, Soumaya, Iman, Radhia ... En mémoire de notre amitié sincère et profonde et des moments joyeux que nous avons passés ensemble.

Vous trouverez dans cet ouvrage l'expression de mon profond respect et de ma sincère affection.

Saoussen

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

À mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous m'avez apporté depuis que je suis une p'tite fille et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie



À mes frères et sœurs bien-aimés et merveilleux

Soufiane, Aldjia, Yamina , Seif eddine , Sana et Noura

En témoignage de mon amour fraternel, de ma profonde affection et de ma gratitude, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès, et que Dieu vous préserve tous pour moi. et Je vous remercie pour leurs conseils, aides, et encouragements pour moi .

Surtout mon frère Soufiane, qui m'a toujours soutenu tout au long de ma carrière universitaire et m'a aidé et accompagné et fatigué avec moi lors de notre Sortie scientifique pour mener à bien ce projet.

À tous les petits-enfants bien-aimés de notre famille

Que Dieu vous protège, illumine votre chemin et vous aide à votre tour à réaliser vos meilleurs vœux.

À ma tante Noura et sa fille Wahiba

qui sont considérés comme ma deuxième famille, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès, et que Dieu vous préserve tous.

À mon cousine et mon ami bien-aimé Lamia

je te souhaite une vie pleine de bonheur et que Dieu te préserve

À mes amis toujours: Mon compagnon d'abord dans ce travail saoussen Pour être le meilleur ami et partenaire de ce projet et Kamilia, Salma, Soumia, Iman, Ahlem et Fatima ...

En mémoire de notre amitié sincère et profonde et des moments joyeux que nous avons passés ensemble.

Vous trouverez dans cet ouvrage l'expression de mon profond respect et de ma sincère affection.

Basma

Sommaire

Introduction.....	01
Chapiter I : Les argiles du sol	02
I. Les argiles du sol	02
I. 1. Définition	02
I. 1. a. Définition minéralogique	02
I. 1. b. Définition granulométrique	02
I. 2. Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols	03
I. 3. Structure des phyllosilicates – Argiles des sols	03
I. 3. a. Structure générale des argiles	03
I. 3. b. Eléments structuraux des feuillet.....	06
I. 3. c. Espaces interfoliaires	07
I. 3. d. Les substitutionsisomorphiques	08
I. 3. e. Compensation des charges	08
I. 4. Classification des minéraux argileux	09
I. 5. Association de l’argile avec d’autres composés du sol	09
I. 5. a. Association avec des composés minéraux	09
I.5. b. Association avec des composésorganiques	10
I.6. Argiles dessols-Minéralogie.....	12
I.7. Lessmectites	13
I. 8. Les minéraux argileux interstratifiés	16
I. 9. Principales propriétés physico-chimiques des smectites.....	17
I.9. a. Les propriétés degonflement	17
I. 9. b. Propriétés d’échange	18
I.9. c. Phénomèned’échange	18
I. 10. Effet Hofmann-Klemen	20
Chapiter II : Matériel et méthode résultant et des cations.....	
II Matériel et méthode résultant et des cation	21
II.1 Matériaux et techniqued’étude.....	21
II.1.1. Matériaux utilisés.....	21
II.1. 2. Techniques d’étude.....	24

Sommaire

II.1.2.a. Granulométrie.....	24
II.1.2.b. Caractérisation des matériaux argileux par diffraction aux rayons X..	25
II.1.2.c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR.....	27
II.1.2.d. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique.....	28
II.1.2.e. Analyse chimique élémentaire.....	29
II.1.2.f. Capacité d'échange cationique.....	29
II.2.Caractérisation de l'argile utilisée.....	33
II.2.1. Granulométrie.....	33
II.2.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	33
II.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	37
II.2.4. Caractérisation par analyse thermique ATD/ATG.....	38
II.2.5. Analyse chimique et établissement de la formule structurale	40
II.2.6. Détermination de la capacité d'échange cationique.....	42
II.2.6.a. Méthode au bleu de méthylène (BM.....	42
II.2.6.b. Méthode par titrage conductimétrique.....	43
II.3. Conclusion.....	46
Conclusion Générale.....	47

Liste Figure

Liste Figure

Figure	Titre	Page
01	Couche tétraédrique des phyllosilicates	04
02	Couche octaédrique des phyllosilicates	04
03	Schéma structural d'une argile 1/1	05
04	Schéma structural d'une argile 2/1	05
05	Représentation schématique de l'espace interfoliaire. Cas des cations interfoliaires hydratés	07
06	Représentation d'une couche trioctaédrique	14
07	Représentation d'une couche dioctaédrique	14
08	Représentation schématique de la structure d'une smectite	15
09	Quelques possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux composants.	16
10	Localisation d'usune TIMGAD CERAM .	21
11	Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (<i>hkl</i>)	25
12	Schéma d'un diffractomètre	26
13	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption IR	28
14	Représentation schématique d'une ATG (type Setaram)	29
15	Détermination de de la CEC par la méthode conductimétrique	31
16	Détermination de de la CEC par la méthode au bleu de méthylène	32
17	Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile brute	34
18	Diagrammes de diffraction X de l'échantillon Bd-Na : (a) orienté et séché à l'air à température ambiante, (b) glycérolé.	35

Liste Figure

19	Diagramme de DRX de Bd-Na saturée au K^+ et chauffée à 110 °C	36
20	Diagrammes de DRX de l'argile Bd-Na : (a) saturée au Li^+ , (b) saturée au Li^+ et chauffée à 300 °C, (c) saturé au Li^+ , chauffée à 300 °C et glycérolée.	36
21	Spectre IR de la fraction fine Bd-Na	38
22	Thermogrammes d'analyse thermique : (a) ATD, (b) ATG de la fraction fine Bd-Na	39
23	Adsorption du bleu méthylène sur l'argile Bd-Na	43
24	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté (en l'absence de l'argile Bd-Na)	44
25	Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de $ZnSO_4$ ajouté (en présence de l'argile Bd-Na)	45

Liste Tableau

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
01	Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols	03
02	Compensation des charges dans la structure des argiles	09
03	Classification des minéraux argileux – Caractéristiques de quelques argiles	11
04	Sol faiblement décalcifié en surface de craie sénonienne	12
05	Sol brun non lessivé, acide, à mull, peu évolué, sur granite	13
06	Sol brun, lessivé, de limon des plateaux	13
07	Compositions moyenne des smectites	16
08	Résultats de l'analyse granulométrique.	33
09	Les raies caractéristiques des impuretés.	34
10	Composition chimique des smectites-Na calcinées	41

Introduction Générale

Introduction

Introduction

le mot argile aurait deux origines, l'une grecque par le mot Argos qui veut dire blanc, l'autre latine par le mot argilla (*caillère et al. 1982*). L'argile est un matériau naturel qui a été utilisé par l'homme depuis très longtemps, notamment dans l'antiquité. Pour la poterie. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison, à la fois de son abondance et de ses propriétés en agriculture, étant donné que tous les sols cultivés en contiennent plus ou moins mais parfois en grandes quantités.

Ce sont aussi des matériaux très utilisés dans l'industrie de la céramique, en particulier. Tous ces domaines très différents les uns des autres font que de nombreux spécialistes de plusieurs disciplines se sont intéressés aux argiles, chacun avec ses connaissances et son vocabulaire. Cela se traduit par une abondante littérature qui relate une grande quantité de travaux de diverse nature mais aussi l'existence d'une certaine confusion dans les langages utilisés. Aussi, est-il utile de préciser dès maintenant le vocabulaire approprié pour le sujet qui nous préoccupe ici.

Argiles, matériaux argileux, substrat argileux, roches argileuses ces mots et expressions sont des synonymes et désignent un matériau naturel qui se trouve sous forme de gisements mais aussi en quantités plus ou moins grandes dans les sols et les sédiments. Ce matériau est soit constitué par un seul minéral soit, le plus souvent, par un mélange de minéraux appelés minéraux des argiles. Parmi ces minéraux, certains sont des minéraux argileux, ou encore argiles minéralogiques, d'autres sont des minéraux non argileux comme des oxydes métalliques, des carbonates, des feldspaths et le quartz par exemple. Par ailleurs, ces minéraux des argiles se trouvent essentiellement sous forme de très petites particules généralement inférieures à 2 µm. L'ensemble de ces petites particules est appelé argiles granulométriques.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres.

Le chapitre I de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique approfondie des argiles. Les minéraux étudiés dans ce mémoire, les minéraux argileux. Nous nous attachons à décrire leur structure, et leurs propriétés physico-chimiques.

Le chapitre II est consacré à la présentation des résultats et leur interprétation.

En fin, nous clôturons par une conclusion générale résumant les principaux résultats significatifs acquis et nous indiquons les perspectives envisagées pour ce travail.

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I. Les argiles du sol :

I. 1. Définition :

Les argiles, qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques des sols, présentent une hétérogénéité importante de composition chimique des minéraux, de taille granulométrique de l'ordre de μm et de structure cristalline (**Caner, 2011**). Plusieurs définitions ont été proposées (**Caillère et al., 1982 ; Mohellebi, 1983 ; Decarreau, 1990 ; Halen et al., 1991**), variables selon les critères choisis, mais souvent difficiles à élaborer, telles, par exemple, une définition concise se référant au comportement argileux. Nous n'en retiendrons ici que les définitions minéralogique et granulométrique.

I. 1. a. Définition minéralogique :

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 , T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction (**Caillère et al., 1982 ; Morel, 1989 ; Ben Brahim, 1985 ; Decarreau, 1990**). Les couches tétraédriques sont liées dans la structure à des couches octaédriques ou à des groupes de cations ordonnés ou indépendants.

Les structures phyllosilicatées constituent une classe privilégiée tenant de leur aptitude à donner naissance, par des techniques relativement simples, à des matériaux microporeux, voir même mésoporeux (**Daoud, 1982 ; Ben Hadj Amara, 1984 ; Morel 1989 ; Azouz, 1994 ; Dananj et al., 2005**).

I. 1. b. Définition granulométrique :

Une argile, au sens agronomique du terme, est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$ (**Demolon, 1996 ; Drouineau, 1982 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ; Decarreau, 1990**).

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (**kaolinite, montmorillonite, etc...**) et de certaines impuretés secondaires tels que, le quartz, la calcite et les matières organiques.

I. 2. Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols :

La fraction argileuse est en général dominée par les phyllosilicates mais comporte des minéraux finement divisés en quantité variable (**quartz, calcite, oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, oxydes de titane, ...**) (Caner, 2011). Le Tableau I.1 indique la nature de ces constituants (Pedro, 1981 ; Sposito and Prost, 1982 ; Morel, 1989 ; Decarreau, 1990).

Tableau 1 : Principaux constituants minéraux de la fraction argile des sols.

Importance	Organisation Structurale	Groupe	Cations principaux	Comportement
Minéraux essentiels	Structure Feuilletée	Minéraux argileux	Variés	Argileux
Minéraux accessoires	Structure Feuilletée	Silicates phylliteux (micas)	Variés	Non argileux
	Minéraux cristallisés	Oxydes et hydroxydes Carbonates Sulfures Silicates non phylliteux (quartz, feldspaths)	Al, Fe, Mn Fe, Ca, Mg, Fe, Mn Variés	Non argileux
	Composés et gels amorphes	Hydrates Sulfures Hydrosilicates	Al, Fe, Mn, Si Fe Al, Fe	Non argileux

I. 3. Structure des phyllosilicates – Argiles des sols :

I. 3. a. Structure générale des argiles :

Les argiles sont des minéraux siliceux de structure microcristalline. A l'exception du groupe relativement peu important des argiles dites fibreuses, les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace interfoliaires (Jouenne, 1975 ; Bendjama, 1981 ; Ben Hadj-Amara et al., 1987). Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches : le type tétraédrique (Te) et le type octaédrique (Oc).

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (**Figure 1**). Ce cation est principalement Si^{4+} , fréquemment Al^{3+} , et rarement Fe^{3+} . Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (**Decarreau, 1990, Caner, 2011**).



Figure 1 : Couche tétraédrique des phyllosilicates.

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (**Decarreau, 1990, Caner, 2011**) (**Figure 2**).



Figure 2 : Couche octaédrique des phyllosilicates.

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres (**Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ; Decarreau, 1990 ; Caner, 2011**). L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (**Tessier, 1984 ; Morel, 1989**).

Les différentes argiles se distinguent (**Demolon, 1966 ; Frank-Kamenetski et al., 1979 ; Abdelouahab et al., 1988 ; Azouz, 1994**) :

- Par la structure et la composition chimique des feuillets : Feuillet de type 1/1, à deux couches (**Te, Oc**)(**Figure 3**) ; Feuillet de type 2/1, à trois couches (**Te, Oc, Te**)(**Figure I. 4**) ; Et substitution d'éléments chimiques par des éléments différents.
- Par les espaces interfoliaires qui varient:

Dans leur grandeur (**espacement plus ou moins important des feuillets**) ;

Et dans la nature des éléments ou composés chimiques qui les emplissent : eau, cations divers, couche d'hydroxyde (**Jouenne, 1975 ; Fripiat and Gatineau, 1984**).

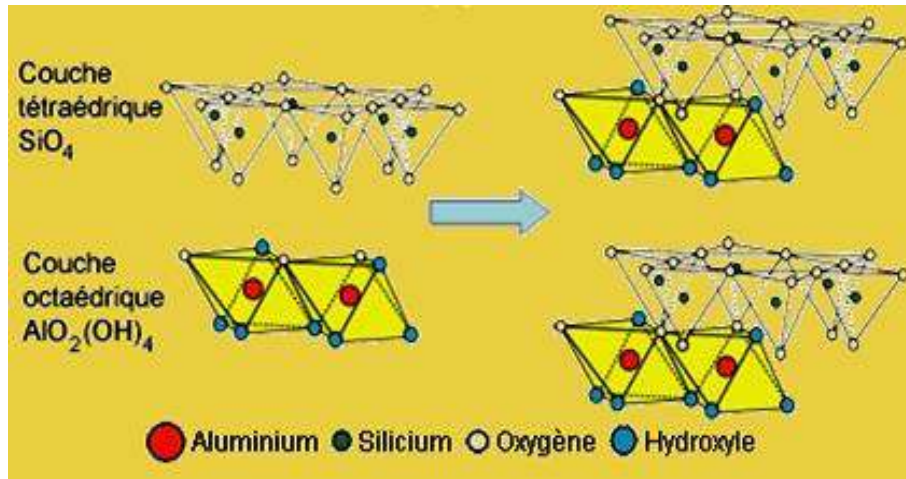


Figure 3 : Schéma structural d'une argile 1/1 (Luckham and Rossi,1999).

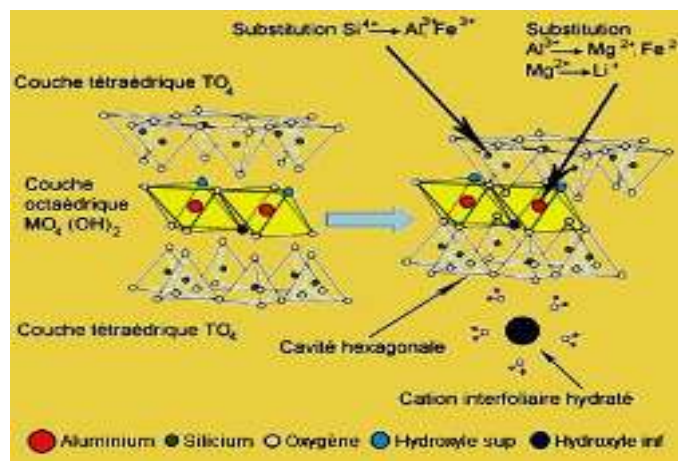


Figure 4 : Schéma structural d'une argile 2/1 (Luckham and Rossi,1999).

Ces différences structurales se traduisent par des dimensions variées des feuillets et intervalles:

- Feuillet à deux couches (**Te + Oc**) : 7Å;
- Feuillet à trois couches (**Te + Oc + Te**) : 10Å;
- Et espaces interfoliaires: les dimensions varient de 0 à plusieurs Å (**Figure 4**); dans certaines argiles, ces espaces peuvent être de grandeur variable, notamment selon le degré d'hydratation (**Fripiat and Gatineau,1984**).

I. 3. b. Eléments structuraux des feuillets

Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions Si_4^+ et Al^{3+} , l'ion hydroxyle OH^- . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que : Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ces ions sont dans le feuillet disposés en une structure compacte, dont l'organisation s'explique par l'application de deux règles (**Millot, 1954 ; Ruellan and Delatang 1967 ; Fripiat et al., 1971 ; Halitim, 1988 ; Pawlik and Laskowski, 2006**).

- La règle de Pauling, relative à la répartition structurale des ions de signes opposés : les charges se neutralisent dans leur voisinage le plus immédiat ; ainsi, l'ion Si^{4+} a-t-il ses quatre charges positives neutralisées par les charges négatives des ions oxygènes les plus proches.
- La règle de la coordinance : ce sont les dimensions relatives des différents ions qui orientent la disposition structurale du microcristal d'argile. En effet, la coordinance exprime un état d'équilibre résultant de l'action de deux types de forces, les forces attractives entre deux ions de charges opposées et les forces répulsives dues, lorsque les ions sont très proches l'un de l'autre, aux limites des atmosphères électroniques négatives. Ainsi, les positions relatives des ions dans le microcristal d'argile sont elles pour une large part déterminées par des considérations géométriques : un cation, par exemple, s'entoure d'un nombre d'anions d'autant plus grand qu'il est lui-même de plus grandes dimensions. On appelle coordinance ou indice de coordination le nombre d'anions qui peuvent se grouper autour d'un cation donné. En ce qui concerne les argiles, l'anion de référence est l'oxygène qui joue un rôle fondamentale dans la structure (**Gaucher, 1968 ; Dyer and Gallardo, 1990 ; Sposito et al., 1999**).
- Dispositif tétraédrique (**Vogt and Koester, 1978 ; Nicot, 1981 ; Nir et al., 1986**)
 Dans le feuillet, un ion silicium Si^{4+} (**0,39 Å**) s'insère dans l'espace compris entre quatre ions oxygènes disposés autour de lui (**coordinance 4**) ; géométriquement, Si^{4+} occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets seraient les centres des ions oxygènes (**Figures 1, 3 et 4**) ; le silicium est dit en position tétraédrique. Electriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions oxygènes qui entourent l'ion silicium ; il reste quatre charges négatives libres, compensées par les charges positives de cations voisins : un dispositif tétraédrique n'est en effet pas isolé, mais fait partie d'un ensemble structural. Dans un feuillet argileux, les dispositifs tétraédriques, situés les uns à côté des autres constituent la couche tétraédrique.
- Dispositif octaédrique (**Nicot, 1981 ; Nir et al., 1986 ; Bouras, 2003**)
 L'ion aluminium (**0,57 Å**) se trouve dans le feuillet logé dans l'espace compris entre six ions

oxygènes ou hydroxyles (**coordinance 6**) ; géométriquement, Al^{3+} occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets seraient les centres des six ions O^{2-} ou OH^- périphériques (**Figures 2, 3 et 4**) ; l'aluminium est dit en position octaédrique. Electriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois des charges négatives des anions de l'octaèdre ; pour utiliser complètement leurs charges négatives, les ions O^{2-} et OH^- compensent des charges positives appartenant :

- soit à des octaèdres voisins;
- soit à des tétraèdresvoisins.

Dans les feuillets, les dispositifs octaédriques apparaissent disposés les uns à côté des autres, constituant la couche octaédrique.

I. 3. c. Espaces interfoliaires :

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis (**Pedro, 1981 ; Caillère et al., 1982**) (**Figure 5**).

Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des feuillets de type 1/1, ou par des liaisons de Van der Wals dans le cas du groupe des minéraux 2/1 type talc ou pyrophyllite.

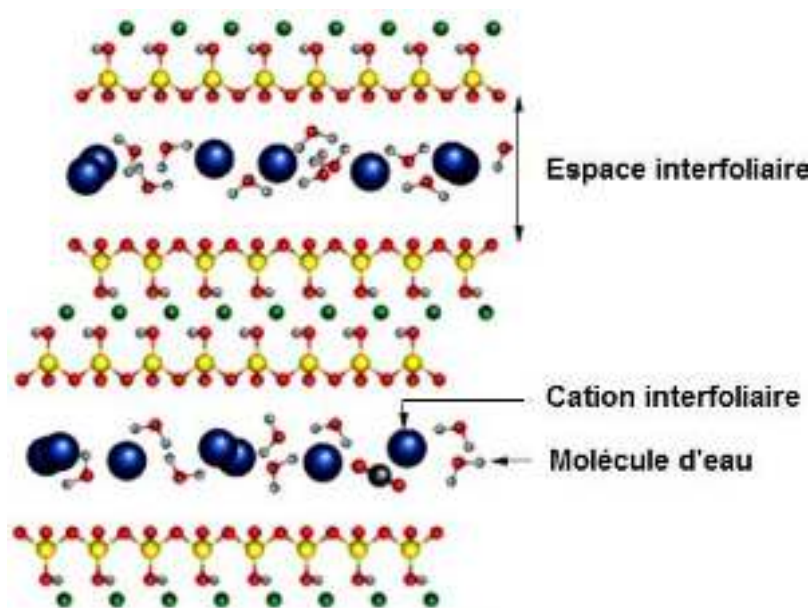


Figure 5 : Représentation schématique de l'espace interfoliaire. Cas de cations interfoliaires hydratés (**Benjamin, 2014**).

- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (**Pedro, 1981**). Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

I . 3. d. Les substitutions isomorphiques :

Dans un très grand nombre de cas, la neutralité électrique précédemment décrite n'est pas réalisée, le fait relevant de l'existence de substitutions isomorphiques qui correspondent au remplacement d'un cation du réseau par un cation de charge inférieure, égale ou supérieure. Deux types de substitutions peuvent se produire (**Tessier, 1984 ; Tichit, 1990 ; Zachara et al., 1993**) :

- Dans la couche tétraédrique, certains tétraèdres possèdent en leur centre un ion aluminium en place d'un ion silicium, substitution qui entraîne deux conséquences:
 1. Géométriquement, les ions oxygènes sont plus espacés entre eux du fait que l'ion central Al^{+3} est plus gros que l'ion Si^{+4} habituel ; l'équilibre est moins stable, des phénomènes de tension interne dans la structure;
 2. Electriquement, trois charges positives se substituent à quatre charges positives ; il apparaît donc une charge négative dite non compensée. Reproduite sur un certain nombre de tétraèdres de la couche tétraédrique. Cette substitution confère à l'ensemble du feuillet une charge négative appelée charge réticulaire ou charge inhérente.
- Dans la couche octaédrique d'un feuillet, des ions Al^{+3} peuvent être remplacés par des ions divalents ; Fe^{+2} , Mg^{+2} ; il en résulte des conséquences identiques à celles précédemment évoquées:
 1. Espacement plus grand des ions O^{2-} et OH^- dans l'octaèdre structural;
 2. Apparition d'une charge réticulaire qui s'ajoute à la charge éventuelle de la couche tétraédrique.

I. 3. e. Compensation des charges :

La compensation des charges négatives créées par les substitutions isomorphiques représente un trait dominant dans l'organisation structurale et les propriétés des minéraux argileux. Cette compensation induit deux groupes de conséquences (**Sposito and Prost, 1982 ; Tessier, 1984 ; Duchaufour, 1988 ; Chevalier et al., 1994 ; Siantar et al., 1994**).

- l'édification de minéraux argileux différents par insertion de cations qui s'intègrent dans la structure;
- la présence au niveau des intervalles et des surfaces externes des argiles de cations mobiles susceptibles de s'échanger avec des cations dispersés dans le milieu extérieur à la particule d'argile, les cations échangeables (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Compensation des charges dans la structure des argiles.

Compensation à l'intérieur du feuillet	Dans les intervalles	Couches d'hydroxyde secs Cations hydratés	Cations Structuraux
Compensation à l'extérieur du feuillet	Sur les surfaces externes	Surfaces de base Extrémités des feuillets	Cations échangeables

I. 4. Classification des minéraux argileux :

Le problème de la classification des argiles se révèle fort complexes. Le Tableau I. 3 présenté, de caractère descriptif, ne concerne que quelques espèces dont certaines sont fréquemment rencontrées dans les sols. On distingue parmi les phyllites les deux grands groupes structuraux définis (**1/1 et 2/1**) classés ensuite selon la nature de la population octaédrique.

La grandeur de l'espace interfoliaire est un caractère important, auquel est liée la valeur de la capacité d'échange de cations (**c.e.c.**) ; ainsi, la kaolinite, l'illite et la chlorite, dont les feuillets sont solidement liés entre eux, ne présentent qu'une c.e.c. faible. Par contre, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, dont les feuillets sont séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une c.e.c. élevée (**Daoud, 1982 ; Drouineau, 1982 ; Tessier, 1984 ; Morel, 1989**).

Les argiles dont les espaces interfoliaires ont des dimensions variables selon le degré d'hydratation du minéral, forment le groupe des smectites; telles sont la montmorillonite et la beidellite (**Woodruff, 1955a et b ; Shackelford et al., 1989 ; Rhodes and Brown, 1994 ; Smart and Moore, 1997**).

I. 5. Association de l'argile avec d'autres composés du sol :

Les particularités structurales d'une part, leur charge d'autre part, confèrent aux argiles des propriétés d'association avec nombre de composés minéraux et organiques dans le sol.

I. 5. a. Association avec des composés minéraux :

Les hydroxydes forment de revêtement de surface sur les différentes fractions granulométriques du sol : sables, limon, argile. Par ailleurs, certains composés électropositifs, comme les hydroxydes, peuvent contracter avec l'argile une liaison de caractère électrostatique (Morel, 1989 ; Soltner, 1992).

I. 5. b. Association avec des composés organiques :

Des composés organiques de faible poids moléculaire (**acides aminés**) peuvent s'insérer entre les feuillets argileux. Cependant, l'association la plus marquante demeure celle de l'argile et des fractions organiques de poids moléculaire élevé telles que les acides humiques (Shackelford et al., 1989 ; Siantar et al., 1994 ; Schultz and Mumpton, 1999 ; Lagaly, 2001).

Tableau 3 : Classification des minéraux argileux – Caractéristiques de quelques argiles (Morel, 1989).

Feuillets	Épaisseur des feuillets	Eau Inter-foliaire	Population octaédrique	Composition ionique de la couche Tétraédrique	Composition ionique de la couche Octaédrique	Équi- distance	Nature des cations inter-foliaire	Nom du minéral	Capacité d'échange (meq/100g)	Cations Echan-geables inter- foliaire
Continus (phyllites)	7Å 1/1	Absence	Diocatédrigue	Si ⁴⁺	Al ³⁺ Al ³⁺	Fixe		Kaolinite	<10	
		Présence	Diocatédrigue			Variable		Halloysite	20 à 25	
	10Å 2/1	Absence	Diocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺	Fixe		Pyrophy- lite		
		Présence	Diocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Mg ²⁺ , Fe Mn, Al ³⁺	Variable	Diverse	Montmo- rillonite	100 à 130	Présence
		Présence	Diocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺	Variable	Diverse	Beidellite	100 à 120	Présence
		Absence	Diocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺ , Mg ²⁺	Fixe	K ⁺	Illite	20 à 30	
		Présence	Triocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Mg ²⁺	Variable	Diverse	Vermicu- lite	100 à 150	Présence
		Absence	Triocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	Al ³⁺	Fixe	Mg ²⁺ , Al ³⁺	Chlorites vraies	10 à 15	
Présence	Diocatédrigue	Si ⁴⁺ , Al ³⁺	Al ³⁺	Variable	Mg ²⁺	Pseudo- chlorites	10 à 15	Présence		
Minéraux interstratifiés										
Discontinus (silicates fibreux)	10Å 2/1		Triocatédrigue Diocatédrigue					Sepiolite Palygorskite	20 à 30 20	

I.6. Argiles dessols-Minéralogie

Les argiles de sols se rattachent aux différentes espèces indiquées sur le Tableau 3 Elles sont principalement représentées par les phyllosilicates, ainsi que le précisent les exemples suivants, choisis dans les différents sols (**Tableaux 4, 5 et 6**). Les espèces argileuses rencontrées varient (**Frank-Kamenetski et al., 1979 ; Drouineau, 1982 ; Bajwa, 1982 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989**):

➤ **Suivant le sol :**

L'illite semble le constituant argileux le plus fréquent dans les sols des climats tempérés, sa proportion dépassant souvent 50%. Le chlorite vient ensuite, puis les smectite. La kaolinite beaucoup plus rare dans les sols.

➤ **Avec la profondeur :**

Dans les sols peu évolués, les minéraux argileux demeurent constants en nature et en proportion de bas en haut du profil ; puis des variations se manifestent, corrélatives de l'évolution du sol. Les smectites et le chlorite abandonnent peu à peu les horizons supérieurs ; l'illite offrant une plus grande résistance ; la vermiculite apparaît avec les phénomènes de podzolisation ; la kaolinite demeure généralement fixe. Ces différentes modifications sont à rattacher :

- à des phénomènes de lessivage, conduisant, après dispersion, à une migration des argiles ;
- à des phénomènes de caractères physico-chimiques. Ainsi, l'illite ou le chlorite peuvent-elles donner naissance à la vermiculite puis à la smectite selon les termes de passage suivant:

Illite → (illite-vermiculite) → Vermiculite → (vermiculite-smectite) → smectite

Tableau 4 : Sol faiblement décalcifié en surface de craie sénonienne.

Horizons	CaCO ₃ (%)	pH	Kaolinite	Illite	Chlorite	Illite-smectite
A ₁	69	8,1	10	50	40	Traces
C	81	8,7	10	50	40	Traces

Tableau 5 : Sol brun non lessivé, acide, à mull, peu évolué, sur granite.

Horizons	Argile %	pH	Kaolinite	Illite	Chlorite	Illite-smectite
A ₁	15,6	4,8	Traces	30	20	50
B	9,4	4,8	Traces	30	30	40
(B) C	9,3	4,9	Traces	30	35	35

Tableau 6 : Sol brun, lessivé, de limon des plateaux.

Horizons	Argile %	pH	Kaolinite	smectite	Illite	chlorite-vermiculite
A ₁ (0-20)	17,0	6,8	10	20	70	Traces
A ₂ (20-20)	-		10	20	70	
B(50-65)	24,0	7,0	10	50	40	
C (75-85)	26,3	7,1	20	50	30	

I.7. Lessmectites :

Des travaux antérieurs sur des échantillons prélevés du même gisement que celui de notre échantillon naturel, ont montré que la plus grande proportion du minéral est constituée de bentonite (**Abdelouahab et al., 1988 ; Bakhti et al., 2001**), l'argile bentonite en particulier caractérise un complexe d'argiles composé en majorité de smectites (>70%). C'est pourquoi nous décrivons plus particulièrement cette famille d'argile. Le terme smectites provient du terme grec (**smectos**) qui veut dire savon (**Ait Aghzzaf, 2004**). Les smectites sont des phyllosilicates dont le feuillet est de type 2:1. La maille élémentaire du feuillet 2:1 comprend 8 sites tétraédriques (**4 en haut et 4 en bas**) et de 6 sites octaédriques. Lorsque tous les six sites octaédriques par maille sont occupés, le feuillet du minéral argileux est dit trioctaédrique (**Figure 6**); c'est le cas de l'occupation par l'ion divalent Mg^{2+} . En revanche, quand seulement 4 des 6 sites octaédriques par maille sont occupés, le feuillet du minéral argileux est dit dioctaédrique (**Figure 7**); tel est le cas de l'occupation par des ions trivalents tels que Al^{3+} ou Fe^{3+} (**Ait Aghzzaf, 2004 ; Bergaya et al., 2006**).

Le feuillet des smectites est chargé négativement en raison des substitutions isomorphiques au sein des couches tétraédriques et/ou octaédriques d'un cation par un cation de valence inférieure. L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations appelés cations compensateurs. Ces derniers se logent dans les espaces entre les feuillets (**espaces interfoliaires**) (**Ait Aghzzaf, 2004 ; Baldeyrou-Bailly, 2003 ; Bergaya et al., 2006**).

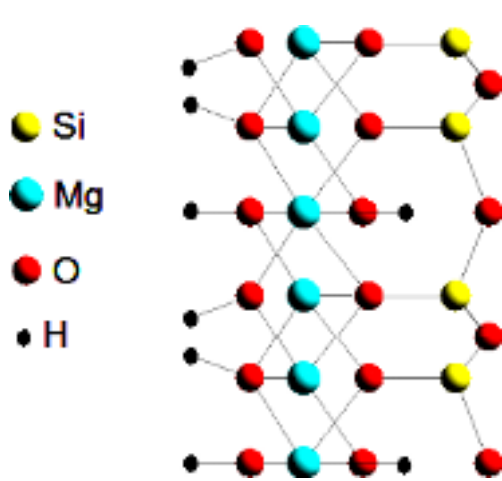


Figure 6 : Représentation d'une couche trioctaédrique (Salles, 2006).

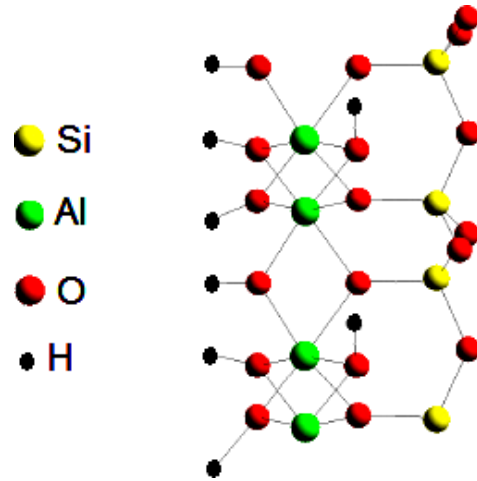
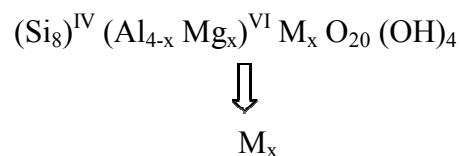


Figure 7 : Représentation d'une couche dioctaédrique (Salles, 2006).

Dans le cas idéal, les beidellites et les nontronites sont caractérisées par un déficit de charge principalement dans la couche tétraédrique (**substitution du Si^{4+} par Al^{3+}**), alors que les montmorillonites présentent un déficit de charge prédominant dans la couche octaédrique (**substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}**). Naturellement, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charge tétraédriques et octaédriques et selon le degré de ce déficit dans chacune des deux types de deux couches qu'une smectite dioctaédrique peut être attribuée à une montmorillonite ou à une beidellite (**Tableau 7**).

- La montmorillonite appartient à la famille des smectites dioctaédriques où l'aluminium octaédrique peut être remplacé par un atome de magnésium (**Figure 8**). Sa formule structurale est la suivante (Caillère et al., 1982):



Les exposants IV et VI désignent les couches tétraédriques et octaédriques respectivement ; M_x , désigne le cation échangeable logé dans l'espace interfoliaire ; il compense le déficit de charge existant dans la maille élémentaire. Le cation compensateur peut être le sodium ou le potassium mais le plus souvent le calcium et le magnésium dans les échantillons naturels (Morel, 1989). La montmorillonite est un minéral dont la localité originelle est Montmorillon (Vienne, France). Elle a été décrite par Damour et Salvétat en 1847 (Knibbe and Thomas, 1972 ; Caillère et al., 1982 ; Bakhti, 2005).

On en trouve très nombreuses variétés chimiques où le cation Mg est remplacé par différents cations divalents, Fe, Mn,... (Decarreau, 1990 ; Eberhat, 1997).

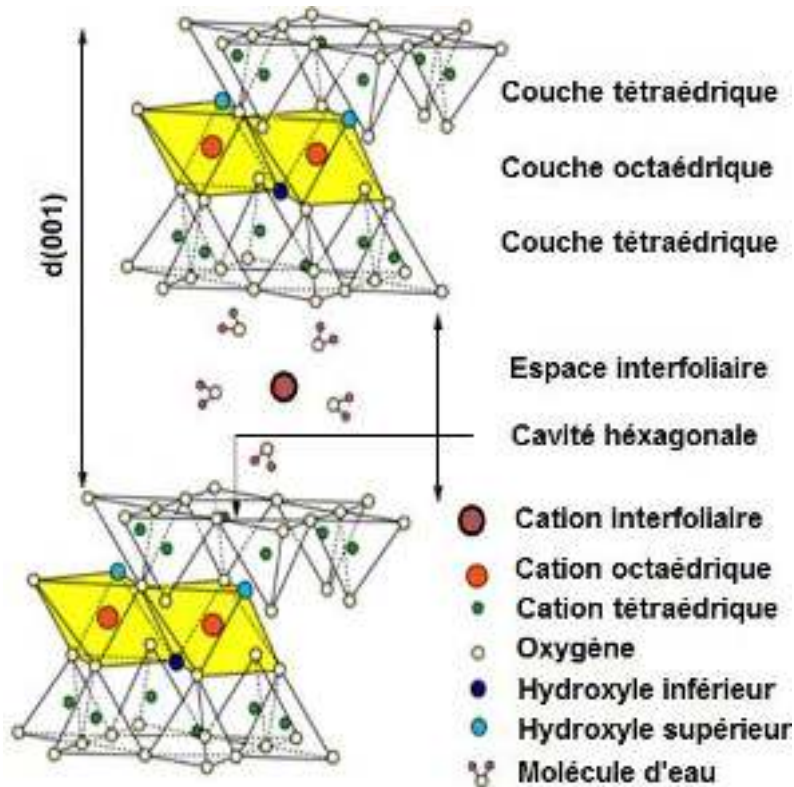


Figure 8 : Représentation schématique de la structure d'une smectite (Grim, 1968).

Cependant, il existe d'autres minéraux possédant ces mêmes propriétés mais caractérisés par des substitutions différentes. Nous pouvons citer :

- Les Beidélites : diffèrent des montmorillonites par des remplacements $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ apparaissent dans les sites tétraédriques, et sont compensés par le remplacement de cations de magnésium par de l'aluminium dans les sites octaédriques.
- Les Nontronites : Dans ce cas, il y a remplacement partiel des Al^{3+} des montmorillonites par Fe^{3+} (Besson et al., 1982 ; Besson et al., 1983 ; Bonnin et al., 1985). C'est un minéral assez rare qui se présente le plus souvent sous forme de poches terreuses disséminées dans les Kaolins.
- Les saponites sont des smectites trioctaédriques. La couche octaédrique est entièrement remplie de Mg^{2+} . La couche tétraédrique présente des remplacements cationiques, et la charge de feuillet résultante est compensée par des cations en position interfoliaire.

Tableau 7: Compositions moyenne des smectites (**Baldehyrou-Bailly, 2003**).

	Sites tétraédrique	Sites octaédrique
Smectites dioctaédriques		
Montmorillonite	Si ₄	Al _{1,67} Mg _{0,33}
Beidellite	Si _{3,67} Al _{0,33}	Al ₂
Nontronite	Si _{3,67} Al _{0,33}	3+
		Fe ₂
Smectites trioctaédriques		
Saponite	Si _{3,67} Al _{0,33}	Mg ₃
Hectorite	Si ₄	Mg _{2,67} Li _{0,33}
Sauconite	Si _{3,35} Al _{0,65}	Zn ₄₋₅ (Mg,Al,Fe ³⁺) ₂₋₁

I. 8. Les minéraux argileux interstratifiés :

L'interstratification résulte de l'empilement aléatoire ou ordonné de plusieurs espèces de minéraux argileux (**deux en règle générale**)(**Figure 9**)(**Baldehyrou-Bailly, 2003**). Les combinaisons possibles entre différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques unes représentent la majorité des interstratifiés naturels. La description des interstratifiés nécessite d'identifier les feuillets constitutifs, ainsi que leurs proportions. Ce dernier point est toujours matière à discussion puisque plusieurs modèles de structure d'une des familles de minéraux interstratifiés les plus communs, les interstratifiés illite/smectite (**I/S**), sont actuellement disponibles. L'un de ces modèles (**Reynolds, 1985**) suppose que l'édifice I/S est constitué de cristaux composés d'un empilement, ordonné ou désordonné, de feuillets élémentaires d'illites et de smectites intimement liés. Dans le modèle de Nadeau et al. (**1984**), les interstratifiés sont constitués de 3 types d'unités fondamentales : illite ou unité K, smectite ou unité glycol, et chlorite.

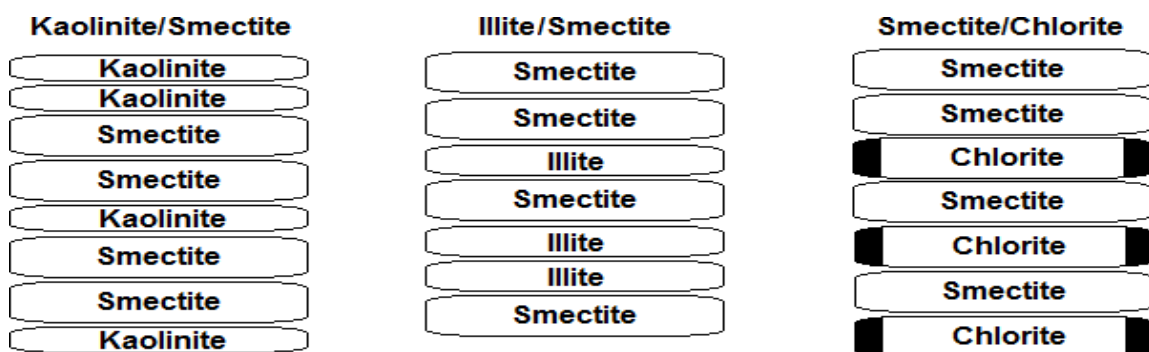


Figure 9 : Quelques possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux composants.

I. 9. Principales propriétés physico-chimiques des smectites**I. 9. a. Les propriétés de gonflement :**

On entend par gonflement l'accroissement de la distance interfoliaire dû à l'insertion de molécules de nature variée, mais particulièrement de l'eau. Les propriétés de gonflement des smectites ont été beaucoup étudiées. Le gonflement à l'eau résulte d'un bilan énergétique dans lequel interviennent un grand nombre de facteurs (**Farmer, 1974 ; Caillère et al., 1982 ; Fripiat and Gatineau, 1984 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ; Jones, 1992 ; Pawlik and Laskowski, 2006**):

1. L'énergie de solvation du cation compensateur,
2. L'énergie d'interaction eau-feuillet,
3. L'énergie d'interaction entre les molécules d'eau,
4. L'énergie d'interaction cation-feuillet,
5. L'énergie d'interaction interfoliaire.

Dans le cas où la somme des énergies **(1 + 2 + 3)** est dominante par rapport à la somme **(4 + 5)**, le gonflement est possible, le cation échangeable s'hydrate ; les premières molécules d'eau pénètrent entre les feuillets provoquant un accroissement de la distance qui les sépare. A mesure que la pression partielle de vapeur d'eau dans laquelle est placé le minéral croît, la teneur en eau interfoliaire augmente, sans pour autant que l'espacement interfoliaire se modifie nécessairement. Les premières molécules d'eau jouent donc le rôle de cales en maintenant les feuillets écartés les uns des autres, permettant ainsi l'insertion de molécules supplémentaires. Le nombre de couches d'eau susceptibles de se former est déterminé par la nature du cation compensateur : il peut être faible, c'est-à-dire limité à une ou deux couches, ou au contraire illimité.

Les premières couches d'eau présentent une structure induite par le contact avec la surface du minérale. Cette organisation disparaît à mesure que l'on s'éloigne du feuillet ; les énergies d'interaction eau-feuillet ne sont pas suffisantes pour créer une structure ordonnée à grande distance. Il y a un effet d'écran produit par les premières couches de molécules d'eau vis-à-vis des suivantes. Les feuillets peuvent alors ne plus être séparés par des distances correspondant à des nombres entiers de couches de molécules d'eau. Dans ce cas, l'espacement interfoliaire moyen ne varie plus par des sauts correspondant à l'épaisseur d'une couche de molécules d'eau, mais croît linéairement avec la teneur en eau. Ceci a été observé sur les smectites sodiques. Le gonflement par palier ne se manifeste que jusqu'à quatre couches d'eau. En suspension il n'existerait plus que des feuillets isolés entourés de molécules d'eau.

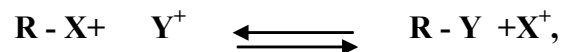
I. 9. b. Propriétés d'échange :

L'aptitude au gonflement des smectites est une propriété extrêmement importante car elle conditionne l'échangeabilité des cations. Un cation hydraté peut migrer dans l'espace interfoliaire et être remplacé par un autre cation de nature différente se trouvant dans la solution saline en contact avec le minéral. La migration est d'autant plus facile que la quantité d'eau interfoliaire est importante et que l'interaction cations-feuillets sont faibles. Plusieurs facteurs sont favorables à l'échange des cations compensateurs des smectites : **(Calvet and Prost, 1970 ; Hang and Brindley, 1970 ; Ben Hadj-Amara et al., 1987 ; El Guendi, 1995 ; Khan et al., 1995 ; Kraepiel et al., 1999 ; Matthes et al., 1999).**

- La charge du feuillet est relativement faible;
- Les substitutions sont pratiquement toutes localisées en couche octaédrique, ce qui, par rapport à un minéral dont la charge est localisée en couche tétraédrique, accroît la distance cation compensateur substitution, donc diminue l'énergie d'interaction cation- feuillet,
- Le désordre de superposition des feuillets diminue leur énergie d'interaction. L'aptitude au gonflement et à l'échange ionique des smectites est de plus modulée par l'existence de facteurs liés à la nature du cation compensateur : encombrement stérique, énergie de solvation différente selon la taille et la charge des ions et aux conditions physico-chimiques (**concentration, température...**).

I. 9. c. Phénomène d'échange :

Le plasma du sol est constitué par la liaison entre matière organique et argile. Appelé complexe absorbant, il est formé de particules très fines, à grande surface spécifique et chimiquement très active. L'une des propriétés les plus importantes du complexe absorbant est de retenir à sa surface, par des forces électrostatiques, des ions qu'il peut facilement échanger avec ceux de la solution du sol suivant la réaction équilibrée.



R étant le complexe absorbant et X^+ et Y^+ des cations.

- ✓ Cause d'échange : L'eau du sol forme en réalité deux solutions, L'une, entourant les molécules colloïdales est les ions fixés, constitue la solution <interne> et l'autre, contenant les ions libres, non fixés, constitue la solution <externe> ou solution du sol proprement dite. C'est entre ces deux solutions que se font l'échange d'ions, est que s'établira un équilibre. Quant aux ions fixés, ils le sont généralement sur deux couches, dont l'intérieure est dense

et l'extérieure plus lâche. Or les ions fixés, surtout sur la couche extérieure, tout comme les ions libres, restent animés de l'agitation thermique, c'est-à-dire qu'ils se déplacent continuellement. C'est au cours de ces déplacements que les cations fixés peuvent s'échanger contre des cations libres de la solution (**Muravyov and Sakharov, 1970 ; Knibbe and Thomas, 1972 ; Poonia and Mehta, 1986 ; Morel, 1989 ; Sardi and Csitari, 1998**).

- ✓ Facteur influençant sur l'échange : Il est connu que les minéraux argileux ont tous la propriété d'être chargés électronégativement, mais ce qui diffère entre eux, ce sont les caractéristiques et les propriétés de leur réseau, de ce fait leur comportement vis-à-vis de la sélectivité d'échange diffère. Des travaux antérieurs (**Lee and Rowell, 1975 ; Scherer et al., 2003**), ont montré que si on met en compétition les ions Ca^{++} et K^+ , le premier sera relativement plus adsorbé par la montmorillonite et le second par l'illite. Ces adsorptions préférentielles s'expliquent par la fixation sous forme non échangeable du potassium dans les cavités hexagonales de la surface des argiles.
- ✚ Les effets climatiques : Une alternance de dessiccation et d'humectation a pour effet de modifier la répartition de certains cations entre les espaces interfeuillet et la surface externe à l'équilibre, mais aussi elle pourrait accélérer l'établissement de cet équilibre (**Bajwa, 1982**). Certaines argiles rétrogradent les cations (K^+ , NH^+ , Mg^{++} ...), en conditions humides (illite, vermiculite) et d'autres rétrogradent les cations en conditions sèches (montmorillonite) (**Drouineau, 1982 ; Boyer, 1983 ; Goulding, 1987**).
- ✚ Influence du pH : Le pH intervient dans la sélectivité d'échange par le fait qu'il est à l'origine des charges variables des argiles et cela par la dissociation des hydroxyles et des carboxyles (**Halen et al., 1991 ; Matthes et al., 1999 ; Tombácz and Szekeres, 2004**). Quand une argile se trouve en milieu acide, ce qui diminue le nombre de cations échangeables, elle retiendrait mieux les ions Ca^{++} (**Halitim, 1988**).
- ✚ Influence de la matière organique : La matière organique dans le sol affecte principalement la sélectivité des cations, et cela par une augmentation de la densité de charges de surface du sol qui se traduit par une augmentation de la préférence du sol pour K^+ ou Mg^{++} (**Poonia and Mehta, 1986**). Par contre **Goulding and Talibudeen, 1984 ; Jardine and Sparks, 1984**, ont montré une préférence pour les cations divalent, sur K^+ au fur et à mesure que la teneur en matière organique augmente.

I. 10. Effet Hofmann-Klemen :

Cet effet, mis en évidence par Hofmann et Klemen et par Greene-Kelly, a été étudié par Calvet et Prost (**Calvet and Prost, 1970**) puis par d'autres auteurs (**Nir et al., 1986 ; Ben**

Hadj-Amar et al., 1987). Il concerne uniquement les minéraux dioctaédriques à substitutions localisées dans la couche octaédrique et dont la capacité d'échange est saturée par des cations de petit rayon (**inférieur à 1 Å**), tout particulièrement le lithium. Après avoir chauffé pendant 24 heures à 220°C une smectite dont la capacité d'échange est saturée par du lithium, on constate qu'elle perd ses propriétés de gonflement et que la quantité de cations échangeables est considérablement réduite (**à environ 10% de sa valeur initiale**). Le chauffage provoque une migration des ions Li^+ dont la taille est petite, vers les cavités octaédriques vacantes proches d'une substitution Al-Mg (**Benchabane, 2006**). La charge du feuillet est donc neutralisée à l'intérieur du feuillet lui-même et les cations Li^+ ne sont dès lors plus échangeables.

Chapitre II :

Matériel et méthode

résultats et discussion

II Matériel et méthode Matériel et méthode résultats et discussion

II.1 Matériaux et techniques d'étude :

II.1.1. Matériaux utilisés :

Le matériau argileux utilisé a été prélevé sur le site dénommé TIMGAD CERAM (Unité de production RN N°A88, Timgad 05023) . Ce site est situé à 45.9 km au Wilaya de BATNA (Figure 10)



Figure 10: Localisation d'usine TIMGAD CERAM .

Provenant d'un milieu naturel, le matériau renferme de ce fait des impuretés associées avec la fraction fine (**particules de dimensions inférieures à 2 μ m**) telles que les carbonates et les hydroxydes (Bouras, 2003 ; Bakhti, 2005 ; Khatem, 2017). Ces impuretés, qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Caillère et al., 1982 ; Decarreau, 1990), sont éliminées par lavage à l'acide chlorhydrique relativement dilué (Duchaufour, 1988). La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μ m (Caillère et al., 1982), la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. Deux conditions sont préalables à la dispersion, c'est-à-dire à l'obtention d'une suspension stable dans l'eau. La première implique de saturer la capacité d'échange de l'argile par un cation monovalent, généralement le sodium. La seconde est de provoquer une agitation mécanique pour l'homogénéiser (Holtzapffel, 1985). Ce sont de tels éléments qui nous ont servi de guide pour la purification de notre échantillon de départ.

500 g d'argile naturelles sont délayée dans un récipient haut de 6 L avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 h pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser dans la suspension aqueuse. Après agitation, la suspension est passée sur un tamis de 50 μm , puis on l'acidifie, par une solution 0,05 M d'HCl, jusqu'à un pH compris entre 1 et 2. Elle est ensuite agitée pendant 24 h, puis décantées. Après élimination du surnageant, on lave le solide à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. Les suspensions sont mises en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, on effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de 2 L, à des profondeurs et à des moments déterminés (**ces valeurs sont calculées selon la loi de Stokes**)(Aubert, 1978 ; Holtzapffel, 1985). La fraction fine (**argileuse**), extraite du matériau brut, est agitée pendant 4 h dans une solution de chlorure du cation choisi pour saturer la capacité d'échange. La quantité de sel est calculée de telle sorte qu'elle représente 10 fois la valeur de la capacité d'échange de la masse d'argile considérée. Après centrifugation et élimination de l'excès de solution, on renouvelle 2 fois l'opération. La phase solide, lavée plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, est ensuite stockée en suspension dans l'eau. Nous avons choisi les cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (**les échantillons argileux ainsi obtenus seront appelés, respectivement Bd-Na, Bd-K et Bd-Ca**).

Les argiles biioniques (Na, Ca) sont préparées en mélangeant des solutions titrées d'argile monoionique par agitation pendant 2 h, par exemple 25% en poids d'argile calcique Bd-Ca et 75% d'argile sodique Bd-Na. D'autres proportions ont été retenues : 50 et 75 % de C auxquelles on adjoint une argile purement sodique et une argile 100 % Ca.

Les argiles biioniques (Na, Ca), notées Bd-(Na, Ca) ont été échangées en potassium (K) dans les conditions expérimentales analogues à celles qui ont été appliquées précédemment à l'argile purifiée. Les solides obtenus sont notés Bd-(Na, Ca)-K.

La procédure de traitement par des cycles d'humectations et de dessiccations est inspirée des travaux antérieurs (Mamy et Gaultier, 1976). L'humectation est la mise en suspension du minéral dans l'eau à raison de 50 mL d'eau par gramme d'argile. L'homogénéisation de la suspension est assurée par une agitation de 2 h. La dessiccation consiste en un séjour de 15 h environ à l'étuve à une température de 60°C.

Après la première dessiccation on convient de dire que le minéral a subi un cycle 1 HD. Le choix de cette température (60°C) n'est pas arbitraire ; il tient compte des travaux antérieurs sur l'étude de la variation de l'échangeabilité du K dans la montmorillonite en fonction du nombre de cycles HD aux températures de 20, 40, 80, 160 et 240 °C (**Gaultier and Mamy, 1978**). Cette étude a montré que la déshydratation et non la température qui était principalement responsable de la rétention du K et la température de 40 °C est la température minimum à partir de laquelle le minéral peut être totalement déshydrat

II.1. 2. Techniques d'étude :

II.1. 2. a. Granulométrie :

On entend par granulométrie, la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau. Pour notre cas, elle nous permettra surtout de connaître la proportion de la fraction argileuse (**Bd-Na**) dans l'échantillon naturel. Les méthodes pratiques d'analyse granulométrique sont nombreuses, on peut citer (**Aubert, 1978**):

- la sédimentométrie,
- la densimétrie (**méthode de Mériaux**),
- les méthodes d'observation microscopique,
- les méthodes électrocinétiques.

L'analyse granulométrique a été réalisée par sédimentation - méthode de la pipette, selon la norme française (**X31-107:1983 F**). Cette méthode a recours aux différentes vitesses auxquelles des particules de matière différentes par nature, dimension ou par ces deux facteurs ensemble, forment une sédimentation au sein d'un liquide. L'appareillage employé pour cette analyse est la pipette d'Andréasen. A noter que les pipettes sont de types multiples: d'Andréasen, de Kôhn, et de Robinson, le principe est le même pour toutes (**Aubert, 1978**).

- Mis en suspension des particules minérales d'un échantillon de terre, préalablement séché et stabilisation de cette suspension dans des conditions bien définies, en particulier destruction de la matière organique et des constituants carbonatés par traitement au peroxyde d'hydrogène 30% et à l'acide chlorhydrique N/20 respectivement. Enfin, pour obtenir une dispersion parfaite des particules, on fait subir à l'échantillon une alcalinisation au moyen d'un dispersant, une solution d'hexametaphosphate de sodium à 150g/L.

- Séparation des différentes classes de particules par sédimentation pour les fractions dont la dimension leurs particules est inférieure à 50 μ m et par tamisage pour les fractions supérieures.

- Les particules retenues sur le tamis sont lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide soit limpide. Ensuite elles sont récupérées, séchées à 105 °C et pesées.

- Etalonnage de la pipette d'Andréasen : on introduit dans l'allonge 10 mL de dispersant, on complète à 1L avec de l'eau distillée. La solution est agitée puis on recueille un prélèvement de 20 mL dans une capsule, préalablement tarée. Après séchage à 105 °C jusqu'à masse constante, on détermine la masse du dispersant.

- Prélèvement des fractions dont la dimension leurs particules est inférieure à 50 μ m: Après avoir mis en suspension 5 g de l'échantillon à étudier dans le liquide de suspension ,

on prélève, dans le plan de mesure, à des temps échelonnés, un volume de 20 mL de la suspension. Pour chaque prélèvement, on pèse le résidu solide après séchage à 105 °C jusqu'à masse constante. Le calcul des différents temps en fonction des différentes profondeurs de prélèvement et diamètres correspondant aux prélèvements prévus, à la température de la suspension est établi par la loi de Stokes, applicable en régime laminaire et pour des particules de taille supérieure à 0,5 μm (Aubert,1978).

II. 1. 2. b. Caractérisation des matériaux argileux par diffraction aux rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode adaptée à l'identification de la composition minéralogique des assemblages argileux. Elle consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0.1 et 10 nm) sur un échantillon orienté ou non (Hubert, 2008 ; Truche, 2010). L'analyse des phases cristallines est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles, les impuretés et la distance interfoliaire (Brown and Brindley, 1980; Holtzapffel, 1985). Cette dernière dépend du cation en position échangeable et du nombre de couche de molécules d'eau de solvation (Brown and Brindley, 1980; Holtzapffel, 1985 ; Morel, 1989; Decarreau, 1990). Elle est mesurée sur la réflexion d_{001} . Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident (Figure 11) (Eberhart,1989).

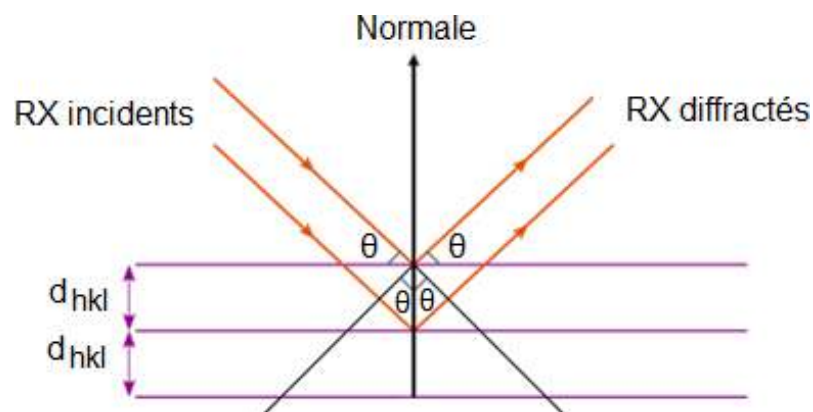


Figure 11: Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (hkl)(Truche, 2010).

Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg (Eberhart, 1989):

$$2d_{hkl}\sin \theta = n\lambda,$$

où n , nombre entier, correspondant à l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS (Bouna et al., 2012).

Les analyses par D.R.X ont été effectuées sur poudres et agrégats orientés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, (raie K • du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 45 kV, 40 mA). Il est constitué d'un tube à RX, d'un porte-échantillon, d'un détecteur, d'un système de fentes et d'un goniomètre (Figure 12). Les minéraux argileux ont des comportements physiques et des propriétés structurales qui varient avec la nature du cation occupant l'interfeuillet (Brown and Brindley, 1980 ; Bouna et al., 2012), à cet effet, la détermination de la famille des minéraux argileux a été obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) et ce, sous l'action de traitements particuliers (Hofmann and Klemen, 1950 ; Greene-Kelly, 1955; Thorez 1976 ; Lim and Jackson, 1986 ; Bouna et al., 2012).

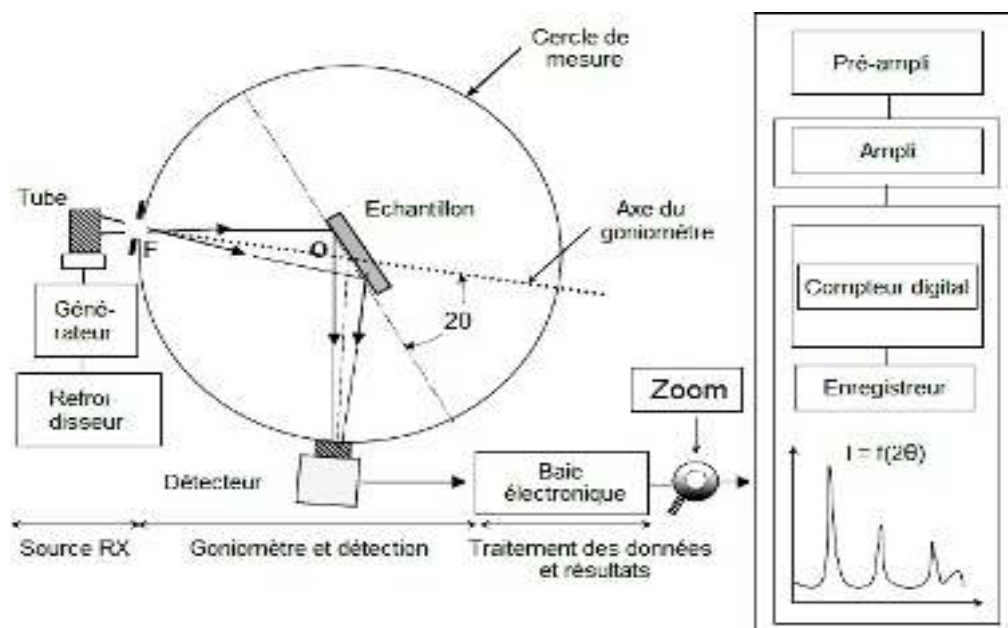


Figure 12 : Schéma d'un diffractomètre (Chekour, 2014)

- Traitement par saturation au K^+ : Il consiste à saturer l'argile par une solution de KCl. Le matériau obtenu est séché à $25^\circ C$ puis à $110^\circ C$. Il permet de distinguer les smectites des vermiculites. En effet, la vermiculite montre une fermeture des feuillets à 10 \AA , par contre les smectites donne un pic au environ de 12 \AA (**Thorez, 1976 ; Pai et al., 1999**).
- Test de Hoffman & Klemen : Le procédé consiste à saturer l'argile par de Li^+ à l'aide d'une solution molaire de LiCl. L'argile est ensuite lavée par l'eau distillée jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent. Deux à trois gouttes de la suspension argileuse sont déposées sur deux lames en verre à l'aide d'une pipette. Après séchage, l'échantillon de la première lame est analysé par DRX et celui du deuxième est calciné à $300^\circ C$ pendant 4 h. Enfin, les deux lames sont déposées pendant 24 h dans un dessiccateur dans lequel règne une atmosphère de glycérol. Si le minéral conserve son pouvoir de réexpansion à 17 \AA , Cette caractéristique exclut son appartenance au groupe des montmorillonites dont l'équidistance réticulaire se réduit à 10 \AA à la suite de ce traitement (**Lim and Jackson, 1986 ; Kloprogge et al., 1990 ; Bouna et al., 2012**).

II.1.2.c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR :

La spectrométrie IR est très souvent utilisée pour caractériser les minéraux argileux car chaque type d'argile possède une signature qui lui est propre (**Farmer, 1974**). L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- Des informations qualitatives : l'identification d'un minéral est recherchée à partir de sa signature spectrale, par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence;
- Des informations quantitatives : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption (**Bakhti et al., 2001**). Cette technique peut aussi fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans nos matériaux argileux, les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (**Mermut et al., 1984 ; Bishop et al., 2002**). Les spectres I.R ont été obtenus dans le domaine $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ sur un appareil JASCO FT/IR-6300 type A dont le schéma général de principe est décrit en Figure III. 4 (**Truche, 2010**). Les échantillons ont été préparés sous forme de pastille par dispersion de 2 mg d'argile B-Na dans 198 mg de poudre de KBr.

II.1. 2. d. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les argiles, pour estimer déterminer les températures de destruction du matériau, l'humidité absorbée par le matériau et la quantité en composés organiques par exemple adsorbée sur le matériau (Caillèreetal.,1982 ;Decarreau,1990).Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance (Figure 13), se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température (Mackenzie, 1970 ;Elm'chaouri and Simonot-Grange, 1999).

L'analyse thermique a été effectuée sur un appareil Setaram TG-DTA 16 entre 20 et 1100°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'échantillon finement broyé et de masse de 40 mg est introduit dans un creuset en alumine, puis est analysé

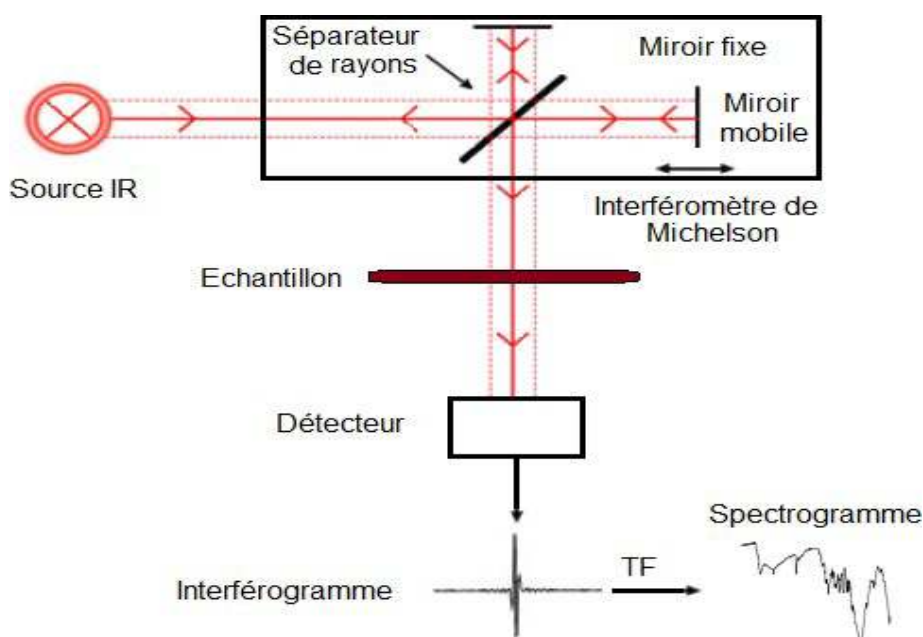


Figure 13 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption IR.

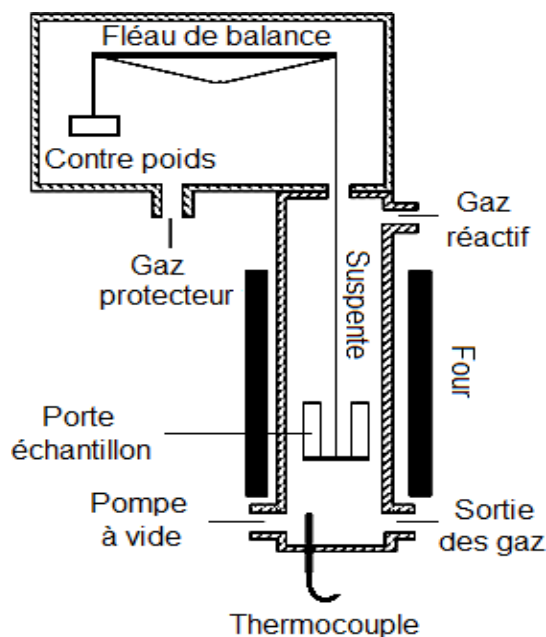


Figure 14 : Représentation schématique d'une ATG (type Setaram) (Rolland, 2012).

II.1.2.e. Analyse chimique élémentaire :

La spectrométrie à fluorescence X constitue un des outils privilégiés pour la détermination de composition chimique élémentaire dans diverses matrices minérales. Elle permet de doser quantitativement presque tous les éléments de la classification périodique dans diverses matrices. L'avantage de cette technique est que les échantillons ne sont pas endommagés au cours de l'analyse.

L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon d'argile a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X de type «Thermo Scientific».

II.1.2.f. Capacité d'échange cationique :

Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique (**notée CEC**), elle correspond donc au nombre de sites négatifs dans la matrice argileuse où peuvent être fixés les principaux cations du sol tels que : calcium, potassium, magnésium, sodium et ammonium (Halen et al., 1991). Elle est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée (Bouna et al., 2012). La mesure de la capacité d'échange cationique des argiles est importante puisqu'elle permet la prédiction du mécanisme de rétention des cations. Il existe plusieurs méthodes pour

déterminer la CEC (Mantin and Glaeser, 1960 ; Hang and Brindley, 1970 ; Chiu et al., 1990 ; Kahr and Madsen, 1995). Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode conductimétrique (Chiu et al., 1990). Afin de vérifier l'exactitude de nos résultats, une deuxième méthode (méthode au bleu de méthylène) (Hang et al., 1970 ; Kahr et al., 1995).

Méthode par titrage conductimétrique (Chiu et al., 1990) : Le principe de cette méthode consiste à saturer la capacité d'échange de l'échantillon argileux, par des ions de Ba^{2+} à pH 8. Le matériau récupéré est lavé plusieurs fois, puis séché. Les ions Ba^{2+} fixés sont déplacés par une solution titrée contenant d'ions Zn^{2+} . La quantité des ions Ba^{2+} peuvent être suivies par un titrage conductimétrique.

On met en suspension 1 g d'argile Bd-Na dans 100 mL d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 h. On ajoute à la suspension 150 ml de solution molaire de $BaCl_2$ et on ajuste le pH à la valeur 8 par une solution de triéthanolamine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 4 heures. Après centrifugation et élimination de l'excès de solution, on renouvelle deux fois l'opération afin de saturer la capacité d'échange de l'argile. L'argile est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures puis séchée à 60 °C pendant 24 h. L'argile échangée au

baryum, de masse égale à 0,1 g, est d'abord délayée dans 25 mL d'eau distillée sous agitation pendant 2 h pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Ensuite, on procède à un titrage conductimétrique classique à l'aide d'une solution de sulfate de zinc 0,025 N. On note, après chaque addition de 0,5 mL de la solution titrante, la valeur de la conductance après stabilisation. On trace le graphe conductance corrigée en fonction du volume de la solution de titrage. La correction de la valeur de la conductance (équation 2) permet de compenser les effets de la dilution.

$$C = \frac{V + v}{V} \cdot C(\text{notée})$$

où C, la conductance; V, le volume initial et v, le volume de sulfate de zinc ajouté.

Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (Figure 6).

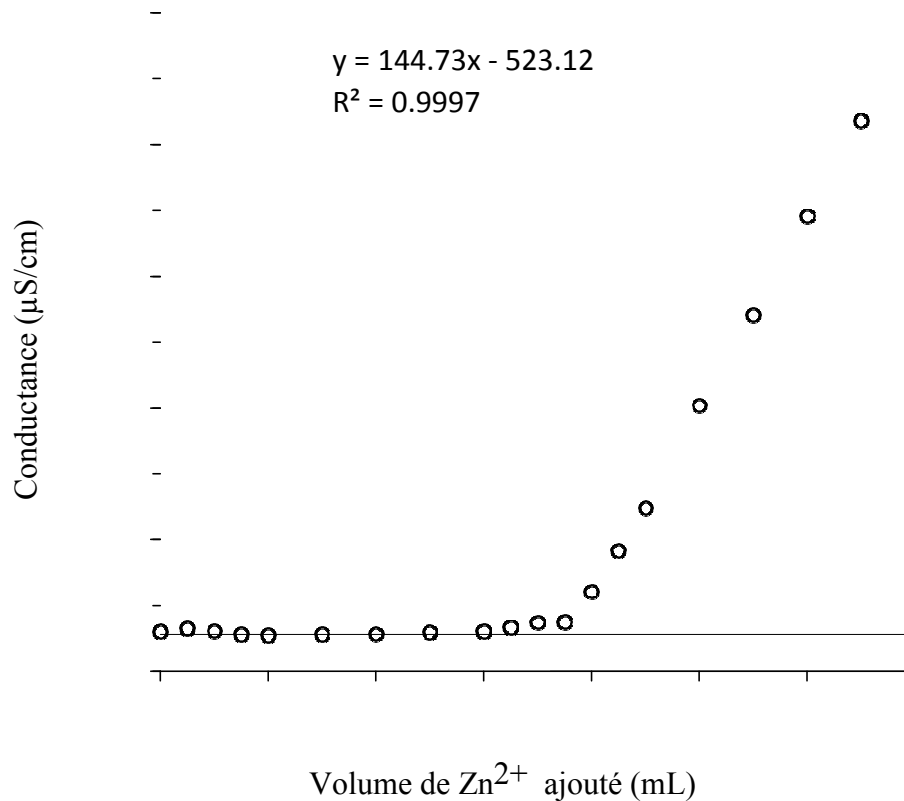


Figure 15 : Détermination de la CEC par la méthode conductimétrique (Chiu et al., 1990).

Méthode au bleu de méthylène (BM) (Hang and Brindley, 1970 ; Kahr and Madsen, 1995): Cette méthode consiste à mesurer par spectrophotométrie la quantité de colorant de BM nécessaire pour recouvrir la surface totale, externe et interne, de toutes les particules argileuses présentes dans la solution. Le principe de cette méthode est basé sur des interactions physico-chimiques déclenchées par les phénomènes d'échange ioniques, ayant lieu entre les charges négatives développées par les smectites et les cations de BM se trouvant dans la solution. L'expérience a été réalisée à la température ambiante en mettant en contact une masse fixe de 0,4 g d'argile (en suspension) avec une solution aqueuse de BM à 0,5 g/l de volume variable. Les volumes des suspensions obtenus sont ajustés à 100 ml par l'eau distillée. Les suspensions sont agitées durant 2 h après quoi, elles sont centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration résiduelle en BM par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 665 nm.

La formule chimique de BM di-hydraté est $C_{16}H_{18}N_3SCl, 2H_2O$ avec un poids moléculaire correspondant à 355.81 g/mole. Dans une solution aqueuse le BM est un colorant cationique ($C_{16}H_{18}N_3S^+, Cl^-$) lequel est adsorbé par les surfaces des argiles (Hang et Brindley, 1970; Kahr and Madsen, 1995).

Le tracé des quantités fixées de BM par 100 g d'argile (méq/100 g) en fonction des quantités ajoutées de B.M. par 100 g d'argile (Figure 16). nous permet de calculer laCEC

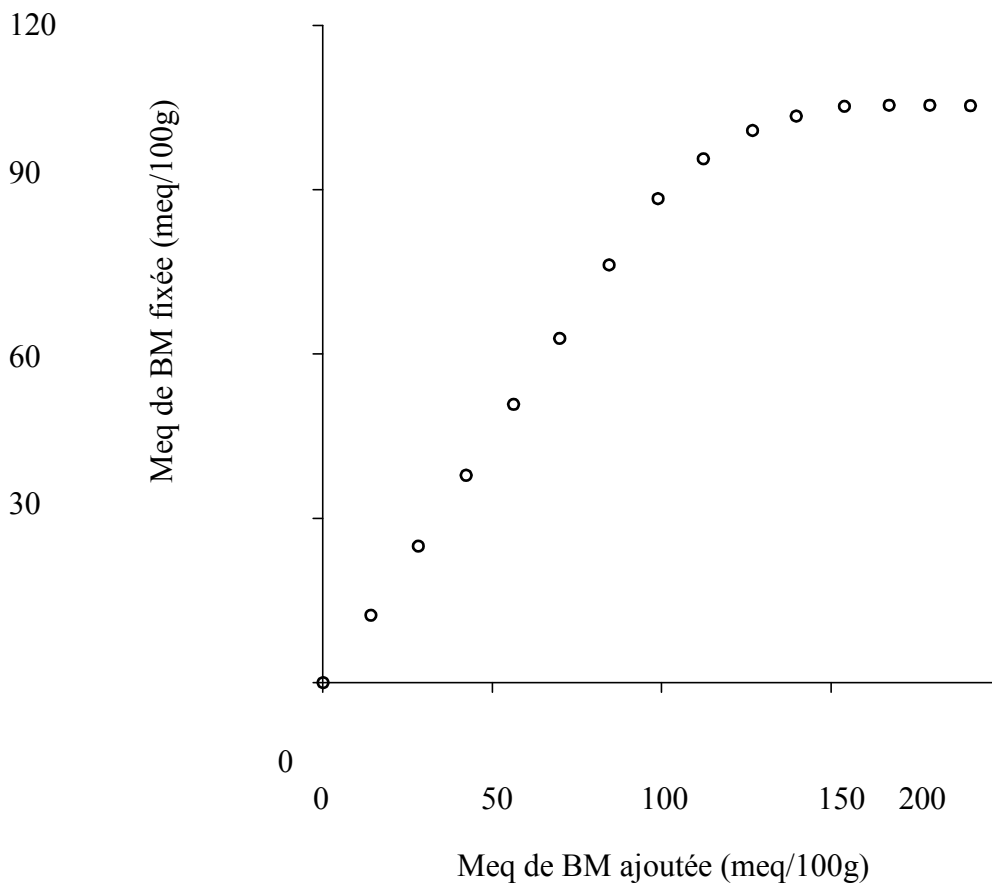


Figure 16 : Détermination de la CEC par la méthode au bleu de méthylène (Kahr and Madsen, 1995).

II.2. Caractérisation de l'argile utilisée :

II.2.1. Granulométrie :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 8. Nous constatons que l'opération de purification nous a permis d'obtenir une fraction argileuse presque pure. En effet, au terme de cette opération le pourcentage des particules $\leq 2\mu\text{m}$ (96 %) s'est amélioré nettement.

L'argile Bd-Na obtenue donne dans l'eau distillée une suspension stable, persistante sans clarification notable pendant de longues journées.

Tableau 8: Résultats de l'analyse granulométrique.

Diamètre des particules (D) (μm)	$D \geq 50$	$50 \geq D \geq 20$	$20 \geq D \geq 2$	$D \geq 2$
Argile naturelle				
Répartition des particules (%)	35,3	21,6	14,7	28,4
Fraction fine de l'argile naturelle (Bd-Na)				
Répartition des particules (%)	-	-	4,1	95,9

II.2.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X :

Sur le diagramme de diffraction X, obtenu à partir de poudres de l'argile naturelle (**Figure 17**), L'échantillon, présente une raie caractéristique d'une argile du type smectite avec une distance basale d_{001} d'environ 15,26 Å, saturée avec un cation divalent tel que Ca^{2+} dont la sphère d'hydratation contient deux équivalents de couches d'eau dans les conditions usuelles d'humidité du laboratoire (**Brown and Brindley, 1980; Holtzapffel, 1985 ; Bouna et al., 2012**). Les cations Ca^{2+} sont généralement fréquents sur les sites d'échange des smectites de gisement (**Ramade, 2011**). On y observe également une réflexion d_{060} correspondant à une distance réticulaire d_{060} d'environ 1,49 Å. Un tel pic est caractéristique de smectites dioctaédriques (**Chevalier and Dejou, 1982 ; Yamada et al., 1991**). Cependant, à proximité de ce pic, un autre pic est apparu à 1,53 Å, est caractéristique des smectites trioctaédriques apparentées aux saponites (**Chevalier and Dejou, 1982**). Néanmoins, la taille de ce pic par rapport à celui des smectites dioctaédriques est faible. Ce qui suggère que la fraction fine est

une smectite dioctaédrique (**montmorillonite, beidellite ou nontronite**) et possède également un faible caractère trioctaédrique. Par ailleurs, les raies de la kaolinite à 7,15 et 3,55 Å et celles de l'illite à 10,03, 5,02 et 3,35 Å apparaissent également (**Kontoyannis and Vagenas-Iacoviello, 2000 ; Flogeac et al., 2005**), avec une faible intensité.

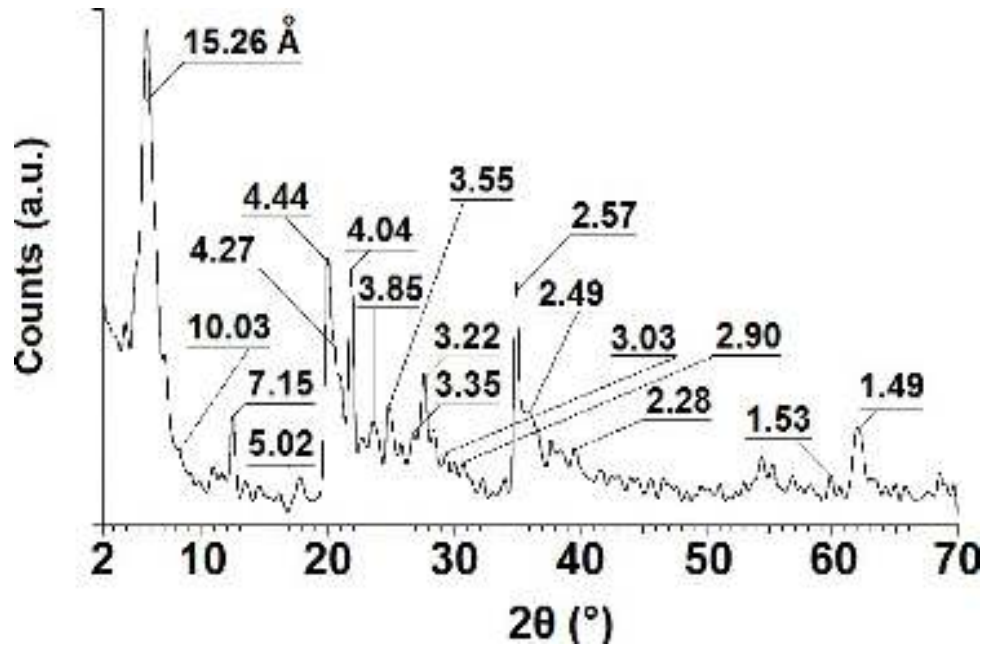


Figure 17 : Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile brute.

Enfin, Le diagramme de rayons X de l'argile naturelle révèle la présence des pics caractéristiques d'autres phases cristallines non argileuses comme impuretés, qui se composent essentiellement de quartz, feldspath, de calcite et de dolomite (**Hubert et al., 2009 ; Bouna et al., 2012 ; Khatem, 2017**) (Tableau 9).

Tableau 9 : Les raies caractéristiques des impuretés.

Quartz		Dolomite		Calcite		Feldspath	
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)
20,76	4,27	30,78	2,90	23,07	3,85	28	3,22
26,58	3,35	41,67	2,16	29,44	3,03	-	-
		-	-	35,99	2,49	-	-
				39,50	2,28		

Les diagrammes de diffraction X de la fraction fine Bd-Na, orientée et séchée à l'air ambiant et après solvatation au glycérol, sont représentés sur la Figure 18. L'échantillon Bd-Na, présente une raie caractéristique de smectites-Na ou de vermiculite-Na (**Figure 18.a**), à une couche d'eau ($d_{001}=12,44$ Å) (**Bergaya et al., 1986; Sato et al., 1992**).

Cependant, le diagramme de RX effectué sur la fraction fine de l'argile sodique (**Bd-Na**) traitée au glycérol montre une raie intense caractéristique de smectites gonflées (**Figure 18.b**), avec apparition d'une raie correspondant au premier ordre $d_{001} = 17,70$ Å. ce qui suggère qu'il s'agit d'une smectite car la vermiculite donne une raie au environ de 14 Å après ce test (**Brown and Brindley, 1980; Bergaya et al., 1986; Sato et al., 1992 ; Bakhti et al., 2001**).

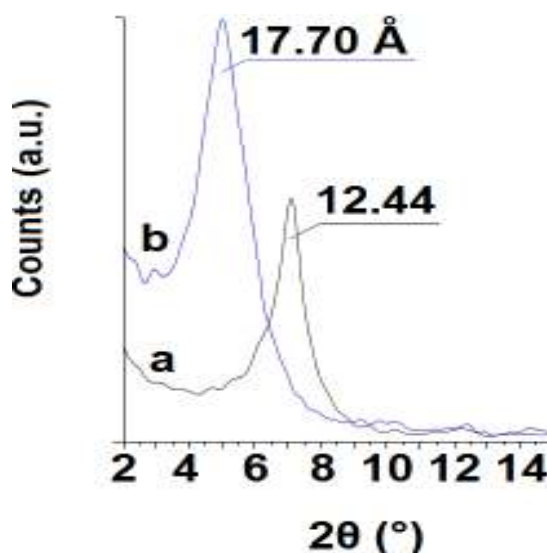


Figure 18 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon Bd-Na : (a) orienté et séché à l'air à température ambiante, (b) glycérolé.

La saturation de l'argile Bd-Na par K^+ ramène la raie de base à 11.96 Å (**Figure 19**). Ce résultat confirme l'hypothèse précédente de la prédominance de la smectite dans la fraction fine, car la vermiculite s'effondrerait à 10 Å lors de ce test (**Pai et al., 1999**).

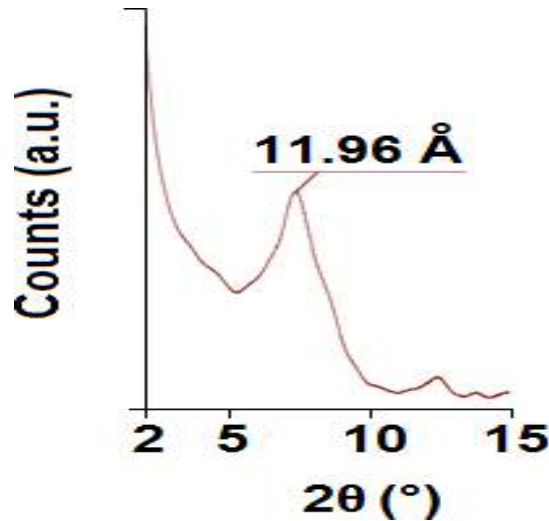


Figure 19 : Diagramme de DRX de Bd-Na saturée au K^+ et chauffée à 110 °C.

La figure 20 présente les diagrammes de diffraction X de l'argile Bd-Na après saturation au Lithium, chauffage d'une nuit à 300°C et immersion dans le glycérol. Les résultats montrent que le minéral conserve son pouvoir de réexpansion. Cette caractéristique exclut son appartenance au groupe des montmorillonites dont l'équidistance réticulaire se réduit à 10 Å à la suite de ce mêmement.

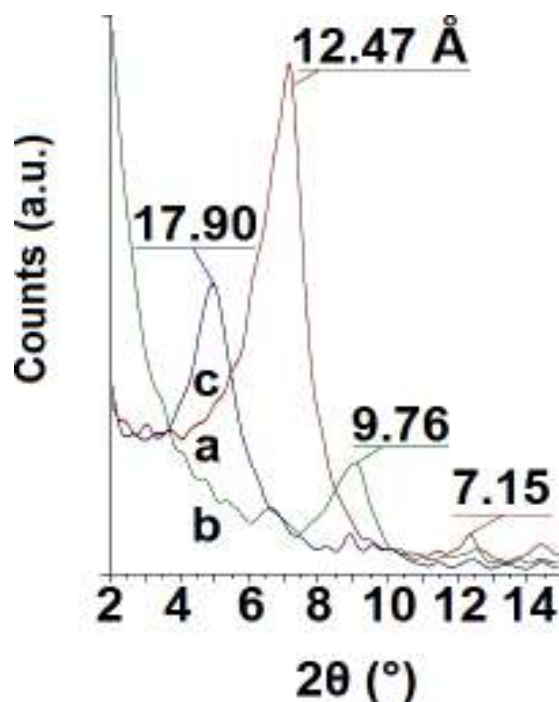


Figure 20 : Diagrammes de DRX de l'argile Bd-Na : (a) saturée au Li^+ , (b) saturée au Li^+ et chauffée à 300 °C, (c) saturée au Li^+ , chauffée à 300 °C et glycérolée.

II .2. 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

L'examen du spectre infrarouge du matériau Bd-Na (**Figure 21**) conduit aux constatations suivantes:

- 1) Les bandes d'absorption de moindre intensité à 3700, 752 et 700 cm^{-1} , caractéristiques de la kaolinite (**Farmer and Russell, 1967; Bishop et al., 2002; Schuttlefield et al., 2007**), confirme la présence en faible quantité de ce minéral dans la fraction fine extraite de l'argile brute.
- 2) Les bandes à 3628 et 914 cm^{-1} , dues aux vibrations de valence et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique des phyllosilicates (**Madejová et al., 1994 ; Pushpalettha et al., 2005**), sont caractéristiques des smectites dioctaédriques (**Farmer, 1974; Kloprogge et al., 1990; Madejová et al., 1994; Vantelon et al., 2001**).
- 3) L'absence des bandes aux environs de 3565 et 820 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de valence et de déformation respectivement dans les espèces Fe-Fe-OH dans les smectites du type nontronite (**Goodman et al., 1976; Mermut et al., 1984; Vantelon et al., 2001; Bishop et al., 2002 ; Bouna et al., 2012**), implique que la fraction fine ne peut pas être identifiée à un nontronite.

- 4) Deux bandes d'absorption à 3460 et 1638 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau intercalées et adsorbées (**Kloprogge et al., 1990; Çoban and Ece, 1999; Schuttlefield et al., 2007 ; Bakhti et al.,2001**).
- 5) Les bandes d'absorption à 2860 et 2940 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation C- H (**Sorieul, 2003 ; Rachini, 2006**), indiquent la présence de la matière organique que nous pouvons considérée comme impureté dans la structure argileuse.
- 6) Une bande d'absorption intense située entre 960 et 1200 cm^{-1} et centrée à 1042 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O, caractérise les phyllosilicates (**Farmer, 1974; Kloprogge et al., 1990**). Selon Goodman et al. (**1976**), la substitution de Si par Al dans les sites tétraédriques provoque le passage de cette bande de 1014 cm^{-1} dans le talc à 1005 cm^{-1} dans la saponite (**Farmer, 1974**) et de 1070 cm^{-1} dans la pyrophyllite à 1041 cm^{-1} dans le beidellite (**Farmer and Russell,1967**).
- 7) La bande d'absorption de faible intensité observée à 845 cm^{-1} , qui caractérise les vibrations de déformation des entités Al-Mg-OH (**Nadeau et al., 1985 ; Vantelon et al., 2001; Bishop et al., 2002; Christidis et al., 2005; Schuttlefield et al., 2007**), suggère de faibles quantités de Mg^{2+} dans les sites octaédriques et par conséquent la fraction fine ne peut pas être identifiée à saponite.
- 8) La bande au voisinage à 795 cm^{-1} , de moindre intensité, traduit bien la présence de quartz (**Mermut et al., 1984; Bishop et al., 2002 ; Bouna et al., 2012**) en faible quantité. Ceci indique que des traces des impuretés du quartz existent encore dans l'échantillon purifié Bd-Na.
- 9) Les bandes observées à 629, 531 et 478 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de Si-O dans les smectites riches en Al (**Farmer, 1974; Goodman et al., 1976; Kloprogge et al., 1990; Kloprogge and Frost, 1999**). Certains auteurs attribuent ces bandes de vibration à la beidellite (**Mermut et al., 1984 ; Nadeau et al., 1985 ; Bishop et al., 2002**).

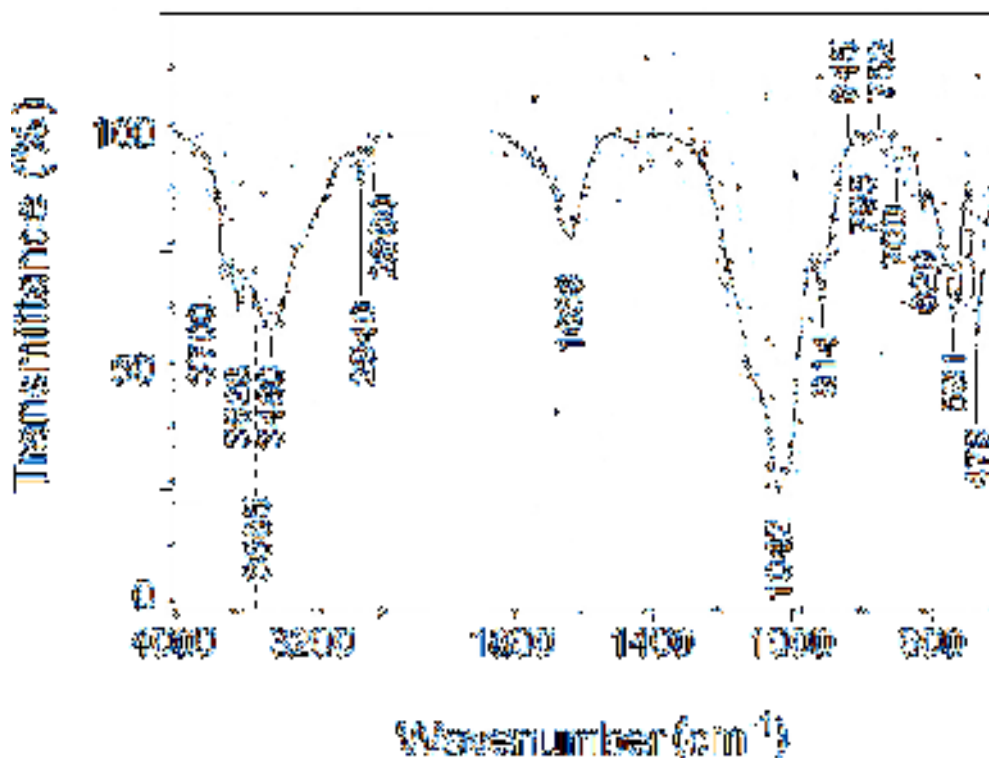


Figure 21 : Spectre IR de la fraction fine Bd-Na.

II.2. 4. Caractérisation par analyse thermique ATD/ATG

L'analyse thermique de l'argile Bd-Na montre quatre pics endothermiques et un pic exothermique (**Figure 22.a**). Dans l'intervalle de température de 30-220 °C, se manifeste le premier pic endothermique, avec un maximum aux alentours de 135 °C. Sur la courbe ATG nous constatons que ce pic est accompagné d'une perte de masse d'environ 10 % (**Figure 22. b**). Il est attribué à l'élimination de l'eau physisorbée sur les surfaces des particules argileuses et/ou à la déshydratation des cations interfoliaires (**Caillère et al., 1982 ; Manea et al., 2006 ; Bouna et al., 2012**).

Le deuxième pic endothermique, signataire de la présence de la kaolinite, apparaît dans la gamme de température 490 à 560 °C, avec un maximum aux alentours de 530 °C. Il correspond au processus de deshydroxylation des argiles du type de la kaolinite avec le départ d'eau de structure (**deconstitution**) qui se manifeste par une perte de poids de 1,5 % (**Figure 22.b**). Il en résulte du métakaolin de structure mal organisée (**Caillère et al., 1982 ; Decarreau, 1990 ; Bakhti et al., 2001**).

Un autre pic endothermique relativement plus large est observé entre 560 et 720°C, accompagné d'une perte de poids correspondant à environ 2,5 %. Ce pic correspond à la déshydroxylation des (OH) structurels des couches octaédriques des phyllosilicates (**Bouna et**

al., 2012). Plusieurs auteurs attribuent ce pic endothermique à la beidellite (Greene-Kelly, 1957 ; Weir and Greene-Kelly, 1962 ; Post and Noble, 1993 ; Post et al., 1997 ; Bouna et al., 2012). Ce résultat conforte les résultats obtenus précédemment par diffraction aux rayons X et spectroscopie infra-rouge que la fraction fine Na-Bd est composée essentiellement de smectite de nature beidellite.

Le dernier pic endothermique observés aux alentours de 900 °C, auquel est associée de pertes de masse négligeables, correspondent probablement à l'achèvement de la déshydroxylation des minéraux argileux (Bouna et al., 2012). Enfin, un pic exothermique, observé à environ 940 °C et proche de celui rapporté pour la beidellite de Black Jake Mine (Weir and Greene-Kelly, 1962 ; Post et al., 1997 ; Christidis et al., 2005 ; Bouna et al., 2012), correspond à la recristallisation du phyllosilicate en une (ou des) nouvelle (s) phase (s) minérale (s) anhydre(s).

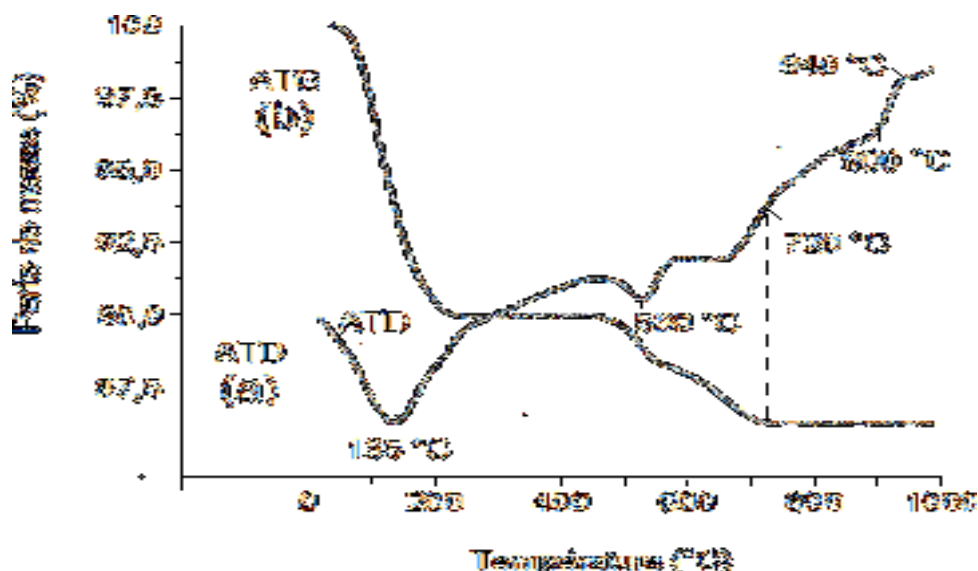


Figure 22 : Thermogrammes d'analyse thermique : (a) ATD, (b) ATG de la fraction fine Bd-Na.

II.2.5. Analyse chimique et établissement de la formule structurale :

Les résultats de l'analyse chimique de l'argile Bd-Na (Tableau 10) vient confirmer les conclusions déjà avancées ; Le rapport molaire Si/Al = 1,79, proche de 2, est caractéristique de smectites dioctaédriques (Bergaya et al., 1986). La quantité du potassium, non échangée par le sodium, est non négligeable ce qui est en accord avec la présence d'illite dans cette phase.

La formule structurale établie pour le minéral Bd-Na déshydraté, en choisissant pour base 22 oxygènes, à partir de l'analyse chimique et suivant la méthode de Mauguin décrite par Caillère et al., 1982, est :

$\text{Ca}_{0,008} \text{K}_{0,090} \text{Na}_{0,942} [\text{Si}_{7,242} \text{Al}_{0,758}] [\text{Al}_{3,448} \text{Fe}_{0,187} \text{Mg}_{0,389} \text{Mn}_{0,001} \text{Ti}_{0,003}] \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

La valeur de la charge interfoliaire du minéral, voisine de 1, est comprise entre 0,40 et 1,20 confirme la nature smectite prédominante des phyllosilicates contenus dans la fraction argileuse étudiée (Chevalier and Dejou, 1982). Nous constatons aussi qu'environ 29 % de la charge sont dus à des substitutions dans la couche octaédrique.

Tableau 10 : Composition chimique des smectites-Na calcinées : (a) Bd-Na, (b) Beidellite de Black Jack Mine (USA) (Weir, 1965), (c) Beidellite d'Unterrupsroth (Germany) (Weir, 1965 ; Nadeau et al., 1985), (d) Nontronite Manito (USA) (Köster et al., 1999), (e) Saponite de Vicálvaro (Espagne) (Casal et al., 1997).

Eléments constituants	a	b	c	d	e
SiO ₂	60,896	59,300	64,000	51,500	61,167
Al ₂ O ₃	30,001	36,110	29,000	8,967	5,702
Fe ₂ O ₃	2,090	0,500	0,210	35,084	2,032
MgO	2,201	0,100	3,030	0,460	27,023
CaO	0,063	0,020	-	0,034	0,590
K ₂ O	0,361	0,110	0,050	0,115	0,819
Na ₂ O	4,087	3,980	3,980	3,664	2,032
MnO	0,015	-	-	-	0,044
TiO ₂	0,031	-	-	0,195	0,164
P ₂ O ₅	0,002	-	-	-	-
Total	100,002	100,120	100,270	100,019	99,201

Il ressort également des résultats consignés dans le Tableau 10 que la fraction argileuse étudiée présente une teneur en fer et en magnésium relativement beaucoup moins importante que celles publiées pour les smectites-Fe et -Mg, nontronites et saponites respectivement (Casal et al., 1997 ; Köster et al., 1999). De même, la composition chimique de notre échantillon argileux est nettement plus proche que celles des beidellites de Black Jake Mine (Idaho, USA) ou d'Unterrupsroth (Germany) (Weir, 1965 ; Nadeau et al., 1985), que de celles des nontronites et saponites. Ces résultats rapprochent donc notre fraction argileuse Bd-Na d'une beidellite.

II.2.6. Détermination de la capacité d'échange cationique :

II.2.6.a. Méthode au bleu de méthylène (BM) :

L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type Jenway 6305 muni d'une cuve de 1 cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elle est de l'ordre de 662 nm. L'effet de la variation du pH sur la valeur de λ_{\max} et sur les variations du coefficient d'extinction moléculaire du réactif a été examiné à des valeurs de pH ($4 \leq \text{pH} \leq 8$). Les résultats démontrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du colorant. Dans un domaine compris entre 0 et 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en BM, en accord avec la loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant. L'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante (Equation 1), avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$:

$$(10,1 \times C + 0,9) \times 10^{-3}, \quad (1)$$

où C représente la concentration en colorant.

Le tracé des quantités fixées de BM par 100 g d'argile (meq/100 g) en fonction des quantités ajoutées de BM par 100 g d'argile (Figure 23) nous a permis de calculer sa capacité d'échange cationique (CEC). Cette dernière correspond à la quantité maximale de BM adsorbée (Hang et Brindley, 1970; Decarreau, 1990 ; Kahr and Madsen, 1995 ; Yukselen and Kaya, 2006). La valeur de la capacité d'échange cationique déduite pour l'argile Bd-Na est d'environ : $\text{CEC} = 105 \text{ meq}/100\text{gd'argile}$

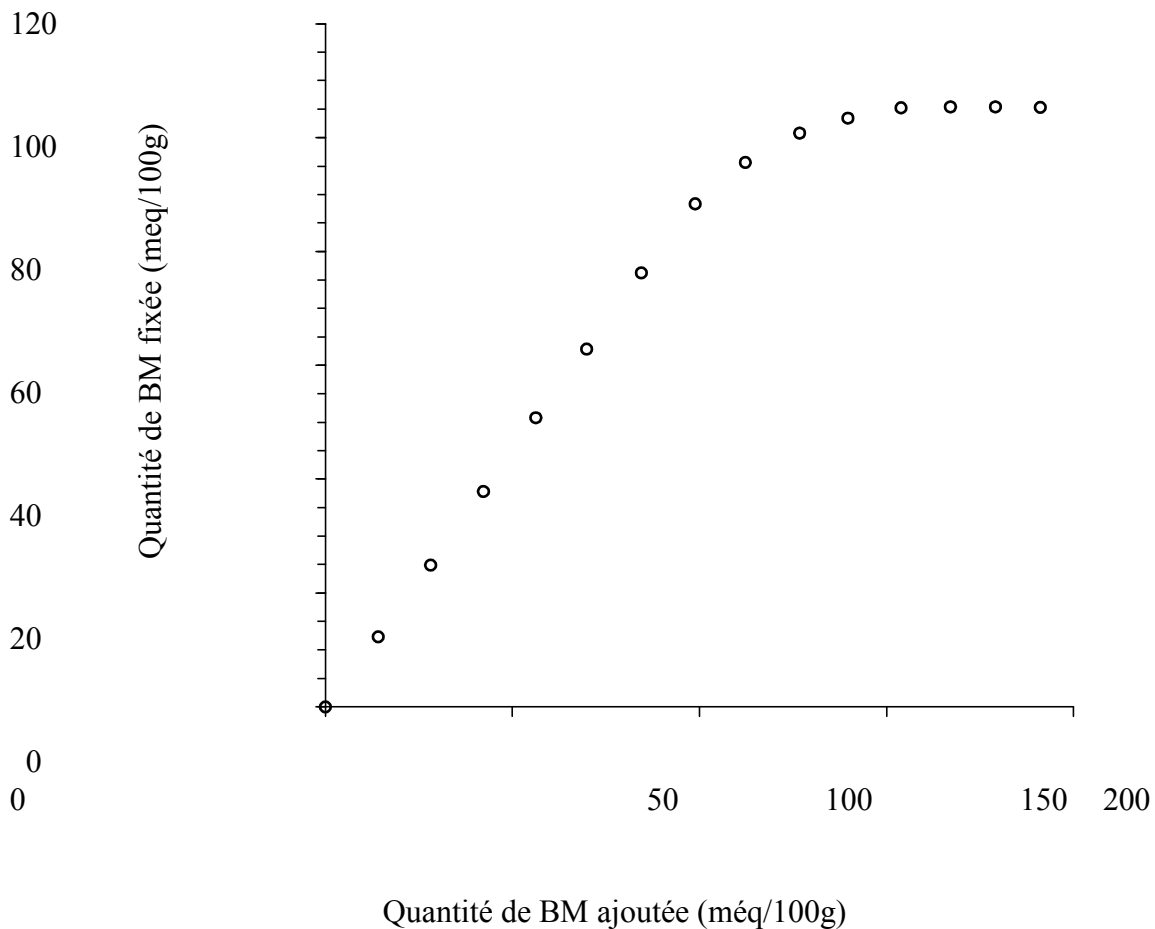


Figure 23 : Adsorption du bleu méthylène sur l'argile Bd-Na.

II.2.6.b. Méthode par titrage conductimétrique :

Après l'établissement de la courbe d'étalonnage de la variation de la conductance en fonction du volume de la solution de titrage (ZnSO_4) versé (**Figure 15**) en l'absence de l'argile, nous avons tracé le graphe donnant la conductance corrigée en fonction du volume de la solution de titrage (**Figure 24**). La correction de la valeur de la conductance (**Equation2**) permet de compenser les effets de dilution.

$$C(\text{réelle}) = \left(\frac{V+v}{V} \right) C(\text{mesurée}), \quad (2)$$

où C est la conductance, V est le volume initial et v , le volume de sulfate de zinc ajouté. Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par le calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe. Le calcul donne un volume au point

Chapitre II : Matériel et méthode résultant et des cations

équivalent égal à 3,85 mL de sulfate de zinc ce qui correspond à une valeur de CEC d'environ : 96 meq/100gd'argile

$$\text{CEC} = (0,0125 \times 2) \times V \times 1000 \text{ meq}/100 \text{ gd'argileBd-Na} \quad (3)$$

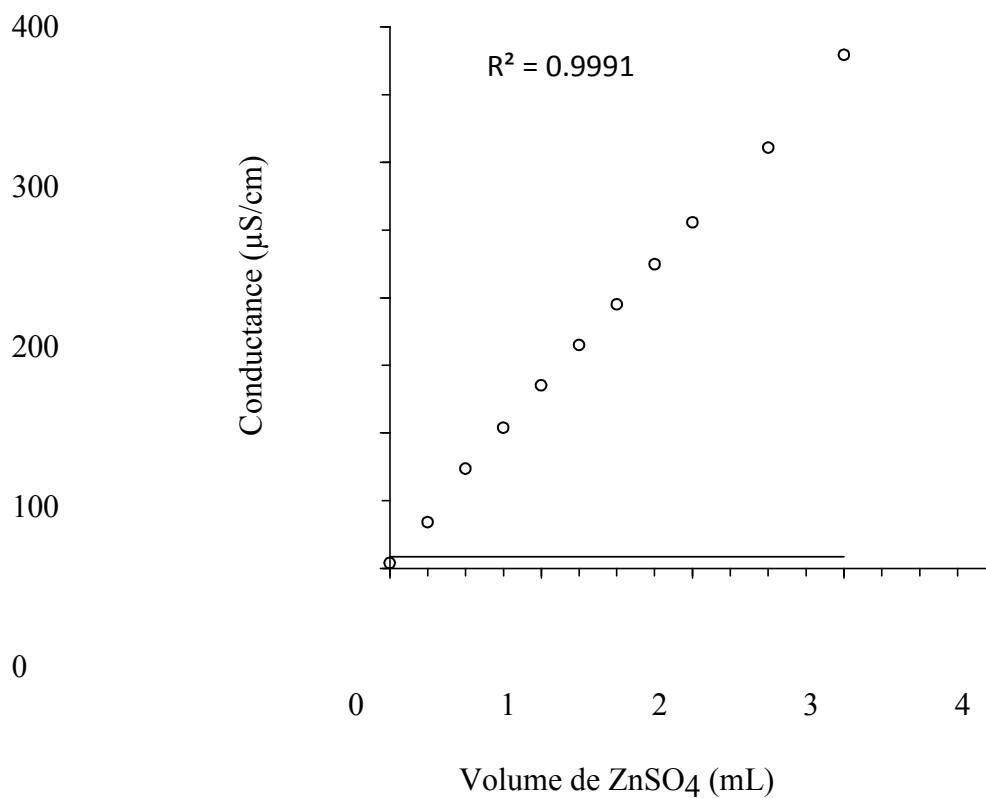


Figure 24: Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté (en l'absence de l'argile Bd-Na).

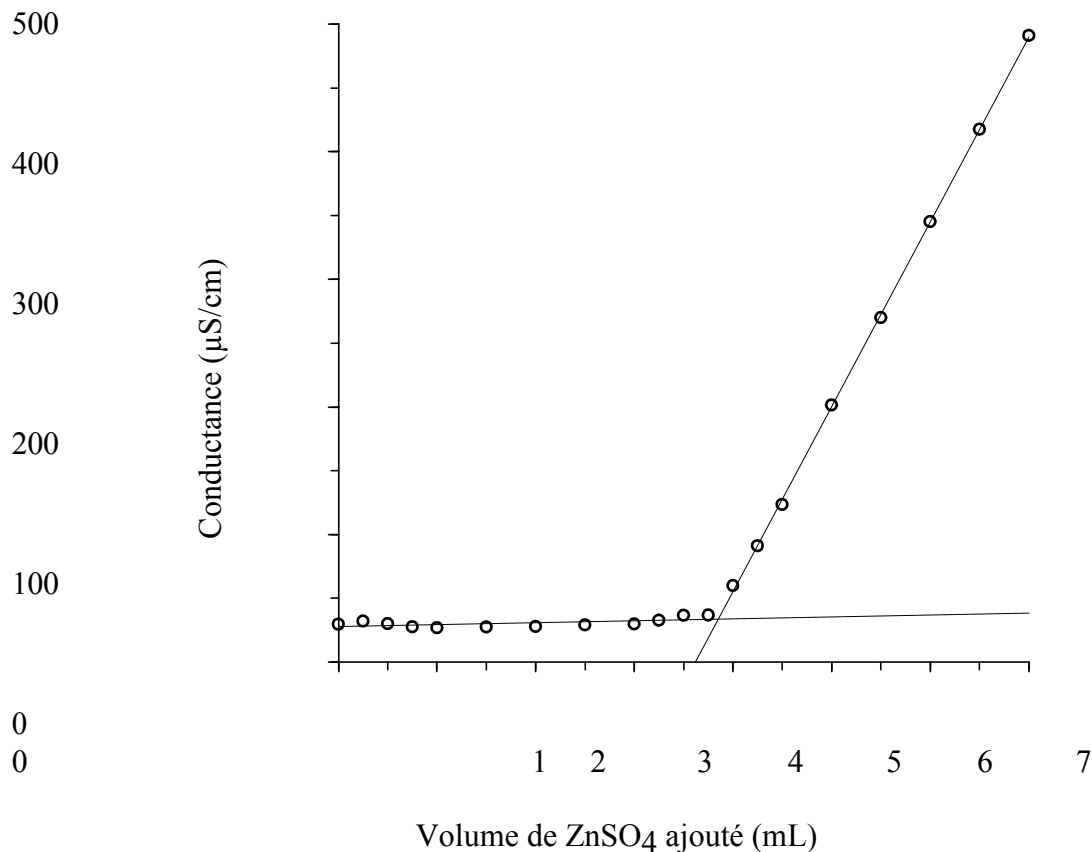


Figure 25 : Variation de la conductance en fonction du volume de la solution de ZnSO₄ ajouté (en présence de l'argile Bd-Na).

Nous constatons que la CEC de la fraction fine Bd-Na mesurée par la méthode au bleu de méthylène (**105 meq/100g**) est légèrement supérieure à celle déterminée par la méthode conductimétrique (**96 meq/100g**). Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par Kahr and Madsen (1995) et Bouna et al. (2012), lesquels ont rapporté l'affinité accrue du BM pour les smectites. Ce qui suggère, en accord avec ces observations antérieures, que l'adsorption des cations du baryum s'opère principalement par un processus d'échange cationique en mettant principalement en jeu les groupements ionisables des feuillets (ions interfoliaires) de l'argile par contre, pour les cations du Bleu de Méthylène, qu'en plus de ce processus d'adsorption il y a également fixation de ce colorant sur des sites provenant des groupements situés sur les bords des feuillets (**surface externe**)(Bergmann and O'Konski, 1963 ; Cenens and Schoonheydt, 1988 ; Kahr and Madsen, 1995 ; Bouna et al., 2012). Enfin, les valeurs de la CEC mesurées par les deux méthodes sont comparables à celles

Chapitre II : Matériel et méthode résultant et des cations

trouvées pour d'autres beidellites d'origines diverses (Goodman et al., 1976; Bergaya et al., 1986 ; Suquet et al., 1987; Halen et al., 1991 ; Çoban and Ece,1999).

II .3. Conclusion :

Les différentes analyses physico-chimiques (**diffraction aux rayons X, spectroscopie FTIR, analyse thermogravimétrique et composition chimique**) ont permis d'une part de confirmer que la fraction fine de l'argile de gisement étudiée est une béidellite mixte où 71 % de la charge provient de substitutions tétraédriques et contient une proportion faible en kaolinite et en illite et d'autre part, d'établir sa formule minéralogique.

Ca_{0,008} K_{0,090} Na_{0,942}[Si_{7,242} Al_{0,758}][Al_{3,448} Fe_{0,187} Mg_{0,389} Mn_{0,001} Ti_{0,003}]O₂₀(OH)₄.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale portant sur la caractérisation physico-chimique des argiles de la société «TIMGAD CERAM ».

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types des argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques tout en mettant l'accent sur leur structure. Certaines applications induites par les propriétés caractéristiques de ces matériaux ont été signalées.

La présente étude est portée sur la détermination du pourcentage du taux d'humidité de l'argile en chaque station de l'usine, l'humidité fluctué selon le chemin de la poudre de 2% jusqu'à 6,3% selon la norme du labo-technique.

En plus l'analyse granulométrique concerne des particules argileuses de petites dimensions, ce qui impose deux opérations préalables. La première est le tri des matériaux de grandes dimensions, la seconde, l'obtention de particules solides minérales.

Ces opérations sont effectuées sur un matériau séché à l'étuve.

Les résultats obtenus après les essais concernant les argiles brutes, les argiles équilibrés et l'argile recyclée leurs compositions très fluctuantes.

Parmi les argiles brutes étudiées, l'argile rouge (ARG-R) et l'argile bleu (ARG-B) présentent le problème de déformation de produit final à cause de leur retrait négative.

Dans le cas des argiles équilibré toutes les pastilles allongent leurs diamètres (aucun retrait), ce qui signifie l'importance des additifs sur la modification des compositions des argiles. Dans le cas des pertes recyclés aucun effet de la cuisson sur le volume des pastilles.

Liste d'abréviations

Liste d'abréviations :

°C : Le degré Celsius(l'unitéde température).

Å :Angstrom .

ATG : L'analyse thermogravimétrique.

ATSM : American Society for Testing Materials (JCPDS).

Bd-Ca : d'argile calcique.

Bd-Na : d'argile sodique.

Bd-Na, Bd-K etBd-Ca : les échantillons argileux ainsi obtenus seront(respectivement).

BM : bleu de méthylène.

C : la conductance unité (siemens (S)).

c.e.c : capacité d'échange de cations.

CEC : La capacité d'échange cationique.

Hkl : famille de plans réticulaires .

I/S : les interstratifiés illite/smectite.

K : potassium.

M : masse molaire .

Na, Ca : Les argiles biioniques.

Oc : le type octaédrique .

pH : Le potentiel hydrogène.

Te : le type tétraédrique .

v : le volume de la solution ajouté (ml) .

V : le volume initial (ml).

Θ : un angle par rapport au faisceau incident.

λ: La longueur d'onde

Références bibliographiques

Références bibliographique

- Hang, PT., Brindley, GW. 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.* 18, 203-212.
- Hang, PT., Brindley, GW. 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.* 18, 203-212.
- Hofmann, U., Klemen, R. 1950. Verlust der austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 262, 95-99.
- Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord*, 12, 15-43.
- Hofmann, U., Klemen, R. 1950. Verlust der austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 262, 95-99.
- Holtzapffel, T. 1985. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord*, 12, 15-43.
- Hubert, F. 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologiques. *Terre solide et enveloppe superficielle. Thèse de doctorat, faculté des sciences fondamentales et appliquées. Université de Poitiers.*
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Lanson, B. 2009. Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: From decomposition to profile fitting. *European J. Soil Sci.* 60, 1093-1105.
- Iacoviello, F., Giorgetti, G., Nieto, F., Memmi, IT. 2002. Evolution with depth from detrital to authigenic smectites in sediments from AND-2A drill core (McMurdo Sound, Antarctica). *Clay Miner.* 47, 481-498.
- Jardine, PN., Sparks, DL. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system. *Soil Science America Journal*, 48, 44-50.
- Jones, W. 1992. Utilising clays and other layered solids for the design of new materials. *University of Wales, Review Science & Technology*, 8, 45-52.
- Jouenne, CA. 1975. *Traité de céramiques et matériaux.* Edition Dunod, Paris.
- Kahr, G., Madsen, FT. 1995. Determination of the cation exchange capacity of the

Références bibliographique

surface area of bentonite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336.

- Kahr, G., Madsen, FT. 1995. Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336.
- Khan, SA., Riaz-Ur-Rehman, Khan, MA. 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15, 271-282.
- Khatem, R. 2017. Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.
- Khatem, R. 2017. Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.
- Klopogge, J. T., Jansen, J. B. H. & Geus, J. W. (1990). Characterization of Synthetic Na- Beidellite. *Clays Clay Miner.* 38, 409-414.
- Klopogge, JT., Frost, RL. 1999. Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite.
- Klopogge, JT., Jansen, JBH., Geus, JW. 1990. Characterization of Synthetic Na-Beidellite. *Clays Clay Miner.* 38, 409-414.
- Knibbe, WGJ., Thomas, GW. 1972. Potassium-calcium exchange coefficients in clay fractions of some vertisols. *Soil Sciences Society America Journal*, 36, 568-572.
- Kontoyannis, C.G., Vagenas, N.V., 2000. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 125, 251–255.
- Köster, HM., Ehrlicher, U., Gilg, HA., Jordan, R., Murad, E., Onnich, K. 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Miner.* 34, 579-599.
- Kraepiel, AML., Keller, K., Morel, FMM. 1999. A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid Interface Sciences*, 210, 43–54.
- Lagaly, G. 2001. Pesticide-clay interactions and formulations, *Applied Clay Sciences*, 18, 205-209.
- Lee, R., Rowell, DL. 1975. The effect of particle morphology on the K-Ca Exchange properties of montmorillonite. *European Journal of Soil Science*, 26, 418-425.

Références bibliographique

- Lim, CH., Jackson, ML. 1986. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating Clays Clay Miner. 34(3), 346-35
- Lim, CH., Jackson, ML. 1986. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating Clay Clay Miner. 34(3), 346-352.
- Luckham, PF., Rossi, S. 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in Coll. Interf. Sci. 82, 43-92.
- Mackenzie, RC. 1970. Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets. In: Differential Thermal Analysis (Mackenzie, RC. editors). Academic Press, London.
- Madejová, J., Komadel, P., Čičel, B. 1994. Infrared study of octahedral site populations in smectites. Clay Miner. 29, 319-326.
- Mamy, TJ., Gaultier, JP. 1976. Les phénomènes de diffraction des rayonnements X et électroniques par les réseaux atomiques ; Application à l'étude de l'ordre cristallin dans les minéraux argileux. Annales Agronomiques, 27, 1-16.
- Manea, F., Troquet, M., Avram, L. 2006. Analyse de certains minéraux argileux utilisés à la préparation des fluides de forage écologiques. Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 Juin - 2 Juillet, Clermont-Ferrand, France.
- Mantin, I., Glaeser, R. 1960. Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. Bulletin du Groupe Français des Argiles, 50, 83-88.
- Masson, Paris.
- Matthes, W., Madsen, FT., Kahr, G. 1999. Sorption of heavy metal cations by Al and Zr- hydroxy-intercalated and pillared bentonite. Clays and Clay Minerals, 5, 617-629.
- Mengel, K., Uhlenbecker, K. 1993. Determination of Available Interlayer Potassium and Its Uptake by Ryegrass. Soil Sci. Soc. Amer. J., 57, 761-766.
- Mermut, AR., Ghebre-Egziabhier, K., Arnaud, RJS. 1984. The nature of smectites in some fine textured lacustrine parent materials in southern Saskatchewan. Canadian J. Soil Sci., 64, 481-494.
- Mermut, AR., Ghebre-Egziabhier, K., Arnaud, RJS. 1984. The nature of smectites in some fine textured lacustrine parent materials in southern Saskatchewan. Canadian J. Soil Sci., 64, 481-494.

Références bibliographique

- Millot, G. 1954. Géologie des argiles. Masson, Paris.
- Mohellebi, M. 1983. Contribution à l'étude de l'argile de Mostaganem et échanges des cations Cu et Zn. Mémoire de Magister, E. N. Polytechnique, Alger.
- Morel, R. 1989. Les sols cultivés, Edition Technique Documentation, Lavoisier, Paris.
- Muravyov, VI., Sakharov, BA. 1970. Experimental study of the sorption of potassium by montmorillonite. *Sedimentology*, 15, 103-113.
- N. A., El Harrach, Alger.
- Nadeau, PH., Farmer, VC., McHardy, WJ., Bain, DC. 1985. Compositional variations of the Unterrupsthal beidellite. *Am. Mineral.* 70, 1004-1010.
- Nicot, E. 1981. Les phyllosilicates des terrains précambriens. *Bull. Minéral.* 104, 615-625.
- Nir, S., Hirsch, D., Navrot, J., Banin, A. 1986. Specific adsorption of lithium, sodium, potassium, and Strontium to montmorillonite: Observations and Predictions. *Soil Sciences Society America Journal*, 50, 40-45.
- Ogaard, AF., Krogstad, T. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168, 80-88.
- P. I., Abidjan.
- Pai, CW., Wang, MK., Wang, WM., Houg, KH. 1999. Smectites in iron rich calcareous soil and black soils of Taiwan. *Clays Clay Miner.* 47,389-398.
- Pai, CW., Wang, MK., Wang, WM., Houg, KH. 1999. Smectites in iron rich calcareous soil and black soils of Taiwan. *Clays Clay Miner.* 47, 389-398.
- Pawlik, M., Laskowski, JS. 2006. Stabilization of Mineral Suspensions by Guar Gum in Potash Ore Flotation Systems. *Canadian J. Chem. Eng.* 84, 532-538.
- Pedro, G. 1981. Les grands traits de l'évolution cristallogénétique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 37, 633-666.
- Poonia, S R., Mehta, SC. 1986. Exchange equilibria of potassium in soil. *J. soil sci.* 141, 77-83.
- Post, JL., Cupp, BL., Madsen, FT. 1997. Beidellite and associated clays from the

Références bibliographique

DeLamar Mine and Florida mountain area, Idaho. *Clays Clay Miner.* 45, 240-250.

- Post, J.L., Noble, P.N. 1993. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas and illites. *Clays Clay Miner.* 41, 639-644.
- Qualité des sols. 1987. Normes Françaises, Edition A. F. NOR., Paris.
- Rachini, A., Mische-Brendle, J., Burget, D. 2006. Nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation : Synthèse et Caractérisation. Conférences Matériaux 2006 13-17 Novembre 2006, Dijon, France.
- Ramade, F. 2011. Introduction à l'écochimie : Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme. Editions, Lavoisier Tec & Doc, Paris.
- Rhodes, C.N., Brown, D.R. 1994. Rapid determination of the cation exchange capacity of clay using cobalt (II). *Clay minerals.* 29,799-801.
- Rolland, R. 2012. Etude de l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.
- Ruellan, A. Delatang, J. 1967. Les phénomènes d'échanges de cations et d'anions dans les sols. OSTROM, Paris.
- Salles, F. 2006. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques.
- Sardi, K., Csitari, G. 1998. Potassium fixation of different soil types and nutrient levels. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29, 1843-1850.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R. 1992. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* 40, 103-113.
- Scherer, H.W., Goldbach, H.E., Clemens J. 2003. Potassium dynamics in the soil and yield formation in a long-term field experiment. *Plant, Soil Envir.* 49, 531-535.
- Schultz, H.V., Mumpton, F.A. 1999. The Clay Minerals Society. Edition Bloomington, Indiana, 273-276.
- Schuttlefield, J.D., Cox, D., Grassian, V.H. 2007. An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance

Références bibliographique

measurements. J. Geophys. Res. 112, D21303.

- Shackelford, CD., Daniel, DE., Liljestrand HM. 1989. Diffusion of inorganique chemical species in compacted clay soil. J. Contam. Hydrology, 4, 241-273.
- Siantar, DP., Feinberg, BA., Fripiat, JJ. (1994). Interaction between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer. Clays Clay Miner. 2 187-196.
- Smart, L., Moore, E. 1997. Introduction à la chimie du solide. Edition Masson, Paris.
- Soltner, D. 1992. Les bases de la production végétale - le sol. Tome I, 19^{ème} édition, Collection Sciences et Techniques Agricoles.
- Sorieul, S. 2003. Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris.
- Sposito, G., Prost, R. 1982. Structure of water adsorbed on smectites. Chemical Reviews, 82, 554-572.
- Sposito, G., Skipper, NT., Sutton, R., Park, SH., Soper, A. 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. Proceedings of the National Academy of Sciences Colloquium "Geology, Mineralogy, and Human Welfare" Irvin, USA, 96, 3358-3364.
- Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification (Brindley, GW. and Brown, G. editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Suquet, H., Malard, C., Pezerat, H. 1987. Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. Clay Miner. 22, 157-167.
- Tessier, D. 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux : Hydratation, gonflement et saturation au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Edition Technique documentation, Lavoisier, Paris.
- Thèse de doctorat d'état, Université de Lorraine, Nancy, France.
- Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI- Pierre et Marie Curie U.F.R. de sciences, France.
- Thorez, J. 1976. Practical Identification of Clay Minerals. A Handbook for Teachers and Students in Clay Mineralogy. Editions G. Lelotte, Dison Belgique.
- Tichit, D. 1990. Préparation et caractérisation de catalyseurs de craquage obtenus à partir d'argile. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier.

Références bibliographique

- Truche, C. 2010. Caractérisation des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie IR aux échelles du laboratoire et du terrain. Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3 PaulSabatier.
 - Vantelon, D., Pelletier, M., Michot, L.J., Odile, B., Thomas, F. 2001. Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Miner.* 36, 369-379.
 - Vogt, K., Koester, H.M., 1978. Zur mineralogie kristallchemie and geochemie einiger montmorillonite aus bentoniten. *Clay Minerals*, 13, 25-43.
 - Weir, A.H. 1965. Potassium retention in montmorillonites. *Clay Miner.* 6, 17-22.
 - Weir, A.H., Greene-Kelly, R. 1962. Beidellite. *Am. Mineral.* 47, 137-146.
 - Woodruff CM. 1955b. Ionic equilibria between clay and dilute salt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proceedings*, 19, 36-40.
 - Woodruff, CM. 1955a. The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Soil Sc. Soc. Amer. Proceedings*, 19, 167-171.
 - Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K., Fujita T. 1991. Smectites in the montmorillonite-beidellite series. *Clay Miner.* 26, 359-369.
 - Yukselen, Y. Kaya, A. 2006. Prediction of cation exchange capacity from soil index properties. *Clay Minér.* 41, 827-837.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., McKinley, J.P., Resch, C.T. 1993. Cadmium sorption on specimen and soil smectite in sodium and calcium electrolytes. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 57, 1491–1501.