

RÉPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE
UNION - DISCIPLINE - TRAVAIL

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

UNITÉ DE FORMATION ET DE RECHERCHE
SCIENCES DES STRUCTURES DE LA MATIÈRE
ET DE TECHNOLOGIE

UNIVERSITÉ DE COCODY



Diplôme d'Etudes Approfondies de Sciences Physiques des Structures

Option : Chimie des Matériaux Inorganiques

Présenté par :

KEDI ATOLE Brice

Maître ès - Sciences Physiques

Etude de matériaux argileux de Yaou et de Nleky (Côte d'Ivoire)

Caractérisation et propriétés d'adsorption du cuivre

Soutenu le 01 Septembre 2005 devant le jury composé de :

Président : Mr AHIBO Coffi

Maître de Conférences à l'Université de Cocody

Examineurs : Mme KRA Gabrielle

Professeur à l'Université de Cocody

Mr POTHIN Koffi Blé

Maître de Conférences à l'Université de Cocody

Mr SEI Joseph

Maître Assistant à l'Université de Cocody

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Unité de Formation et de Recherche de Sciences des Structures, de la Matière et Technologie (SSMT) de l'Université de Cocody sous la direction de madame le professeur **KRA Gabrielle**, en collaboration avec l'équipe « Eléments traces » de l'Unité Mixte de Recherche (UMR) « Rhizosphère et Symbiose » de l'Institut National pour la Recherche Agronomique (INRA) de Montpellier que dirige madame **S. STAUNTON**, Directeur de Recherche au CNRS.

Je leur témoigne un profond respect et toute ma reconnaissance pour l'accueil qui m'a été réservé dans leurs Laboratoires respectifs, en particulier à Madame **KRA Gabrielle** qui m'a fait confiance en me recrutant dans son laboratoire et m'a fait bénéficier de sa rigueur pour le travail.

Monsieur le professeur **AHIBO Coffi**, responsable du DEA de Sciences Physiques des Structures, me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il soit assuré de mon profond respect.

A Monsieur le professeur **POTHIN Koffi**, qui a accepté de prendre de son temps pour juger ce travail, toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur **Joseph SEI**, Maître Assistant, qui a dirigé avec beaucoup d'intérêt ce travail. Sa disponibilité, sa rigueur dans le travail et sa sympathie m'ont été très bénéfiques.

Remerciements

A tous les enseignants qui ont contribué à ma formation en particulier à Monsieur **ABBA Touré A.**, à Madame **Denise HOUPHOUET BOIGNY** et à **Monsieur OYETOLA Samuel**, tous trois professeurs, ma reconnaissance et mon profond respect.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tout le personnel enseignant du laboratoire, pour sa sympathie et son soutien moral tout au long de ce travail.

A tout le personnel non enseignant du laboratoire qui m'a apporté de près ou de loin son soutien dans ce travail, mes sincères remerciements.

Enfin je remercie mes collègues de DEA, le Docteur **AMIN N.C.** et **KOUASSI S. Simplicie** pour leur franche amitié et leur soutien tout au long du temps passé ensemble.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les argiles et les métaux lourds.....	2
I - Les argiles	2
I-1 Définition	2
I-2 Structure et classification.....	3
I-2-1 Composition minéralogique.....	3
I-2-2 Classification des minéraux argileux	3
I-2-2-1 Les phyllosilicates	4
I-2-2-1-1 Minéraux de type 1/1 (ou T-O).....	7
I-2-2-1-2 Minéraux de type 2/1 (ou T-O-T).....	8
I-2-2-2 Les minéraux interstratifiés	9
I-2-2-3 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	9
I-3 Propriétés et usages des argiles	11
I-4 Origine des argiles	11
I-4-1 Néofonnations en milieux confinés	12
I-4-2 Transformations des minéraux argileux	12
I-4-3 Héritage et altération.....	12
I-5 Les kaolins	14
I-5-1 Définition	14
I-5-2 Caractéristiques chimiques	14
I-5-3 Classification des kaolins	15
I-5-3-1 Les kaolins d'origine primaire	15
I-5-3-1-1 L'altération météorique	15
I-5-3-1-2 L'altération hydrothermale	15
I-5-3-2 Les kaolins d'origine secondaire	16
I-5-3-2-1 Les kaolins sédimentaires	16
I-5-3-2-2 Les ball clays, fireclays et flint clays	16
II Les métaux lourds	16
II-1 Définition	16
II-2 Impact sur l'homme et l'environnement	17
II-3 Le cuivre	19

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	20
I Situation et géologie des sites	20
II Techniques et méthodes expérimentales.....	21
II-1 Diffraction des rayons X	21
II-2 Analyse chimique par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDS)	23
II-3 Surfaces spécifiques BET	23
II-4 Analyses thermiques.....	25
II-4-1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	25
II-4-2 Analyse thermique différentielle (ATD)	25
II-5 Spectroscopie de vibration Infrarouge.....	26
II-6 Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	26
II-7 Spectromètre d'absorption atomique	27
II-7-1 La loi d'absorption en absorption atomique	28
II-7-2 Principe et appareillage	28
II-7-2-1 Principe	28
II-7-2-2 Lampe à cathode creuse (LCC)	29
II-7-2-3 Pulvérisation	29
II-7-2-4 Flamme	29
II-7-2-5 Appareil	29
Chapitre III : Etude minéralogique et Propriétés physico-chimiques.	30
I- Diffraction des rayons X	30
II- Analyses pondérales (chimique par EDS) et surfaces spécifiques BET	31
III- Analyse thermiques	32
IV- Spectroscopie de transmittance infrarouge	35
IV-1 Domaine 600- 1800 cm^{-1}	36
IV-2 Domaine 3500- 3800 cm^{-1}	37
V Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique	38
Conclusion	41

Chapitre IV : Propriété d'adsorption des métaux lourds par les argiles :	
cas du cuivre	42
I- Méthodologie.....	42
II- Résultats et discussion.....	43
II-1- Isothermes d'adsorption	43
II-2- Effet de l'extraction des oxydes de fer sur la capacité d'adsorption.....	44
II-3- Description quantitative des isothermes d'adsorption	45
II-3-1 Modèle de Langmuir	45
II-3-2 Modèle de Freundlich	46
II-3-3 Commentaires	47
II-4- Effet du PH	48
II-5- Effet de la force ionique	49
Conclusion	50
Conclusion générale et perspectives	51
Références bibliographiques	52

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

« Le succès de ce pays repose sur l'agriculture » dit-on ; cependant, les fluctuations persistantes des cours des principales matières d'exportations (café, cacao, hévéa ...) sur les marchés internationaux, la baisse de la production due au vieillissement des plantes constituent des limites de cette assertion. Il nous faut compter aussi avec nos ressources naturelles et minières qui, bien que sous-exploitées, pourraient appuyer le secteur agricole et donc servir au développement et au succès du pays. L'exploitation de ces ressources peut permettre de générer des emplois, de créer des unités de production (PME), de réduire les importations et d'utiliser les produits locaux à moindres coûts.

C'est animé de cet objectif que depuis près d'une décennie, le laboratoire de chimie des matériaux inorganiques de l'UFR SSMT de l'Université de Cocody-Abidjan a initié un axe de recherche portant sur « la valorisation des argiles de Côte d'Ivoire ». Il s'agit de caractériser du point de vue minéralogique et physico-chimique les sites argileux répertoriés par la SODEMI. Ceci, afin de définir les domaines d'application et produire des fiches techniques.

L'utilisation des argiles dans plusieurs domaines industriels a connu un essor important dans le monde depuis le 20^è siècle. Elles présentent de nombreux domaines d'application notamment les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, du bâtiment, de la céramique, de l'agriculture, de l'environnement.

La question de la pollution de l'environnement est très récurrente dans notre pays et les argiles pourraient être utilisées dans l'assainissement de notre environnement.

Nous avons jugé pour cela utile dans notre travail, de nous intéresser aux argiles de Yaou (Bonoua) et de Niéky (Anyama) afin de les caractériser et les appliquer à l'adsorption d'un métal lourd (le cuivre). Le cuivre est un oligo-élément nécessaire au bon fonctionnement des organismes vivants. Cependant, tout comme les autres métaux lourds, il a un impact toxicologique (à taux élevé) sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Nous présenterons les résultats de nos travaux dans ce mémoire en quatre chapitres. Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur les argiles et les métaux lourds. Le deuxième chapitre présentera les matériaux et méthodes expérimentales de caractérisation. Le troisième chapitre portera sur la caractérisation et enfin dans le dernier chapitre, nous étudierons les propriétés d'adsorption du cuivre.

Chapitre I :

Généralités sur les argiles et les métaux lourds

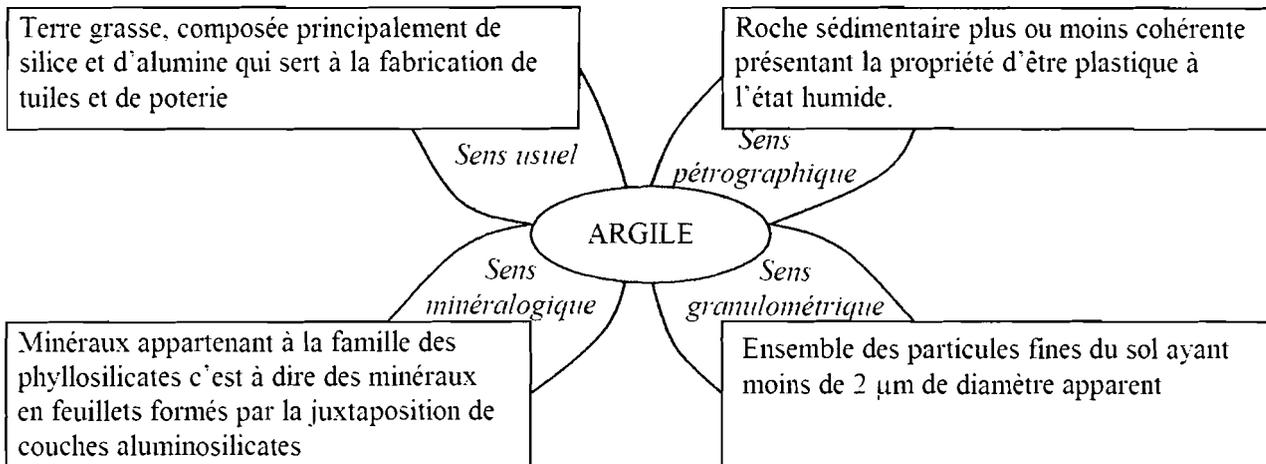
Chapitre I : Généralités sur les argiles et les métaux lourds

I – Les argiles

I – 1 – Définition.

Le terme "argile" vient du mot grec "argilos" lui même dérivé de "argos" qui veut dire "blanc". Le nom argile serait donc lié à la couleur de ce matériau utilisé en céramique.

Dans le langage courant le terme "argile" est employé dans un sens très large englobant de nombreuses définitions, chacune étant propre à un domaine d'investigation comme l'indique le schéma suivant :



En tenant compte de toutes ces définitions du mot argile, le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) définit les minéraux argileux de la manière suivante :

- Du point de vue chimique, ce sont des silicates.
- Ils sont très divisés (particules $\leq 2 \mu\text{m}$)
- Au contact de l'eau, leurs particules doivent pouvoir glisser les unes sur les autres pour rendre compte du phénomène de plasticité (structure lamellaire).
- Ils doivent pouvoir se disperser dans l'eau c'est à dire former des suspensions colloïdales plus ou moins stables; ce comportement nécessite l'intervention des forces ioniques au sein du système minéral-eau.

On considère généralement que tous les minéraux microphylliteux répondent à ces critères et ils sont habituellement considérés comme des minéraux argileux.

I – 2 – Structure et classification

I – 2– 1 Composition et minéralogie

Les argiles sont constituées pour l'essentiel, de minéraux argileux (phyllosilicates) qui sont souvent associés à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes et / ou de feldspaths.

Les principaux minéraux associés aux minéraux argileux dans les argiles sont:

- du quartz, jusqu'à 30% de la roche ;
- des oxydes et hydroxydes de fer: hématite, goethite ;
- des sulfures de fer (pyrite) en milieu réducteur ;
- des carbonates (calcite, dolomite) ;
- de la gibbsite (hydroxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide ;
- de la calcédoine, opale: forme mal cristallisée et hydratée de la silice; d'origine organique (plantes, planctons) ;
- de la matière organique.

I – 2 – 2 – Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux fait intervenir plusieurs critères différents. On distingue trois grands groupes de ces minéraux selon les critères suivants :

- le mode d'association des couches tétraédriques et des couches octaédriques pour former des feuillets dont le motif de base est soit à deux couches (édifice TO ou 1/1), soit à trois couches (TOT ou 2/1) ;
- l'occupation de l'espace interfoliaire par des cations hydratés ou non selon la charge du feuillet. Ces cations, généralement K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , compensent la charge du feuillet ;
- la distance basale, composée de la largeur du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire ;
- la charge des cations qui occupent les lacunes octaédriques et le nombre de sites occupés dans cette couche.

Les minéraux argileux cristallisés peuvent être repartis selon trois groupes structuraux :

- Phyllosilicates définis par leur distance basale ;
- Minéraux interstratifiés, caractérisés par le type d'empilement des feuillets (ordre ou désordre de la succession) ;
- Minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.

Le groupe des Phyllosilicates est le plus important du point de vue du nombre d'espèces qu'il comporte que du point de vue de la variabilité dans la composition chimique de ces espèces.

Les grandes familles de minéraux argileux cristallisés et leurs caractéristiques sont présentées dans le **tableau I-1**

Ce tableau tient compte des modifications introduites dans la classification des minéraux argileux par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A)

En effet, auparavant, les chlorites dont le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques étaient considérées comme des minéraux de type 2/1/1. actuellement, on considère que l'une des deux couches octaédriques (type brucite ou gibbsite) fait partie du contenu de l'espace interfoliaire. Ainsi, les chlorites font désormais partie du groupe des phyllites de type 2/1.

De même, les minéraux argileux fibreux à pseudo feuillets (sépiolites et palygorskite) ont été intégrés à ce groupe.

I – 2 – 2 – 1 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont constitués par la juxtaposition de couches tétraédriques et octaédriques qui résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygènes et des groupements hydroxyles. Ces plans dénommés X, Y et Z, sont représentés par les **figures I-1, I-2 et I-3**.

Le plan X, uniquement constitué des anions oxygène dans un assemblage de sphères en contact dans lequel une sphère sur deux est ôtée toutes les deux rangées.

Le plan Y est un plan compact qui contient à la fois des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles. Sur chaque ligne verticale, un ion oxygène sur trois est remplacé par un OH⁻.

Le plan Z est un plan compact de groupements hydroxyles.

Selon la séquence d'empilement des plans X, Y et Z on distingue dans les phyllosilicates, les minéraux de type 1/1 ou T-O et les minéraux de type 2/1 ou T-O-T.

Tableau I-1 : Classification des minéraux argileux (Decarreau 1990)

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp.Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; 2H₂O : 2 couches d'eau associée au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol.

MINÉRAUX 1/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
1 T + 1 O = 4,5 Å charge électrique du feuillet ≈ 0 1 T + 1 O + Esp. Int. = 7 Å	KAOLINITE Kaolinite, Dickite, Nacrite	SERPENTINE Amesite, Berthierine, Chrysotile, Antigorite, Lizardite, Cronstedtite, Greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
1 T + 1 O + 1 T = 7 Å charge électrique du feuillet ≈ 0 1 T + 1 O + 1 T + Esp. Int. = 9 Å	PYROPHILITE	TALC
Charge électrique du feuillet : 0,2 à 0,6 1 T + 1 O + 1 T + Esp. Int. = 10 à 18 Å Esp.Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O : 14 Å ; EG : 17 Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite.
Charge électrique du feuillet : 0,6 à 0,9 1 T + 1 O + 1 T + Esp. Int. = 10 à 15 Å Esp.Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O : 14 Å ; EG : 14 Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet ≈ 0,9 1 T + 1 O + 1 T + Esp. Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet ≈ 1 1 T + 1 O + 1 T + Esp. Int. 10 ≈ Å Esp.Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet ≈ 2 1 T + 1 O + 1 T + Esp. Int. 10 ≈ Å Esp.Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
1T + 1O + 1T + 1O (Esp. Int.) = 14 Å Charge électrique du feuillet variable Esp.Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES DIOCTAÉDRIQUES Donbassite CHLORITES DI-TRIOCTAÉDRIQUES Cookeite, Sudoite	CHLORITES TRIOCTAÉDRIQUES Diabantite, Penninite, Chamosite, Brunsvigite, Clinochlore, Thuringite, Ripidolite, Spheridanite
MINÉRAUX 2/1 à structure fibreuse		SEPIOLITE PALYGORSKITE

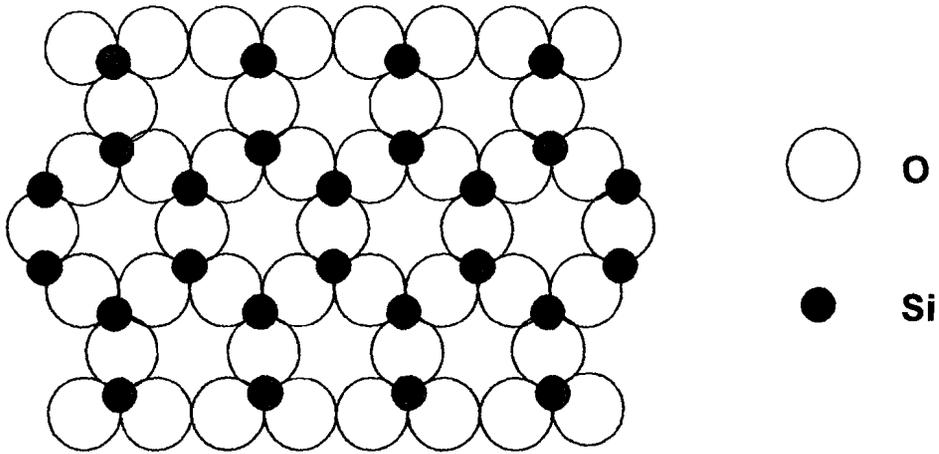


Figure I - 1 : Couche hexagonale d'oxygènes (Plan X), (Caillère et al., 1982a)

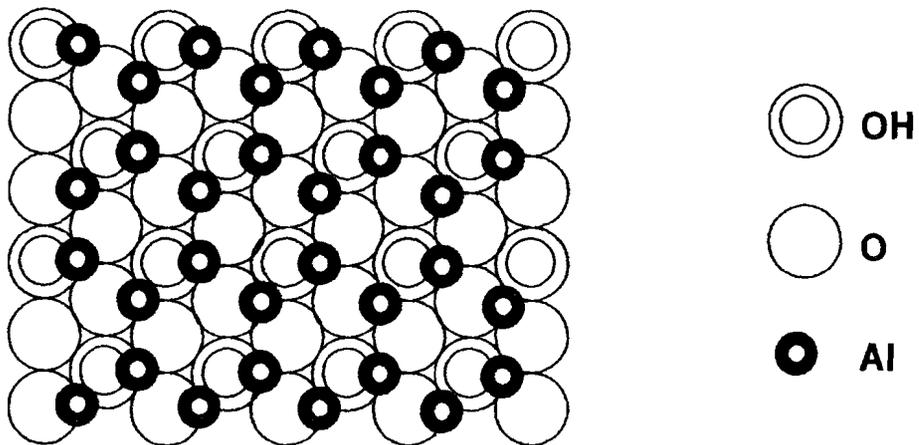


Figure I - 2 : Couche compacte d'oxygènes et d'hydroxyles (Plan Y), (Caillère et al., 1982a)

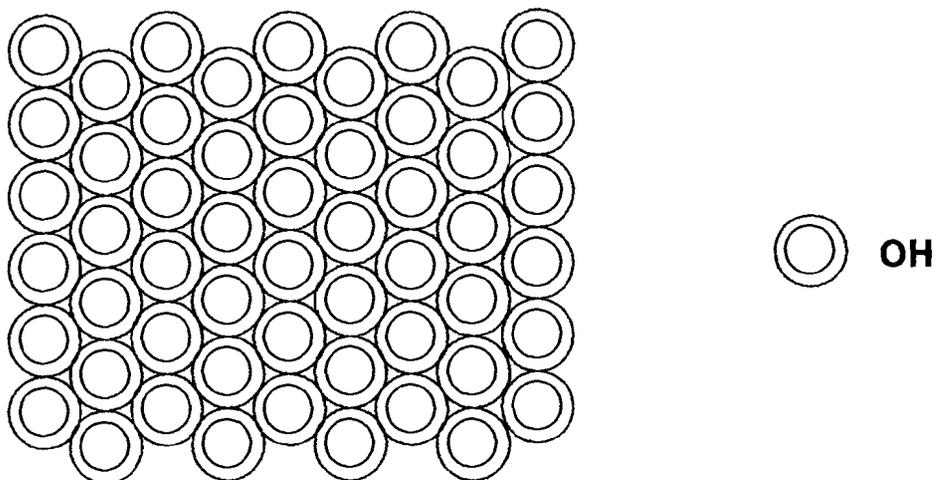


Figure I-3 : Couche compacte d'hydroxyles (Plan Z), (Caillère et al., 1982a)

1 – 2 – 2 – 1 – 1 Minéraux de type 1/1 (ou T-O)

Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique et dont la distance basale est environ 7 Å (**Figure I-4**). Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4 est lié à chacun de ses trois tétraèdres voisins par un de ses sommets, le quatrième assurant le lien avec le cation octaédrique (**figure I-5**). Quant à la couche octaédrique, constituée d'un plan OH et d'un plan (O, OH), elle possède trois sites octaédriques non équivalents et qui se distinguent par la répartition des oxygènes et des hydroxyles apicaux (**figure I-5**).

Les feuillets successifs sont empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face d'un plan d'hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaisons hydrogènes inter-feuillets.

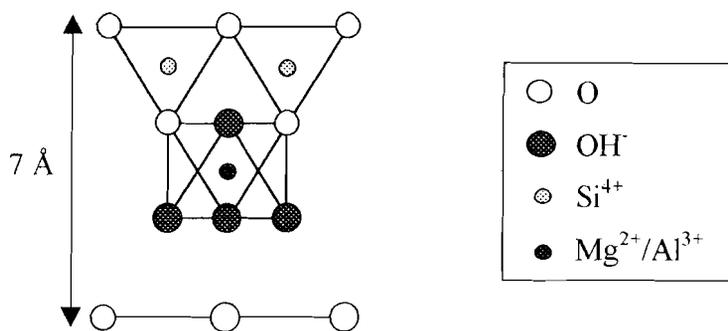


Figure I-4 : Structure des minéraux argileux de type 1/1 ou T-O (*Moore & Reynolds, 1989*).

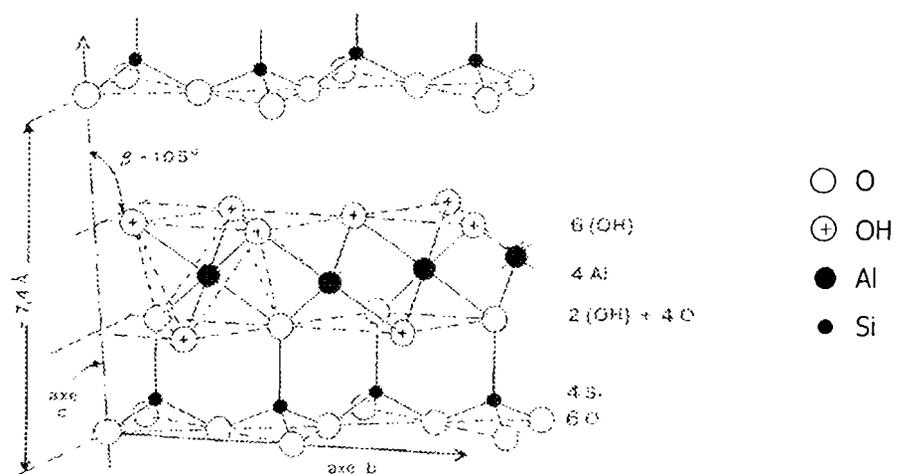


Figure I-5 : Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale d pour un minéral de type 1/1: cas de la kaolinite (*Dion 1994*)

I - 2 - 2 - 1 - 2- Minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)

Les feuillets de ces minéraux sont constitués de deux couches tétraédriques silicieuses encadrant une couche octaédrique alumineuse ou magnésienne (**figure I - 6**). Chaque couche tétraédrique forme un pavage "bidimensionnel" constitué d'anneaux pseudo hexagonaux de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Les atomes d'oxygène mis en commun avec les tétraèdres sont appelés "oxygènes pontants" ou encore "oxygènes basaux". L'oxygène apical de chaque tétraèdre fait le lien avec les cations de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est défini par quatre atomes d'oxygène apicaux et deux groupements OH.

Dans les minéraux 2/1, il y a souvent des substitutions correspondant au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et Fe^{3+} dans les tétraèdres et au remplacement Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ou de Fe^{2+} et Mg^{2+} par Li^+ dans les octaèdres.

Ces substitutions atomiques créent un déficit de charge qui est compensé par les cations localisés dans l'espace interfoliaire (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Dans cet espace interfoliaire, se trouve le plus souvent, des cations éventuellement hydratés qui ont pour rôle de compenser le déficit de charge induit par des substitutions atomiques affectant le feuillet. Suivant l'importance de ces substitutions, il est possible de différencier les phyllosilicates 2/1.

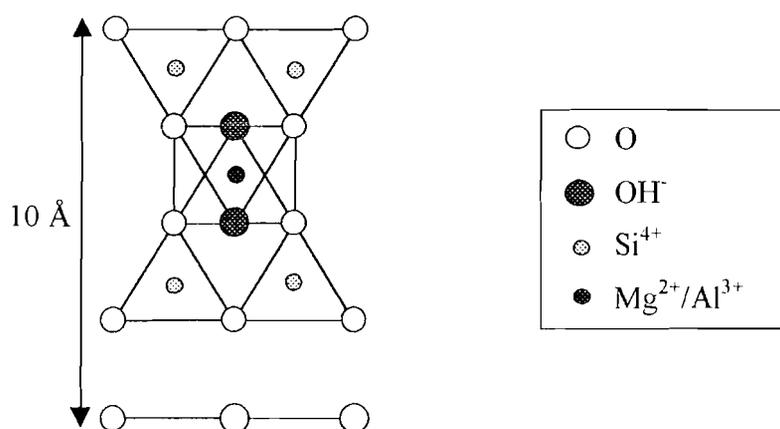


Figure I - 6 : Structure des minéraux argileux de type 2/1 ou T-O-T (Moore & Reynolds, 1989).

Pour un déficit de charge nul, il n'y a pas de cation dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors minimale et comprise entre 9,1 Å et 9,4 Å. Lorsque le déficit de charge est maximum, le cation compensateur n'est pas hydraté et la distance basale varie entre 9,6 Å et 10,1 Å. Enfin, lorsque le déficit de charge est moyen, les cations interfoliaires sont hydratés. La distance basale est alors fonction de la charge et du nombre de molécule d'eau associé à ces cations, elle est comprise entre 9,1 et 10,1 Å.

Lorsque la charge négative du feuillet est compensée par une couche octaédrique contenant des ions aluminium et magnésium dans l'espace interfoliaire, c'est le cas typique des minéraux de la famille des chlorites, la distance basale passe alors à 14 Å.

Les smectites, les vermiculites et les chlorites sont des minéraux du même groupe et qui présentent tous des raies proches de 14 Å. Pour les différencier, on a recours à certains tests.

Le test de chauffage permet de différencier les chlorites des smectites et vermiculites. En effet, le test de chauffage à 550°C entraîne la décomposition des minéraux tels que les smectites et les vermiculites suite au départ de l'eau de constitution. Par contre, les chlorites ne sont pas détruites à cette température et la raie à 14 Å est conservée.

Le test à l'éthylène glycol va permettre ensuite de distinguer les smectites des vermiculites. En effet, l'éthylène glycol s'insère dans l'espace interfeuillet des smectites. Ainsi ce type de minéral, en présence d'éthylène glycol, subit un gonflement et voit sa distance réticulaire passer de 14 Å à environ 17 Å, tandis que celle de la vermiculite reste inchangée.

I – 2 – 2 – 2 – Les minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue deux types:

- Les minéraux ordonnés où les feuillets différents, A et B alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB ... ou AABBBAA...);
- Les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB ou BAABABB, etc.).

I – 2 – 2 – 3 – Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Les minéraux de ce groupe appartiennent à deux familles qui sont la sépiolite et la palygorskite appelée aussi attapulgitite. Leurs structures ont des caractères communs avec les phyllosilicates. Ils sont caractérisés par une discontinuité du feuillet dans le sens de la largeur, d'où le faciès fibreux.

Les couches tétraédriques sont continues mais les tétraèdres n'ont pas tous la même disposition. Les couches octaédriques, quant à elles, sont discontinues. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. C'est la largeur de ces rubans qui caractérise chacune des familles (**figure I-7 et I-8**)

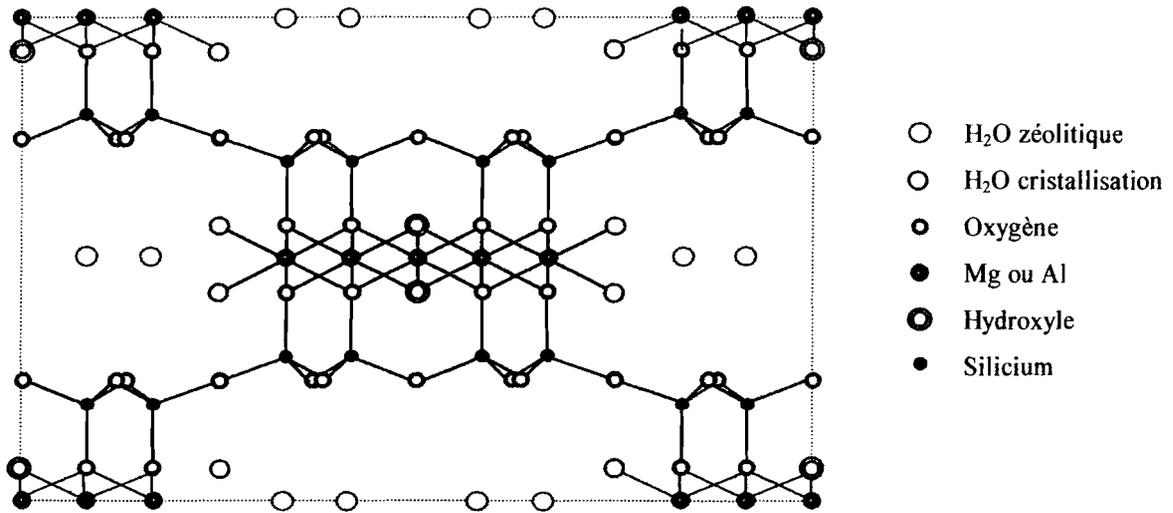


Figure I-7 : Projection sur le plan (001) de la maille de la Palygorskite (*Caillère et al., 1982a*)

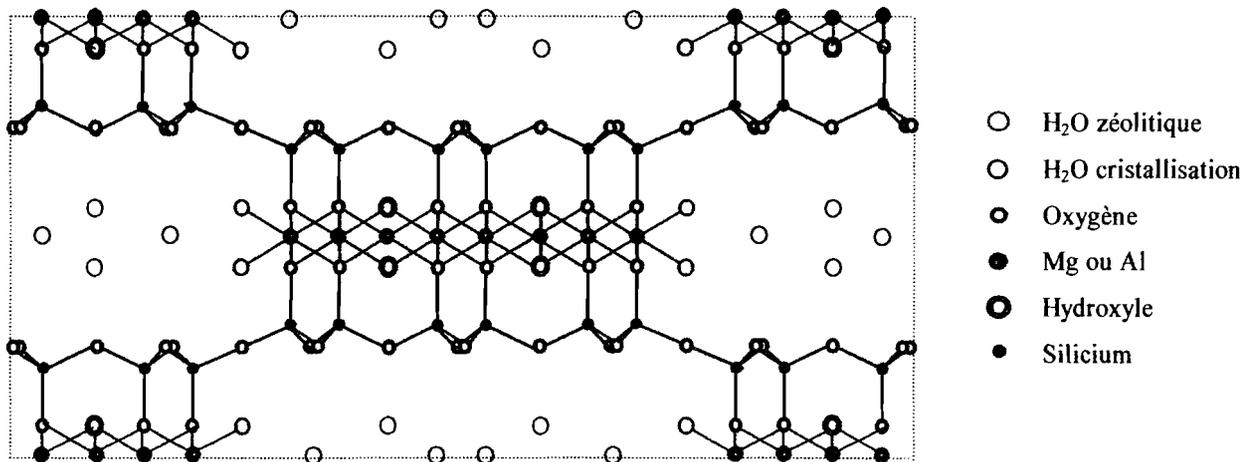


Figure I-8 : Projection sur le plan (001) de la maille de la sépiolite (*Caillère et al., 1982a*)

I – 3 - Propriétés et usages des argiles

Les propriétés des argiles étaient connues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire utilisaient les argiles dans la fabrication des poteries et pour des soins. Selon le type d'argile on observe les propriétés qui sont utilisées pour plusieurs applications. Nous allons donner à titre indicatif quelques unes des nombreuses applications possibles des argiles et minéraux argileux :

- du fait de leur pouvoir absorbant, certaines argiles telles que les smectites, sont utilisées pour le dégraissage de la laine, le nettoyage des vêtements et le traitement des cuirs et peaux (élimination de graisse et eaux). Très absorbante, l'illite rouge est recommandée pour apaiser les irritations cutanées et soulager les douleurs dues à des entorses, des chocs ou des traumatismes.
- Du fait de leur pouvoir adsorbant, les argiles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et autres molécules indésirables.
- Leurs propriétés émulsifiantes sont utilisées pour la fabrication du papier, des emballages, du caoutchouc, de la peinture, de l'encre, du plastique. La kaolinite est utilisée comme charge pour augmenter la résistance du papier.
- Utilisés comme des catalyseurs, les minéraux argileux interviennent dans le raffinage et le crackage du pétrole. La palygorskite est utilisée comme catalyseur de la polymérisation des pentènes et des hexènes.
- Du fait de leur caractère réfractaire à haute température, les minéraux argileux sont beaucoup utilisés dans la fabrication de réfractaires pour les fours, les cheminées et les conduites de fumé. Le kaolin pur résiste jusqu'à 1785°C.

Les argiles de type kaolinitique sont les matières premières essentielles des produits céramiques comme les porcelaines, les faïences, etc. qui ont pour caractéristiques principales une bonne résistance à l'usure, à la corrosion et un bon comportement à chaud. Les attapulgites et les smectites sont utilisés comme pansement gastrique.

I – 4 - Origine des Argiles

Selon le climat, l'origine des minéraux argileux est variable :

- Néof ormation : elle se produit à partir des ions transportés par l'eau du sol.
- Transformation : elle se fait à partir d'autres minéraux argileux.
- Héritage : les minéraux argileux sont obtenus à partir de la roche-mère.

I – 4 – 1 - Néofonnations en milieux confinés

Les argiles fibreuses se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporitiques sursalés:

- néoformation de sépiolite par concentration des ions par évaporation (bassin lacustre actuel de Sommières, de Ghassoul au Maroc).
- néoformation de glauconie (illite ferrifère) dans les vases littorales.

I – 4 – 2 - Transformations des minéraux argileux

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par aggradation (par fixation d'ions supplémentaires). Ces transformations ont lieu au cours de l'altération. Ainsi la Kaolinite peut se transformer en Chlorite et les Smectites en Illite

I – 4 – 3 – Héritage et altération

Les minéraux argileux résultant de l'altération des roches, peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances (ex: argiles des fonds océaniques).

Les minéraux argileux formés au cours de l'altération en fonction des facteurs agissant sur la roche-mère sont donnés dans la **figure I-9**

- la topographie (évolution d'un sommet à une cuvette)
- le climat (évolution d'un climat tropical humide à un climat sec tempéré)
- la nature de la roche-mère (granitique (acide) au feldspath (basique))

En fonction des roche-mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible et les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite). Ils sont hérités de la roche d'origine.

En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et chlorites dégradées, de la vermiculite.

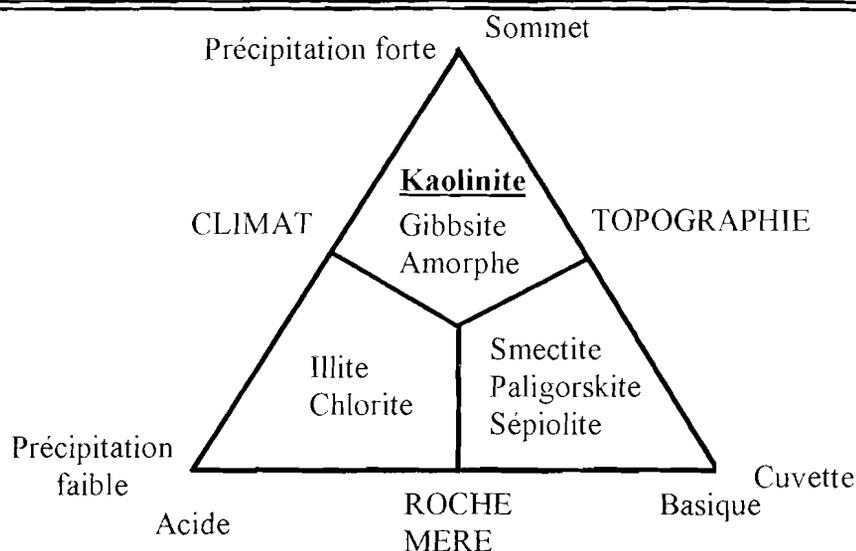


Figure I - 9 : Principaux facteurs de l'altération : climat, roche-mère et topographie
(Beauchamp, 2002 modifié)

La classification des principaux minéraux suivant les conditions climatiques, la végétation et le sol est donnée dans le **tableau I - 3**.

Tableau I - 3 : Occurrence des minéraux argileux dans le sol en fonction du climat

(Beauchamp, 2002)

CLIMAT	VEGETATION et SOL	ORIGINE des ARGILES	MINERAUX FREQUENTS
Glaciaire	Toundra	Héritage	Illite Chlorite
Boréal Tempéré	Taïga et forêt Podzol, Sols Bruns	Transformation héritage	Vermiculite, interstratifiés, Illite, Chlorite, Smectites
Méditerranéen subtropical	Steppes, Savane ferralitique	Transformation Néoformation Héritage	Smectites
Désertique	Néant	Héritage	Illite Chlorite
Equatorial	Forêt ferralitique	Néoformations	Gibbsite, Kaolinite

Selon l'occurrence des minéraux argileux dans le sol en fonction du climat (**tableau I - 3**), le minéral fréquent en Côte d'Ivoire dont le climat est équatorial est la kaolinite. Les travaux réalisés par la Société pour le Développement Minier (SODEMI) de la Côte d'Ivoire entre 1964 et 1968 (*Leneuf, 1959 ; Dorte, 1964 ; Madon, 1968*), confirme que la kaolinite est le minéral principal des argiles de ce pays.

I – 5 – Les kaolins

I – 5 – 1 - Définition

Le mot "Kaolin", ou plus précisément "Kao Ling", est d'origine Chinoise. Il signifie littéralement "haute colline". Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises, était extraite d'une colline proche de King Te Ching. Le kaolin est une roche argileuse blanche, friable, essentiellement composé de kaolinite. C'est aussi un minéral.

I – 5 – 2 - Caractéristiques chimiques

Les caractéristiques chimiques des kaolins sont :

- Fusibilité entre 1730 et 1785°C ;
- Peu attaqué aux acides exceptée l'acide fluorhydrique ;
- Chimiquement inerte de pH 4 à 9.

La formule de la kaolinite en terme d'oxydes est : $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$.

Soit la formule théorique : $SiO_2 = 46,5 \%$, $Al_2O_3 = 39,5 \%$, $H_2O = 14 \%$.

La composition chimique de la kaolinite est sujette à de petites variations. Les analyses montrent qu'une petite quantité d'ions peuvent se substituer dans la structure, mais les limites de substitution ne peuvent pas être facilement définies.

La kaolinite a une faible capacité d'échanges de cations (~ 10meq/100g) en comparaison avec les autres argiles (Illite : 20 meq/100g ; Halloysite : 40 meq/100g; Montmorillonite : 100meq/100g). Cependant sa capacité d'échange d'anions est plus grande, et peut être attribuée à la présence d'ions OH^- en bordure des feuillets. La capacité de la kaolinite à fixer les ions phosphates est d'une grande importance en pédologie.

La kaolinite possède peu ou pas d'eau de surface adsorbée. Vers 525 °C, elle perd son eau de constitution et se transforme alors en méta-kaolinite. Au-delà de 800 °C, sa structure est perturbée et ne peut plus être reconstituée par réhydratation. Elle se transforme en un

- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds auxquels on s'intéresse principalement sont: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

II – 2 – Impact sur l'homme et l'environnement

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Des taux limites de toxicité dans l'eau et dans l'air sont donnés dans les **tableaux I-4 et I-5**.

Tableau I-4 : Normes de l'union européenne relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (*Conseil de l'Union Européenne 1998*)

Paramètres	Valeur paramétrique	Unités
Arsenic	0,10	µg/l
Cadmium	5,0	µg/l
Cuivre	2,0	mg/l
Plomb	10	µg/l
Mercure	1,0	µg/l
Nickel	20	µg/l
Sélénium	10	µg/l

Tableau I-5: Règlement relatif à l'assainissement de l'air (C.U.M 1986)

Métaux	Valeurs limites ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Arsenic (As)	50
Beryllium(Be)	10
Cadmium(Cd)	15
Mercure (Hg)	50
Plomb (Pb)	70
Thallium (Tl)	1
La somme des métaux:	
Antimoine (Sb)	500
Chrome (Cr)	
Cobalt (Co)	
Cuivre (Cu)	
Étain (Sn)	
Manganèse (Mn)	
Nickel (Ni)	
Sélénium (Se)	
Tellure (Te)	
Vanadium (V)	

Nous avons essayé de regrouper quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine dans le tableau suivant:

Tableau I-6 : Effets des métaux lourds sur la santé humaine.

Éléments	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux.
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers.
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie
Zinc	Petite irritation de la bouche, problèmes gastro-intestinaux (nausées, vomissements, le mauvais goût)
Arsenic	Troubles nerveux, affections respiratoires, dommages aux reins, cancers de la peau, du foie, de la vessie et des poumons.
Manganèse	Nervosité, perte de mémoire, fatigue, insomnie, douleur musculaire, tremblements des extrémités
Sélénium	Irritation de la peau, des bronches et des voies respiratoires supérieures, odeur alliée des sécrétions, perturbation des enzymes hépatiques, atteintes cérébrales
Étain	Irritations des yeux et de la peau, maux de tête, maux d'estomac, nausées, vertiges, transpiration importante, problèmes d'urination

II – 3 – Le cuivre

Le cuivre est un métal rouge brun, malléable et ductile, qui a une excellente conductivité électrique et thermique. Il est utilisé dans le domaine de la métallurgie, dans l'industrie électrique, le textile, les tanneries, l'industrie photographique, le traitement de surfaces, la fabrication des insecticides etc.

Le cuivre est un fongicide très largement utilisé en agriculture biologique (c'est un des rares à être autorisé avec le soufre) pour lutter contre de très nombreux agents pathogènes.

Le cuivre est un oligo-élément indispensable au bon fonctionnement des organismes vivants.

Il est largement distribué dans l'organisme, qui en contient environ 100 mg, principalement repartis dans les muscles, dans le foie et dans le cerveau. Le déficit en cuivre est un facteur de risque des maladies cardiovasculaires en raison du rôle important joué par le cuivre au niveau enzymatique.

Cependant en raison de son accumulation dans les couches superficielles du sol, il présente, à long terme, une toxicité pour les micro-organismes du sol. La surconsommation de cuivre chez un animal, entraîne des complications qui peuvent se solder par sa mort.

Rarement décrite dans la littérature, quelques impacts du cuivre sur la santé humaine sont rapportés:

- signes digestifs (nausées, vomissements, diarrhée, douleurs abdominales)
- myalgies (douleurs musculaires)
- céphalées, sécheresse buccale, manifestations neuro-psychiques
- dans les formes graves, on observe une insuffisance rénale aiguë avec hémolyse intravasculaire (relargage brutal de cuivre accumulé dans le foie, responsable d'hémolyse).

Chapitre II :
Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les différents échantillons et leur environnement géologique. Ensuite, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées pour leur étude.

I – Situation et Géologie des sites

Les échantillons de matériaux argileux étudiés proviennent de deux gisements (Niekly et Yaou) situés dans le bassin sédimentaire, dans les environs d'Abidjan (**figure II - 1**).

Du point de vue morphologique, le bassin sédimentaire qui comprend des formations sableuses et argileuses, est constitué d'une zone de plateaux dont l'altitude varie de 40 à 100 m se terminant en pentes sur les lagunes et d'une zone littorale dont l'altitude ne dépasse guère quelques mètres au-dessus du niveau de l'océan atlantique.

Le gisement de Niekly, localisé aux environs d'Abidjan, dans la sous-préfecture d'Anyama, est dans une région de plateaux. Le gisement de Yaou se situe sur la zone littorale au sud d'Abidjan.

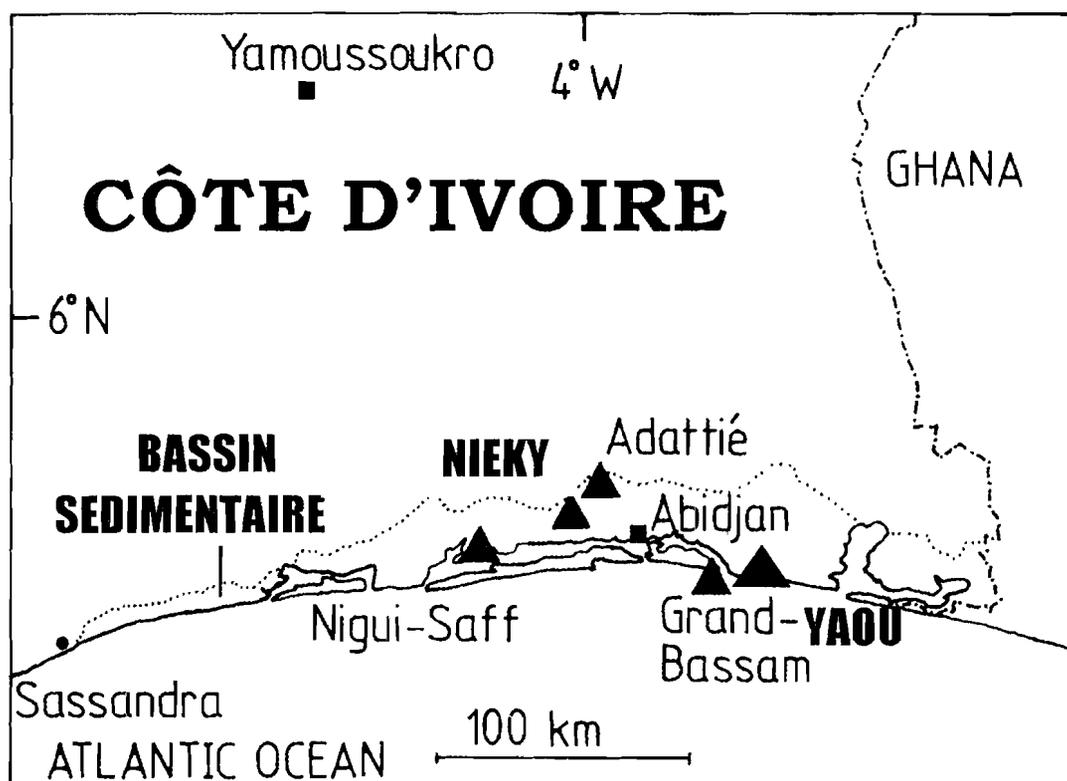


Figure II - 1 : Localisation des sites argileux étudiés

Ces formations argileuses résultent d'une altération de type ferralitique sous un climat tropical humide (altération météorique) et comportent principalement des argiles kaoliniques et des résidus de sable quartzeux ferrugineux ainsi que des oxydes de fer.

Afin de mieux comparer et interpréter les résultats des analyses, la kaolinite de Saint-Austell (Angleterre), réputée pour sa pureté, a été utilisée comme argile de référence (St Aus).

Après prélèvement, les différents échantillons, ont été séchés à l'air libre puis broyés finement et tamisés à 100 μ m. Une partie a été déferrifiée par la méthode utilisant le citrate bicarbonate dithionite (CBD) mise au point par *Mehra et Jackson (1960)*.

II – Techniques et méthodes expérimentales

Les argiles étant des matériaux à structure complexe, il est important, pour mieux les caractériser, d'associer plusieurs techniques d'analyse. Certaines, sensibles à l'ordre global, renseignent sur l'ensemble du réseau. D'autres, plus sensibles à l'ordre local, donnent des informations sur les unités structurales ou sur l'environnement immédiat de certains éléments du réseau pris comme sonde d'étude.

II – 1 – Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'analyser les minéraux à l'échelle de la maille cristalline. Elle permet de déterminer la nature des phases cristallisées d'en analyser le degré de cristallinité et, dans les cas favorables, d'en déterminer les paramètres de la maille élémentaire.

C'est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par plan d'atomes. Elle dépend donc de la nature cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction, θ l'angle d'incidence des rayons X et d la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier de λ . Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égale à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interréticulaire d . Si

L'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut calculer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

L'analyse des argiles par diffraction des rayons X est classiquement limitée à l'étude des harmoniques basales 00l en particulier celle de la raie 001 pour faire une analyse qualitative complète, deux préparations sont généralement réalisées.

La première utilise les dépôts orientés sur lame que l'on obtient par séchage d'une suspension d'argile à l'air et à l'abri de toute source de chaleur. Dans ces conditions, les particules sont essentiellement déposées avec leurs faces basales et les plans a et b restent parallèles au support ; ceci amplifie l'intensité des raies 00l et facilite leur caractérisation.

La seconde préparation utilise les poudres non orientées et permet une identification très complète des minéraux argileux puisque toutes les raies caractéristiques sont observées y compris la raie 060 qui est utilisée pour déterminer le caractère di ou trioctaédrique.

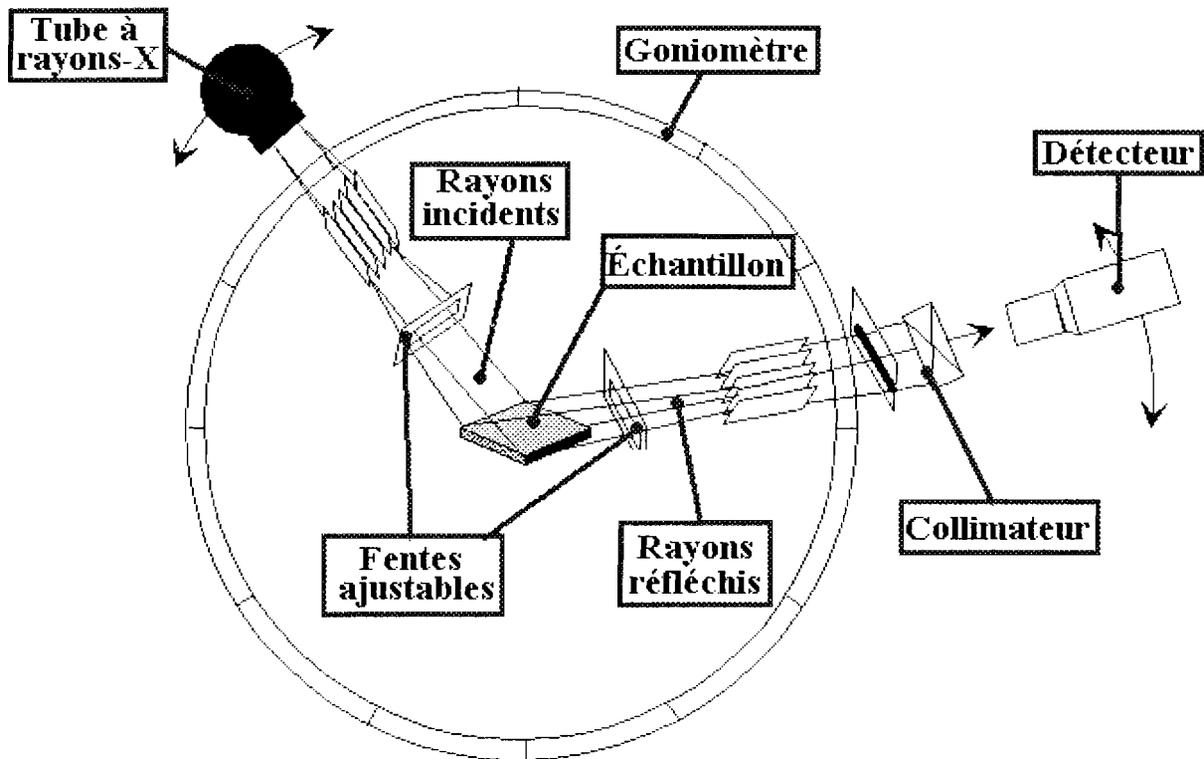


Figure II - 2 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS utilisant le rayonnement k_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'appareil est constitué d'un goniomètre équipé par un moteur pas à pas piloté par un micro-ordinateur. L'amélioration du

rapport signal/bruit s'effectue par la réalisation de balayage θ - 2θ en accumulation en choisissant convenablement les paramètres du balayage (taille de pas, temps de comptage et bornes). Les échantillons se présentent sous forme de poudre microcristalline étalée sur une plaquette.

II – 2 Analyse chimique par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDS)

L'analyse chimique a pour but de déterminer les pourcentages en poids des différents éléments chimiques constitutifs du matériau étudié.

L'appareillage est constitué d'un spectromètre d'analyse des rayons X en dispersion d'énergie, monté sur un microscope électronique à balayage. Dans le microscope, l'échantillon qui est soumis à un bombardement électronique, réémet des radiations X caractéristiques des éléments qui le composent et un rayonnement de fond continu.

Ces rayons X caractéristiques d'énergie E_1, E_2, \dots, E_i sont collectés par un détecteur composé d'une diode en silicium dopé au lithium. Lorsqu'un photon X interagit avec le détecteur, il produit un nuage d'ions par création de paire électron-trou dont le nombre est proportionnel à l'énergie. La charge ainsi créée est écoulee par l'application d'une haute tension.

Cette charge est collectée par le préamplificateur qui donne un signal équivalent à l'énergie du photon incident. Un nouveau signal est produit pour chaque photon incident.

A la sortie du préamplificateur, un dispositif électronique sépare, classe et compte les impulsions selon leurs différentes amplitudes. Le spectre obtenu est un spectre des différents photons X émis par les éléments de l'échantillon séparé en énergie.

Un pic caractéristique doit être assez intense et doit correspondre à une concentration massique de l'élément concerné de l'ordre de mille à quelques milliers de p.p.m. pour émerger du fond continu pour être significatif.

La détermination de la teneur de l'élément se fait par comparaison avec un pic de référence engendré par ce même élément dans un échantillon de référence.

L'analyse chimique a été effectuée par spectrométrie en dispersion d'énergie des rayons X émis (EDS) sur des poudres tamisées à 100 μm .

II – 3 – Surfaces spécifiques BET

La surface spécifique d'un corps est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse. Elle est exprimée en m^2/g .

La théorie la plus fréquemment utilisée pour déterminer la surface spécifique est la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette technique consiste à mesurer les quantités de gaz adsorbées sur un échantillon à basse température sous différentes pressions, puis à appliquer aux résultats expérimentaux, l'équation BET régissant l'adsorption plurimoléculaire en partant de considérations thermodynamiques.

Le modèle BET repose sur les considérations suivantes :

- la surface énergiquement homogène, peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées pour une même pression d'équilibre ;
- Dans la couche d'adsorption, les liaisons qui régissent l'adsorption sont du type Van der Waals-London et les liaisons latérales sont négligeables ;
- Une couche supplémentaire ne peut se former avant que les couches précédentes ne soient complètes ;

Dans ces conditions, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left(\frac{C-1}{CV_m} \right) \frac{P}{P_0}$$

avec :

V (cm³) le volume cumulé adsorbé

P (torr) la pression d'équilibre de la vapeur

P_0 (torr) la pression de vapeur saturante à la température considérée.

V_m (cm³·g⁻¹) le volume de la première couche.

C est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié

Le calcul de la surface spécifique BET implique la connaissance du volume monomoléculaire V_m nécessaire pour recouvrir toute la surface.

Cette grandeur est obtenue en portant les valeurs de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ auquel cas on

obtient alors une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à C et V_m

Si on désigne par :

S la surface d'une molécule adsorbée

V le volume d'une molécule de gaz (état standard),

on a la relation : $\frac{S_{BET}}{V_m} = \frac{\sigma}{V} \Rightarrow S_{BET} = \sigma V_m$

Les surfaces spécifiques ont été mesurées à la température de l'azote liquide au moyen de l'appareil GEMINI de la société MICROMERITICS.

Les échantillons se présentent sous forme de poudre préalablement dégazée à 200°C sous vide secondaire toute une nuit afin d'éliminer les matières organiques ainsi que les molécules d'eau adsorbées.

II – 4 – Analyses thermiques

Les analyses thermiques permettent de suivre les différentes transformations subies par un échantillon soumis à un programme de chauffe dans un domaine de température donné. On distingue l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD).

II – 4 – 1 - Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Si la méthode la plus simple consiste à mesurer la masse d'un échantillon avant et après le passage dans un four, de nombreux appareils ont été conçus afin de réaliser des courbes continues : les thermobalances. Une courbe ATG trace la masse de l'échantillon en fonction de la température.

II – 4 – 2 - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'ATD a été imaginée par *Roberts- Austen* en 1899. Elle peut être réalisée seule ou couplée à l'analyse Thermogravimétrique. Son principe consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est à dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Cette mesure est effectuée au cours d'une montée en température continue au moyen de deux thermocouples montés en opposition. L'une des soudures plonge dans le matériau de référence et l'autre, dans l'échantillon à analyser. La température T est indiquée par un troisième thermocouple placé dans le témoin inerte.

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs (exothermiques ou endothermiques), qui accompagnent ces changements de phases.

Lors d'une réaction endothermique, la température de l'échantillon est inférieure à celle de la référence ; inversement, lors d'une réaction exothermique, la température de l'échantillon est supérieure à celle de la référence.

Les thermogrammes ont été enregistrés par calorimétrie différentielle à balayage d'argon sur l'appareil TG-DTA92 SETARAM. Les échantillons bien broyés sont introduits dans un creuset en platine et placés dans le four à côté de la référence Al_2O_3 . La température est portée de l'ambient à 1100°C à raison de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$, maintenue à cette température pendant 10 mn puis refroidi progressivement à la température ambiante.

II – 5 – Spectroscopie de vibration infrarouge

La spectroscopie infrarouge (à transformée de Fourier) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans les conditions normales de température, les atomes et groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectrophotométrie infrarouge consiste alors à déterminer les groupements fonctionnels en fonction de la longueur d'onde. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Les spectres de transmittance infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre BOMEM DA8 à Transformée de Fourier. Les échantillons se présentent sous forme de pastilles compactées à partir d'argile en poudre (1 à 2% en masse) mélangée à du KBr. Les pastilles ont un diamètre de 13 mm et une épaisseur d'environ 0,4 mm.

II – 6 – Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique s'applique à l'étude des centres ou ions paramagnétiques, c'est à dire aux composés qui présentent des électrons non appariés (célibataires) dans leur structure. L'application de cette méthode aux phyllosilicates permet d'obtenir de nombreuses informations dont la caractérisation des composantes structurales et surfaciques possédant des électrons non appariés.

Cette spectroscopie est basée sur l'interaction des substances paramagnétiques avec un champ électromagnétique de haute fréquence en présence d'un champ magnétique statique (Rassat, 1994). Lorsqu'une substance paramagnétique est soumise au champ statique B_0 , celle-ci acquiert une énergie magnétique $W_z = -\mu_S B_0$ (où μ_S est le moment magnétique de spin) due à l'interaction entre le champ et le moment magnétique permanent. L'hamiltonien décrivant cette interaction est $H = g\beta H S_z$ où H est l'intensité du champ magnétique, β le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé et S_z le spin. Les valeurs propres de cet hamiltonien constituent ce qu'on appelle « Énergie Zeeman électronique » : $E(m_S) = g\beta H m_S$ avec $-s < m_S < s$, m_S étant le nombre quantique de spin.

Le champ statique B_0 lève la dégénérescence de l'état fondamental en $2s + 1$ sous-niveaux séparés par un écart $\Delta E = g\beta B_0$ suite à la règle de sélection $\Delta m = \pm 1$.

En appliquant un champ hyperfréquence perpendiculairement au champ statique B_0 , il se produit des transitions entre les sous-niveaux lorsque la condition de résonance $h\nu = g\beta B_0$ est satisfaite. On enregistre alors une absorption d'énergie qui constitue le signal RPE.

La transition RPE ainsi mesurée à la fréquence ν_0 reflète la symétrie ponctuelle du champ cristallin auquel est soumise la substance paramagnétique.

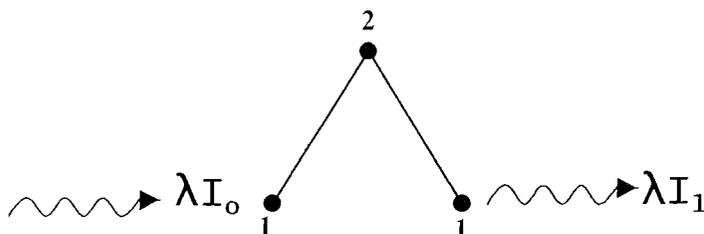
Les spectres RPE ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker opérant en bande X ($\nu = 9,6$ GHz). Les échantillons se présentent sous forme de poudre introduite dans des tubes RPE en silice. Les facteurs de décomposition spectrale g sont obtenus par rapport au radical DPPH (1,1-diphényl-2-picryl-hydrazyl).

II – 7 – Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Elle est basée sur la propriété fondamentale qu'ont les atomes à l'état stable d'absorber les mêmes radiations que celles qu'ils émettent lorsqu'ils passent de l'état excité à l'état fondamental (loi de BOHR). Ceci est réalisé en utilisant une source lumineuse qui émet le spectre caractéristique de l'élément à doser.

**ENERGIE
LUMINEUSE
Lampe c.c.**



(1) : Etat fondamental

(2) : Etat excité

λ :Longueur d'onde caractéristique de l'élément

I_0 :Intensité du faisceau lumineux incident

I_1 :Intensité du faisceau lumineux après absorption ($I_1 < I_0$)

II – 7 – 1 - La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de *Beer Lambert*. Selon cette loi, l'absorbance **A** est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique **a**, au trajet optique **l** et à la concentration **c** :

$$A = alc \text{ où } A = \log I_0/I_1$$

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur.

II – 7 – 2 – Principe et appareillage

II – 7 – 2 – 1 – Principe

La solution contenant l'échantillon à analyser est aspirée dans une flamme qui sèche, volatilise et détruit l'échantillon en un nuage d'atomes neutres. Le principe de cette méthode consiste alors à disposer d'une source émettant une radiation lumineuse pouvant être absorbée par l'élément à doser. Cette radiation sera fournie par le même élément porté à l'état excité dans la source appelée « lampe à cathode creuse ». Cette radiation, en traversant l'échantillon à doser, sera partiellement absorbée par les atomes à l'état fondamental. L'intensité de la radiation absorbée est proportionnelle à la concentration de l'élément initialement présent dans la solution.

II – 7 – 2 – 2 – Lampe à Cathode Creuse (LCC)

Elle contient un gaz rare Néon ou Argon sous faible pression (de l'ordre de 5 mm de Hg). L'anode est un simple fil (ou un anneau) métallique (tungstène en général). La cathode est constituée d'un cylindre creux contenant l'élément dont on veut obtenir le spectre : par exemple du calcium dans une L.C.C. pour le dosage de Ca.

II – 7 – 2 – 3 – Pulvérisation

L'élément présent dans la solution aqueuse (éventuellement dans une solution organique) est introduit dans la flamme par pulvérisation en fines gouttelettes (diamètre moyen 10 nm) dans le gaz comburant.

II – 7 – 2 – 4 – Flamme

La flamme en absorption atomique n'a pas pour rôle de fournir de l'énergie pour faire passer les atomes à l'état excité, mais de produire un nuage sec d'atomes libres. Le phénomène d'excitation thermique n'en existe pas moins mais il devient alors un processus parasite, l'intensité de la lumière émise vient en effet en déduction de l'absorption. On élimine cet inconvénient en modulant le faisceau issu de la L.C.C. ; l'émission de la flamme n'étant pas modulée, on pourra l'éliminer au niveau du détecteur.

II – 7 – 2 – 5 – Appareil

L'appareil utilisé pour doser les concentrations de cuivre est un spectromètre de type VARIAN SPECTRAA-600.

Chapitre III :
Etude minéralogique et propriétés
physico-chimiques

Chapitre III : Etude minéralogique et propriétés physico-chimiques

La connaissance de la minéralogie et des caractéristiques physico-chimiques des échantillons est très importante en ce sens que ces paramètres permettent de définir correctement les types d'application des matériaux argileux.

Dans ce chapitre, il s'agit :

- d'identifier la nature et l'abondance des minéraux constituant les argiles ;
- de déterminer leurs propriétés physico-chimiques ;
- de préciser leur qualité structurale : la cristallinité ;
- de définir les domaines d'application.

I - Diffraction des rayons X

La **figure III-1** présente les diffractogrammes de rayon X de préparations orientées des échantillons NIEKY et YAOU en comparaison avec l'échantillon de référence St AUS.

L'analyse montre que tous ces échantillons contiennent de la kaolinite comme minéral principal (raies principales à 7,2 Å et 3,58 Å) auquel sont associés de l'illite (raies caractéristiques à 9,95 Å et 4,97 Å), du quartz (raies caractéristique à 3,34 Å). L'abondance de ces minéraux annexes varie d'un échantillon à l'autre. Le quartz et l'illite sont présents dans l'échantillon St AUS sous forme de trace et en proportion significative dans les échantillons NIEKY et YAOU.

Les raies de la kaolinite sont très fines dans l'échantillon St AUS, ce qui traduit une meilleure cristallinité de cet échantillon par rapport aux deux autres. Des travaux antérieurs (*Herbillon et al., 1976 ; Mestdagh et al., 1982*) ont montré que la cristallinité décroît lorsque la teneur en fer structural augmente. Nous expliquons cela par le fait que la substitution de l'ion Al^{3+} de rayon 0,051 nm par l'ion Fe^{3+} de rayon plus important (0,064 nm), perturbe le réseau de la kaolinite en créant du désordre dans l'empilement des feuillets, désordre qui se manifeste par un élargissement des raies de diffraction.

En plus des minéraux annexes précédemment cités, les échantillons NIEKY et YAOU contiennent des smectites (raie caractéristique 15,47 Å). La quantité de smectite est plus importante dans l'échantillon NIEKY que dans l'échantillon YAOU.

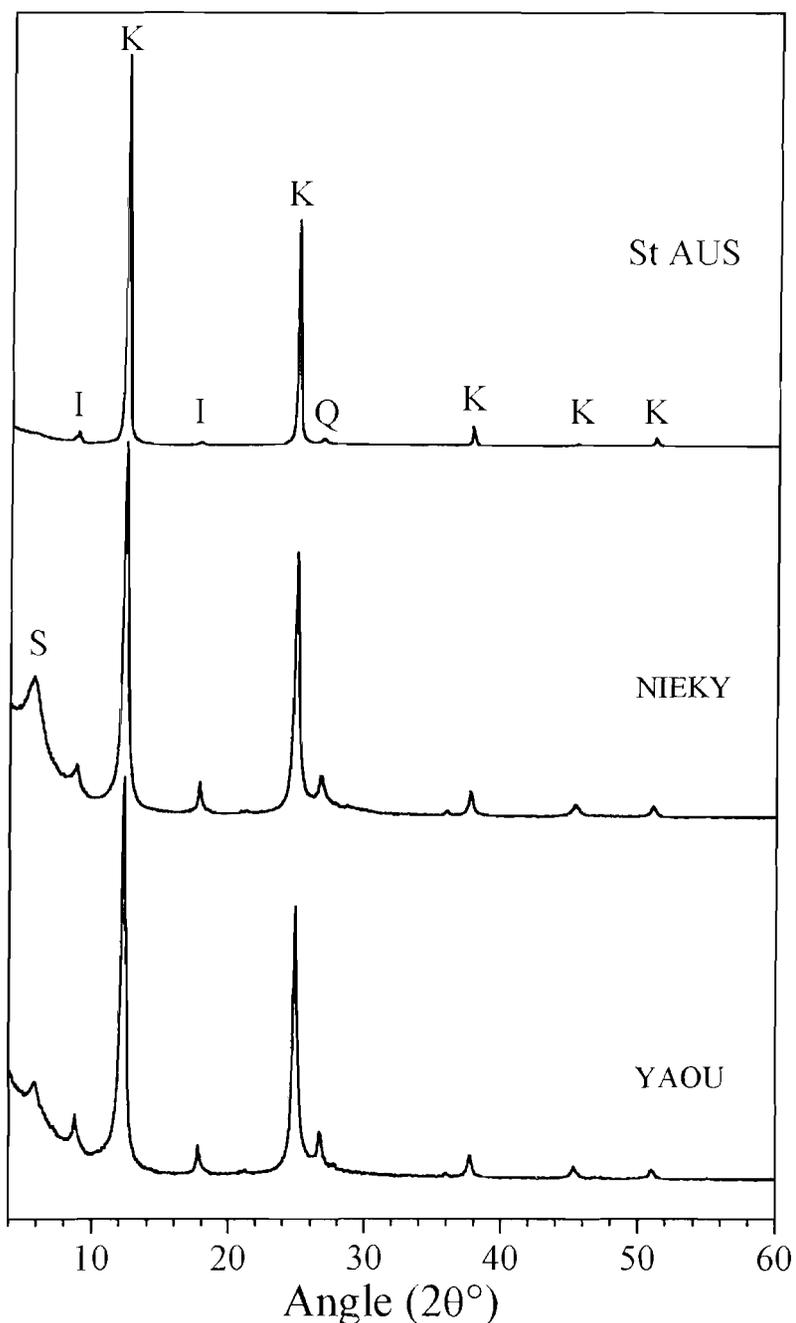


Figure III-1 : Diffractogrammes de rayons X des préparations orientées des différents échantillons (I = illite ; K = kaolinite ; S = smectite ; Q = quartz).

II - Analyse pondérale (chimique par EDS) et surfaces spécifiques BET

Le **tableau III-1** donne les résultats des analyses pondérales exprimées en % massique d'oxydes constitutifs et des surfaces spécifiques BET des différents échantillons.

Contrairement à l'échantillon de référence St AUS, les valeurs obtenues pour les échantillons NIEKY et YAOU sont assez loin de la composition théorique de la kaolinite qui se présente comme suit : SiO₂ (46,5 %), Al₂O₃ (39,5 %), et H₂O (14 %).

Les principaux oxydes constitutifs sont SiO₂ et Al₂O₃. Les oxydes de fer, de potassium et de titane sont également présents en quantités importantes. L'échantillon YAOU est particulièrement riche en fer suivi de l'échantillon NIEKY et enfin l'échantillon St AUS qui en contient très peu. Ceci est en accord avec les degrés de cristallinité précédemment observés.

Tableau III-1 : Analyse pondérale et surfaces spécifiques BET des échantillons

	Compositions chimiques (%)								Surface spécifique BET (m ² /g)	pH initial
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	H ₂ O		
YAOU	50,32	24,95	8,85	1,25	1,24	...	0,45	12,86	35,6	4,0
NIEKY	54,85	28,92	4,43	1,75	2,67	7,92	37,0	5,9
St AUS	46,8	38,92	0,53	0,40	0,61	11,86	20,0	4,5

Le titane et le potassium sont en quantité égale dans l'échantillon YAOU tandis que la teneur en potassium est plus importante dans l'échantillon NIEKY.

Les surfaces spécifiques des échantillons NIEKY et YAOU sont du même ordre de grandeur et sont plus importantes que celle de l'échantillon St AUS. Cela s'explique par la présence du fer. Cependant on pouvait s'attendre à une surface spécifique plus élevée pour l'échantillon YAOU car il contient davantage de fer que l'échantillon NIEKY. Mais cela est dû à la quantité de smectites plus abondante dans l'échantillon NIEKY par rapport à l'échantillon YAOU.

III – Analyses thermiques

La **figure III-2** présente les courbes d'ATD et d'ATG relatives aux échantillons NIEKY, YAOU et St AUS. Ces échantillons présentent globalement les caractéristiques communes de la kaolinite : deux pics endothermiques et un pic exothermique.

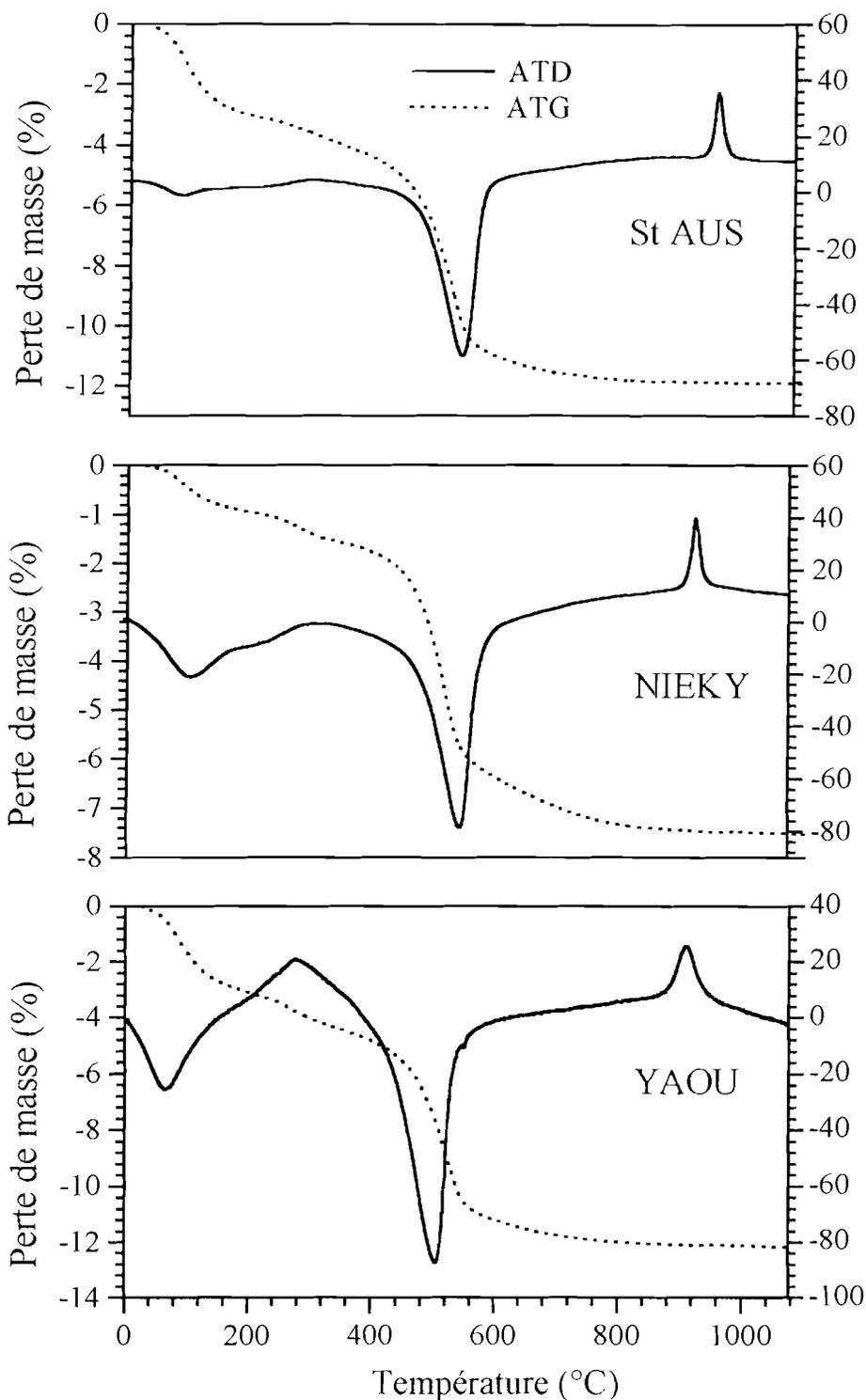


Figure III-2 : Courbes d'analyses thermiques des différents échantillons

Le premier pic endothermique qui apparaît entre 80 et 130°C, de faible intensité pour St AUS et d'intensité plus importante pour YAOU et NIEKY, correspond au départ de l'eau d'hygroscopicité et ne se manifeste pas dans certaines kaolinites (*Liétard, 1977*). Ce départ

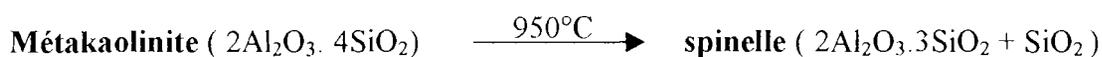
d'eau hygroscopique s'accompagne d'une perte de masse, faible pour St AUS et relativement importante pour YAOU et NIEKY.

Entre 520°C et 580°C, se manifeste le deuxième pic endothermique. Ce pic a une intensité très marquée dans les trois échantillons et s'accompagne d'une forte perte de masse. Il correspond à l'élimination des hydroxyles structuraux et donc à la décomposition de la couche octaédrique. Le réseau de la kaolinite est alors détruit pour former la métakaolinite amorphe suivant la réaction :



La température de ce pic endothermique, généralement observée dans la plupart des minéraux argileux est une donnée caractéristique des argiles kaolinitiques. Elle augmente avec le degré d'ordre structural (*Smykatz 1974 ; Huertas et al., 1997*). L'échantillon St AUS pour lequel ce pic apparaît à 565°C est donc plus ordonné que les échantillons NIEKY et YAOU pour lesquels cette température est plus basse (**Tableau III-2**). La forme de ce pic dépend également du degré de cristallinité. Il est symétrique lorsque la kaolinite est bien ordonnée (cristallisée) et présente une asymétrie marquée lorsque la kaolinite est désordonnée (*Sei, 1998*).

Enfin le pic exothermique intense observé entre 920 et 980°C est fin dans les échantillons St AUS et NIEKY et assez large dans l'échantillon YAOU. Il correspond à la réorganisation des produits de décomposition de la kaolinite pour donner une phase spinelle :



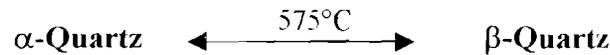
Cette transformation ne s'accompagne pas de perte de masse. Elle se manifeste à 980°C dans l'échantillon St AUS et plus bas à 935 et 950°C respectivement dans les échantillons YAOU et NIEKY. Ce pic est généralement observé dans les argiles kaolinitiques mais étant donné que son intensité et sa position sont sensibles à la présence d'impuretés chimiques (notamment en fer) même en faible quantité, on ne l'utilise pas pour caractériser ces minéraux (*Caillère et al., 1982*).

En plus des accidents thermiques précédemment signalés, les échantillons NIEKY et YAOU laissent apparaître chacun, un pic endothermique large et de faible intensité autour de 200°C. Nous l'attribuons à la combustion des résidus organiques et/ou gels ferriques.

L'échantillon YAOU présente un pic exothermique large qui se manifeste autour de 300°C ainsi qu'un pic endothermique de très faible intensité à 575°C. D'après les travaux de *Konan*

(2003) le phénomène exothermique observé autour de 300°C est lié à la transformation de la maghémite ($Fe_2O_3\gamma$) en hématite ($Fe_2O_3\alpha$) plus stable. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse pondérale qui donne un pourcentage en fer double pour YAOU par rapport à NIEKY

Le faible accident se manifestant vers 575°C n'est associé à aucune perte de masse et correspond à la transition de phase du quartz suivant la réaction :



Ceci est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X qui donnent un pic de quartz plus intense pour l'échantillon de YAOU.

Tableau III-2 : Caractéristiques thermiques des différents échantillons

Echantillons	Départ eau hygroscopique	Déshydroxylation	Formation de la phase spinelle	Transformation α -Quartz \leftrightarrow β -Quartz
St AUS	105 °C	565 °C	980 °C	
NIEKY	131 °C	556 °C	950 °C	
YAOU	95 °C	527 °C	935 °C	575 °C

IV – Spectroscopie de transmittance infrarouge

Dans l'étude des argiles, la spectroscopie infrarouge permet de caractériser l'ordre local en mettant en évidence des unités structurales et l'ordre global qui est une image directe de l'intensité et de la position des bandes de vibrations de ces unités structurales. Ces unités sont (Frost, 1997) :

- l'octaèdre MO_6 (100- 200 cm^{-1}) avec M (Al, Mg ou Fe)
- le triangle isocèle O-H-O (190-300 cm^{-1})
- le tétraèdre SiO_4 (300- 1200 cm^{-1})
- les groupements hydroxyles (400- 7000 cm^{-1})
- l'eau adsorbée (1400- 5000 cm^{-1}).

Pour notre analyse nous nous limiterons aux seuls cas des unités structurales du tétraèdre SiO_4 , des groupements hydroxyles et de l'eau adsorbée qui se manifestent dans l'infrarouge moyen (400 – 4000 cm^{-1}) selon les domaines 600 – 1800 cm^{-1} et 3500 – 3800 cm^{-1} (figure III-3).

IV - 1- Domaine 600 – 1800 cm⁻¹

On observe dans ce domaine, les fréquences dues aux vibrations du réseau tétraédrique SiO₄ distordu de symétrie C_{3v}, aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles et à celles de l'eau adsorbée.

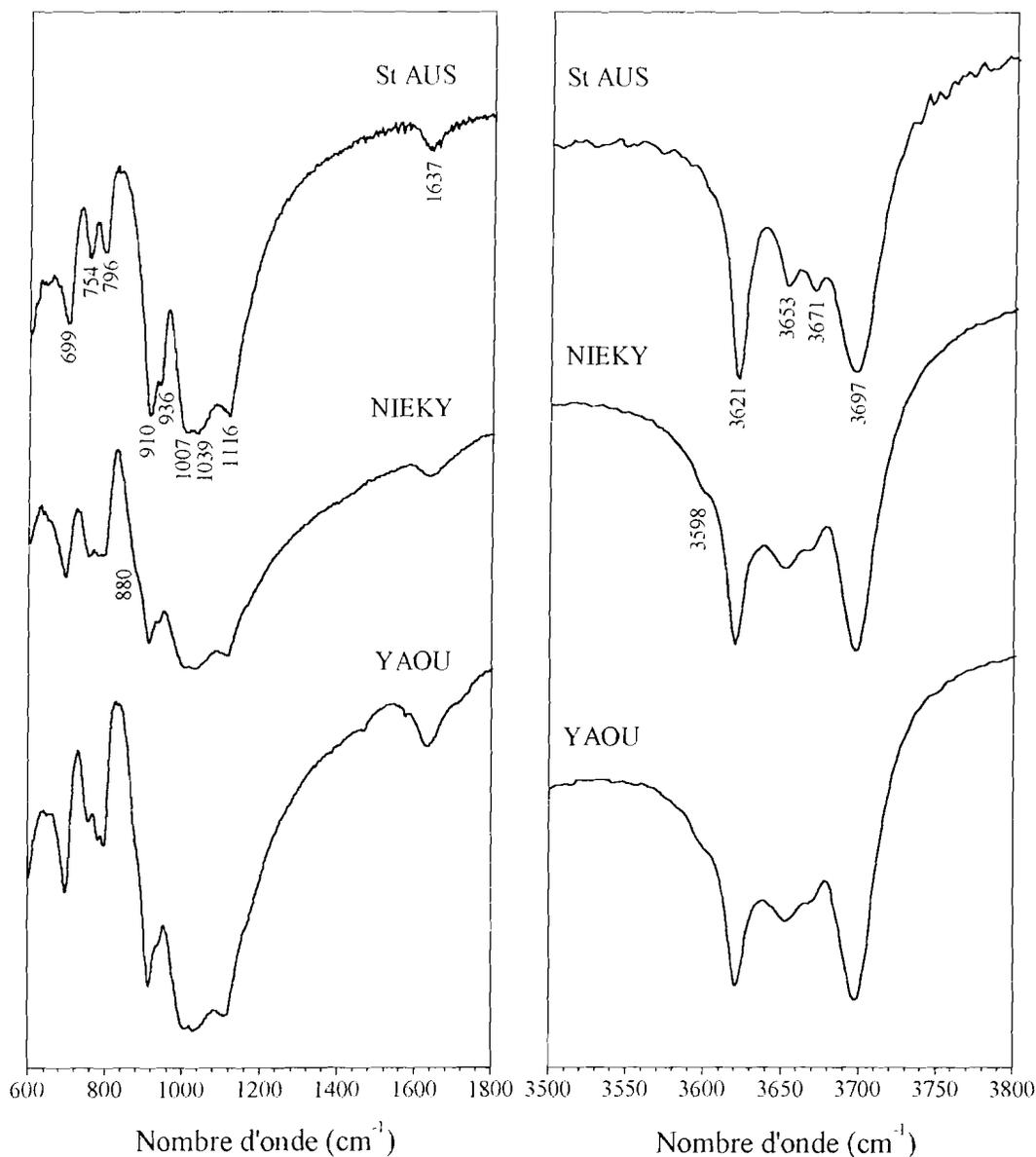


Figure III-3 : Spectres de transmittance infrarouge des différents échantillons

Le tétraèdre SiO₄

Les bandes caractéristiques de cette unité structurale dans ce domaine sont 1007, 1039 et 1116 cm⁻¹. Elles correspondent toutes aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O. Elles s'observent dans chacun des trois échantillons St SAUS, NIEKY et YAOU.

Les groupements hydroxyles.

La présence des groupements hydroxyles se manifeste par plusieurs bandes d'assignations différentes. Les bandes observées à 699, 754 et 796 cm^{-1} sont dues aux vibrations des hydroxyles perpendiculairement à la surface (translation) (Farmer, 1974 ; Russell et al., 1970). Les bandes à 754 et 796 cm^{-1} nous permettent d'apprécier la cristallinité et le degré de désordre de la kaolinite (Russell et Fraser, 1994). Elles sont bien résolues et d'égale intensité dans l'échantillon St AUS de référence et moins bien résolues dans les échantillons NIEKY et YAOU. Cela confirme leur degré de cristallinité moindre observé auparavant.

Les deux bandes observées à 910 cm^{-1} et 936 cm^{-1} correspondent aux déformations des groupements hydroxyles Al_2OH . Elles sont liées aux mouvements des protons par rapport à la liaison Al-O (vibration et rotation empêchées). La première, bien marquée dans tous les échantillons, est celle des hydroxyles internes. La deuxième, se présentant sous forme d'épaulement dans l'échantillon YAOU et plus ou moins bien marquée dans les échantillons NIEKY et St AUS, est celle des hydroxyles en surface.

On observe aussi un épaulement à environ 880 cm^{-1} dans les échantillons NIEKY et YAOU. Cette bande est caractéristique de la déformation de $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-OH}$ suite à la substitution de l'aluminium par le fer.

L'eau adsorbée.

L'eau adsorbée est ici caractérisée par la fréquence de déformation observée à 1637 cm^{-1} . Cette bande est bien marquée dans tous les échantillons et surtout dans l'échantillon de YAOU, échantillon le plus riche en eau selon les résultats de l'analyse pondérale.

IV – 2 – Domaine 3500-3800 cm^{-1}

Ce domaine est essentiellement celui des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles. On observe vers 3598 cm^{-1} une bande sous forme d'épaulement dans les échantillons NIEKY et YAOU. Elle a été observée par Delineau et al. (1994) et attribuée à la vibration de valence de $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-OH}$. On observe également dans tous les échantillons, les quatre bandes caractéristiques des vibrations d'élongation de Al_2OH dans la kaolinite. La bande à 3621 cm^{-1} , très marquée dans les trois échantillons, correspond à la vibration d'élongation des hydroxyles du plan médian du feuillet (hydroxyles internes) rencontrée dans les minéraux de types 1/1 et 2/1 (Velde, 1992). Les trois autres bandes 3653 cm^{-1} , 3671 cm^{-1} et 3697 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des hydroxyles localisées dans

l'espace interlamellaire (hydroxyles externes). On les observe uniquement dans les minéraux de type 1/1 (**figure III-4**).

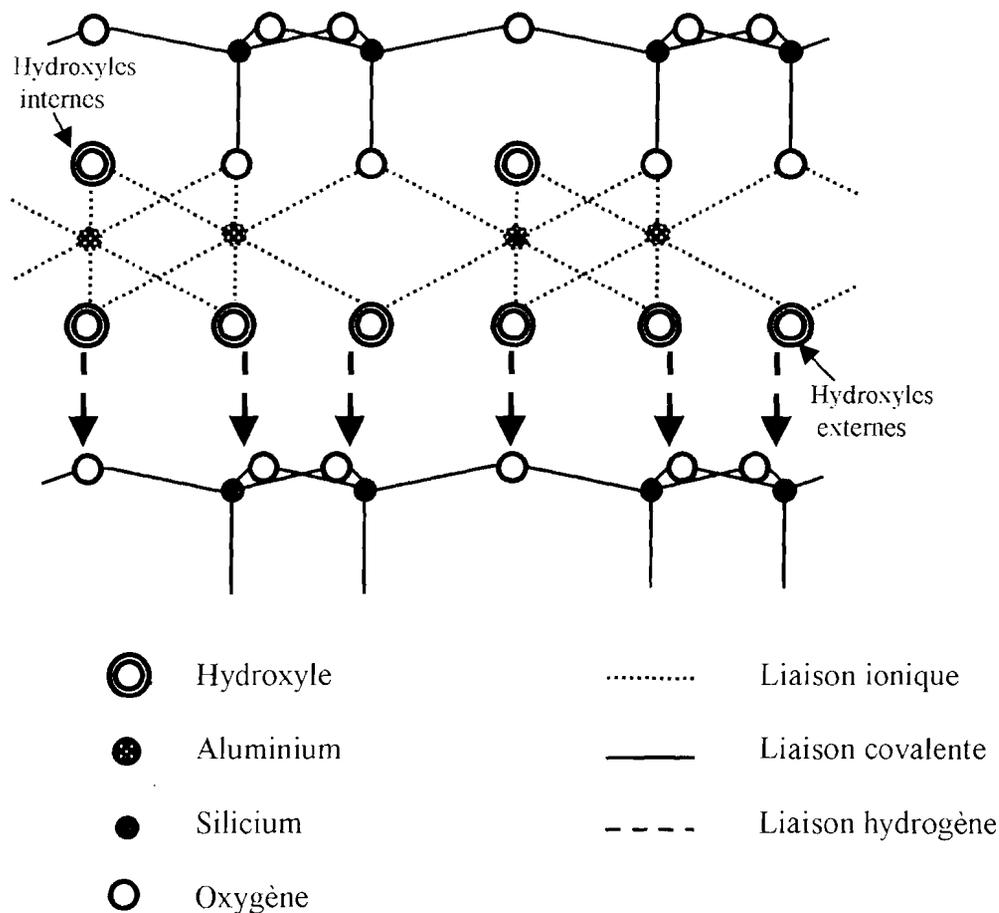


Figure III-4 : Structure de la kaolinite mettant en évidence les hydroxyles internes et les hydroxyles externes.

Les bandes à 3653 cm^{-1} et 3671 cm^{-1} sont bien nettes dans l'échantillon St AUS et moins bien résolues dans les échantillons NIEKY et YAOU. Cela est lié au degré d'ordre structural. En effet lorsque la kaolinite est désordonnée, ces deux bandes se résument en une seule bande large (*Russell et Fraser, 1994*).

V – Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les spectres RPE sont représentés sur la **figure III-5**. On observe sur ces spectres, dans les champs faibles (600-2000 gauss), des bandes d'importance et de forme assez différente pour les trois échantillons.

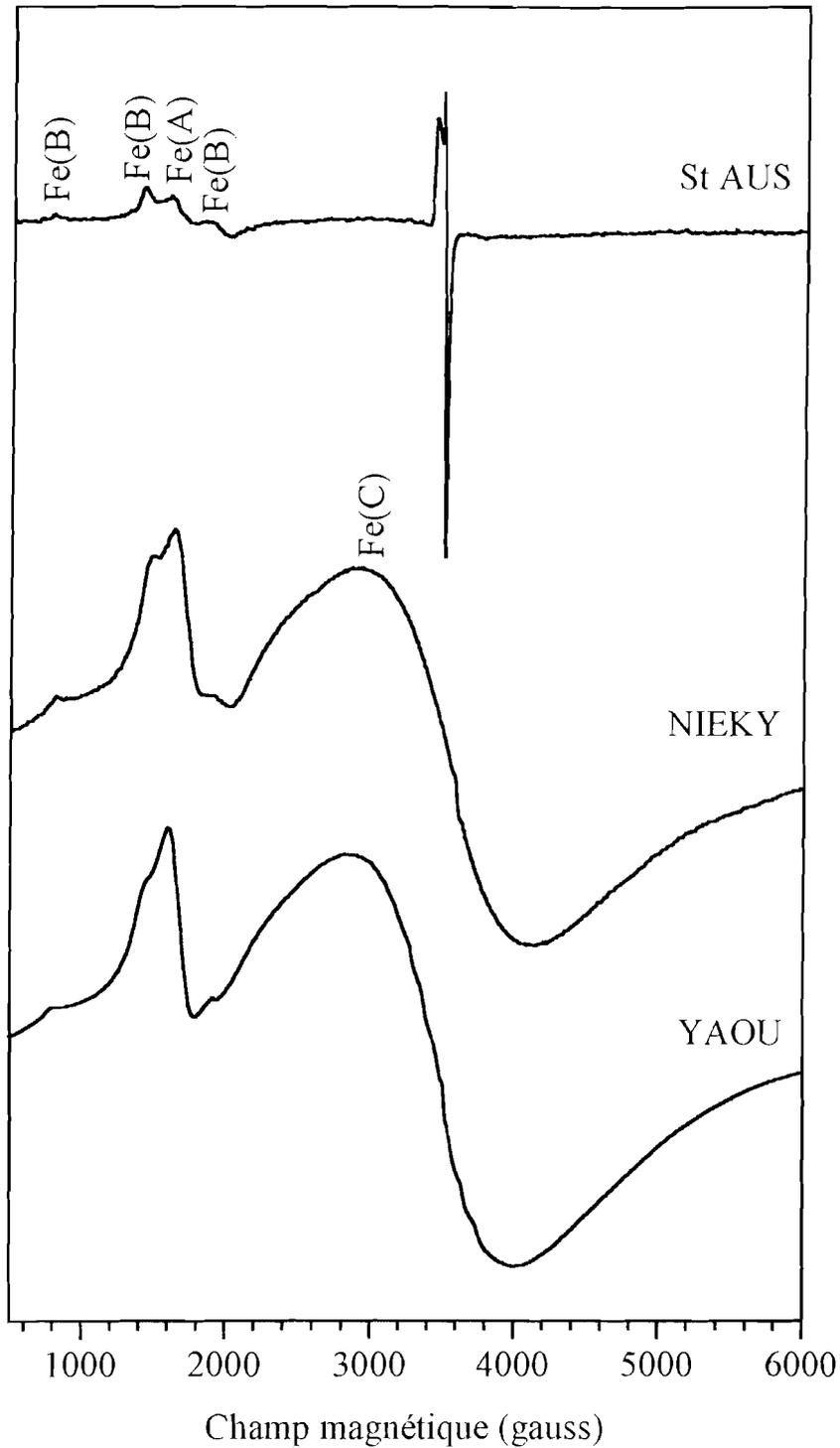


Figure III-5 : Spectres RPE en bande X des différents échantillons

Ils sont attribués aux ions ferriques Fe^{3+} octaédriques haut spin (état fondamental ${}^6\text{S}_{5/2}$), localisés dans deux sites de substitution différents notés Fe(A) et Fe(B). Ces ions ferriques correspondent au fer structural.

Les ions ferriques de type A donnent un signal bien marqué dans tous les échantillons à 1500 gauss ($g = 4,2$) et sont toujours observés dans les kaolinites. Ils sont dans des sites octaédriques à distorsion rhombique (**figure III-6**) situés aux limites des domaines cohérents de diffraction des rayons X (*Delineau et al., 1994a ; Delineau et al., 1994b*). Le remplacement de l'aluminium du réseau de la kaolinite par les ions ferriques de type A s'accompagne d'une déformation des sites de substitution.

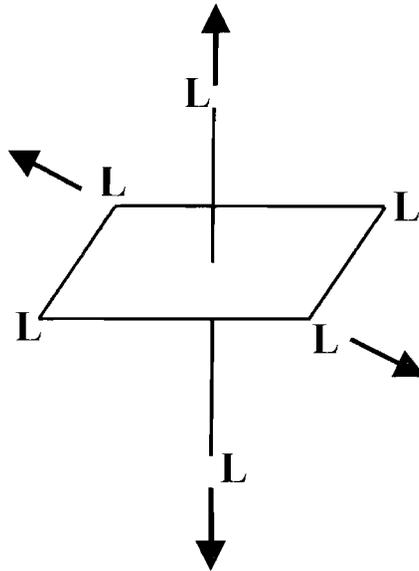


Figure III-6 : Représentation de la distorsion Rhombique

Quant aux ions ferriques de type B donnant un signal à trois composantes, ils appartiennent aux sites de haute symétrie (distorsion moins rhombique), c'est à dire aux régions de haute cristallinité et d'empilements réguliers. Le remplacement de l'aluminium du réseau de la kaolinite par les ions ferriques de type B ne s'accompagne pas de déformation notable de la symétrie des sites de substitution et n'induit donc pas de déformation de réseau.

On observe entre 2000 et 4000 gauss un signal large et diffuse uniquement dans les échantillons NIEKY et YAOU. Ce signal noté Fe(C) est attribué par *Angel et Vincent (1978)* aux phases très riches en fer que sont les oxydes (hématite) et/ou oxyhydroxydes (goethite) et/ou encore à des gels ferriques associés à la kaolinite, c'est le fer non structural. Ces phases superparamagnétiques qui existent sous forme isolée ou en revêtement à la surface des particules d'argile, sont toujours observées dans les kaolinites naturelles et sont à la base de leur coloration.

Ce pic observé uniquement pour les échantillons YAOU et NIEKY ainsi que l'intensité beaucoup plus importante des autres pics pour ces deux échantillons confirment les résultats

de l'analyse pondérale, ces deux échantillons étant plus riches en fer que l'échantillon de référence St AUS.

Enfin, un signal asymétrique, constitué de deux raies fines, observé dans les champs forts à environ 3500 gauss ($g = 2,06$) est seulement présent dans l'échantillon de référence St AUS. Ce signal, généralement attribué à des défauts électroniques (*Bonnin et al., 1982*), est toujours présent dans les kaolinites bien ordonnées (*Herbillon et al., 1976 ; Meads et Malden, 1975*) mais faible ou absent dans les kaolinites très désordonnées.

Conclusion

Les résultats des différentes analyses sont cohérents et convergent vers une même interprétation. Les échantillons YAOU, NIEKY et St AUS sont essentiellement constitués de kaolinite avec davantage de quartz et de fer pour les échantillons YAOU et NIEKY. Il faut noter le caractère moins acide de l'échantillon NIEKY dû à un pourcentage plus important en potassium.

Il faut noter que les deux échantillons de Côte d'Ivoire par rapport à celui de St AUSTELL contiennent en plus de l'illite et des smectites.

L'ensemble des résultats confirme le degré de cristallinité beaucoup plus faible pour les échantillons YAOU et NIEKY. Ces deux échantillons ont une surface spécifique beaucoup plus importante par rapport à l'échantillon St AUS. Ceci est dû à leur fort pourcentage en fer et à la présence des smectites. D'ailleurs en plus du fer structural observé dans l'échantillon St AUS, ils contiennent du fer non structural. Le fer existe donc sous deux formes distinctes pour ces deux échantillons :

- Le fer structural qui correspond à la substitution des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} , appartient au réseau de la kaolinite (sites A et B);
- Le fer non structural, représenté par les oxydes et/ou oxyhydroxydes, reste associé à l'argile (site C).

Du fait de leur minéralogie, ces matériaux argileux peuvent avoir des débouchés dans l'industrie de la poterie et des matériaux de construction.

Etant donné leurs surfaces spécifiques élevées, ces argiles peuvent être utilisées dans la protection de l'environnement en immobilisant par adsorption, les polluants tels que les métaux lourds. C'est dans ce cadre que nous avons étudié leur pouvoir d'adsorption du cuivre.

Chapitre IV :
Propriétés d'adsorption du cuivre

Chapitre IV : Propriétés d'adsorption du cuivre

Les argiles sont des matériaux naturels qui d'une part développent de grandes surfaces spécifiques en raison de la finesse de leurs particules constitutives. D'autre part, elles sont plus ou moins chargées négativement en raison des substitutions isomorphiques dans leur réseau et aussi à l'ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules. Ces propriétés font d'elles, de potentiels adsorbants pouvant immobiliser des cations en général et des métaux lourds en particulier.

Bien que certains métaux lourds soient essentiels en quantité de trace pour le développement normal des cycles biologiques, la plupart d'entre eux sont toxiques à haute concentration.

Les métaux lourds, déversés en grande quantité dans la nature constituent un danger pour l'environnement. La plupart de ces métaux lourds proviennent :

- des produits phytosanitaires utilisés dans le domaine agricole ;
- des lixiviats des ordures ménagères non triés qui ne sont pas traités ;
- des activités industrielles qui deviennent de plus en plus importantes en Côte d'Ivoire.

Parmi tant de procédés pour réduire la concentration de ces métaux lourds notamment dans les effluents industriels, les argiles sont souvent utilisées comme barrière pour limiter leur disponibilité et leur mobilité (*Arias et al., 2002 ; Abollino et al., 2003*). Une bonne compréhension du mécanisme d'adsorption et des facteurs pouvant influencer sur ce phénomène s'avère donc indispensable. Dans la présente étude, nous évaluons à travers les modèles de *Langmuir* et *Freundlich*, la capacité des argiles de Côte d'Ivoire à adsorber le cuivre puis nous étudions l'effet des oxydes de fer, du pH et de la force ionique sur l'adsorption.

I- Méthodologie

Les réactions d'adsorption ont été réalisées sur la fraction inférieure à 100 μ m de chacune des trois argiles. Une partie de cette fraction a été déferrifiée par la méthode de Mehra Johnson (1960) utilisant le citrate bicarbonate dithionite (CBD).

Les argiles traitées et celles non traitées, ont été rendues homoioniques par contact avec une solution molaire de chlorure de calcium hydraté, suivi de lavages successifs à l'eau distillée pour éliminer l'excès de sel.

L'adsorption de cuivre a été réalisée en triplicata sous force ionique contrôlée. Une quantité de 0,4 g d'argile a été mise en contact avec différentes concentrations de cuivre ($[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 5.10^{-5}$ - 10^{-2} M). Aucun ajustement de pH n'a été fait à l'exception de l'étude de l'effet du pH

où HCl et NaOH ont été ajoutés à la solution initiale cuivre + électrolyte. Les tubes réactionnels ont été agités par retournement durant 24 heures puis centrifugés à 40000g pendant 30 minutes. La concentration du cuivre dans le surnageant a été dosée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la quantité de cuivre adsorbée a été calculée par différence avec la concentration initiale.

Les isothermes ont été paramétrés en utilisant des formalismes des modèles de *Langmuir* et de *Freundlich*.

La concentration du cuivre utilisée est $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pour l'étude des effets de force ionique et du pH.

II- Résultats et discussion

II-1- Isothermes d'adsorption

Cette expérience a été réalisée pour comparer la capacité des trois échantillons d'argile à adsorber le cuivre. Les isothermes d'adsorption des trois échantillons étudiés sont représentés sur la **figure IV-1**. Qualitativement, l'échantillon NIEKY adsorbe plus de cuivre que l'échantillon YAOU et enfin l'échantillon St AUS pris comme référence qui adsorbe très peu.

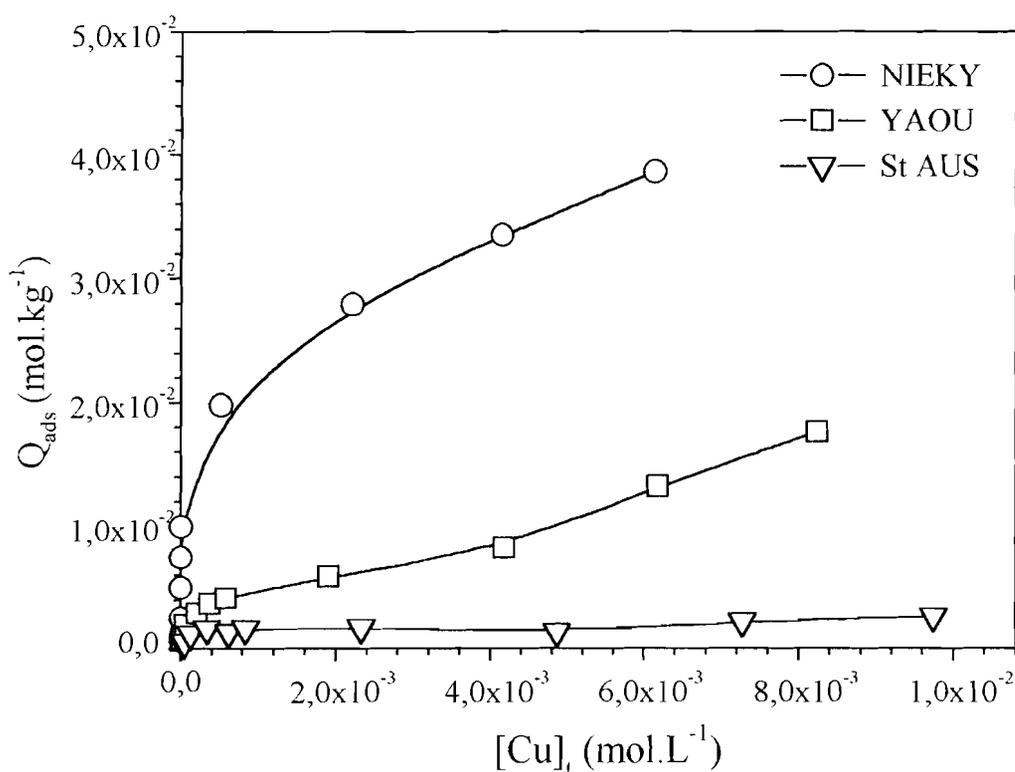


Figure IV-1 : Isothermes d'adsorption du cuivre

L'adsorption par l'échantillon St AUS est faible et reste constant quelque soit la concentration en cuivre. Par contre l'adsorption par l'échantillon YAOU augmente avec la concentration en cuivre. Pour l'échantillon NIEKY, l'adsorption augmente rapidement pour les faibles concentrations en cuivre puis augmente moins rapidement à mesure que la concentration en cuivre augmente, mais reste toutefois plus forte que celle de YAOU.

Cette différence observée dans la capacité d'adsorption des trois échantillons est liée à leur minéralogie et à leurs surfaces spécifiques.

A surfaces spécifiques comparables, l'échantillon NIEKY ($37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) adsorbe plus de cuivre que l'échantillon YAOU ($35,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer par la teneur beaucoup plus importante de smectites détectés par diffraction des rayons X dans l'échantillon NIEKY. En effet, il est bien connu que les smectites ont des charges négatives significatives et par conséquent, présentent des propriétés d'adsorption de métaux particulièrement importante (Coppin *et al.*, 2002 ; Abollino *et al.*, 2003). Leur association avec d'autres argiles contribue donc à augmenter l'adsorption.

L'adsorption augmente aussi avec la surface spécifique. En effet, les échantillons NIEKY et YAOU qui présentent de grandes surfaces spécifiques, adsorbent plus de cuivre que l'échantillon de référence St AUS présentant la plus petite surface spécifique ($20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

II -2- Effet de l'extraction des oxydes de fer sur la capacité d'adsorption

Pour étudier l'influence des oxydes de fer sur la capacité d'adsorption du cuivre, les échantillons NIEKY et YAOU qui contiennent les plus grandes quantités de fer ont été traités au citrate bicarbonate dithionite (CBD) qui est une méthode d'extraction non destructive.

La **figure IV-2** représente l'évolution comparée des isothermes d'adsorption avant et après déferification. L'extraction du fer conduit à une très faible diminution de l'adsorption, ce qui suggère que les oxydes de fer présents dans ces échantillons n'influent pas de façon significative l'adsorption du cuivre. Ceci est en accord avec les analyses chimiques car l'échantillon YAOU qui contient plus de fer (8,85 % Fe_2O_3), a une capacité d'adsorption beaucoup plus faible que l'échantillon NIEKY (4,43 % Fe_2O_3). Par ailleurs, *Al-Sewaillem et al.* (1999) ont montré qu'en raison de leur groupements OH, les hydroxydes ferriques associés au sable de désert, améliorent l'adsorption du cuivre.

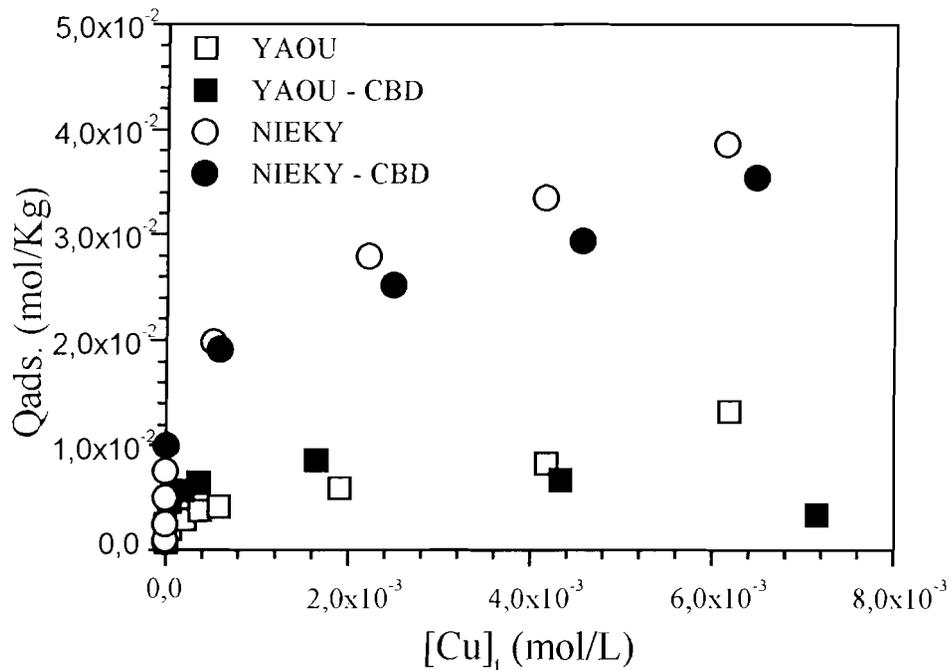


Figure IV-2 : Isothermes d'adsorption avant et après déferification des échantillons

II –3 Description quantitative des isothermes d'adsorption

Pour quantifier l'adsorption, nous avons décrit les isothermes par le modèle de *Langmuir* et celui de *Freundlich*.

II – 3– 1 Modèle de *Langmuir*

Le modèle de *Langmuir* est décrit par l'équation :

$$Q_{ads} = \frac{KQ_{max} [Cu]_t}{1 + K[Cu]_t}$$

Q_{ads} : la quantité de Cu adsorbée par unité de masse d'argile (mol/kg).

Q_{max} : la quantité maximale de Cu adsorbée par unité de masse d'argile (mol/kg).

$[Cu]_t$: la concentration de Cu dans le surnageant (à l'équilibre).

K : un terme d'affinité proportionnelle à l'énergie de liaison.

Cette équation est mise sous la forme suivante pour l'étude des isothermes :

$$\frac{[Cu]_t}{Q_{ads}} = \frac{[Cu]_t}{Q_{max}} + \frac{1}{KQ_{max}}$$

La concentration $[Cu]_t$ est obtenue par dosage et Q_{ads} par différence entre la concentration initiale $[Cu]_0$ et celle mesurée $[Cu]_t$. La courbe $\frac{[Cu]_t}{Q_{ads}} = f([Cu]_t)$ est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux paramètres Q_{max} et K (**Tableau IV - 1**).

Dans ce modèle idéal pour les gaz parfaits, on suppose que l'adsorption est restreinte à une monocouche et que l'énergie d'adsorption ne varie pas avec l'état de la surface. De plus, les sites doivent être isolés, uniformes et les molécules adsorbées doivent demeurer sans interactions les unes avec les autres (*Parfitt, 1978*).

La **figure IV-3** représente la transformation linéaire de l'équation de *Langmuir* pour l'échantillon YAOU.

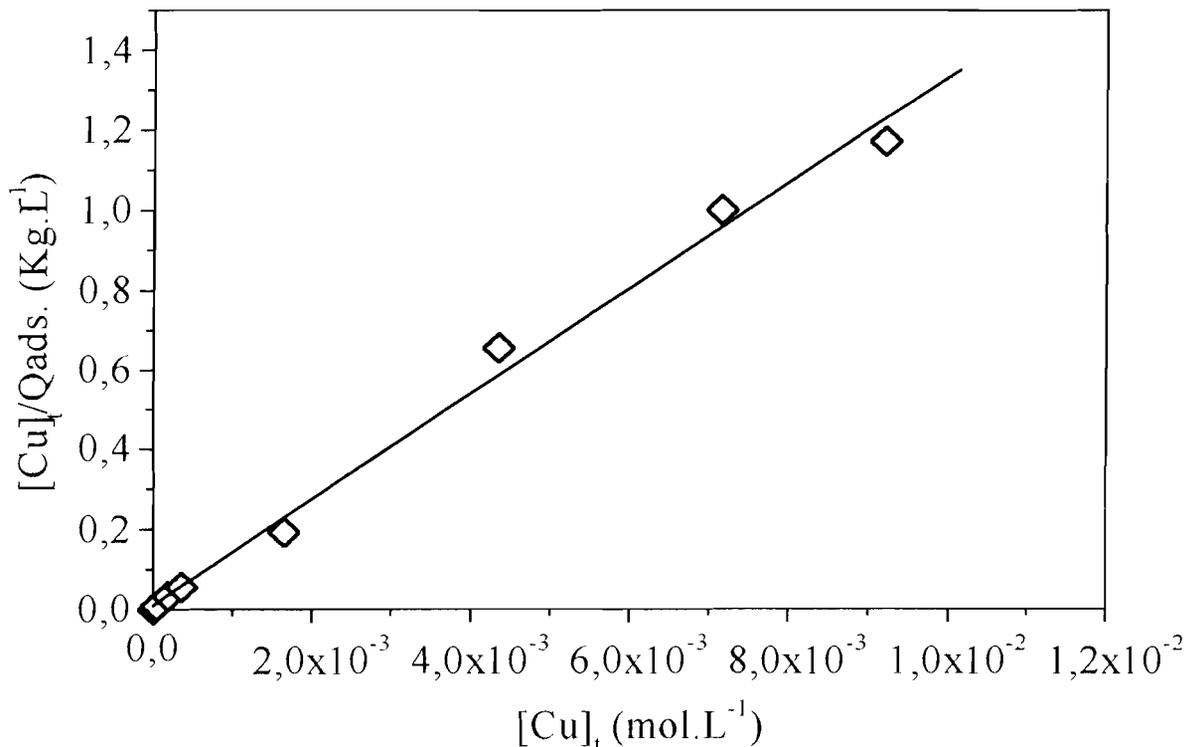


Figure IV-3 : Transformation linéaire de l'équation de *Langmuir* pour l'échantillon YAOU

II – 3– 2 Modèle de *Freundlich*

Ce modèle est décrit par l'équation :

$$Q_{ads} = A[Cu]_t^b$$

En traçant $\text{Log}(Q_{\text{ads}})$ en fonction de $\text{Log}([Cu]_i)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder respectivement aux paramètres **b** et **A** (**Tableau IV-1**). **A** est un terme d'affinité tandis que le paramètre **b** compris entre 0 et 1, traduit l'état de la surface. Plus le coefficient **b** se rapproche de 1, plus la surface est homogène. Ce modèle décrit bien l'adsorption, cependant certains auteurs ont noté qu'on obtient souvent un écart à la linéarité pour les concentrations élevées (*Barrow, 1978*).

La **figure IV - 4** représente la transformation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'échantillon YAOU.

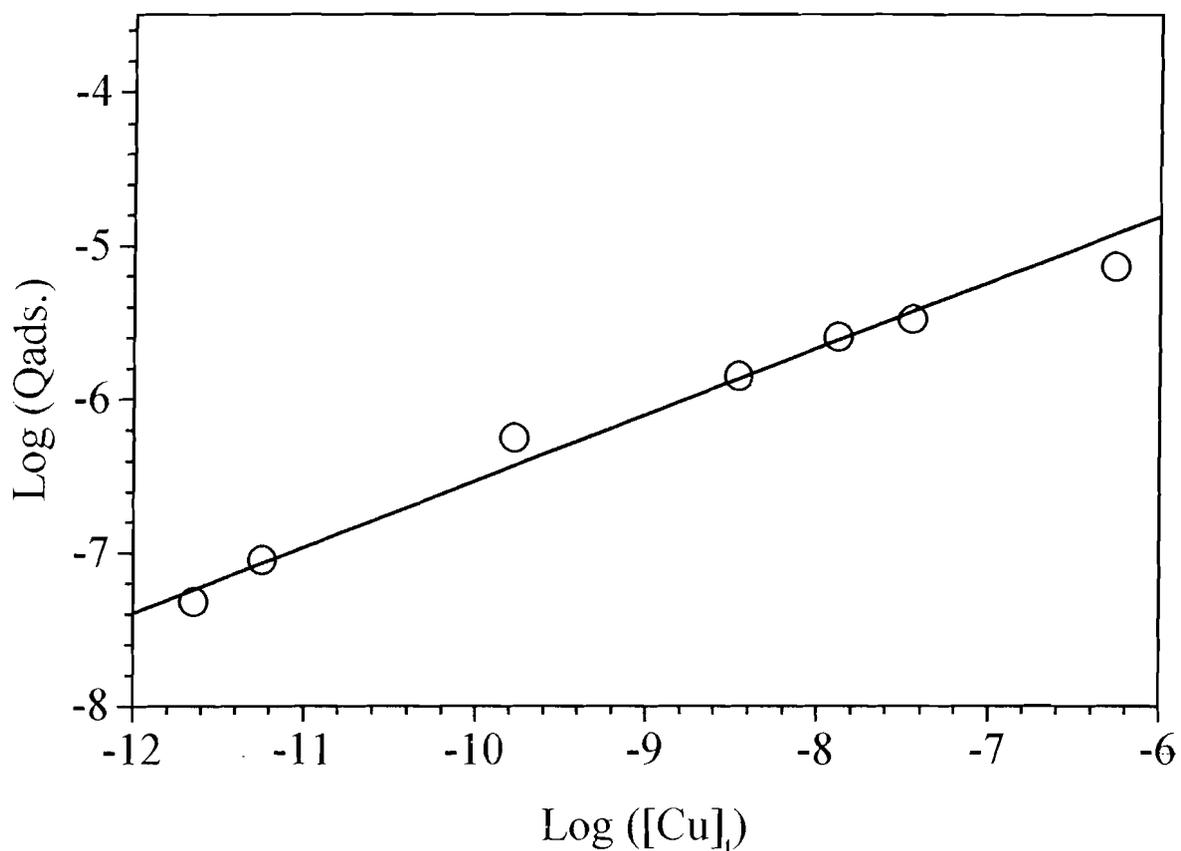


Figure IV - 4 : Transformation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'échantillon YAOU

II - 3- 3 Commentaires

Les deux modèles décrivent bien l'adsorption mais le modèle de *Langmuir* pour lequel le coefficient de corrélation **R** tend vers l'unité reste le meilleur. Les différents paramètres issus de ces deux modèles sont regroupés dans le **tableau IV - 1**.

L'adsorption augmente dans le sens NIEKY > YAOU > St AUS. Les échantillons NIEKY et YAOU adsorbent respectivement 19 et 8 fois plus de cuivre que l'échantillon St AUS.

La constante **K** qui décrit l'affinité de la surface dans le modèle de *Langmuir*, évolue dans le même sens que la quantité maximale adsorbée Q_{max} .

De même, dans le modèle de *Freundlich*, le coefficient **b** augmente avec **A**.

Tableau IV - 1 : Paramètres des équations de *Langmuir* et de *Freundlich*

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	$\frac{[Cu]_t}{Q_{ads}} = \frac{[Cu]_t}{Q_{max}} + \frac{1}{KQ_{max}}$			$\text{Log}(Q_{ads}) = \text{Log}(A) + b\text{Log}([Cu]_t)$		
	Q_{max} (mol.kg ⁻¹)	K (L.mol ⁻¹)	R	A (mol.g ⁻¹)	b	R
Yaou	1,6.10 ⁻²	783,21	0,991	0,077	0,322	0,990
Nieky	3,7.10 ⁻²	7075,14	0,981	0,219	0,431	0,880
St Aus	0,2.10 ⁻²	197,90	0,947	0,008	0,095	0,878
Yaou-CBD	0,8.10 ⁻²	391,7	0,9965	0,011	0,176	0,812
Nieky-CBD	3,5.10 ⁻²	1713,28	0,9844	0,108	0,253	0,987

II – 4 Effet du pH

La **figure IV - 5** représente l'adsorption du cuivre en fonction du pH pour les trois échantillons. D'une manière générale, l'adsorption augmente avec le pH.

Pour les échantillons YAOU et NIEKY, on observe deux branches : une augmentation relativement faible pour les valeurs de pH comprises entre 2 et 4, suivie d'une augmentation brutale de l'adsorption pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 6.

On n'observe pas d'adsorption dans l'intervalle de pH allant de 2 à 4 pour l'échantillon St AUS, seule la dernière branche est observée (pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 6).

L'augmentation de l'adsorption des métaux avec le pH est bien connue (*Echeverria et al., 1998*) et est attribuée :

- à la création des sites dépendant du pH ;
- à une réduction de la compétition avec les ions H⁺ ;
- au changement de l'état d'hydrolyse des ions en solution.

Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 4, la kaolinite est très chargée positivement car la protonation est forte. Il y a compétition entre les protons et les cations Cu²⁺ sur les sites d'échange.

Cette compétition diminue avec le nombre de protons d'où l'augmentation progressive de l'adsorption avec le pH observée dans ce domaine.

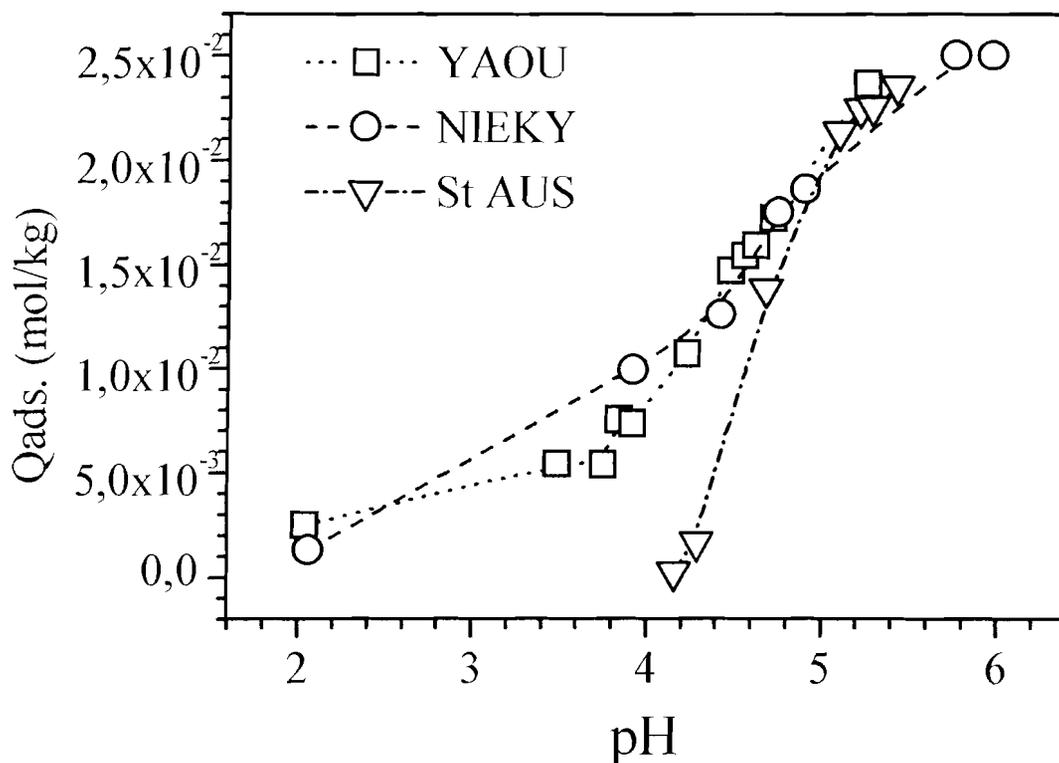


Figure IV - 5 : Evolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du pH

Pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 5, la kaolinite est très peu chargée positivement. L'adsorption de Cu^{2+} se fait par un mécanisme d'échange cationique. L'adsorption des cations Cu^{2+} se fait par libération des protons H^+ des sites de bordures (Miranda-Trevino et Coles, 2003). Pour des valeurs de pH supérieures à 5, le cuivre existe sous forme d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})^+$ qui est préférentiellement adsorbée en raison de sa faible énergie d'hydratation pouvant entraver son adsorption (James and Healy, 19972 ; Al-Sewailem et al., 1999), ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui précipite à la surface de l'argile.

II – 5 Effet de la force ionique

Pour l'étude de la force ionique, nous avons fait réagir l'argile avec plusieurs solutions de même concentration en cuivre ($[\text{Cu}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) mais de concentrations différentes en sel CaCl_2 .

La figure IV - 6 représente la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la force ionique. L'adsorption décroît lorsque la force ionique augmente. Ce phénomène peut être attribué à :

- l'augmentation de la concentration en ions Ca^{2+} avec la force ionique, ce qui augmente la compétition entre les ions Cu^{2+} et Ca^{2+} sur les sites d'adsorption de la kaolinite ;
- la décroissance de l'activité des ions Cu^{2+} en solution. Cette situation est due au fait que la solution devient de moins en moins idéale avec l'augmentation de la force ionique. Cette non idéalité est liée à une augmentation des interactions électrostatiques et aussi à la formation probable de paire d'ions CuCl^+ dont l'adsorption est limitée. L'effet principal de cette formation de paire d'ion est la réduction de la concentration en ions Cu^{2+} libres dans la solution. Par ailleurs, il a été établi que les paires d'ions neutres CuCl_2 et des complexes chargés négativement (CuCl_3^-) ne sont pratiquement pas adsorbés sur la kaolinite (Mattigod et al., 1979).

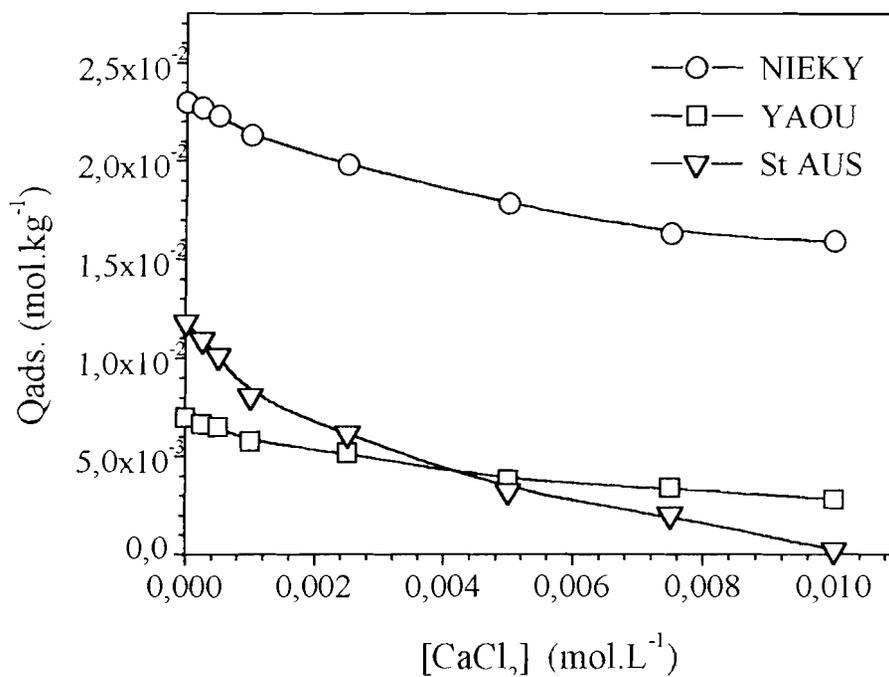


Figure IV – 6 : Evolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la concentration en CaCl_2

Conclusion

Cette étude montre que les deux argiles de Côte d'Ivoire ont une capacité d'adsorption nettement supérieure à l'échantillon de référence.

Cette adsorption est liée à l'origine de l'argile et à sa minéralogie notamment à la présence de smectites. L'adsorption est très peu influencée par les oxydes de fer présents dans ces échantillons. Par contre elle dépend fortement du pH et de la force ionique. Elle augmente avec le pH et diminue lorsque la force ionique augmente.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif du travail entrepris dans ce mémoire était de caractériser des argiles en provenance de deux gisements de Côte d'Ivoire (YAOU et NIEKY) et d'en étudier leur capacité d'adsorption d'un métal lourd : le cuivre. Pour mieux apprécier leurs caractéristiques, nous leur avons associé une argile de référence, la kaolinite de Saint AUSTELL (Angleterre). Dans la première partie consacrée à la caractérisation minéralogique, les analyses structurales et les propriétés physico-chimiques, plusieurs techniques expérimentales complémentaires montrent que les argiles de YAOU et NIEKY sont des kaolinites désordonnées. Elles sont relativement riches en fer, en quartz, contiennent de l'illite et des smectites, et présentent de grandes surfaces spécifiques. Cela s'explique par leur taux de fer mais également par la présence de smectites. Leurs caractéristiques s'éloignent de celles de la référence.

Ces matériaux argileux pourraient être utilisées dans l'industrie de la poterie, dans la fabrication des matériaux de construction et dans la protection de l'environnement comme adsorbants.

Dans la deuxième partie qui porte sur l'adsorption du cuivre, les résultats montrent que comparées à la référence, les deux argiles présentent de très bonne capacité d'adsorption du cuivre. Cette adsorption est fortement influencée par la minéralogie, le pH et la force ionique et à un degré moindre, par les oxydes de fer. La présence des smectites augmente la capacité d'adsorption des deux argiles. La capacité d'adsorption augmente avec le pH et diminue avec la force ionique.

Cette étude mérite d'être poursuivie pour compléter et approfondir les résultats déjà obtenus.

Ainsi, au niveau de la caractérisation, il serait intéressant de :

- déterminer la nature des oxydes de fer par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe et/ou Reflectance Diffuse ;
- de faire des tests dilatométriques ;
- faire des tests en céramiques en étudiant les propriétés mécaniques des carreaux et autres objets en terre cuite confectionnés etc.

Au niveau des propriétés d'adsorption, l'étude pourrait s'étendre à :

- la cinétique d'adsorption ;
- l'adsorption d'autres métaux lourds ;
- l'adsorption compétitive entre plusieurs métaux lourds ;
- l'aspect thermodynamique pour déterminer les énergies mises en jeu.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C. and Mentasti E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite.

Effect of pH and organic substances.

Water Research, (2003), **37**, 1619-1627.

Al-Sewailem M. S., Khaled E. M. and Mashhady A.S.

Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides.

Geoderma, (1999), **89**, 249-258.

Angel B. R. and Vincent W. E. J.

Electron Spin Resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins.

Clays and Clays minerals (1978), **26**, 263-272.

Arias M., Barral M. T. and Mejuto J. C.

Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids.

Chemosphere, (2002), **48**, 1081-1088.

Baron A., Bernard A., Deloye F. X., Louvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R., Voinovitch I. L'analyse minéralogique des sols argileux.

Ed. EYROLLES, Paris (1971)

Barrow J. N.

The description of phosphate adsorption curves.

Journal of Soil Science, (1978), **29**, 447-462

Beauchamp Jacques

Les argiles

Document de Pédologie, Université de Picardie Jules Verne (2002)

Bonnin D., Muller S. et Calas G.

Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mössbauer, EXAFS.

Bulletin de Minéralogie (1982), **105**, 467-475.

Références bibliographiques

Caillère S., Henin S., Rautureau M.

Minéralogie des argiles tome I : Structure et propriétés physico-chimiques.

Ed. Masson (1982a)

Caillère S., Henin S., Rautureau M.

Minéralogie des argiles tome II : Classification et nomenclature.

Ed. Masson (1982b)

Communauté Urbaine de Montréal.

Règlement n° 90 relatif à l'assainissement de l'air. *Extrait du Cdrom "L'Environnement au Québec" Collection juridique des "Publications CCH", 17 décembre 1986.* <http://www.cch.ca>

Conseil de l'Union Européenne.

Directive n° 98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

JOCE n° L330 du 5 décembre 1998

Coppin F., Berger G., Bauer A., Caster S. and Loubet M.

Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite.

Chemical Geology, (2002), 182, 57-68.

Decarreau A. (Ouvrage collectif sous la direction de)

Matériaux argileux ; structure, propriétés et applications

Société Française de Minéralogie et Cristallographie, p.8-21 Paris (1990)

Delineau T., Allard T., Malengreau N., Muller J-P., Yvon J., Barres O. and Cases J.-M.

Apport des spectrométries RPE, infra-rouge et optique pour l'étude des statuts du fer ferrique dans les kaolins sédimentaires (Charentes, France). Relation avec la couleur et certaines propriétés d'utilisation.

Revue de la Société de l'Industrie Minérale. Les Techniques, (1994a), 76, 232-240.

Delineau T., Allard T., Muller J-P., Barres O., Yvon J. and Cases J.-M.

FT IR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites.

Clays and Clay Minerals, (1994b), 42, 308-320.

DION P.

Deshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée.
Etude de la metakaolinite.

Thèse, Université d'Orleans (1994)

Dorte J. P.

Etude des gisements d'argiles dans la région de Gonioubé

SODEMI, Rapport n° 86, (1964)

Echeverria J. C., Morera M. T., Mazkaran C. and Garrido J. J.

Competitive sorption of heavy metal by soil. Isotherms and fractional factorial experiments.

Environmental Pollution (1998), 101, 275-284.

Farmer V. C.

The layer silicates. In – The infrared spectra of minerals.

Edited by Farmer V. C., Mineralogical Society, London (1974), pp 331-363.

Frost R. L.

The structure of the kaolinite minerals - a FT- Raman study.

Clay Minerals, (1997), 32, 65-77.

Herbillon A. J., Mestdagh M. M., Vielvoye L. and Derouane E. G.

Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils.

Clay Minerals, (1976), 11, 201-219.

Konan K. L.

Contribution à l'étude des argiles de Côte d'Ivoire, cas du site argileux d'azaguié-Blida (Anyama).

Thèse de doctorat, Université de Cocody-Abidjan (2003)

Leneuf N.

L'altération des granites calcoalcalins et des granodiuites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés.

Thèse de doctorat, Paris (1959)

Références bibliographiques

Liétard O.

Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins.

Thèse de doctorat, Nancy (1977).

Madon H.

Recherche d'argiles cuisant blanc dans la région d'Abidjan (Anyama et Bongo)

SODEMI, Rapport n° 198, (1968).

Mattigod S. V., Gibali A. S. and Page A. L.

Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite.

Clays and Clay Minerals, (1979), 27, 411- 416.

Meads R. E. et Malden P. J.

Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe³⁺ and other transition metal ions.

Clays minerals, (1975), 10, 313-345.

Mehra O. P. and Jackson M. L.

Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite- citrate system buffered with sodium bicarbonate.

Clays and Clays minerals, (1960), 7, 317-327.

Mestdagh M. M., Herbillon A. J., Rodrigue L. et Rouxhet G. P.

Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites.

Bulletin de Minéralogie, (1982), 105, 457-466.

Miranda-Trevino J. C. and Coles C. A.

Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH.

Applied Clay Science, (2003), 23, 133-139.

Moore and Reynolds

X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.

Oxford University Press (1989)

Parfitt L. R.

Anion adsorption by soils and soil materials.

Advances in Agronomy, (1978), 30, 1-50.

Rassat A.

Electron Spin Résonance. In-Spectroscopie de Résonances Paramagnétiques Electroniques : du cristal à l'amorphe, de l'isolant au conducteur. *Galerie*, (1994).

Russell J. D. and Fraser A. R.

Infrared methods. IN-Clay mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. (ed Wilson M. J.), *Chapman and Hall, London* (1994), pp 11-67.

Russell J. D., Farmer V. C. and Velde B.

Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra.

Mineralogical Magazine, (1970), 37, 869- 879.

Sei J.

Etude de matériaux de dimensionnalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire.

Thèse de doctorat, Université Montpellier II (1998)

Smykatz-Kloss W.

Differential Thermal Analysis : Application and Results in Mineralogy.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1974).

Sposito G.

The surface chemistry of soils.

Oxford University Press New York (1984).

Velde B.

Introduction to Clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance.

Origin and Mineralogy of Clays, London (1992).