



HAL
open science

**Les minéraux argileux et leur hétérogénéité
superficielle : influence de la nature des cations
compensateurs superficiels de l'illite sur les mécanismes
d'adsorption de gaz**

Frédérique Bardot

► **To cite this version:**

Frédérique Bardot. Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : influence de la nature des cations compensateurs superficiels de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998. Français. NNT : 1998INPL131N . tel-01750724

HAL Id: tel-01750724

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750724v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DE GÉOLOGIELABORATOIRE ENVIRONNEMENT
ET MINÉRALURGIE, UMR 7569

[M]

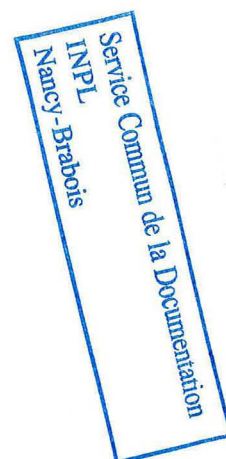
1998 BARDOT, F

Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de
Docteur de l'I.N.P.L.**Discipline : Géosciences****Spécialité : Physico-chimie des interfaces**

Présentée par

**Frédérique BARDOT****Les minéraux argileux et leur hétérogénéité
superficielle :****Influence de la nature des cations compensateurs de
l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz**

Soutenue publiquement le 11 Décembre 1998 devant la commission d'examen

J.M. CASES
D. TESSIER
W. RUDZINSKI
N. CLAUER
P. LLEWELLYN
F. VILLIERASPrésident
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse

Table des matières

REMERCIEMENTS	1
INTRODUCTION	3
I. NOTIONS PRÉLIMINAIRES ET ORIENTATION DE L'ÉTUDE.....	6
I.1. PRINCIPES GÉNÉRAUX RELATIFS À L'ADSORPTION.....	7
I.1.1. L'adsorption	7
I.1.2. Notion de site d'adsorption.....	9
I.1.3. Notion de surface hétérogène.....	10
I.2. ANALYSE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ SUPERFICIELLE DES SOLIDES PAR ADSORPTION DE GAZ.....	11
I.2.1. Position du problème.....	11
I.2.2. Isothermes locales.....	12
I.2.2.1. Isotherme de Langmuir	12
I.2.2.2. Isotherme BET	13
I.2.2.3. Influence du type de distribution de surface.	14
I.2.3. Résolution de l'équation (I.2.).....	14
I.3. MODÉLISATION D'ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR LA MÉTHODE DIS.....	15
I.3.1. Approche expérimentale.....	15
I.3.2. Les bases de la méthode DIS	16
I.3.2.1. Adsorption sur surfaces homogènes.....	17
I.3.2.2. Adsorption sur surfaces hétérogènes.....	20
I.3.2.2.1. La méthode DIS modifiée.....	20
I.3.2.2.2. Effet d'une distribution d'énergie gaussienne sur l'isotherme totale	21
I.3.3. Applications de la méthode DIS	23
I.3.3.1. Mesure des facteurs de forme de phyllosilicates.....	23
I.3.3.2. Mise en évidence des sites de forte énergie. .	24
I.3.3.3. Questions en suspens.....	24
I.4. ORIENTATION DE L'ÉTUDE	27
I.4.1. Choix des échantillons	27

I.4.2. Démarche expérimentale.....	28
II. MÉTHODES D'INVESTIGATION	29
II.1. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES.....	
II.1.1. Diffraction des rayons X.....	29
II.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	30
II.1.3. Analyses thermiques.....	32
II.1.3.1. Analyse Thermique Gravimétrique - Analyse Thermique Différentielle.....	32
II.1.3.1.1. Analyse thermogravimétrique	32
II.1.3.1.2. Analyse thermodifférentielle.....	32
II.1.3.1.3. Conditions expérimentales des ATG-ATD....	33
II.1.3.2. Analyse Thermique à Cinétique Contrôlée ..	33
II.1.4. Analyses chimiques.....	34
II.1.4.1. Analyses quantométriques.....	34
II.1.4.2. Microsonde électronique.....	35
II.1.5. Mesure de la capacité d'échange cationique	36
II.1.6. Microscopies électroniques	36
II.1.6.1. Microscopie électronique à balayage	36
II.1.6.2. Microscopie électronique à transmission....	37
II.1.7. Diffusion quasi-élastique de la lumière.....	37
II.2. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES.....	
II.2.1. Méthodes de traitement.....	37
II.2.1.1. Détermination de la surface spécifique.....	39
II.2.1.2. Détection et évaluation du volume microporeux	41
II.2.1.3. Analyse de la mésoporosité	42
II.2.2. Volumétrie point par point.....	44
II.2.3. Gravimétrie d'adsorption continue de vapeur d'eau ..	44
II.3. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES SUPERFICIELLES.....	
II.3.1. Volumétrie continue ou de quasi-équilibre	45
II.3.2. Microcalorimétrie d'adsorption de gaz.....	46
II.3.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau.....	47
III. MATÉRIAU.....	
III.1. GÉNÉRALITÉS	49
III.2. PRÉPARATION.....	52

III.2.1. L'illite du Puy en Velay.....	52
III.2.2. Purification minéralogique.....	53
III.2.3. L'illite homoionique Na.....	56
III.2.4. Préparation des fractions homoioniques.....	57
IV. CARACTÉRISATION	59
IV.1. PROPRIÉTÉS CRISTALLOCHIMIQUES	59
IV.1.1. Analyses thermiques.....	59
IV.1.1.1. Analyses thermiques gravimétriques et différentielles.....	60
IV.1.1.1.1. Cas de l'illite-Na.....	60
IV.1.1.1.2. Influence du cation compensateur superficiel.....	62
IV.1.1.2. Analyses thermiques à cinétique contrôlée.	66
IV.1.1.3. Conclusions des analyses thermiques	68
IV.1.2. Détermination de la formule structurale.....	68
IV.1.2.1. Mesures expérimentales.....	69
IV.1.2.2. Établissement de la formule structurale ...	71
IV.1.2.2.1. Formule cristallographique de l'illite	71
IV.1.2.2.2. Méthode de calcul.....	73
IV.1.2.2.3. Résultats	75
IV.1.3. Détermination de la capacité d'échange cationique des produits.....	79
IV.2. MORPHOLOGIE	81
IV.2.1. Domaines cohérents.....	82
IV.2.2. Nombre de feuillets calculés par la formule de maille.....	82
IV.2.3. Microscopies électroniques	82
IV.2.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	83
IV.2.3.2. Microscopie électronique à transmission...	83
IV.2.4. Diffusion laser	83
IV.2.5. Conclusion sur l'analyse morphologique	86
IV.3. ANALYSE TEXTURALE.....	86
IV.3.1. Évaluation de la surface BET	89
IV.3.2. Résultats du t-plot	90
IV.3.2.1. Évaluation de la microporosité.....	90
IV.3.2.2. Évaluation du volume mésoporeux.....	91
IV.3.2.3. Répartition surfacique des micro-, méso- et macroporosités	91
IV.3.3. Évaluation de la mésoporosité	92

IV.3.3.1. Résultats BJH classique (= à la désorption)	93
III.3.3.2. Résultats BJH à l'adsorption.....	93
IV.3.3.3. Résultats BJH pour une surface externe vraie non nulle	93
IV.3.4. Conclusion sur l'analyse texturale à l'azote.....	97
 IV.4. CONCLUSIONS.....	 98
 V. ÉTUDE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ MORPHOMÉTRIQUE ET ÉNERGÉTIQUE SUPERFICIELLE.....	 99
V.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	99
V.1.1. Courbes expérimentales.....	99
V.1.1.1. Reproductibilité des mesures.....	100
V.1.1.2. Effet de la température.....	102
V.1.1.3. Influence du cation superficiel sur l'adsorption d'argon et d'azote.....	103
V.1.1.3.1. Illites monovalentes.....	104
V.1.1.3.2. Illites divalentes.....	104
V.1.2. Analyse des isothermes à l'aide de la méthode DIS	107
V.1.2.1. Argon.....	107
V.1.2.2. Azote.....	107
V.1.3. Comparaison avec la microcalorimétrie d'adsorption basse température	112
 V.2. HÉTÉROGÉNÉITÉ MORPHOMÉTRIQUE.....	 112
V.2.1. Comparaison des surfaces spécifiques azote et argon.....	112
V.2.2. Estimation de la lamellarité	114
 V.3. HÉTÉROGÉNÉITÉ ÉNERGÉTIQUE	 119
V.3.1. Propriétés énergétiques des pics basaux et latéraux	119
V.3.1.1. Argon.....	119
V.3.1.2. Azote.....	123
V.3.2. Sites de forte énergie.....	124
V.3.3. Conclusion sur l'hétérogénéité énergétique.....	128
 V.4. CONCLUSION.....	 128
 VI. INTERACTIONS ILLITES-EAU.....	 130

VI.1. GRAVIMÉTRIE D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU ..	131
VI.1.1. Isothermes d'adsorption.....	131
VI.1.2. Évaluation de la surface spécifique à l'eau	134
VI.1.2.1. Transformée BET.....	134
VI.1.2.2. Résultats du t-plot.....	135
VI.1.3. Interprétation.....	136
VI.1.4. Évaluation de la mésoporosité	137
VI.1.5. Conclusion	140
VI.2. MICROCALORIMÉTRIE D'IMMERSION DANS L'EAU. .	141
VI.2.1. Courbes expérimentales.....	141
VI.2.2. Interprétation.....	141
VI.2.2.1. A précouvremnt nul.....	141
VI.2.2.2. Effet du précouvremnt.....	144
VI.2.3. Conclusion sur les enthalpies d'immersion.....	150
VI.3. CORRELATION ENTRE ADSORPTION ET MOUILLABILITÉ.....	150
VI.4. CONCLUSION.....	151
CONCLUSION GÉNÉRALE	153
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	157
Liste des tableaux	167
Liste des photos	170
Liste des figures.....	171
ANNEXE A.....	176
ANNEXE B.....	181
B.1. ADSORPTION D'ARGON.....	181
B.2. ADSORPTION D'AZOTE.....	185
ANNEXE C.....	190
V.1. ARGON.....	190
V.2. AZOTE	193
ANNEXE D.....	197
ANNEXE E.....	206

REMERCIEMENTS

Je dédie ce mémoire à ma famille et à toutes les personnes qui ont collaboré à cette étude.

Je tiens tout d'abord à remercier "Le Chef", Jean Cases, Directeur de Recherche au CRNS, Directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie pour son accueil au sein du laboratoire, pour son contact très chaleureux et sa persévérance impressionnante au quotidien.

Il m'est agréable de remercier monsieur Wladek Rudzinski, Professeur à l'Université de Lublin et monsieur Daniel Tessier, Directeur de Recherche à l'INRA de Versailles, qui ont accepté de rapporter mes travaux.

Je remercie également sincèrement monsieur Norbert Clauer, Directeur de Recherche au CNRS et monsieur Philip LLewellyn, Chargé de Recherche au CNRS d'avoir bien voulu juger cette étude.

J'exprime mes plus vifs remerciements à mon Directeur de Thèse et non moins ami, Frédéric Villieras, Chargé de Recherche au CNRS, pour l'attention et l'enthousiasme qu'il porta à mes travaux, la disponibilité et le soutien inoubliable dont il a toujours fait preuve à mon égard, sans oublier les conseils éclairés qu'il m'a prodigués sur les cours de badminton.

Je tiens à rendre un hommage tout particulier à Michèle François pour tout le travail de "préparation" qu'elle réalise dans l'ombre mais sans lequel aucune expérience de volumétrie, gravimétrie ou immersion ne pourrait voir le jour. Je la remercie pour son dévouement et toute la tendresse qu'elle m'a donnée durant toutes ces années (très longue pour la première).

Remerciements

Je remercie Christine François pour l'aide appréciable qu'elle m'a apportée en réalisant de nombreux échanges homoioniques sur les échantillons étudiés et pour sa sympathie.

J'ai apprécié le savoir-faire, l'entrain d'Edith Bouquet et toutes ses connaissances chimiques et artistiques qu'elle m'a quelque peu dévoilées.

Une pensée particulière pour Jacques Yvon dont les discussions toujours variées et plaisantes ont rythmé ma vie de doctorante.

Je suis très heureuse de pouvoir exprimer ma reconnaissance à mon ami, Bruno Lartiges, pour ses encouragements et ses conseils avisés.

Je me rappelle avec plaisirs les longues discussions partagées avec Lucy, Laurent et les enfants Michot au coin du feu. Je leur souhaite bon vent dans l'hémisphère sud.

Je salue mes collègues de bureau, mamans et très bientôt futures mamans : Isabelle Bihannic, Céline Blaison-Eypert et Elisabeth Molis-Sauzéat.

Je remercie, Emmanuel Sauzéat, alias Sauze, pour son soutien et son amitié.

Merci à Bénédicte Prélot, pour sa serviabilité à toute épreuve.

Avec Estelle Rose, j'ai partagé des moments d'hilarité salvateurs dans une piscine, sur un terrain de squash ou sur un vélo. Les prochains seront toujours autant les bienvenus.

Je n'oublie pas tous mes camarades qui ont contribué à ces enrichissantes années passées au LEM : Laurence Balavoine, Odile Barrès, Jean-Luc Bersillon, Rafael Cristancho, Philippe De Donato, Jean-François Delon, Gilles Gérard, Stéphanie Harotte, Véronique Kazpard, Mukendi Kongolo, Audrey Losa, Ella Mielczarski, Jerzy Mielczarski, Emmanuelle Montargès, Manuel Pelletier, Sylvain Paquin, Gilles Roy, Fabien Thomas, Delphine Vantelon.

A mes amis plongeurs, je donne rendez-vous au détour d'une patate...

Il n'en manque plus qu'un et c'est lui que j'ai choisi, Manuel Chamerois

INTRODUCTION

La mise en présence de deux phases entraîne inévitablement des processus permettant d'accommoder leurs propres propriétés massiques et/ou superficielles. Les phénomènes aux interfaces sont omniprésents et couvrent un vaste domaine de phénomènes théoriques, naturels ou industriels. Le contrôle des propriétés superficielles de matériaux intervient dans de nombreux domaines de la vie quotidienne (détergents, litière pour chats, fibres textiles perméables-imperméables, ...), de la haute technologie (matériaux bio-compatibles, matériaux polyphasés, ...), de la chimie fine (catalyseurs spécifiques, encapsulation de médicaments, ...), de l'environnement (le stockage des déchets, la valorisation des minerais par flottation, la récupération assistée du pétrole, la qualité des eaux, ...), ...

L'étude de la physico-chimie des surfaces de solide peut être envisagée à différentes échelles. Par exemple, l'adhésion d'un film sur une surface peut être considérée sur un plan macroscopique en mesurant l'énergie d'arrachement ou sur un plan nanoscopique, en caractérisant les liaisons intermoléculaires responsables de cette adhésion. Cette seconde approche permet de considérer le caractère hétérogène de la surface des solides. L'analyse des mécanismes intimes d'interaction aux interfaces est alors complexe et nécessite des techniques adaptées.

Différentes méthodes sont couramment employées pour appréhender l'hétérogénéité énergétique superficielle des solides. La microscopie électronique permet de visualiser les hétérogénéités géométriques. Les méthodes spectroscopiques comme les spectroscopies Raman, infrarouge, de photoélectrons X, de masse d'ions secondaires, ... donnent des informations sur l'hétérogénéité chimique superficielle. Les méthodes de mesure des énergies d'interaction entre une sonde et la surface solide (microscopie à force atomique, mouillabilité, adsorption) donnent accès aux hétérogénéités énergétiques superficielles.

Pour les solides divisés, l'utilisation de molécules sondes est un outil de choix. L'une des premières méthodes efficaces proposées pour déterminer l'hétérogénéité superficielle des

solides pulvérulents, est basée sur l'étude de l'adsorption à l'interface solide-liquide de molécules tensio-actives convenablement choisies (Cases et Mutaftschiev, 1968). Dans le cas de l'interface solide-gaz, les premiers résultats furent obtenus par calorimétrie (Rouquerol, 1972). Les travaux réalisés au LEM durant les trente dernières années ont permis de faire des progrès considérables dans l'étude des mécanismes d'adsorption de gaz sur surface hétérogène. L'équation réduite de Cases-Mutaftschiev (Cases et Mutaftschiev, 1968 ; Cases, 1979 ; Cases, 1992) donna la signification physique des axes lorsque les isothermes sont portées dans le plan $(\theta, \ln(P/P_0))$ et montra que ce plan était l'un des plus judicieux pour l'étude de l'hétérogénéité superficielle des minéraux. En effet, il a été montré que dans le cas de la condensation bidimensionnelle sur surface hétérogène, l'axe des ordonnées porte la distribution des aires des différents domaines homogènes de la surface et l'axe des abscisses porte la distribution des interactions normales adsorbat-adsorbant correspondantes. Le couplage de différentes techniques a permis d'étudier de manière fine la distribution des micropores de la sépiolite (Grillet *et al.*, 1988) et de l'attapulgite (Cases *et al.*, 1991), et d'obtenir des valeurs acceptables de facteur de forme des argiles kaoliniques (Cases *et al.*, 1986).

Si du point de vue théorique, les chercheurs avaient fait des progrès considérables pour aborder dans de bonnes conditions l'étude de l'hétérogénéité superficielle énergétique des solides (Ross and Olivier, 1964 ; Jaroniec and Madey, 1988 ; Rudzinski and Everett, 1992), la détermination grossière des isothermes expérimentales par la méthode point par point ne permettait pas d'appliquer convenablement les concepts théoriques. En effet, le début des isothermes n'était pas connu et la forme des courbes sujette, dans le détail, à l'expérience du chercheur. Les progrès métrologiques concernant la mesure de pression permettent maintenant d'étudier les interactions solide-gaz aux faibles pressions (Rouquerol, 1970). Une technique expérimentale basée sur la volumétrie de quasi-équilibre a ainsi été mise en œuvre au LEM-GRESO au début des années 1990 (Michot, 1990 ; Michot *et al.*, 1990), pour étudier les interactions des premières molécules des gaz avec la surface du solide. Ainsi, plus de 2500 points permettent de construire l'isotherme expérimentale d'adsorption de gaz dans le domaine complet de remplissage de la monocouche et d'utiliser la dérivée pour l'étude de la caractérisation des propriétés intensives de la surface. Une méthode de modélisation (méthode DIS : Derivative Isotherm Summation, décrite ultérieurement, au paragraphe I.3.) a été développée pour analyser les propriétés énergétiques et géométriques superficielles des minéraux (Villiéras *et al.*, 1992).

Le couplage de l'approche expérimentale et de la modélisation a permis d'obtenir rapidement de nombreux résultats lors de l'étude de minéraux et de leurs modifications (Villiéras *et al.*, 1992, 1997a ; Villiéras, 1993 ; Delineau, 1994 ; Michot *et al.*, 1994, 1998 ; Bernardy, 1995). L'un des apports les plus significatifs est la détermination plus précise qu'auparavant du facteur de forme des minéraux argileux non chargés tels que le talc et la kaolinite. La comparaison de résultats obtenus par adsorption d'azote, d'argon et de vapeur d'eau mit en évidence le caractère hydrophile microscopique du talc macroscopiquement

hydrophobe (Michot *et al.*, 1994). Dans le cas de l'apatite, il a été possible de démontrer que les molécules d'azote sondent préférentiellement les groupements P-OH superficiels (Bernardy, 1995). En ce qui concerne les solides microporeux, il a été possible : 1) d'analyser de manière précise les mécanismes d'adsorption de polluants organiques à l'interface charbons actifs-solution à partir de l'étude de l'hétérogénéité superficielle avant et après traitement (Didier, 1997, Michot *et al.*, 1997) ; 2) de mettre en évidence les mécanismes d'adsorption d'azote et d'argon dans les argiles pontées et intercalées (Michot *et al.*, 1998).

Cependant, certains résultats expérimentaux et leur modélisation demeuraient mal compris (Villieras, 1996). De plus, l'approche mise au point pour déterminer la lamellarité des phyllosilicates devait être généralisée lorsqu'un déficit de charge, compensé par la présence de cations interlamellaires et superficiels, existe. L'objectif de cette étude est de tenter de répondre à ces questions. L'adsorbant retenu est l'illite dont les propriétés chimiques superficielles peuvent être contrôlées par simple modification de la nature des cations compensateurs superficiels. Toutefois, ce travail ne s'est pas limité à analyser l'influence de la nature des cations sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Il s'agissait aussi d'analyser dans quelle mesure, les informations issues de l'adsorption de gaz aux faibles pressions pouvaient être reliées à d'autres propriétés telles que les propriétés texturales, autres par exemple que la caractérisation des facteurs de forme et les mécanismes d'interaction avec l'eau.

Étant donné que l'adsorption constitue le thème central de cette étude, ce mémoire débute par l'exposé de notions de base sur les phénomènes aux interfaces, les techniques d'étude de l'hétérogénéité de surface et plus particulièrement la méthode DIS et enfin au choix de l'illite comme support. Le chapitre suivant décrit les techniques expérimentales utilisées. Le chapitre III regroupe les principales caractéristiques de l'échantillon utilisé, sa purification et le processus d'échange cationique. Les propriétés structurales et texturales sont exposées dans le chapitre IV. Le chapitre V concerne l'étude des propriétés énergétiques superficielles par adsorption d'azote et d'argon à 77K. Enfin, le dernier chapitre a pour objectif d'analyser l'interaction avec l'eau et si possible de relier ces résultats avec les propriétés énergétiques superficielles. Les différents résultats obtenus et les perspectives de recherche et d'application sont résumés dans la conclusion générale.

I. NOTIONS PRÉLIMINAIRES ET ORIENTATION DE L'ÉTUDE

L'hétérogénéité texturale et chimique superficielles des solides intervient dans de nombreux phénomènes. L'étude et le contrôle de l'hétérogénéité superficielle permettent de comprendre et de prévoir les mécanismes d'interaction des solides dans leur environnement. Ainsi, l'efficacité des traitements de surface (adhésion, dispersion de pigments, ...) est fonction de la distribution des sites superficiels compatibles avec l'agent de traitement. Dans les domaines de la corrosion, de la catalyse ou de l'attaque de revêtements organiques par l'eau, se sont des sites précurseurs, généralement isolés et de propriétés différentes, qui interviennent. De même, les mécanismes de rétention des polluants d'un sol sont différents selon la distribution de la porosité, la nature des minéraux et de leurs faces exprimées.

Les disciplines concernées par l'étude de l'hétérogénéité superficielle de matériaux sont donc multiples. Selon les cas, on s'attache à améliorer les connaissances concernant les propriétés macroscopiques des matériaux utilisés (Ahsan, 1992 ; Saada *et al.*, 1995a et b) et / ou à comprendre les mécanismes de modification superficielle liée à la mise en œuvre (Fekete *et al.*, 1989 ; Yvon *et al.*, 1990a ; Bilinski *et al.*, 1992 ; Holysz and Chibowski, 1994), pour d'autres enfin, on s'intéresse à la morphologie des particules (extension des différents types de faces cristallines) (Cases *et al.*, 1986 ; Delineau, 1994) ou à l'évaluation des diverses familles de pores (Grillet *et al.*, 1988).

L'utilisation de molécules sondes pour étudier l'hétérogénéité superficielle des solides fait appel aux notions d'interaction aux interfaces. Ainsi, les deux premières parties de ce chapitre ont pour objectif de définir les principes de base correspondants à l'étude des surfaces et à l'hétérogénéité énergétique superficielle des solides. La partie suivante est consacrée à la

description de la méthode DIS et à ses apports pour l'étude des propriétés énergétiques superficielles des minéraux argileux. Ces résultats posent aussi un certain nombre de questions qui ont servi de base à l'orientation de l'étude figurant dans la dernière partie.

I.1. PRINCIPES GÉNÉRAUX RELATIFS À L'ADSORPTION

En physico-chimie des interfaces, la surface correspond à la région limite séparant une phase condensée et une phase gazeuse. Cette région limite est appréhendée comme une phase à part entière, bidimensionnelle et d'épaisseur finie (Guggenheim, 1967). La surface présente donc des propriétés physiques et des caractéristiques énergétiques propres, différentes de celles des phases qu'elle sépare.

Au sens géométrique, la surface peut être définie comme l'enveloppe extérieure d'un solide. Cela revient à considérer le solide dans son état de référence, sous vide. Dans la suite de ce travail, c'est cette définition qui sera adoptée.

I.1.1. L'adsorption

L'absence de symétrie des forces intermoléculaires à l'interface de deux phases A et B, par exemple solide-vapeur provoque une variation de leurs composants à proximité immédiate de l'interface. Ce fait entraîne une variation de leur concentration (figure **I.1.**) ainsi que des valeurs des paramètres et fonctions d'état à proximité immédiate de l'interface entre les deux phases. Les molécules en surface n'ont pas le même environnement qu'au sein du solide ce qui implique l'existence d'un champ de surface saturé par les molécules de l'adsorbat. Le phénomène est appelé adsorption, le solide adsorbant et l'autre phase fluide l'adsorbat. On peut alors considérer que l'espace immédiat situé des deux côtés de l'interface mais dans lequel les propriétés varient, constitue en fait une nouvelle phase appelée phase adsorbée.

Avec cette définition, on constate que la phase superficielle est tridimensionnelle, hétérogène et contient l'interface dans son volume. La tentative de visualiser l'existence de cette phase superficielle n'apporte que des contradictions dans la mesure où l'on n'est pas en mesure de caractériser dans de bonnes conditions, l'hétérogénéité tridimensionnelle. On admettra donc par la suite :

- que les propriétés extensives des deux phases A et B restent constantes jusqu'à l'interface,
- et que si N_A° et N_B° représentent le nombre de molécules dans les phases A et B considérées homogènes jusqu'à l'interface et N_{ads} le nombre de molécules adsorbées alors

le nombre total de molécules est $N=N_{ads}+N_A^\circ+N_B^\circ$ soit encore pour toute fonction d'état $S=S_{ads}+S_A^\circ+S_B^\circ$.

Dans un cas simple, la représentation par modèle n'est pas en contradiction avec la définition thermodynamique. Il s'agit du cas de l'adsorption de gaz sur la surface lisse d'un corps parfaitement solide quand les forces d'adsorption sont limitées aux molécules adsorbées en contact direct avec la surface. L'épaisseur du film adsorbé dépend de la pression du gaz, de la température et des propriétés superficielles du solide. A faible pression, le film peut être discontinu et il existe une pression limite à partir de laquelle le solide est recouvert d'une couche moléculaire continue qui est appelée monocouche. Lorsque les forces d'adsorption ne sont pas saturées par le dépôt de la première couche, d'autres couches peuvent se déposer : ceci est appelé adsorption multicouche. La courbe qui décrit la quantité de gaz adsorbée à la surface du solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz, pour une température donnée est appelée isotherme d'adsorption.

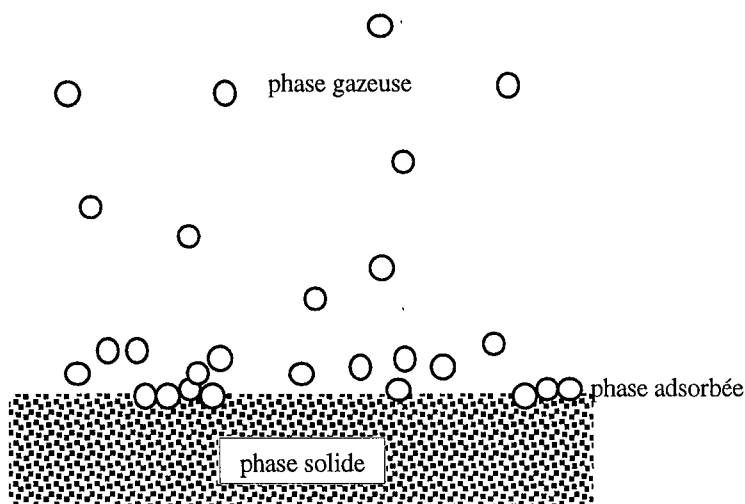


Figure I.1. : Représentation schématique du phénomène d'adsorption de molécules d'une phase gazeuse sur un solide.

La première couche de gaz est en interaction directe avec la surface et la nature des forces entre les molécules adsorbées et la surface détermine les conditions d'adsorption. Les forces impliquées dans les systèmes étudiés au cours de cette étude sont de type Van der Waals ; l'adsorption est dite physique. On parle aussi de physisorption qui est un phénomène réversible, par opposition à la chimisorption où des liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et la surface peuvent se former.

La liaison normale (ϵ) qui lie la molécule à un site de la surface de l'adsorbant est à l'origine de l'adsorption. Lorsque des molécules sont déjà adsorbées, d'autres interactions peuvent intervenir, les interactions latérales (ω_i) avec les plus proches voisins (i) dans le plan.

I.1.2. Notion de site d'adsorption

Au niveau moléculaire, l'énergie potentielle d'interaction d'une molécule varie selon sa position par rapport à l'organisation atomique superficielle de l'adsorbant. Cette organisation définit des puits de potentiel, de profondeur ϵ (figures I.2. et I.3.), pour lesquels les interactions adsorbant-adsorbant seront les plus fortes. Ces puits de potentiel sont couramment appelés sites d'adsorption. Du fait de son agitation thermique, la molécule adsorbée vibre autour de cette position moyenne.

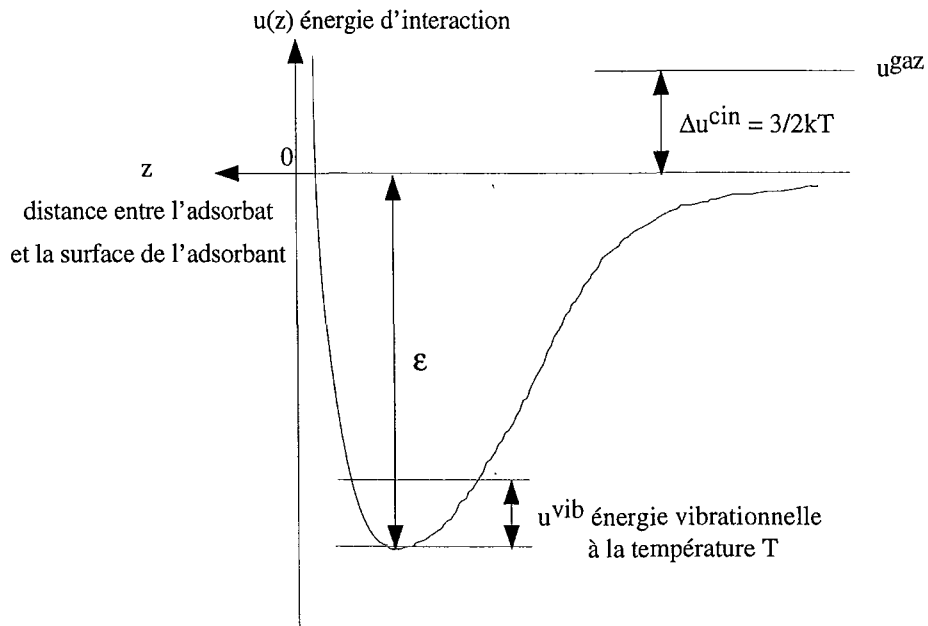


Figure I.2. : Variation de l'énergie potentielle d'interaction d'une molécule d'adsorbant avec sa position au-dessus de la surface de l'adsorbant.

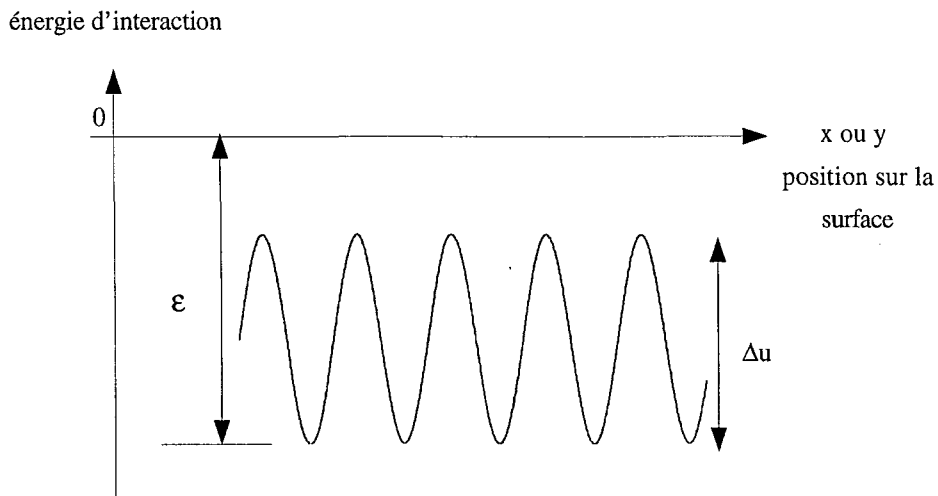


Figure I.3. : Variation de l'énergie potentielle d'une molécule d'adsorbant avec sa position le long de la surface de l'adsorbant.

Si l'énergie moyenne de vibration thermique, kT , de la molécule est beaucoup plus petite que la profondeur du puits de potentiel, la molécule résidera principalement dans le puits. Lorsqu'elle sortira du puits, elle tombera dans un puits voisin ou repartira dans la phase gazeuse. L'adsorption est alors dite localisée. Quand au contraire, Δu est inférieur ou comparable à l'énergie d'agitation thermique, les molécules peuvent facilement bouger le long de la surface et l'adsorption est dite non-localisée.

A 77K, température à laquelle les expériences d'adsorption d'azote et d'argon ont été réalisées, l'adsorption pourra être considérée comme localisée si $\Delta u \geq 2\text{kJ/mol}$ (Aveyard & Haydon, 1973).

I.1.3. Notion de surface hétérogène

Une surface peut être considérée comme homogène lorsque l'interaction normale est la même pour tous les sites d'adsorption (soit ϵ identique pour tous les puits de potentiel). Les surfaces liquides sont d'excellents exemples de surface homogène puisque les molécules de surface sont très mobiles et que toute non-uniformité est de très courte vie. L'absence de mobilité atomique superficielle des solides est telle que toute non-uniformité locale se traduit par des disparités locales d'énergie normale d'interaction. C'est la raison pour laquelle la majorité des solides présente des surfaces hétérogènes.

Pour décrire la topographie énergétique des sites d'adsorption, deux modèles extrêmes de distribution sont couramment évoqués : le modèle de distribution en domaines homogènes ou celui de distribution aléatoire des sites d'adsorption (figure I.4.).

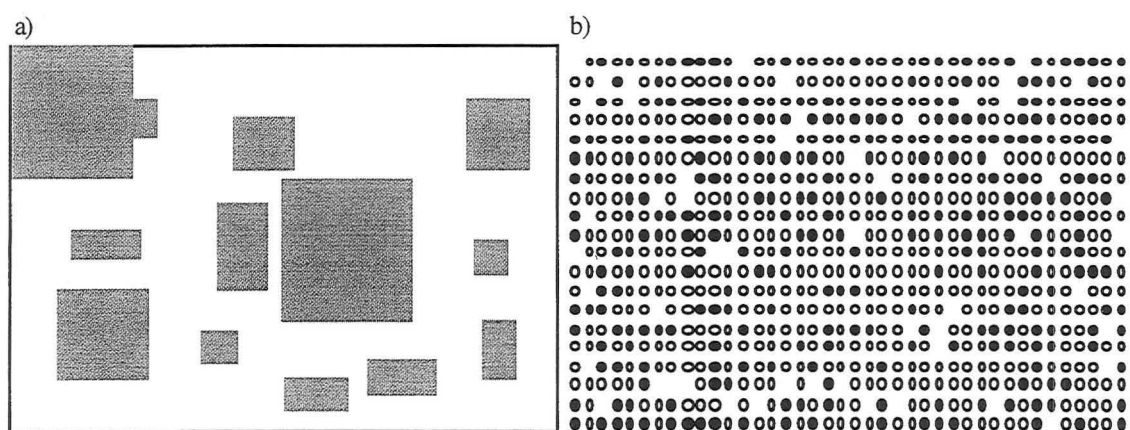


Figure I.4. : Représentation schématique des distributions de sites d'adsorption d'une surface hétérogène - a) Modèle de domaines homogènes (tous les sites du domaine i ont la même énergie ϵ_i) et b) Modèle de distribution aléatoire.

Il existe bien évidemment des cas intermédiaires. Par exemple sur les faces exprimées de minéraux cristallins, la disposition des atomes est cristallographiquement déterminée mais la distribution de substitutions peut être à l'origine d'hétérogénéités superficielles périodiques.

Dans le cas de minéraux pulvérulents purs, on peut distinguer différents types d'hétérogénéité :

- les hétérogénéités de composition résultant de la distribution superficielle de cations ou d'anions ;
- les hétérogénéités structurales dues au désordre cristallin local ou aux dislocations et à l'existence de différentes faces cristallines ;
- les hétérogénéités texturales liées à la présence d'une rugosité de surface ou de porosité ;
- la présence de composés superficiels différents liés à l'instabilité de la surface. C'est le cas par exemple des sulfures en solutions aqueuses qui s'oxydent naturellement à l'air (de Donato *et al.*, 1993 ; Toniazzo, 1998). Les "pollutions" superficielles sous forme de molécules physi- ou chimisorbées, de précipités de surface engendrent aussi une hétérogénéité énergétique.

I.2. ANALYSE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ SUPERFICIELLE DES SOLIDES PAR ADSORPTION DE GAZ

L'étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle par adsorption de gaz date de nombreuses années (Ross and Olivier, 1964 ; Jaroniec and Madey, 1988 ; Rudzinski and Everett, 1992).

I.2.1. Position du problème

Pour traiter de manière théorique l'adsorption sur surface hétérogène, on considère tout d'abord que la distribution des énergies d'adsorption, $\chi(\epsilon)$, est une fonction continue définie ainsi :

$$\int_{\Omega} \chi(\epsilon) . d\epsilon = 1 \quad (\text{I.1.})$$

avec Ω : ensemble des énergies à prendre en compte.

L'isotherme totale, θ_t , peut alors être exprimée sous la forme d'une somme pondérée d'isothermes locales, θ , chacune d'entre elles étant caractérisée par une valeur donnée ε de l'énergie. L'isotherme d'adsorption sur surface hétérogène s'écrit donc :

$$\theta_t(p, T) = \int_{\Omega} \theta(\varepsilon, p, T) \cdot \chi(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (\text{I.2.})$$

La résolution de cette équation intégrale nécessite dans un premier temps de définir les isothermes locales. De ce choix dépendra la forme de la fonction de distribution $\chi(\varepsilon)$ calculée. De plus, la résolution de cette équation est un problème mal conditionné dans la mesure où une légère variation des données expérimentales entraîne d'importantes modifications de la fonction de distribution.

I.2.2. Isothermes locales

De nombreuses équations théoriques, basées sur la thermodynamique statistique ou empirique ont été proposées pour décrire l'adsorption d'un gaz sur une surface homogène (Fowler and Guggenheim, 1960). Seules sont présentées ici les isothermes de Langmuir (1918) et BET (Brunauer *et al.*, 1938), ainsi que leurs extensions au cas des liaisons latérales non nulles.

I.2.2.1. Isotherme de Langmuir

Cette équation a été établie par Langmuir en 1918, pour décrire l'adsorption limitée à une couche. Les hypothèses sont les suivantes :

- surface homogène (tous les sites sont accessibles et équivalents),
- absence de liaisons latérales dans la couche adsorbée,
- adsorption localisée,
- les molécules sont indiscernables,
- adsorption limitée à une couche.

Cette équation s'écrit sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{CP}{1 + CP} \quad (\text{I.3.})$$

avec θ : taux de recouvrement de la surface ; P : pression d'équilibre entre le gaz et la phase adsorbée et C : constante caractérisant la liaison normale adsorbat-adsorbant : $C = e^{(\varepsilon - \varepsilon_L)/kT}$ (I.4.)

où ε : énergie normale d'adsorption, ε_L : énergie moléculaire de liquéfaction de l'adsorbat et T : température d'adsorption.

Dans le cas où les liaisons latérales sont non nulles, cette équation a été généralisée sous la forme :

$$\theta = \frac{C e^{\frac{\omega\theta}{kT}} P}{1 + C e^{\frac{\omega\theta}{kT}} P} \quad (\text{I.5.})$$

et est appelée équation de Bragg-Williams-Temkin (1934, 1935), si $\omega < 4kT$.

I.2.2.2. Isotherme BET

Cette équation a été proposée par Brunauer, Emmett et Teller, en 1938, pour décrire l'adsorption multicouche. Les hypothèses sont les suivantes :

- surface homogène,
- absence de liaisons latérales,
- adsorption localisée,
- les molécules sont indiscernables,
- une n^{ième} couche peut se déposer avant que le remplissage de la 1^{ière} ne soit terminé,
- à partir de la 2^{ième} couche, l'énergie d'adsorption est toujours la même, égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat ϵ_L .

Cette équation s'écrit sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{C \cdot P/P_o}{(1 - P/P_o)[1 + (C - 1) P/P_o]} \quad (\text{I.6.})$$

avec P_o : pression d'équilibre du gaz avec sa propre phase condensée et $C = e^{(\epsilon_1 - \epsilon_L)/kT}$ (I.7.)

avec ϵ_1 = énergie moléculaire normale d'adsorption de la première couche et ϵ_L : énergie moléculaire de liquéfaction de l'adsorbat.

Dans le cas où les liaisons latérales sont non nulles, cette équation a été généralisée par Hill, en 1956, ($\omega < 4kT$) sous la forme :

$$\theta = \frac{C e^{\frac{\omega\theta}{kT}} P/P_o}{(1 - P/P_o) \left[1 + (C e^{\frac{\omega\theta}{kT}} - 1) P/P_o \right]} \quad (\text{I.8.})$$

I.2.2.3. Influence du type de distribution de surface

Lorsque les liaisons latérales sont nulles, le mode de distribution, domaines homogènes ou aléatoires, n'a pas d'influence sur l'écriture de l'isotherme locale dans l'équation (I.2.). Dans le cas contraire, l'énergie d'interactions latérales s'écrit de façon différente selon le type de distribution :

- distribution en domaines homogènes : $\omega_i\theta_i$ pour le domaine d'énergie ϵ_i ;
- distribution aléatoire : $\omega_i\theta_t$ pour les sites d'énergie ϵ_i .

I.2.3. Résolution de l'équation (I.2.)

D'un point de vue purement mathématique, il s'agit de résoudre une intégrale de Fredholm du premier ordre. Les solutions mathématiques permettant de résoudre cette équation sont cependant rarement applicables aux problèmes physiques rencontrés. En effet, il s'agit de calculer une distribution continue à partir d'une isotherme d'adsorption expérimentale θ_t , décrite par un nombre limité de points qui de surcroît sont entachés d'erreurs de mesure. Aussi, diverses méthodes de calcul ont été mises au point afin de tenir compte de ces spécificités (Bräuer *et al.*, 1982 ; House, 1983 ; Vos and Koopal, 1985 ; Jaroniec and Madey, 1988 ; Cortes, 1989 ; LumWan and White, 1991 ; Rudzinski and Everett, 1992 ; Koopal and Vos, 1993). Elles peuvent être regroupées en trois classes :

- les méthodes analytiques pour lesquelles les isothermes d'adsorption "locale" et "totale" sont liées par des expressions analytiques,
- les méthodes numériques qui vont de la simple optimisation d'une forme paramétrée de χ à des méthodes plus précises qui prennent explicitement en compte le caractère mal conditionné de l'équation intégrale. Ces méthodes restent cependant très sensibles aux erreurs de mesure,
- les méthodes approximatives basées sur une approximation de l'isotherme locale θ comme par exemple l'approximation de condensation qui sera évoquée de manière plus précise dans la partie I.3.

Quel que soit leur degré de sophistication, toutes ces méthodes présentent un point faible important. En effet, pour tous les microdomaines de la surface, les mécanismes d'adsorption sont toujours supposés identiques. Cela signifie que l'isotherme locale de l'équation (I.2.) est la même pour tous les sites d'adsorption. Dans le cas, par exemple, d'une distribution en domaines homogènes, ces différents domaines i ne sont ainsi caractérisés que par leur énergie normale d'adsorption ϵ_i . Cette hypothèse peut être sévèrement critiquée, car on peut raisonnablement supposer que les domaines i peuvent être également différenciés par l'intensité des liaisons latérales ω_i . De plus, dans le cas de solides microporeux, l'adsorption dans les

micropores et l'adsorption multicouche sur les surfaces externes doivent logiquement être décrites par des isothermes locales différentes. Le fait de négliger ces différents points peut entraîner des erreurs conséquentes dans le calcul de la fonction de distribution.

Récemment, une méthode originale, la méthode DIS (Derivative Isotherms Summation), répondant à ces critiques a été proposée par Villieras *et al.* (1992). Son principe fait l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

I.3. MODÉLISATION D'ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR LA MÉTHODE DIS

L'élaboration de la méthode DIS a fait suite à la mise en œuvre d'une technique expérimentale qui donne accès à des isothermes d'adsorption très précises aux très faibles pressions relatives. Après une brève présentation de cette approche expérimentale, les bases de la modélisation expérimentale seront exposées, puis illustrées à l'aide d'exemples significatifs.

I.3.1. Approche expérimentale

L'acquisition d'isothermes précises dans une large gamme d'énergies d'adsorption a pu être obtenue à l'aide de la volumétrie de quasi-équilibre (Michot, 1990). L'utilisation d'une microfuite de très faible débit permet de réaliser l'adsorption de la première couche de gaz en plus de 10 heures et d'assurer des conditions de quasi-équilibre pour un large domaine de pressions. L'emploi de capteurs de pression différentielle 0-0,1 torr et 0-10 torr permet d'accéder aux très faibles pressions relatives. L'acquisition informatisée contrôle la fréquence de mesure en fonction de la dérivée de la pression par rapport au temps. Ainsi 50 à 200 points par unité $\ln(P)$ sont mesurés, soit au minimum 2500 points expérimentaux pour décrire l'adsorption de la première couche de gaz. Ceci constitue un gain considérable par rapport aux techniques point par point. Le grand nombre de points expérimentaux permet en effet de calculer précisément la dérivée de l'isotherme d'adsorption par rapport à l'axe énergétique (\ln de la pression relative, gradué en unité kT). Cette nouvelle représentation permet d'augmenter considérablement la résolution sur les différentes étapes d'adsorption (figure I.5.) et donc d'envisager la modélisation dans de bonnes conditions.

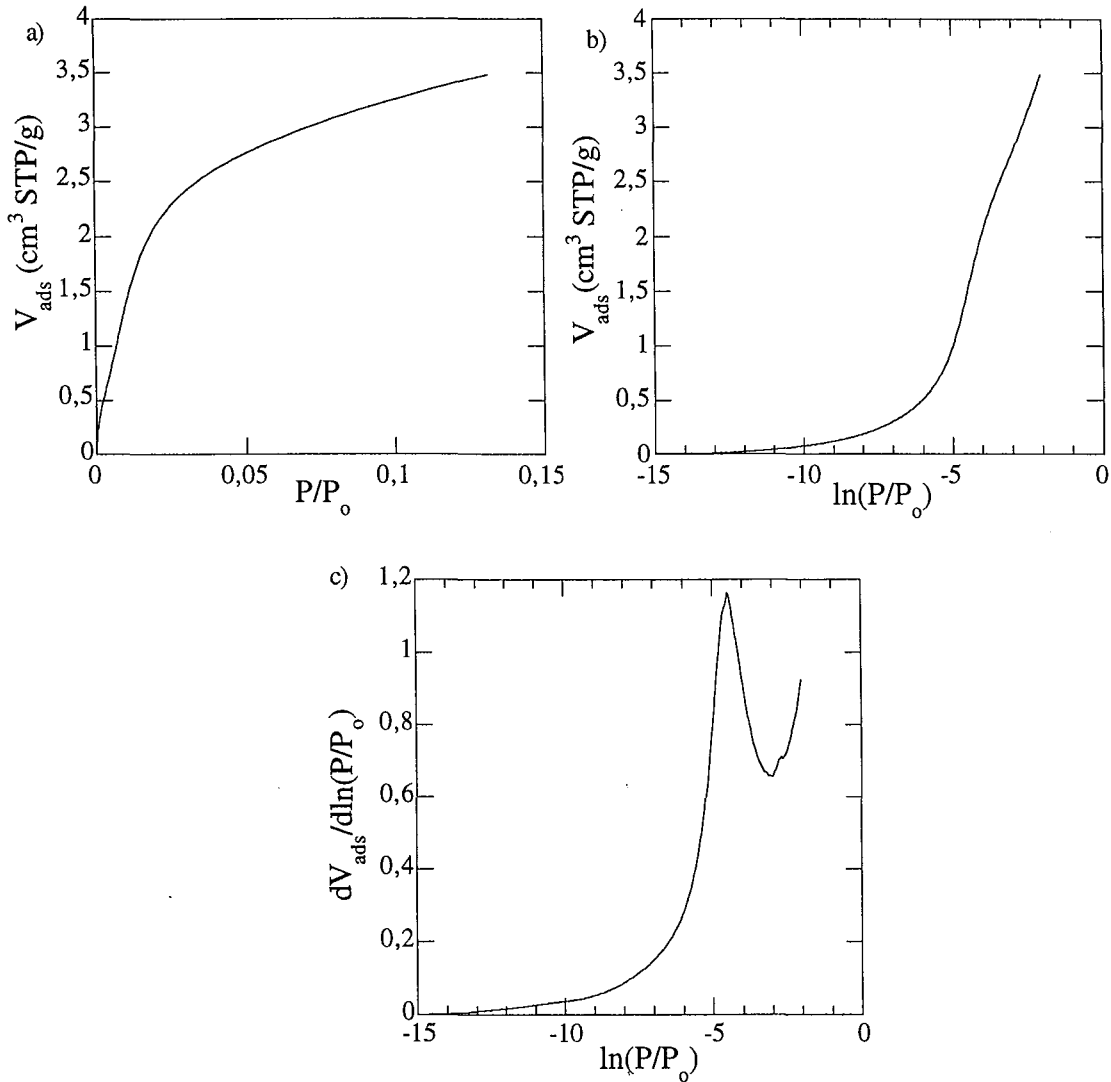


Figure I.5. : Kaolinite GB3, adsorption d'argon à 77K - a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative et c) isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative.

I.3.2. Les bases de la méthode DIS

Comme exposé précédemment (au I.2.1.), il est préalablement nécessaire de choisir les isothermes locales. Les isothermes décrivant l'adsorption localisée sur surface homogène, présentées dans le paragraphe I.2.2., ont été utilisées. Dans un repère logarithmique, les équations correspondantes à un domaine i s'écrivent sous la forme :

$$\text{Isotherme de Langmuir :} \quad \theta_i = \frac{C_i e^u}{1 + C_i e^u} \quad (\text{I.9.})$$

$$\text{Isotherme de Bragg-Williams-Temkin : } \theta_i = \frac{C_i e^{a_i \theta_i} e^u}{1 + C_i e^{a_i \theta_i} e^u} \quad (\text{I.10.})$$

$$\text{Isotherme BET : } \theta_i = \frac{C_i e^u}{(1 - e^u) [1 + (C_i - 1) e^u]} \quad (\text{I.11.})$$

$$\text{Isotherme de Hill : } \theta_i = \frac{C_i e^{a_i \theta_i} e^u}{(1 - e^u) [1 + (C_i e^{a_i \theta_i} - 1) e^u]} \quad (\text{I.12.})$$

avec θ_i : taux de recouvrement du domaine i ; C_i : constante caractérisant la liaison normale adsorbat-adsorbant ; $u = \ln(P/P_0)$ avec P : pression d'équilibre entre le gaz et la phase adsorbée et P_0 : pression de référence i.e. pression d'équilibre du gaz avec sa propre phase condensée et enfin a_i : ω_i/kT .

La figure **I.5.** montre que les isothermes dérivées expérimentales présentent des pics d'adsorption. Il apparaît donc possible d'utiliser des méthodes de modélisation similaires à celles utilisées en spectroscopie (Infrarouge et XPS par exemple). Dans le cas de l'adsorption de gaz, il est possible d'utiliser des isothermes théoriques dérivées. La méthode mise au point est totalement interactive et ne met pas en œuvre les techniques de décomposition automatique. Lorsque le nombre de domaines à identifier est limité (< 5), la modélisation peut être réalisée en une dizaine de minutes.

Dans un premier temps, les isothermes expérimentales ont été décomposées en considérant les différentes faces homogènes. Par la suite, l'utilisation d'isothermes d'adsorption sur surfaces hétérogènes a permis de prendre en compte l'hétérogénéité des faces.

I.3.2.1. Adsorption sur surfaces homogènes

Si les différentes faces sont considérées comme homogènes, la notion de distribution énergétique sur ces faces ne se pose plus. Il suffit alors de modéliser les isothermes dérivées expérimentales à partir d'un faible nombre d'isothermes d'adsorption dérivées théoriques sur surfaces homogènes. Ceci revient à écrire l'équation (I.2.) de la manière suivante :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^n X_i \cdot \theta_i \quad (\text{I.13.})$$

Pour modéliser un pic d'adsorption par une isotherme dérivée théorique, il est nécessaire d'établir les liens entre l'abscisse (x_m), l'ordonnée (y_m) du mode, la largeur à mi-hauteur et les paramètres descriptifs de l'isotherme théorique.

Dans les cas favorables comme celui de l'équation de Temkin (adsorption limitée à une couche avec liaisons latérales non nulles $0 < a_i < 4$), des relations analytiques simples peuvent être obtenues. Elles sont données par les équations suivantes :

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial u} = \frac{\theta_i \cdot (1 - \theta_i)}{1 - a_i \cdot \theta_i \cdot (1 - \theta_i)} \quad (\text{I.14.})$$

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial u^2} = \frac{\theta_i \cdot (1 - \theta_i) \cdot (1 - 2\theta_i)}{[1 - a_i \cdot \theta_i \cdot (1 - \theta_i)]^3} \quad (\text{I.15.})$$

La dérivée première (éq. **I.14.**) présente un maximum lorsque la dérivée seconde (éq. **I.15.**) est nulle, c'est à dire pour $\theta_i = 0,5$. On en déduit alors la relation entre C_i , a_i , x_m et y_m . Lorsque ces équations sont appliquées à une isotherme réelle, un troisième paramètre entre en jeu : la contribution, Vm_j , de cette isotherme locale à l'isotherme totale θ_t .

Elle est donnée, si a_i est connu, par l'équation **I.14.**, en posant $\theta_i = 0,5$ soit :

$$y_m = \frac{Vm_i}{(4 - a_i)} \quad (\text{I.16.})$$

$$\ln(C_i) = -x_m - \frac{a_i}{2} \quad (\text{I.17.})$$

En théorie, a_i peut être déterminé à partir de la largeur à mi-hauteur. En pratique, la superposition des pics rend le calcul automatique difficile. Aussi, la valeur de a_i est ajustée par essais successifs afin d'obtenir un modèle dont la forme correspond à celle de l'isotherme expérimentale.

La même approche peut être utilisée dans le cas des isothermes multicouche. Cependant, lorsque les interactions latérales sont non nulles, le développement analytique de la dérivée seconde est trop complexe pour appliquer directement les principes présentés ci-dessus. On a alors recours à des méthodes numériques qui, pour une valeur donnée de ω_j , déterminent la valeur de C_j permettant d'expliquer la position x_m du mode. La contribution de cette isotherme locale à l'isotherme totale est calculée de la même manière que pour l'adsorption limitée à une couche.

Un exemple de décomposition est présenté figure **I.6.** L'identification des paramètres des différents pics est réalisée par modifications successives des paramètres d'entrée (x_m, y_m, a_i) jusqu'à ce que l'isotherme dérivée expérimentale soit totalement décrite par une somme d'isothermes dérivées théoriques locales (d'où le nom de la méthode). L'ensemble est, de plus,

contrôlé en comparant les isothermes ($\ln(P/P_0)$; V_{ads}) expérimentales et calculées. En outre, une validation indépendante peut être obtenue en calculant les chaleurs isostériques différentielles d'adsorption, $-q^{st}$ et en les comparant aux mesures expérimentales, $\Delta_{ads} \dot{h} = q_{st} - RT$ de microcalorimétrie d'adsorption basse température (Villieras *et al.*, 1992, 1997b).

La chaleur isostérique différentielle d'adsorption, pour une isotherme de Bragg-Williams-Temkin, adsorption limitée à une couche, est donnée par la relation :

$$q^{st} = Q_1 + \theta\omega + Q_0 \quad (\text{I.18.})$$

$$\text{où } Q_1 = k \left(\frac{\partial \ln C}{\partial 1/T} \right)_p \text{ et } Q_0 = -k \left(\frac{\partial \ln P_0}{\partial 1/T} \right)$$

Pour une isotherme de Hill, adsorption multicouche, q^{st} s'écrit :

$$q^{st} = \left[(Q_1 + \theta\omega) \cdot \frac{kCe^{a\theta} [1 + (e^u - 1)\theta]}{Ce^{a\theta} + \theta [1 - (Ce^{a\theta} - 1)(1 - 2e^u)]} + Q_0 \right] \quad (\text{I.19.})$$

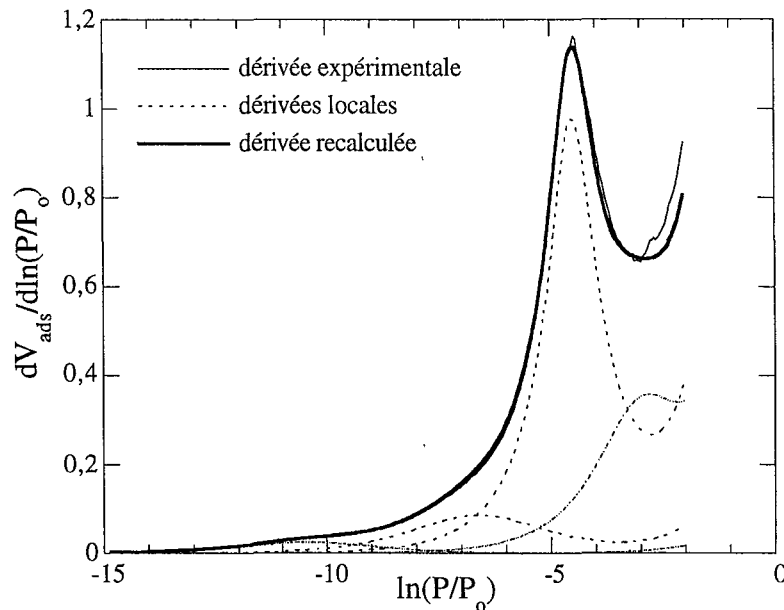


Figure I.6. : Adsorption d'argon à 77K sur un échantillon de kaolinite GB3. Décomposition de l'isotherme dérivée à l'aide de 4 isothermes multicouche.

L'hypothèse a priori fautive, qui consiste à considérer ces faces comme homogènes, conduit à des résultats cohérents quant à la quantification des faces (cf paragraphe I.3.3.) mais incohérents d'un point de vue énergétique. Pour obtenir une description énergétique cohérente des différentes faces, il faut donc considérer leur hétérogénéité.

I.3.2.2. Adsorption sur surfaces hétérogènes

Deux approches ont été développées. La première utilise des modèles d'isothermes d'adsorption sur surfaces hétérogènes d'après la méthode développée par Rudzinski et Jagiello (Rudzinski *et al.*, 1982). La seconde considère l'effet d'une distribution d'énergie de type gaussienne sur l'isotherme d'adsorption totale.

I.3.2.2.1. La méthode DIS modifiée

Cette méthode consiste à calculer une première approche de la fonction de distribution d'énergie χ à partir de l'approximation de condensation (Villiéras *et al.*, 1997b). Lors de l'approximation de condensation, pour un domaine d'énergie ε_c , toutes les molécules sont supposées s'adsorber à une même pression relative qui est celle pour laquelle la dérivée seconde de l'isotherme est nulle. L'approximation de condensation revient donc à considérer l'isotherme d'adsorption θ de chaque domaine comme une fonction en échelon et non par une courbe sigmoïdale :

$$\begin{aligned}\theta(\varepsilon, p, T) &= 0 \text{ pour } \varepsilon < \varepsilon_c \text{ et} \\ \theta(\varepsilon, p, T) &= 1 \text{ pour } \varepsilon \geq \varepsilon_c.\end{aligned}$$

Aux effets d'adsorption multicouche près, l'isotherme dérivée est donc une mesure expérimentale de la fonction de distribution des énergies de condensation ε_c . La dérivée expérimentale peut donc être modélisée par une somme de fonctions de distribution sur surfaces hétérogènes, $\chi_i(\varepsilon_c)$. Pour cela, dans le cas de l'adsorption limitée à une couche, l'équation de Dubinin-Asthakov donne l'expression des isothermes locales sur surfaces hétérogènes, sous la forme:

$$\theta_i = e^{-[(kT/E_i) \ln(P_s/P)]^{r_i}} \quad (\text{I.20.})$$

où r_i et E_i : paramètres permettant de décrire la symétrie et respectivement la variance de la distribution sur le domaine i .

et la fonction de distribution des énergies de condensation, pour un domaine i donné, s'écrit alors :

$$\chi_i(\varepsilon_c) = \frac{d\theta_i}{d \ln(P/P_s)} \quad (\text{I.21.})$$

Dans la pratique, P_s n'est pas obligatoirement la valeur de la pression de condensation du gaz, cette valeur peut être ajustée et correspond à la pression pour laquelle tous les sites du domaine considéré sont saturés. Pour $r=2$, cette équation correspond à celle de l'isotherme de

Dubinin-Raduskhevich qui est très utilisée pour l'étude des solides microporeux. L'équation (I.20.) a aussi été généralisée au cas de l'adsorption multicouche.

Pour chaque domaine, il est ensuite possible de passer de la distribution de condensation à la distribution réelle, en appliquant la correction proposée par Rudzinski-Jagiello :

$$\theta_{i_t} = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon = -X_i(\varepsilon_c) - \frac{\Pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_c} \quad (\text{I.22.})$$

$$\text{avec } X_i(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{I.23.})$$

Du point de vue de la modélisation des isothermes expérimentales, ces équations sont utilisées de la même manière que dans le cas de la méthode DIS initiale.

I.3.2.2.2. Effet d'une distribution d'énergie gaussienne sur l'isotherme totale

L'applicabilité de l'hypothèse de surfaces homogènes pour décrire l'adsorption sur des surfaces en réalité hétérogènes tend à montrer que les paramètres employés et notamment celui relatif aux liaisons latérales, contiennent des informations sur l'hétérogénéité de ces surfaces (Villiéras *et al.*, 1997a). Pour vérifier cette corrélation, l'effet d'une distribution gaussienne des énergies d'adsorption a été analysé. Cette approche a été envisagée dans le cadre de cette thèse. Cependant, pour des raisons d'homogénéité, il est préférable d'en exposer les résultats dans ce chapitre.

Il s'agit de calculer θ_t à partir de l'équation (I.2.) en considérant la distribution d'énergie χ comme gaussienne de moyenne C_0 et d'écart type σ . Ces calculs ont été réalisés pour des isothermes locales θ multicouche et limitées à une couche et en considérant les distributions en domaines homogènes et aléatoires des sites d'adsorption (figure I.7.).

L'étape suivante consiste à comparer chaque isotherme dérivée totale à une isotherme d'adsorption dérivée théorique sur surface homogène (en appliquant la méthode DIS). Les valeurs obtenues C_{ap} et ω_{ap} apparentes peuvent alors être comparées à C_0 , ω_0 et σ .

Les conclusions sont les suivantes :

- lorsque ω_0 n'est pas trop grand ($\leq 3kT$), l'isotherme totale peut être modélisée sans trop d'erreurs par une isotherme d'adsorption sur surface homogène. Si $\omega_0 > 3kT$, des biais de modélisation relativement importants apparaissent au niveau des minima de l'isotherme dérivée.
- ω_{ap} est inférieur à ω_0 .
- l'abscisse du mode de l'isotherme totale est le même que celui de l'isotherme locale (figure I.7.) sauf dans le cas de l'adsorption multicouche sur des sites de très faible

énergie. La position x_m d'un mode identifié sur une l'isotherme expérimentale permet donc de calculer la valeur de C_0 , si ω_0 est connu.

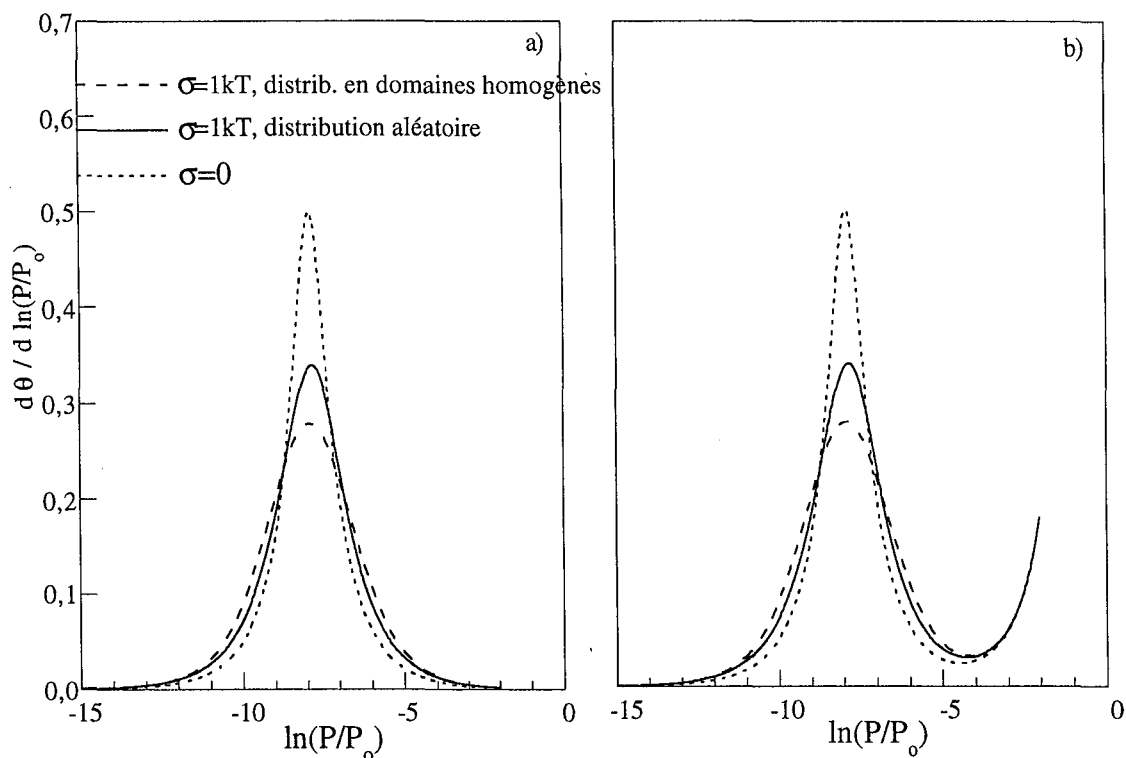


Figure I.7. : Isothermes dérivées calculées à partir de l'équation (I.2.) pour une fonction de distribution χ gaussienne ($C_0 = 1000$) des énergies d'adsorption en considérant l'arrangement des sites en domaines homogènes ou aléatoire. La courbe $\sigma=0$ correspond à l'isotherme locale initiale ($\omega_0=2kT$) - a) adsorption limitée à une couche et b) adsorption multicouche.

- pour une valeur de ω_0 et un mode de distribution donnés, il existe une relation entre σ et ω_{ap} (figure I.8.). Toute hypothèse sur ω_0 permet donc de déterminer σ à partir de ω_{ap} . La deuxième conséquence de cette conclusion est qu'il est possible d'utiliser des valeurs ω_{ap} négatives ; elles correspondent alors à des surfaces très hétérogènes. Si ω_0 n'est pas connu, différents échantillons d'un même minéral peuvent être comparés quant à leur hétérogénéité superficielle à l'aide des valeurs de ω_{ap} .

Ces travaux expliquent pourquoi l'approche initiale, consistant à modéliser les isothermes d'adsorption expérimentales à partir d'isothermes d'adsorption sur surfaces homogènes, donne des résultats de bonne qualité lorsqu'il s'agit de calculer l'extension des différentes faces. Ceci revient à dire que l'énergie des sites d'adsorption à la surface des argiles est distribuée de manière gaussienne comme l'avaient proposé Ross and Olivier (1964) dans leurs premières tentatives de calcul de distribution d'énergie. Cette approche ne fonctionne cependant plus lorsque les distributions ne sont pas symétriques. Il est alors nécessaire d'utiliser l'approche de la méthode DIS modifiée, du paragraphe précédent.

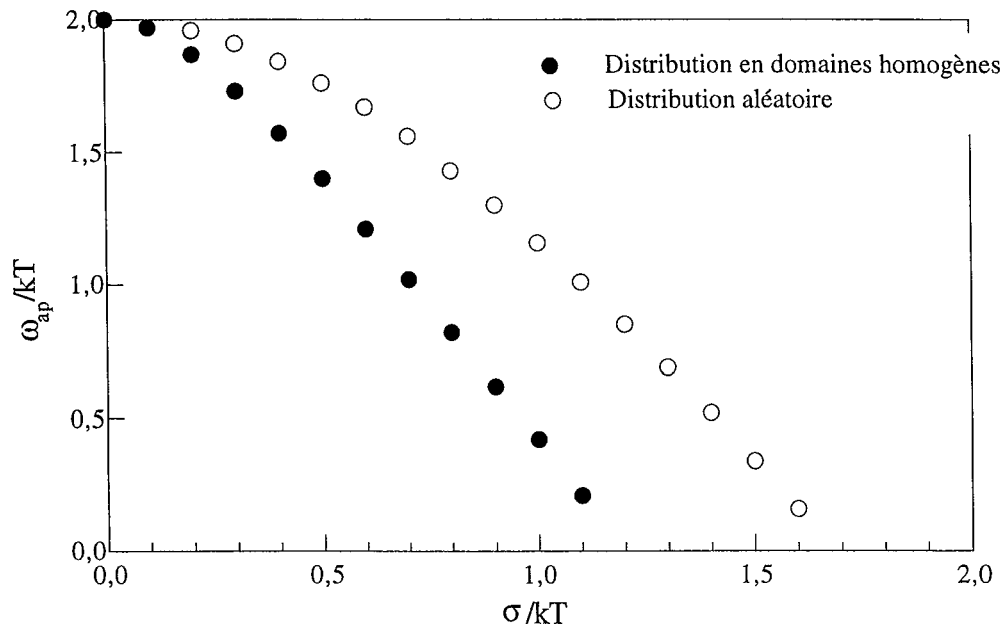


Figure I.8. : Relation entre la variance de la distribution gaussienne et le paramètre d'interaction latérale déterminé à l'aide de la méthode DIS (les valeurs sont confondues pour l'adsorption limitée à une couche et l'adsorption multicouche).

I.3.3. Applications de la méthode DIS

Le calcul de distribution des énergies d'adsorption à partir des isothermes n'a d'intérêt que si un sens physique peut être donné à ces distributions. Dans la littérature, de telles interprétations sont très généralement absentes. Dans le cadre de la méthode DIS, les minéraux argileux, lamellaires ont été utilisés afin d'analyser les corrélations possibles entre les décompositions des isothermes dérivées et les propriétés texturales de ces solides. Ces minéraux présentent deux types de faces cristallographiques : les faces basales, de plus grande extension et les faces latérales ou de bordure. Ainsi on définit un indice de lamellarité par le rapport entre l'extension des faces basales et celle de la surface totale (faces basales + faces latérales).

I.3.3.1. Mesure des facteurs de forme de phyllosilicates

A la suite d'études préalables (Cases *et al.*, 1986), une interprétation physique a rapidement pu être donnée à la décomposition d'isothermes expérimentales d'adsorption d'argon à 77K, sur des kaolinites (Delineau, 1994). L'isotherme dérivée expérimentale d'une kaolinite présente un pic généralement centré sur $\ln(P/P_0) = -4,1$ kT et un épaulement dont le maximum est compris entre -8 kT et -7 kT (figure I.6.). Compte tenu de la nature chimique des faces cristallines d'une kaolinite, l'énergie d'adsorption sur les faces latérales

(chimiquement plus hétérogènes) doit être supérieure de celle sur les faces basales. Le pic de plus faible énergie devrait donc être caractéristique de l'adsorption d'argon sur les faces basales et l'épaulement à plus forte énergie à celle sur les faces latérales.

En fait, deux isothermes théoriques multicouche sont généralement nécessaires pour modéliser chacun des deux maxima de l'isotherme dérivée expérimentale. La validité de cette décomposition a été testée en comparant, pour une série de kaolinites, la capacité d'échange cationique, portée par les faces latérales, à l'extension de ces mêmes faces déduite des deux isothermes modèles à forte énergie (Delineau, 1994 ; Villieras *et al.*, 1997a, voir figure I.10a).

Ainsi, cette méthode de décomposition permet une détermination aisée de l'indice de lamellarité des kaolinites lorsque l'argon est utilisé comme molécule sonde. Cette approche fonctionne également dans le cas du talc et semble pouvoir s'appliquer à d'autres phyllosilicates tels que la muscovite. En règle générale, la lamellarité ne peut être déduite des isothermes d'adsorption d'azote. En effet, la molécule d'azote présente un moment quadrupolaire inductible à l'origine d'interactions avec des sites particuliers de la surface ce qui modifie la forme des isothermes dérivées.

I.3.3.2. Mise en évidence de sites de forte énergie

Certains sites structuraux (cas du talc, de la muscovite, de l'apatite) ou électropositifs superficiels peuvent entrer en interaction particulière avec les molécules de quelques adsorbats, comme l'azote (figure **I.9**). L'identification physique de ces sites n'a été résolue que dans peu de cas. Pour le talc, il a pu être démontré que ces sites, mis en évidence avec l'argon et l'azote, correspondent aux OH structuraux perpendiculaires aux faces basales et centrés dans les cages hexagonales basales. Dans le cas de l'apatite, seules les isothermes d'adsorption d'azote présentent des sites de forte énergie, sous forme de deux classes. Ces sites sont associés à deux familles de plans P-OH de surface. Quant à la muscovite, le nombre de sites de forte énergie déduit de l'adsorption d'azote correspond à la moitié des cages hexagonales, présentes sur les faces basales. L'interprétation ici est moins évidente car pour ce minéral, la moitié de ces cages est occupée par un cation compensateur potassique. Aussi, l'azote est soit associé au potassium soit aux cages vides.

I.3.3.3. Questions en suspens

Les résultats exposés posent un certain nombre de problèmes quant à l'interprétation des décompositions des isothermes expérimentales par la méthode DIS.

- Dans le cas de l'adsorption d'argon sur les kaolinites, les résultats déduits de la décomposition des isothermes sont incohérents au point de vue énergétique. Ainsi, l'intensité des liaisons latérales ω nécessaires pour modéliser l'adsorption sur les faces basales fait

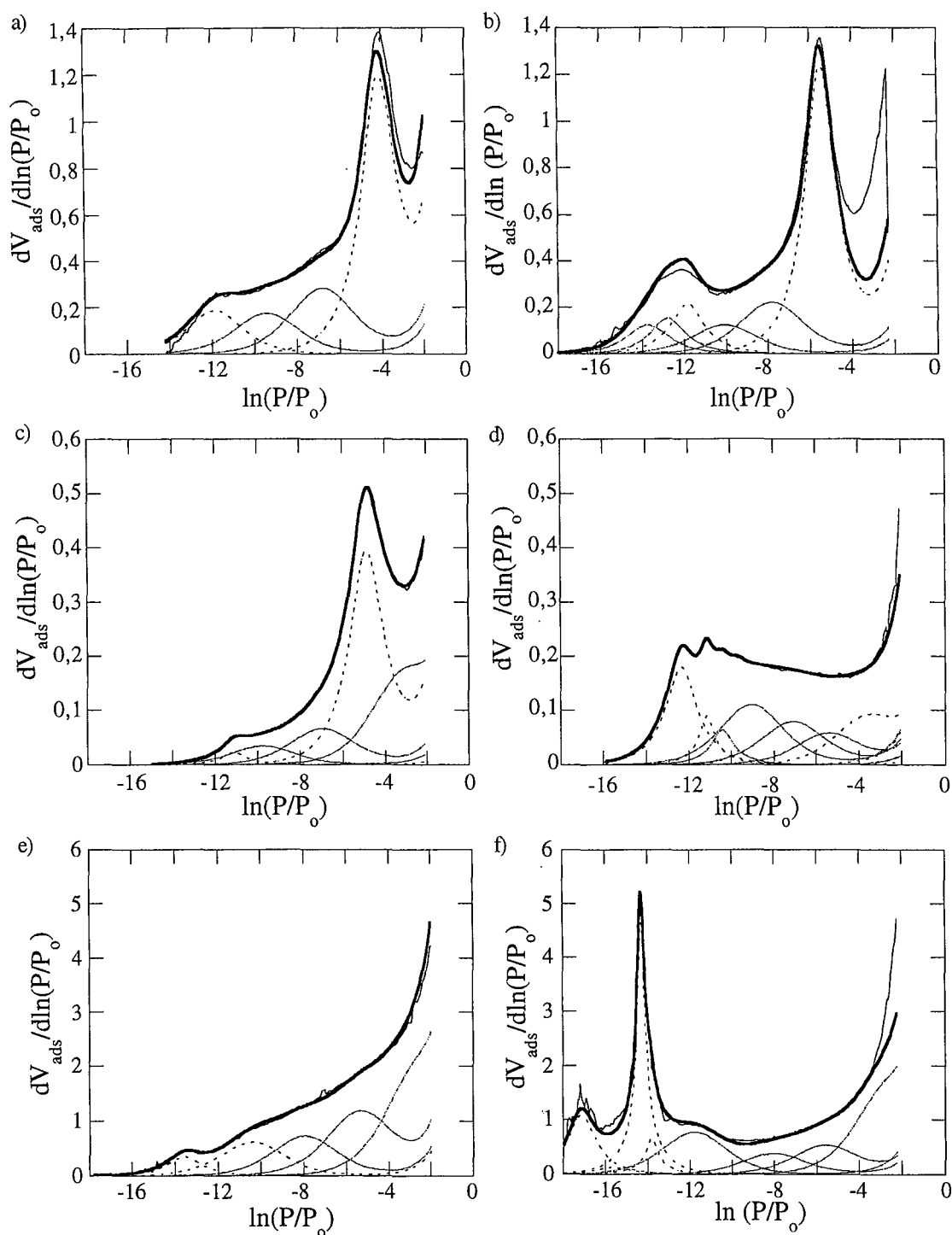


Figure I.9. : Décomposition de l'isotherme dérivée d'adsorption d'argon (à gauche) et d'azote (à droite), après dégazage à 250°C sur un échantillon - a) et b) de talc, c) et d) de muscovite et enfin e) et f) d'apatite.

largement varier le paramètre d'interactions normales C , alors que la position de ce pic est pratiquement constante. L'introduction de la notion de liaisons latérales apparentes, développée au cours de cette thèse et explicitée au paragraphe I.3.2.2.2., permet d'expliquer cette incohérence. En effet, dans le cas des kaolinites, il a été démontré que la présence de fer génère de l'hétérogénéité cristalochimique limitant la cristallisation selon l'axe d'empilement et

favorisant de ce fait l'extension des faces basales (Liétard, 1977 ; Cases *et al.*, 1982). Ainsi, la comparaison des surfaces basales avec les intensités apparentes des liaisons latérales montre que l'hétérogénéité structurale des kaolinites se traduit par une hétérogénéité superficielle. Ce résultat a également permis de valider l'utilisation de ω apparent comme estimateur indirect de la dispersion des énergies normales d'adsorption (figure I.10.) (Villiéras *et al.*, 1997a).

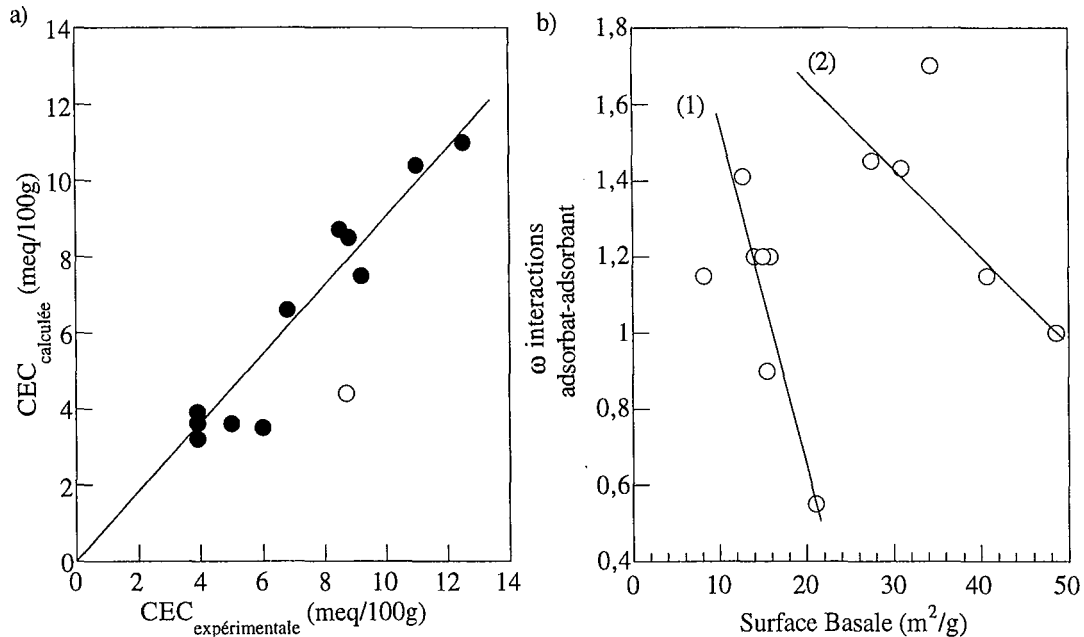


Figure I.10. : Correlations obtenues pour une série de kaolinites - a) Correlation entre la CEC mesurée expérimentalement selon la méthode de la cobaltihexamine et la CEC calculée en supposant celle-ci uniquement portée par les faces latérales et b) Correlations entre l'étendue des surfaces basales des kaolinites et les ω interactions adsorbat-adsorbant utilisées pour modéliser le pic basal avec la méthode DIS ; deux classes de kaolinites sont mises en évidence (1) et (2).

- L'estimation de la lamellarité à partir de l'adsorption d'argon peut être considérée comme acquise dans le cas des minéraux argileux non chargés, comme le talc et la kaolinite. La validité de cette approche reste à être prouvée en ce qui concerne les argiles à défaut de charge. En effet, il est nécessaire de déterminer l'influence de la densité de charge des feuillets et de la nature des cations compensateurs superficiels sur la forme et la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon.
- En ce qui concerne l'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, il apparaît très souvent des sites à forte énergie, mais leur attribution et le mécanisme d'adsorption qui leur est associé demeure énigmatique.
- Existe-il une relation entre les propriétés énergétiques superficielles déduites de la méthode DIS et les propriétés énergétiques macroscopiques, telle que la mouillabilité ? Plus

précisément est-il possible de prévoir le comportement vis à vis de l'eau à partir des résultats issus de l'adsorption d'azote et d'argon ?

Ces différentes interrogations sont à la base de l'étude présentée dans ce mémoire. Le choix des échantillons et des techniques expérimentales fait l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

I.4. ORIENTATION DE L'ÉTUDE

Définir l'effet des cations compensateurs sur les mécanismes d'adsorption de gaz consiste d'une part à s'intéresser à leur nombre et d'autre part à leur nature. L'influence de la quantité de cations nécessite de travailler sur des échantillons d'origines différentes puisque de densité de charge variée. Au contraire, l'étude de la nature des cations sur les propriétés énergétiques superficielles peut être étudiée à partir d'un même prélèvement en effectuant des échanges cationiques à l'interface solide-liquide. Dans ce cas, toute variation de propriété pourra être attribuée au seul cation puisque les propriétés du feuillet restent inchangées. Ainsi, le plan général de recherche adopté fut concentré essentiellement sur l'analyse du rôle de la nature des cations. Par ailleurs, une étude indépendante sur l'influence de la charge, a été entreprise au LEM-GRESO à partir de saponites de synthèse, de différentes charges. Les résultats les plus significatifs seront évoqués succinctement.

La démarche suivie pour le choix des solides et des techniques expérimentales est exposée dans ce qui suit.

I.4.1. Choix des échantillons

Le phyllosilicate support de cette étude doit présenter les propriétés suivantes :

- développer une surface spécifique suffisamment importante pour avoir une sensibilité minimale en adsorption ;
- présenter des cations compensateurs échangeables afin de pouvoir en modifier la nature ;
- ne pas gonfler au contact de l'eau afin d'éviter toute interférence lors de l'utilisation de cette molécule sonde.

Les micas, tels que la muscovite, la biotite ou l'illite remplissent ces conditions. Cependant, la muscovite et la biotite ne développent une surface spécifique élevée qu'après une étape de broyage ce qui détériore les propriétés superficielles initiales (Balard, 1997). L'illite présente naturellement une forte surface spécifique, mais a pour inconvénient d'être souvent associée à d'autres phyllosilicates en interstratifiés. Le choix s'est finalement porté sur un prélèvement d'illite du Puy exempt de interstratifiés.

I.4.2. Démarche expérimentale

Préalablement à l'étude, les échantillons ont été purifiés et échangés avec neuf cations alcalins et alcalino-terreux. Afin de faire le lien entre les propriétés structurales, texturales et énergétiques superficielles, les différentes illites homoioniques ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyses thermiques, analyses chimiques, microscopies électroniques, granulométrie et volumétrie point par point d'adsorption d'azote. Les propriétés énergétiques superficielles ont été étudiées, à sec, par volumétrie basse pression d'adsorption d'argon et d'azote à 77K. Les mécanismes d'interaction avec l'eau ont été appréhendés par gravimétrie d'adsorption à 303K, microcalorimétrie d'immersion et analyses thermiques.

II. MÉTHODES D'INVESTIGATION

Elles peuvent être regroupées en trois classes : celles fondamentales nécessaires à la connaissance des propriétés structurales, morphologiques, à la pureté du matériau, celles révélatrices des propriétés texturales, et enfin celles primordiales dans ce travail, relatives à l'étude des propriétés énergétiques superficielles.

II.1. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES

Les échantillons étudiés sont analysés pour connaître leur pureté minéralogique, la taille et la forme de leurs particules et leur composition chimique par les méthodes suivantes : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyses thermiques, chimiques, microscopies électroniques, diffusion de lumière, adsorption de gaz, immersion dans l'eau et électrophorèse.

II.1.1. Diffraction des rayons X

La spectrométrie de diffraction des rayons X sert classiquement à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité (Guinier, 1964). Cette technique a été utilisée ici, principalement pour suivre l'élimination des phases auxiliaires (dolomie, calcite, ...) au cours de l'étape de purification de l'illite brute.

II. Méthodes d'investigation

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargées électriquement, les électrons principalement. Dans les solides cristallins où les objets diffusants sont disposés de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On parle alors de diffraction.

La condition essentielle d'existence d'interférences constructives est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.1.})$$

où n : ordre de réflexion, nombre entier ; λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ; d : distance entre deux plans adjacents ou distance réticulaire (Å) et θ : l'angle de réflexion.

Elle fournit les équidistances (d) caractéristiques de l'objet périodique analysé.

En outre, il est possible de connaître l'épaisseur du domaine cohérent. C'est le domaine au sein duquel la périodicité est conservée. Il est donné par la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{k' \lambda}{2l_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{II.2.})$$

D_{hkl} : longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ; l_{hkl} : largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radians) ; k' : constante dépendante de l'appareil (ici 0,89).

Les spectres sont réalisés sur les poudres désorientées ou sur dépôts orientés (pour l'évaluation des domaines cohérents). Les rayonnements monochromatiques utilisés pour les mesures sont les émissions caractéristiques $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) ou $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda_{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$). La limite de détection de l'appareil est d'environ 1% en masse du solide étudié. L'appareil utilisé est un diffractomètre Jobin-Yvon modèle Sigma 2080 opérant par réflexion et muni d'un détecteur pas à pas. Les expériences ont été effectuées au Service de Diffraction des Rayons X du Centre de Recherche Pétrographique et de Géochimique (CRPG) à Vandœuvre-lès-Nancy, par messieurs Lhote F. et Uriot J.P..

II.1.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue donc une méthode d'analyse des environnements locaux (quel que soit l'état physique du système).

Dans le cadre de cette étude, cette spectroscopie moléculaire a été employée pour tenter de mettre en évidence des liaisons entre les cations compensateurs superficiels et les molécules de la structure (spectres sous vide primaire), ainsi qu'entre des molécules d'eau ou d'oxyde de

deutérium (D₂O) adsorbées sur l'échantillon (spectres sous atmosphère contrôlée d'H₂O ou de D₂O). Cette méthode a permis, en outre, de suivre la disparition des carbonates lors du traitement acide des solides bruts.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types. Ces vibrations impliquent une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire. Les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires. Pour un groupement chimique donné, les fréquences sont classées en vibration d'élongation ou de déformation suivant que les déplacements des noyaux portent sur les longueurs ou les angles de liaison.

Les spectres d'absorption présentés ici sont réalisés dans le domaine du moyen infrarouge (nombre d'onde $1/\lambda$ compris entre 4000 et 400 cm⁻¹). L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Bruker IFS 55). Toutes les analyses en spectroscopie ont été effectuées au département DESIRA du LEM, par O. Barrès. Deux techniques ont été utilisées :

- la transmission : l'échantillon est dilué dans du KBr (1 mg d'échantillon pour 150 mg de KBr) après homogénéisation, le mélange est pastillé à $5 \cdot 10^8$ Pa avant d'être analysé en transmission (détecteur à fenêtre en sulfate de triglycine deutérié : DTGS). L'acquisition d'un spectre correspond à l'accumulation de 64 mesures (1 balayage par seconde).
- la réflexion diffuse : le faisceau polychromatique incident pénètre dans l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption avant d'être réémis dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Cette technique infrarouge présente l'avantage d'amplifier a) les bandes de faibles intensités (fondamentales faibles, harmoniques et/ou combinaisons) et b) l'information d'origine superficielle "au détriment" de celle d'origine massique.

Comparée à la composante réfléchie (ou spéculaire), la composante diffusée est énergétiquement plus faible. Par conséquent, le développement de cette technique s'est fait de pair avec les progrès réalisés à la fois en informatique (rapidité du traitement du signal) et sur la qualité des détecteurs (amplification du signal : détecteur quantique, ...). Actuellement, un spectre de réflexion diffuse représentant la moyenne de 200 accumulations avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ est réalisé en moins d'une minute. L'accessoire utilisé est une cellule de réflexion diffuse commercialisée par la société Harrick Corporation (USA). Il est réglé sur une matrice de KBr finement broyée de telle façon que la composante spéculaire représente au plus 5 % de l'énergie totale transmise au détecteur. Le spectromètre (Bruker IFS 55) est équipé d'un détecteur large bande (6000-600 cm⁻¹) haute sensibilité, à fenêtre en mercure-cadmium-tellure (MCT) et refroidi à 77K. L'échantillon est également

dilué dans du KBr (70 mg d'illite pour 370 mg de KBr) pour atténuer la composante spéculaire.

II.1.3. Analyses thermiques

Les analyses thermiques permettent d'exprimer l'évolution d'une propriété du matériau analysé en fonction de la température à laquelle il est soumis.

II.1.3.1. Analyse Thermique Gravimétrique - Analyse Thermique Différentielle

Les analyses thermiques (Villiéras, 1993) à faible gradient de température, permettent par le suivi de la perte de masse de l'échantillon de distinguer et de quantifier les différentes familles d'eau éliminées. Ces analyses permettent également par l'analyse thermodifférentielle de mesurer les températures maximales des réactions, ainsi que leur caractère endothermique et exothermique lors du départ de l'eau d'hydratation ou de la déshydroxylation des feuillets argileux.

II.1.3.1.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'évaluer les quantités d'eau adsorbée et d'eau de constitution. La perte de masse de l'échantillon est tracée en fonction de la température. La vitesse de montée en température est constante et imposée sur tout le domaine de température étudié.

Une réaction provoquant une perte de masse peut être définie par quatre paramètres :

- T_d : la température de début de réaction,
- T_f : la température de fin de réaction,
- T_{max} : la température pour laquelle la température de réaction est maximale,
- Δm : la masse perdue au cours de la réaction.

La détermination des différentes températures peut être effectuée plus aisément à l'aide de la dérivée de l'ATG, notée DTG (Dérivée ThermoGravimétrique).

II.1.3.1.2. Analyse thermodifférentielle

Conjointement à l'ATG, est réalisée l'analyse thermodifférentielle (ATD). Elle mesure pendant la montée continue de température, la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte thermiquement, soumis simultanément au même traitement thermique. Quand une réaction débute, un écart de température s'établit entre l'échantillon et la référence.

Lors d'une réaction endothermique, la température de l'échantillon sera inférieure à celle de la référence et inversement dans le cas d'une réaction exothermique.

Des phénomènes tels que les changements de phase qui ne sont pas détectés en ATG, le sont en ATD. C'est le cas par exemple de la transition quartz α - quartz β qui est utilisée pour doser ce minéral. Cependant, l'ATD seule permet rarement d'identifier directement la nature d'une espèce minérale, mais son couplage avec l'ATG autorise souvent d'avancer des hypothèses pertinentes.

II.1.3.1.3. Conditions expérimentales des ATG-ATD

Les courbes d'ATG-ATD sont obtenues à l'aide d'une thermobalance B70-SETARAM reliée à une chaîne Amplificateur-Carte d'acquisition-microordinateur (Villieras, 1993). La perte de masse est mesurée par compensation magnétique, la température et le signal ATD par des thermocouples en platine-platine rhodié. L'échantillon et le matériau de référence (ici un mélange talc-chlorite calciné à 1100°C) sont placés dans deux creusets cylindriques en platine, reliés au fléau de la balance.

De nombreux paramètres liés à l'échantillon ou à la technique influencent les températures de transformation observées (Villieras, 1993). Dans le cas présent, toutes les analyses ont été réalisées à l'aide de 160 mg environ d'échantillon avec une vitesse de montée en température de 2°C/min (de 30° à 1036°C), sans contrôle de l'atmosphère. L'analyse est précédée d'une phase d'équilibrage de 30 minutes à 30°C.

II.1.3.2. Analyse Thermique à Cinétique Contrôlée

L'Analyse Thermique à Cinétique Contrôlée (ATCC) donne accès à l'élimination de molécules gazeuses en fonction de la température. Contrairement à l'ATG, où l'échantillon subit la montée en température, l'ATCC analyse les réactions thermiques en condition de quasi-équilibre en laissant l'échantillon conduire la montée en température. La technique a été mise au point par J. Rouquerol *et al.* (1992), à Marseille, au CTM (Centre de Thermodynamique et Microcalorimétrie). Elle est basée sur une vitesse de réaction (de dégazage) constante tout au long des réactions observées. Ceci est réalisé en évacuant les gaz du système à débit constant à travers une microfuite en gardant la pression (vide partiel) constante au-dessus de l'échantillon. La loi de chauffe est ainsi asservie à la vitesse de réaction pour conserver la pression constante pendant l'analyse. Les gaz émis peuvent être analysés par spectrométrie de masse, ce qui permet de suivre leur évolution qualitative et semi-quantitative.

La technique d'ATCC possède de nombreux avantages. Elle permet, entre autres, d'assurer une température plus proche de l'équilibre, de limiter les effets liés à la diffusion

intraparticulaire, d'éviter les gradients de température dans l'échantillon, et d'analyser les phénomènes de surface à l'aide du spectromètre de masse.

Les analyses sont réalisées à partir d'un appareil construit au laboratoire en collaboration avec le CTM Marseille qui a fourni le système d'asservissement. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge Pirani (Alcatel) et le vide est assuré par un système de pompage turbomoléculaire Balzers. Les spectres de masse sont obtenus avec un spectromètre de masse quadropolaire QME 125 (Balzers).

Les expériences ont été effectuées à partir de 300 mg de solide et en fixant la pression de consigne à 2.10^{-2} mbar environ.

II.1.4. Analyses chimiques

Les analyses chimiques totales de chaque échantillon homoionique ont pour but de déterminer la composition chimique exacte du minéral (Newman and Brown, 1987). Pour contrôler l'homogénéité des argiles à l'échelle submicronique deux méthodes ont été utilisées :

- l'analyse chimique en roche totale
- la microanalyse électronique

II.1.4.1. Analyses quantométriques

Sur les produits solides, les analyses chimiques en roche totale des éléments majeurs, soient SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , Na_2O , CaO , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , ainsi que la perte au feu (évaluée entre 25°C et 1000°C), ont été effectuées par spectrométrie d'émission. L'appareil usité est un quantomètre Jobin Yvon 70-P équipé d'un plasma ICP (Inductively Coupled Plasma). Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon à 110°C . L'incertitude relative est voisine de 1% à répartir proportionnellement sur les teneurs de chaque oxyde.

Les teneurs des éléments mineurs Rb, Cs, Sr et Ba sont déterminées par spectrométrie d'émission en ICP-MS (Mass Spectroscopy). Le dosage du Li est fait par absorption atomique. Les résultats sont donnés en ppm et l'erreur relative est de 5% (sur les valeurs supérieures à 100 ppm). Ces premières analyses ont été réalisées sur 1 gramme de solide.

Le soufre total et le carbone total (exprimé en équivalent CO_2) sont également dosés, par coulométrie à l'aide d'un cerveau coulomètre Eraly. Les mesures sont exprimées en % par rapport à la masse de l'échantillon après étuvage à 25°C .

L'eau qui disparaît entre 25°C et 105°C , dite eau d'hydratation et notée H_2O^- , est déterminée par gravimétrie ; l'eau encore présente à 105°C , dite de constitution et notée H_2O^+ ,

est évaluée par oxydo-réduction (méthode de Karl-Fisher). Cette seconde série d'expériences nécessite 1 gramme de solide environ.

Les chlorures sont dosés par la méthode colométrique du ferrithiocyanate, sur 1 gramme également d'illite.

L'ensemble de ces analyses a été réalisé dans les laboratoires de Spectrochimie et de Chimie, du Service d'Analyses des Roches et Minéraux, du CRPG.

II.1.4.2. Microsonde électronique

Cette spectrométrie exploite l'émission de photons X issus de l'interaction rayonnement - matière, plus exactement de l'ionisation des niveaux profonds des noyaux atomiques par les électrons du faisceau incident (Claude, 1996). La longueur d'onde du rayonnement X émis est caractéristique de l'élément chimique dont il provient. Pour une longueur d'onde donnée, le nombre de photons produits est fonction de l'abondance de l'élément dans l'échantillon.

Les échantillons sont préparés par dépôt de suspensions d'illite (à 60% en poids dans de l'eau ultra pure) sur des lames de carbone vitreux. Ce matériau présente l'avantage d'être exempt de silicium et d'avoir un fond (spectre continu) de faible intensité. La surface est rendue conductrice par vaporisation de carbone (pour limiter l'absorption de photons X).

L'appareil utilisé, avec l'aide de M. Podor, au Service Commun d'Analyses de l'Université H. Poincaré est un microscope électronique Cameca SX50. Il a été réglé ici sur une intensité de 4 nA pour les illites-Na, Ca et -Mg et de 10 nA pour les illites à cations plus lourds (-Cs, -Sr et -Ba) et une tension également faible comprise entre 10 et 15 kV. Ces valeurs sont choisies afin de limiter les phénomènes de volatilisation des alcalins et autre diffusion du potassium (Rosenberg and Hooper (1996) ; Yvon *et al.* (1990)). Le volume de pénétration des électrons primaires dans l'échantillon de quelques microns cube recouvre plusieurs particules d'illite (cf cliché 6). La spectrométrie d'émission de rayons X ne peut donc être considérée ici comme une méthode ponctuelle d'étude.

Les analyses de microsonde seront considérées justes à l'erreur analytique près, en supposant résolus les problèmes expérimentaux relatifs :

- à l'adéquation des standards
- et au choix des fenêtres de comptage.

Les teneurs des différents éléments sondés sont donnés en pourcentage de la masse totale analysée. Le pourcentage d'oxygène est déduit par la stœchiométrie.

II.1.5. Mesure de la capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) représente dans le cas d'un matériau non expansible, la quantité de cations échangeables, fixés à sa surface. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de matière sèche (à 120°C). La mesure de la CEC est opérée ici par déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$) qui donne une couleur orangée aux solutions. Un dosage en colorimétrie du surnageant (bande d'absorption du cobalt (II) à 473 nm) après deux heures d'échange, permet de calculer la CEC après étalonnage. Cette méthode possède un pouvoir de déplacement très élevé pour l'ensemble des cations échangeables très élevé (Morel, 1957 ; Mantin et Glaeser, 1960 ; Rémy et Orsini, 1976).

Les cations majeurs déplacés au cours des divers échanges (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et les cations compensateurs majoritaires X^{n+}) sont dosés dans le surnageant par spectrophotométrie d'absorption (pour Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) et d'émission de flamme (pour Li, Rb, Cs) (Newman and Brown, 1987). Ces mesures ont été réalisées par Mme Perrin sur un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 1100B, au laboratoire Pédologie-Absorption Atomique de l'Université H. Poincaré. Les prises d'essai sont de 30 ml de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ à 5.10^{-2}N et d'environ exactement 1g d'illite-X quartée.

Malgré toutes les difficultés de dosage rencontrées, dues essentiellement à des problèmes d'interférence entre éléments de la solution analysée ; les analyses seront considérées comme justes.

II.1.6. Microscopies électroniques

Les observations ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Électronique de l'Université H. Poincaré de Nancy, avec l'aide de messieurs A. Kholer et J. Ghambaja.

II.1.6.1. Microscopie électronique à balayage

Cette technique utilise le rayonnement électromagnétique X de désexcitation de la matière après irradiation par un faisceau électronique (Claude, 1996). L'imagerie est effectuée en électrons retrodiffusés, afin d'obtenir un contraste de nombre atomique moyen et en électrons secondaires afin d'obtenir un contraste topographique de l'échantillon.

Les échantillons sont préparés par dépôt de suspension d'illite à 0,05% sur un support "disque" ou "vis". Ce dernier type permet de placer l'échantillon dans la lentille objectif et donc de travailler à de forts grossissements (x60K) avec une impeccable netteté de l'image. Après dessiccation à l'air, la surface est métallisée à l'Au-Pd.

II.1.6.2. Microscopie électronique à transmission

Cette microscopie a été utilisée en imagerie directe, perpendiculairement à l'axe *c* des particules d'illite sur un Philips CM20 équipé d'un détecteur EDS. Les préparations sont réalisées par dépôt de suspensions dispersées sur une grille de cuivre rhodié.

II.1.7. Diffusion quasi-élastique de la lumière

Cette technique donne accès à la taille des particules inférieures au micron. Elle détermine le coefficient de diffusion Brownien de celles-ci dans un liquide et le relie à leur taille par l'équation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = kT / (3\pi\eta D) \quad (\text{II.3.})$$

où *D* : coefficient de diffusion, *k* : constante de Boltzmann, *T* : température (K), η : viscosité de la solution et *d(H)* : diamètre hydrodynamique (ou de giration) de la particule.

Le dispositif expérimental consiste à éclairer la suspension d'illite par un faisceau laser produit par une source hélium-néon ($\lambda=633$ nm). L'intensité diffusée est mesurée à 120° de façon à éviter la prise en compte de la lumière diffusée par les poussières. La taille des particules est évaluée à partir de l'évolution temporelle de la fonction de corrélation.

II.2. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES

L'étude des propriétés texturales (surface spécifique et porosité) des échantillons par adsorption d'azote et de vapeur d'eau contribue à la connaissance de l'état initial (de référence) du matériau.

II.2.1. Méthodes de traitement

L'isotherme d'adsorption-désorption d'un gaz constitue un outil de choix pour l'étude des propriétés texturales des solides. Les principales méthodes d'analyse de ces isothermes datent des années 20 (Langmuir, 1918) et ont été étendues dans les années 40 et 50 (Brunauer, 1943 ; Ashworth, 1951). Elles supposent la surface homogène et infinie et donnent accès à la porosité des échantillons. En effet, si un échantillon est poreux, les molécules de gaz se

condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat (tableau II.1.). La pression de condensation du gaz dans le pore est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Inversement, pour une taille de pore donnée, le mécanisme d'adsorption est fonction de l'adsorbat.

diamètre moléculaire	N ₂	Ar
par mesure de viscosité	3,15Å	2,88Å
d'après l'équation de Van der Waals	3,15Å	2,94Å
par mesure de la conductivité thermique	3,53Å	2,86Å

Tableau II.1. : Diamètres moléculaires de l'azote et l'argon.

L'azote est le gaz le plus couramment utilisé dans les études de texture. Pour cet adsorbat, des classes de pores sont définies selon les pressions relatives croissantes de remplissage (figure II.1. et tableau II.2.).

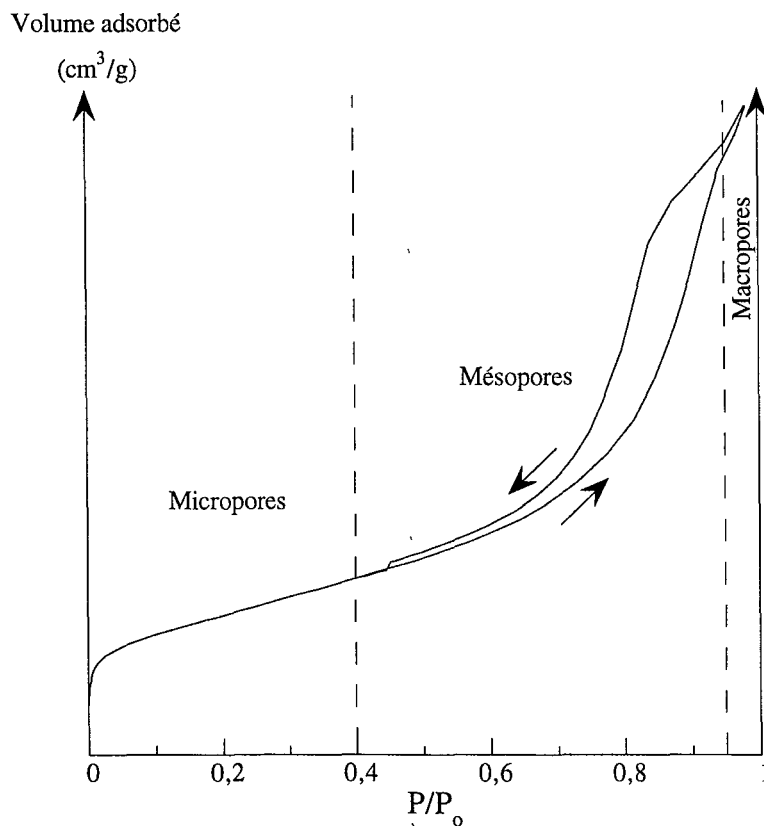


Figure II.1. : Remplissage des différentes classes de pores le long d'une isotherme d'adsorption-désorption d'azote.

classe de pores	micropores	mésopores	macropores
ouverture des pores (en diamètre)	8 Å à 20 Å soient < quelques diamètres moléculaires	20 Å à 500 Å soient quelques diamètres moléculaires à 500Å	>500Å
pression relative	$P/P_0 < 0.4$	$0,4 \leq P/P_0 \leq 0,98$	$P/P_0 \geq 0,98$
phénomène physique	action du champ de surface des parois des pores	condensation capillaire	condensation tridimensionnelle

Tableau II.2. : Différentes classes de pores définies par rapport à l'azote.

Ainsi, une isotherme d'adsorption-désorption peut être analysée selon trois étapes :

- évaluation de la surface spécifique de l'adsorbant à partir de la branche d'adsorption, pour des pressions relatives inférieures à 0,25,
- étude de la microporosité de l'adsorbant par comparaison de l'isotherme d'adsorption avec celle d'un solide de référence non poreux bien choisi,
- étude de la mésoporosité de l'adsorbant d'après la branche d'adsorption ou de désorption de l'isotherme.

Les méthodes d'analyse de ces différents points sont décrites de manière succincte dans ce qui suit. Pour de plus amples renseignements, le lecteur pourra consulter les monographies suivantes : Gregg and Sing (1982), et Sing *et al.* (1985).

N.B. : La méthode DIS d'analyse de l'hétérogénéité superficielle à partir des isothermes d'adsorption très basses pressions, utilisée dans ce travail fut présentée au chapitre I.

II.2.1.1. Détermination de la surface spécifique

La méthode la plus couramment employée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau est la transformée BET. Elle consiste en une linéarisation de l'équation BET (I.6.) pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25 (Brunauer, Emmett and Teller, 1938). La transformée BET s'écrit :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} \cdot [1 - (P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot P/P_0 \quad (\text{II.4.})$$

avec V_{ads} : volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ; V_m : volume de gaz nécessaire au remplissage d'une monocouche, dans les conditions NTP et C : constante énergétique.

Si l'adsorption étudiée suit le modèle BET, la courbe $(P/P_0, \frac{P/P_0}{V_{ads} \cdot [1 - (P/P_0)]})$ doit être une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine données par (II.4.) permettent de déduire C et

V_m . C n'a de signification physique que si la surface est énergétiquement homogène, ce qui est relativement rare.

La méthode BET donne de très bons résultats pour des solides non microporeux et des constantes énergétiques supérieures à 20 (Gregg and Sing, 1982). Dans le cas de solides microporeux, V_m peut être entaché d'erreurs importantes. Cependant, pour des adsorbats et adsorbants éloignés de ce modèle simple d'adsorption, les résultats sont cohérents pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25.

Selon l'adsorbat utilisé, la relation liant le volume adsorbé à la monocouche V_m (cm^3/g) à la surface spécifique S_s (m^2/g) de l'échantillon s'écrit :

- $$S_s = 4,37 \cdot V_m \quad (\text{II.5.})$$

dans le cas de l'azote à 77K, en admettant un encombrement par molécule de $16,26\text{\AA}^2$,

- $$S_s = 3,71 \cdot V_m \quad (\text{II.6.})$$

dans le cas de l'argon à 77K, en admettant un encombrement par molécule de $13,80\text{\AA}^2$,

- dans le cas de la vapeur d'eau à 303K, en calculant l'encombrement A'_{eau} d'une molécule par la formule suivante : $A'_{\text{eau}} = 1,091 \cdot \left[\frac{M}{d \cdot \mathcal{N}_a} \right]^{2/3}$

où M : masse molaire de l'eau ; d : sa densité et \mathcal{N}_a : le nombre d'Avogadro.

L'eau dans l'état glace (liaisons hydrogène fortes avec le support) donne $A'_{\text{eau}} = 8,8\text{\AA}^2$; l'eau dans l'état eau liquide (liaisons hydrogène moyennes) présente un A'_{eau} de $10,6\text{\AA}^2$ et l'eau en forte interaction avec le support sans liaisons latérales (liaisons hydrogène nulles ou faibles) possède un encombrement de $14,8\text{\AA}^2$.

La surface spécifique de l'échantillon analysé est alors reliée au volume adsorbé à la monocouche par la relation :

pour $A'_{\text{eau}} = 10,6\text{\AA}^2$
$$S_s = 2,85 \cdot V_m \quad (\text{II.7.})$$

et pour $A'_{\text{eau}} = 14,8\text{\AA}^2$
$$S_s = 3,98 \cdot V_m \quad (\text{II.8.})$$

Il faut noter que si les interactions normales entre le gaz et le solide sont très faibles ou fortes, ces encombrements par molécule peuvent être différents en première couche et dans les suivantes.

II.2.1.2. Détection et évaluation du volume microporeux

Le remplissage des micropores est réalisé aux faibles voire très faibles pressions relatives (tableau II.2.) et recouvre le domaine de l'adsorption de la première couche sur les surfaces externes. Pour séparer les deux phénomènes, on compare l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence, obtenue pour un solide non poreux de nature chimique et de constante énergétique analogues à celles de l'adsorbant étudié (figure II.2.). Si l'échantillon étudié est non poreux, ce type de représentation donne une droite dont la pente est proportionnelle à la surface totale de l'échantillon.

Si le solide étudié est poreux, la pente à l'origine permet le calcul de la surface totale de l'échantillon. Une intersection avec l'axe des ordonnées i montre la présence de microporosité ayant un volume total équivalent à i . La pente de la nouvelle droite permet de calculer la surface hors micropores. Une autre droite à plus fort recouvrement, traduit la condensation capillaire dans les mésopores. Son ordonnée à l'origine e convertie en volume adsorbé, donne le volume total des mésopores et sa pente permet le calcul de la surface externe moins la surface mésopores.

Dans le cas de l'azote, De Boer *et al.* (1965, 1966) ont proposé de normaliser l'isotherme de référence par rapport à l'épaisseur statistique t (Å) de la couche adsorbée. L'épaisseur d'une couche d'azote est évaluée à 3,54 Å, pour un empilement hexagonal compact des molécules en surface. Ainsi, à chaque pression relative correspond une valeur de t . C'est la méthode du t-plot. La formule reliant la pente des droites dans le repère [t (Å), $V_{ads}(cm^3/g)$] aux surfaces spécifiques (en m^2/g) est la suivante :

$$S = 15,47 \cdot \frac{V_{ads}}{t} \quad (II.9.)$$

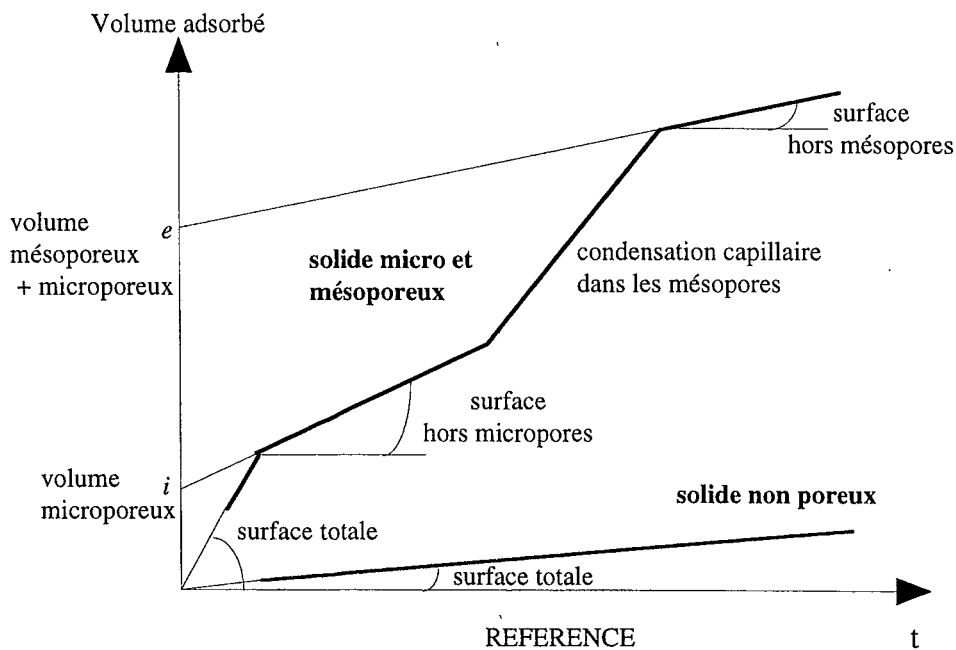


Figure II.2. Schéma de principe de la comparaison d'isothermes.

L'isotherme de référence retenue à l'azote pour nos échantillons est celle de De Boer, Linsen et Osinga (1965), obtenue à partir d'isothermes réalisées sur différents oxydes métalliques.

Hagymassy *et al.* (1969) ont suivi la même démarche pour étudier les isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau et ont choisi comme épaisseur statistique d'une couche adsorbée 3,00 Å quelque soit l'encombrement de la molécule. La formule (II.9.) devient pour un encombrement de la molécule d'eau :

$$\bullet \quad \text{de } 10,6 \text{ \AA}^2 : \quad S = 8,54 \cdot \frac{V_{ads}}{t} \quad (\text{II.10.})$$

$$\bullet \quad \text{de } 14,8 \text{ \AA}^2 : \quad S = 11,93 \cdot \frac{V_{ads}}{t} \quad (\text{II.11.})$$

Les constantes énergétiques C déduites des transformées BET pour la vapeur d'eau sont souvent faibles. Ceci signifie que l'adsorption de la première couche se poursuit jusqu'à de fortes pressions relatives ($P/P_0 > 0,15$). Ainsi, l'épaisseur statistique "t" varie dans ce domaine de pression en fonction de C et plusieurs courbes de référence ont été proposées par Hagymassy *et al.* (1969). Les isothermes de référence choisies pour étudier les différentes illites sont les celles correspondantes aux constantes énergétiques C=10 à 14,5 et C=23.

Les volumes poreux STP peuvent être transformés en volume géométrique à partir de la masse volumique de la forme condensée de l'adsorbat, selon la formule :

$$V(\text{cm}^3 \text{ liq} / \text{g}) = \frac{v_{gaz}(\text{cm}^3 \text{ STP} / \text{g}) \cdot M}{\rho \cdot V_{molaire}} \quad (\text{II.12.})$$

où M : masse molaire de l'adsorbat et ρ : sa densité à la température d'adsorption
 $\rho_{N_2} = 0,808 \text{ g/cm}^3$ à 77K et $\rho_{Ar} = 1,408 \text{ g/cm}^3$ à 85K (encyclopédie des gaz, 1996).

II.2.1.3. Analyse de la mésoporosité

L'existence des mésopores est mise en évidence par la présence d'une hystérèse à la désorption. Les méthodes de détermination de la taille des mésopores sont basées sur le phénomène de condensation capillaire et reposent en partie sur l'équation de Gibbs-Thomson ou loi de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_M}{RT} \cdot \frac{\cos\beta}{r_k} \quad (\text{II.13.})$$

où r_k : rayon du pore ; V_M : volume molaire ; γ : tension superficielle du liquide à T et β : angle de contact.

Cette loi signifie qu'à une température T donnée, il existe une phase liquide dans les pores de taille inférieure à r_k , pour une pression relative P/P_0 inférieure à 1. En effet, si la

courbure de l'interface est prise en compte car l'aire de l'interface est faible, la tension de vapeur de saturation est abaissée. Cette loi est applicable entre 0,42 et 0,97 en pression relative, à l'adsorption comme à la désorption même si les mécanismes sont différents dans les deux cas (Wheeler, 1951).

Les origines de l'hystérèse peuvent être multiples :

- Le mécanisme est différent à l'adsorption et à la désorption (figure II.3.).

Lors de l'adsorption, il y a croissance d'une couche d'épaisseur statistique "t" qui épouse la forme du pore. L'équation de Kelvin donne donc directement à chaque pression relative atteinte, le rayon critique de remplissage du pore, à condition bien entendu de connaître β . A la désorption, le ménisque est hémisphérique (la surface est parfaitement mouillée $\beta=0$) et le rayon critique d'évaporation est donné par l'équation de Kelvin. Après l'évaporation, le pore reste recouvert d'une couche de molécules d'épaisseur "t", identique à celle adsorbée sur la surface externe. La différence de mécanisme entre l'adsorption et la désorption est à l'origine de l'hystérèse.

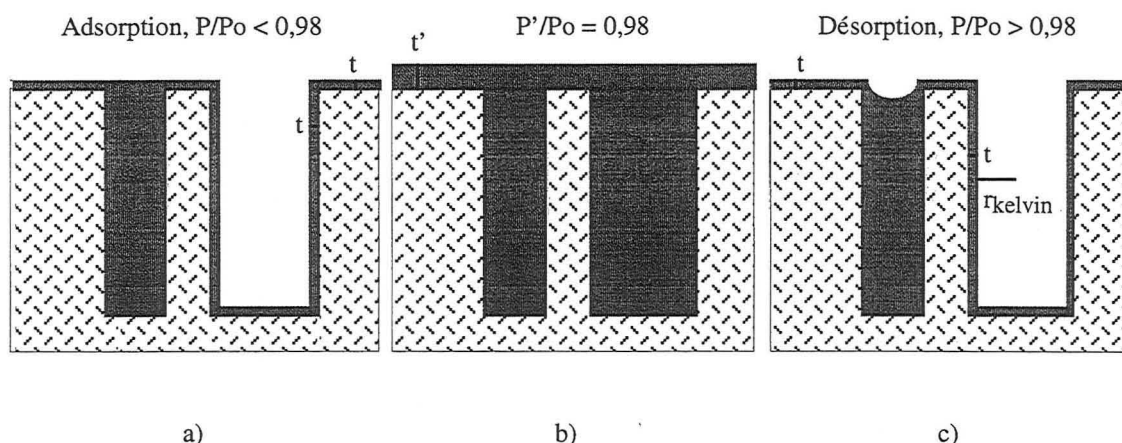


Figure II.3.: Evolution du remplissage des mésopores lors de l'adsorption-désorption

a) les pores fins sont remplis et le reste de la surface est recouvert d'une couche d'épaisseur t ; b) tous les pores sont pleins ; c) le ménisque est hémisphérique.

- Il peut aussi exister des problèmes cinétiques de nucléation de la phase condensée dans le pore et donc un risque de ne pas être à l'équilibre thermodynamique.
- L'angle de contact β lors de l'adsorption (angle à l'avancée) est supérieur à l'angle lors de la désorption (angle au retrait). Il y a donc un risque à l'adsorption. Cependant, dans le cas de l'azote, β peut être considéré comme nul pour l'adsorption comme pour la désorption du fait de la faible valeur de sa tension superficielle (8,85 mN/m).
- La présence de pores en forme de bouteille ou d'un réseau poreux provoque une hystérèse à la désorption. L'adsorption a toujours lieu à la pression de Kelvin

correspondant à la taille du pore. La pression de vidange est la pression de Kelvin associée à la taille du pore d'accès.

Aussi, le spectre de mésoporosité se calcule de préférence sur la courbe de désorption.

La méthode de Barrett, Joyner and Hallenda (1951) normalisée par Pierce (1953) divise l'isotherme de désorption à partir de 0,98, pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé, en décréments de pression relative. Pour chaque intervalle de pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la décroissance de la couche "t". Si le volume réellement désorbé est supérieur à cette valeur calculée, de l'adsorbat s'est évaporé de pores dont le rayon apparent est compris entre les rayons de Kelvin correspondant aux deux bornes de pression relative du décrement. Le rayon réel de ces pores est la somme du rayon de Kelvin à la pression médiane et de la couche "t" résiduelle. Par itération, on détermine la valeur de la fonction de distribution en taille et en volume des pores.

Ces calculs nécessitent une hypothèse sur la forme des pores. La méthode de Delon et Dellyes (1967) est la plus adaptée aux systèmes à parois parallèles des phyllosilicates.

II.2.2. Volumétrie point par point

Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM-GRESO. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 10^{-6} mbar. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10 mbar et 0-1000 mbar Edwards. La mesure de pression de saturation à l'azote à 77K est effectuée par un capteur 0-1000 mbar Edwards indépendant. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté > 99,995 %) fourni par Alphagaz.

Les échantillons sont dégazés à 120°C pendant 18 heures sous un vide résiduel d'environ 10^{-4} mbar. Les prises d'échantillon sont de 320 mg environ, l'équivalent de 50 m² dans l'ampoule d'adsorption.

II.2.3. Gravimétrie d'adsorption continue de vapeur d'eau

Les isothermes expérimentales d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sont réalisées par gravimétrie en mode de quasi-équilibre (Poirier *et al.*, 1987) à 303K. La prise de masse est mesurée à l'aide d'une microbalance à compensation électromagnétique MTB 10-8 Sétaram, sensible au microgramme. La pression de vapeur d'eau est mesurée à l'aide d'une jauge de Bourdon Texas. La vapeur d'eau est introduite à flux constant et à faible débit par

l'intermédiaire d'une microvanne ajustable. Les échantillons sont dégazés in situ à 120°C, pendant 18h sous un vide résiduel de 10⁻⁴ mbar. Les prises d'échantillon correspondent à une surface d'environ 15 m² dans la nacelle d'adsorption (80 mg).

II.3. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES SUPERFICIELLES

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour étudier les propriétés énergétiques superficielles. La volumétrie d'adsorption continue et la microcalorimétrie d'adsorption basse température permettent d'analyser les mécanismes d'adsorption des molécules sondes lors du remplissage de la première couche. La microcalorimétrie d'immersion donne accès aux mécanismes d'interaction avec l'eau.

II.3.1. Volumétrie continue ou de quasi-équilibre

Le principe et l'intérêt de cette technique pour l'étude de l'hétérogénéité de surface ont été présentés dans la partie I.3.1. L'appareillage permet de caractériser très précisément l'isotherme d'adsorption sur tout le domaine de remplissage de la monocouche. Les isothermes basse pression en quasi-équilibre ont été obtenues à l'aide de deux appareils construits au laboratoire (figure II.4.). Le premier est équipé de deux capteurs de pression différentielle 0-10 torr et 0-1000 torr Datametrics (Edwards), tandis que le second est équipé de trois capteurs de pression différentielle 0-0,1, 0-10 et 0-1000 torr. Dans les deux cas, le vide secondaire est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers. Les gaz utilisés sont de l'argon N56 (pureté > 99,9996%) et de l'azote N60 (pureté 99,99990%) fournis par Alphagaz. Les échantillons sont dégazés aux températures choisies (120°C, 200°C ou 250°C), sous un vide résiduel de 10⁻⁶mbar pendant 18h. Les prises d'échantillon sont de l'ordre de 350 mg (soit environ 50 m²/g dans l'ampoule d'adsorption). Les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide et la pression de saturation est mesurée sur l'appareil de volumétrie point par point.

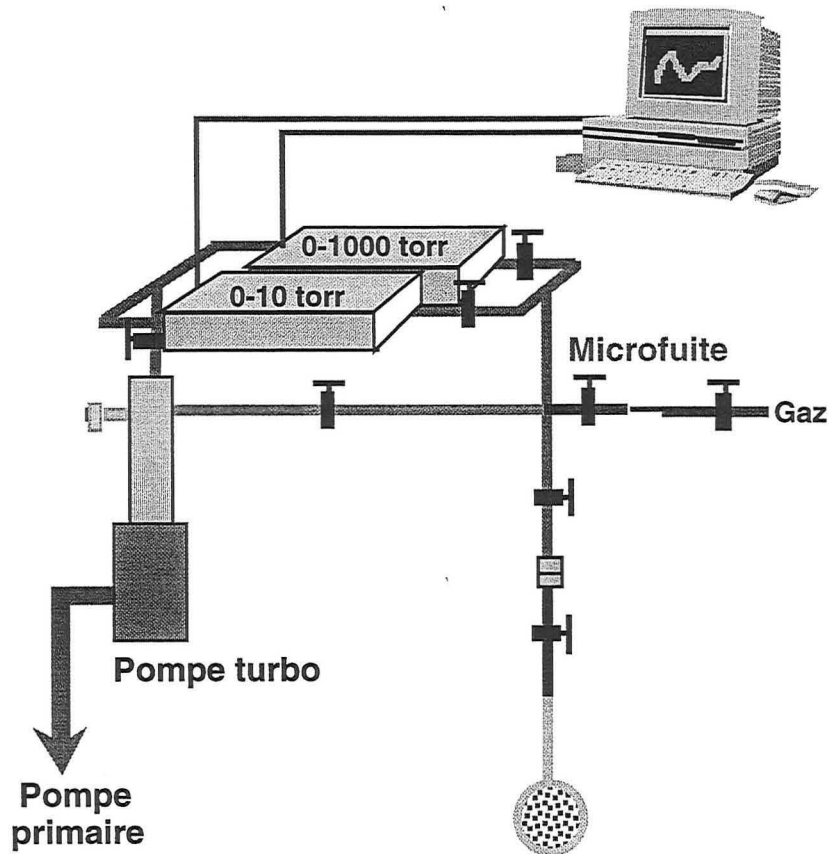


Figure II.4. : Représentation schématique des adsorbomètres très basses pressions utilisés.

II.3.2. Microcalorimétrie d'adsorption de gaz

L'évolution au cours de l'adsorption des enthalpies différentielles $\Delta_{ads} h$ mesurées par microcalorimétrie isotherme, renseigne sur les mécanismes d'adsorption au même titre que les isothermes d'adsorption basse pression. Ces données donnent directement accès aux mêmes informations que les mesures de chaleurs isostériques d'adsorption déduites d'isothermes déterminées à différentes températures. Le principe de cette technique est de suivre simultanément l'évolution de la quantité de gaz adsorbé et la chaleur dégagée par cette adsorption. Ainsi, le dispositif expérimental associe un appareil de volumétrie continue avec un microcalorimètre Tian-Calvet sur lequel seules les thermopiles détectrices sont conservées (Grillet et Rouquerol, 1993). L'ensemble est immergé dans l'azote liquide.

Les mesures ont été réalisées par Y. Grillet au Centre de Thermodynamique et Microcalorimétrie à Marseille. Les adsorbats utilisés sont les mêmes que ceux choisis pour la volumétrie continue : l'argon et l'azote. Les échantillons d'illites (140 à 170 mg) sont préalablement dégazés à 150°C, sous 10^{-4} torr pendant 10h.

II.3.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

L'évolution de la chaleur dégagée lors de l'immersion du solide dans l'eau en fonction de son précouvreurment en molécules d'eau donne des informations :

- sur la valeur de la surface spécifique hors mésoporosité par utilisation de la procédure de Harkins et Jura (Partyka *et al.*, 1979), et
- sur l'épaisseur de la couche d'eau liée et l'hétérogénéité énergétique superficielle du solide par rapport à l'eau (Fripiat *et al.*, 1982 ; Cases et François, 1982).

Lorsque la pression relative de précouvreurment augmente, des molécules de vapeur d'eau sont adsorbées sur la surface selon l'énergie décroissante des sites. A partir d'une certaine épaisseur du film adsorbé, les molécules d'eau suivantes ne ressentent plus le champ de surface du solide et posséderont les mêmes propriétés que celles de la phase eau liquide. La chaleur libérée lors du processus d'immersion est mesurée dans un calorimètre; elle traduit ces différentes phases d'adsorption et de contact solide-film adsorbé / eau liquide. En effet, la variation d'énergie interne mesurée ΔH_{im} , égale à la variation d'enthalpie puisqu'il s'agit d'une réaction entre phases condensées, peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes enthalpiques :

$$\Delta H_{im} = - \left[N_a \Delta H_{vap} + \sum_{i=1}^n N_{a_i} \Delta H_{i_{ads}} \right] + A \left(\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) \quad (\text{II.14.})$$

avec N_a : nombre de moles d'eau nécessaires pour écranter le champ de surface du solide ; ΔH_{vap} : enthalpie molaire de vaporisation de l'eau ; $\Delta H_{i_{ads}}$: enthalpie d'adsorption des N_{a_i} moles de vapeur sur le domaine i

avec $\sum_{i=1}^n N_{a_i} = N_a$; A : étendue de l'interface ; γ_{LV} : tension de surface liquide-vapeur et T : température de toute la réaction.

Le terme de vaporisation : $N_a \Delta H_{vap}$ correspond à la variation d'enthalpie lors de la vaporisation à la température T des N_a moles d'eau ; le terme d'adsorption : $\sum_{i=1}^n N_{a_i} \Delta H_{i_{ads}}$ traduit la variation d'enthalpie lors de l'adsorption sur le solide des N_a moles vaporisées ; et le terme de mouillage : $-A \left(\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right)$ donne la variation d'enthalpie lors de la destruction de l'interface eau-vapeur d'eau. A 30°C, il vaut $A(\text{m}^2/\text{g}) * 119 \text{ mJ}$.

Dans le cas, d'un précouvreurment du solide de $N_{a_p} = \sum_{i=1}^p N_{a_i}$ moles de vapeur d'eau sur les domaines d'adsorption 1 à p, l'expression (II.14.) devient :

$$\Delta H_{im} = - \left[(N_a - N_{a_p}) \Delta H_{vap} + \sum_{i=p}^n N_{a_i} \Delta H_{i_{ads}} \right] + A \left(\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) \quad (\text{II.15.})$$

En pratique, 180 à 190 mg (100 mg pour le point sans précouvreurment) d'illite sont introduits dans une ampoule de verre munie d'une pointe fragile, dégazés à 120°C sous un vide résiduel de 10^{-4} torr pendant 6 heures, puis placés sous une pression donnée de vapeur d'eau. Après équilibre (18h environ), l'ampoule est scellée, fixée à une tige porte-ampoule et introduite dans la cellule d'immersion du microcalorimètre différentiel Calvet, Setaram 100 ml, thermostaté à 30°C. La cellule contient 50 cm³ du liquide d'immersion, une solution saline à 10^{-3} M du chlorure du cation compensateur de l'illite étudiée. L'emploi de sel minimise les risques de dissolution du solide en solution. Après équilibre thermique (4h environ), la pointe fragile est brisée par enfoncement de la tige porte-ampoule, le liquide d'adsorption entre dans la cellule et mouille le solide. Le flux de chaleur dégagé est enregistré en fonction du temps (1h30 environ) sur un ordinateur après amplification du signal, et intégré pour obtenir la chaleur totale échangée. Ces opérations sont répétées en parcourant point par point la gamme des pressions relatives de 0 à 0,92. La standardisation du calorimètre est effectuée par effet Joule et les effets parasites (de rupture de la pointe et de vaporisation) sont déterminés par étalonnage (Partyka *et al.*, 1979). Une mesure est considérée comme bonne si pour un même taux de recouvrement, la différence des chaleurs mesurées est inférieure à 5%.

III. MATÉRIAU

Ce chapitre présente la famille de minéraux à laquelle appartient l'illite, puis le mode opératoire employé pour purifier et échanger en surface neuf échantillons d'illite du Puy avec les cations alcalins et alcalino-terreux Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} .

III.1. GÉNÉRALITÉS

Les minéraux argileux font partie, pour la plupart, du groupe des phyllosilicates. Ils sont formés, comme leur nom l'indique, de particules lamellaires, constituées de l'empilement de feuillets élémentaires (Bailey, 1987 ; Caillère *et al.*, 1982 ; Decarreau, 1990 ; Newman and Brown, 1987 ; Tessier, 1984). Un feuillet élémentaire résulte de l'arrangement planaire de réseaux tétraédriques et octaédriques (figure III.1.). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres, par trois de ses sommets. Le plan qu'ils définissent est appelé plan basal et noté (001). Les sommets libres pointent tous dans la même direction, perpendiculairement au plan basal et prennent part à la constitution d'un réseau octaédrique. L'arrangement de ces oxygènes apicaux forme un réseau hexagonal au centre duquel se trouve un groupement hydroxyle (appartenant au réseau octaédrique).

Le mode de succession des couches tétraédriques et octaédriques définit le type structural du feuillet élémentaire. Les deux principaux types structuraux sont :

- le feuillet 1:1 (ou TO) est formé d'une couche tétraédrique suivie d'une couche octaédrique ; son épaisseur est de l'ordre de 7Å .
- le feuillet 2:1 (ou TOT) est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une octaédrique, donnant un feuillet de 10Å d'épaisseur environ comme dans l'illite.

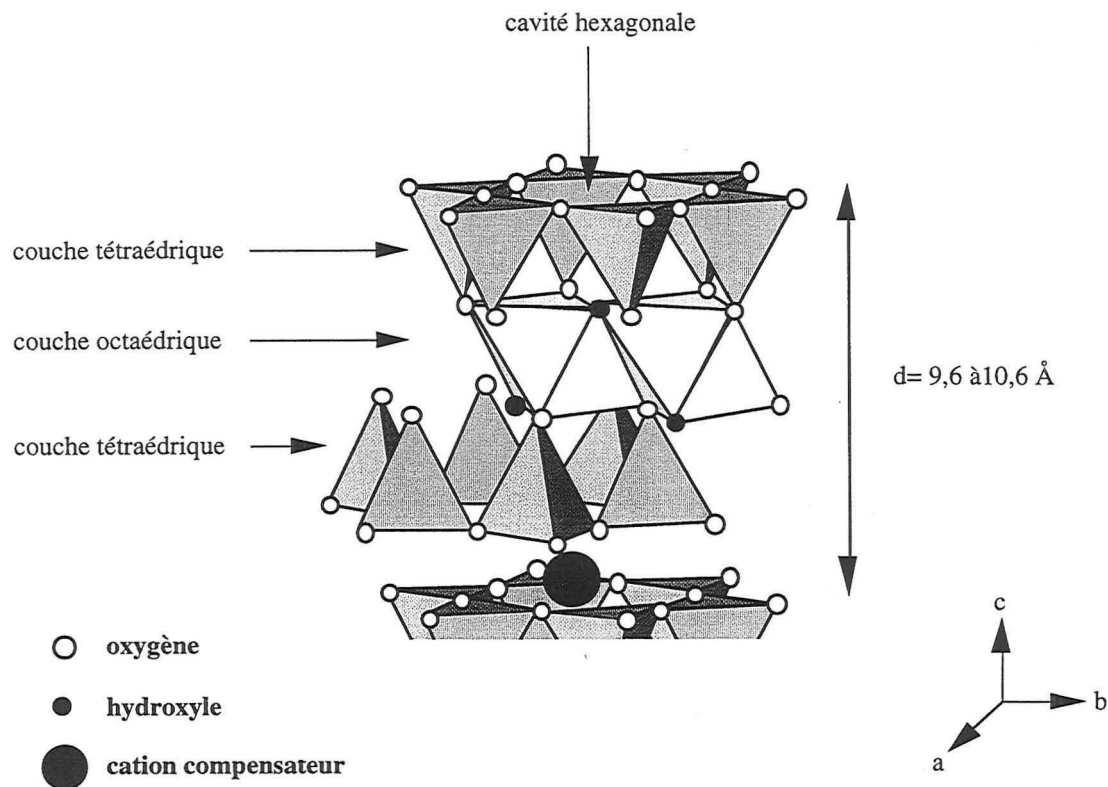


Figure III.1. : Représentation schématique d'un feuillet de mica.

Les phyllosilicates sont également classés selon le mode d'occupation des octaèdres par les cations. Il existe deux possibilités :

- avec des cations divalents, tous les octaèdres sont occupés, les phyllosilicates sont dits trioctaédriques ;
- avec des cations trivalents, deux octaèdres sur trois sont occupés, le troisième est vacant, les phyllosilicates sont dits dioctaédriques.

Pour chaque type structural, il peut donc exister deux séries de minéraux, nommés séries trioctaédrique (premier cas) et dioctaédrique (second cas). Cette dernière est la plus répandue dans les sols et correspond à celle de l'illite (avec des Al^{3+} comme cations octaédriques). Tout les tétraèdres sont occupés (avec des Si^{4+} généralement). Le type de cation occupant les différents sites (particulièrement les octaédriques) aura des repercussions dimensionnelles au niveau du réseau anionique et donc sur les paramètres a et b de la maille cristalline de l'argile.

Les cations occupant les cavités tétraédriques et octaédriques, qui sont de volume défini, peuvent être remplacés par des cations de nature différente mais de taille voisine ce qui n'entraîne pas de modification structurale fondamentale. On parle de substitutions isomorphiques (en position tétraédrique : Si^{4+} peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} et en octa : Al^{3+} par Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou même Li^{+}). Le feuillet est alors chargé négativement avec

compensation des charges par l'intermédiaire de cations qui se localisent entre les feuillets, proches des deux cavités hexagonales de couches siliciques face à face. L'état de l'espace interfoliaire est le troisième paramètre de la classification AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) des argiles. Le tableau III.1. présente quelques exemples de phyllosilicates argileux classés selon la nomenclature exposée ci-dessus.

type de feuillet	charge du feuillet par 1/2 maille, localisation du défaut de charge	groupe	sous-groupe (nature de la couche octaédrique)	état de l'espace interfoliaire	exemples
1:1	x~0	kaolins - antigorites	kandites (diocta) serpentine (triocta)	vide	kaolinite, dickite ... chrysotile, lizzardite ...
2:1	x~0	pyrophyllites-talcs	pyrophyllites (diocta) talcs (triocta)	vide	pyrophyllite, ferripyrophyllite talc, willemseite
	0,2 ≤ x ≤ 0,6 tétra ou octa	smectites	diocta triocta	cations échangeables hydratés	beidellite, montmorillonite ... saponite, hectorite ...
	0,6 ≤ x ≤ 0,9 tétra ou octa	vermiculites	diocta triocta	cations échangeables hydratés	vermiculite diocta vermiculite triocta
	0,5 ≤ x ≤ 1,0 tétra	micas s.s.	micas diocta micas triocta	cations anhydres	muscovite, illite, paragonite phlogopite, biotite, lepidolite
2:1:1	x~2 tétra	micas durs	micas diocta micas triocta	cations anhydres	margarite clinotite, anandite
	x variable, tétra ⁽¹⁾ feuillet hydroxyde	chlorites	diocta di-triocta triocta	feuillet hydroxyde	donbassite cookeite, sudoite clinochlore, chamoisite, nimite
2:1 rubans	x variable	palygorskite sépiolite			palygorskite sépiolite

Tableau III.1. : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par 1/2 maille, ⁽¹⁾ charge en excès dans le feuillet hydroxyde.

Dans les illites, la charge des feuillets, comprise entre 0,5 et 0,8 (pour quatre tétraèdres), est le plus souvent d'origine tétraédrique, mais peut aussi présenter quelques substitutions isomorphiques en position octaédrique comme dans le cas de l'illite du Puy, étudiée ici (Gabis, 1963). Le cation compensateur interfoliaire, le potassium, se situe à l'aplomb des deux cavités hexagonales de couches siliciques face à face, fortement attiré par le champ de force localisé dû au défaut de charge tétraédrique (figure III.1.). Le potassium est donc anhydre et la superposition des feuillets est réalisé pratiquement au contact et de manière parfaitement ordonnée. C'est la raison pour laquelle l'illite n'est pas une argile "expandible". De ce fait, l'échange du potassium localisé entre deux feuillets d'illite ne peut, dans les conditions habituelles, se réaliser. Seuls les cations compensateurs superficiels basaux (charge

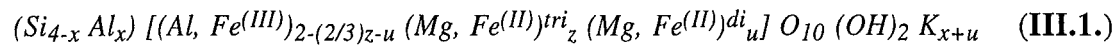
permanente) et ceux en bordure (charge dépendante du pH) sont à l'origine de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'illite. Celle-ci varie le plus souvent entre 20 et 30 meq/100g d'argile.

L'illite appartient donc au groupe des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques et cristallise dans le système monoclinique. Ses paramètres de maille sont voisins de :

$$a_0=5,21 \text{ \AA} \quad b_0=9,02 \text{ \AA} \quad c_0=20,12 \text{ \AA} \quad \beta=96^\circ \quad (\text{Caillère } et \text{ al.}, 1982).$$

Sa densité varie avec sa teneur en eau hygroscopique de 2,66 à 2,12.

La formule générale d'une demi-maille d'illite présentant des substitutions isomorphiques tétratédriques et octaédriques s'écrit :



où x : grand devant z et u.

III.2. PRÉPARATION

III.2.1. L'illite du Puy en Velay

L'illite utilisée est connue sous le nom générique d'illite du Puy-en-Velay (Haute-Loire, France). Elle est fournie par la Société Socodis et correspond au prélèvement "Haut-de-Carrière" du gisement situé entre les villes de Brives et Orzillac. Ces dépôts datent de l'Oligocène et appartiennent au bassin sédimentaire lacustre du Velay. Ils font partie des dépôts de la série moyenne de la zone centrale du bassin (formée essentiellement d'illite et de 15% de calcite, parfois même d'illite pure). Les assises de ces "Argiles vertes" atteignent de grande épaisseur, jusqu'à 50 m. L'illite est issue de l'altération de montmorillonite par les eaux de ruissellement. Celles-ci riches en calcium expliquent la nature calcique des cations compensateurs superficiels du matériau brut étudié. Les conditions de genèse de tout le bassin du Velay sont développées par V. Gabis (1963).

Compte tenu de l'objectif de cette étude, il est nécessaire de travailler sur un matériau de structure et de chimie de surface bien définies. Après purification du matériau brut, neuf lots d'illites ont été préparés avec un cation compensateur superficiel différent (alcalin ou alcalino-terreux) et caractérisés. Comme la nature des cations interfoliaires est un paramètre de classification des phyllosilicates, il est préférable de parler d'illite-Ca plutôt que d'illite calcique, pour un échantillon d'illite présentant des cations compensateurs de surface Ca^{2+} (Gabis, 1963). Cette notation est celle adoptée dans tout ce manuscrit.

III.2.2. Purification minéralogique

Cette première étape de la préparation se réduit à l'élimination des impuretés les plus grossières.

Les agrégats argileux (de 2 sur 3 cm) sont "désagglomérés" grossièrement en phase liquide par ultrasons (Branson SONIFIER 450) à raison de 600 g d'argile par litre d'eau déminéralisée. Cette technique privilégie la rupture selon le plan de clivage des agglomérats et ne perturbe pas la périodicité des particules. Elle permet également d'augmenter la cinétique de solubilité de petites quantités d'impuretés, longues à se solubiliser, ainsi que de libérer d'éventuels carbonates et sulfates. La pulpe est ensuite tamisée à 125 μm puis à 38 μm . Les refus sont repassés aux ultrasons et ainsi de suite pour la totalité du solide à purifier.

Après une semaine d'étuvage à 80°C en atmosphère ventilée, l'argile est réduite en poudre dans un broyeur Retch RM1 avec bol en agate. Afin de ne pas altérer la surface des particules d'argile, on s'efforce de limiter le temps de broyage. L'élimination des impuretés dans le solide est suivie par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

Le diffractogramme X du minéral brut porté en figure III.2., révèle la présence d'environ 1% pondéral de dolomie (2,88 Å), 8% de calcite (3,03 Å et 3,86 Å) en plus de l'illite (10,1 Å, 4,96 Å, 4,47 Å et 3,31 Å) (Tableau III.2). Le tamisage élimine la majeure partie de la calcite qui ne représente alors plus que 2% en masse de l'échantillon tamisé à 38 μm .

d_{hkl}	10,1 Å	4,96 Å	4,47 Å	3,35 Å	3,86 Å	3,03 Å	2,88 Å
plan de réflexion (hkl) _{intensité relative}	(001) ₆₀	(002) ₄₅	(11 $\bar{1}$,110) ₆₅	(003) ₆₅	(102) ₁₂	(104) ₁₀₀	(104) ₁₀₀
composé	illite ⁽¹⁾				calcite ⁽²⁾		dolomie ⁽³⁾

Tableau III.2. : Attribution des pics des diffractogrammes de la figure III.2. :

(1), (2), (3) JCPDS 1986, fiches n° 24-495, n° 5-0586 et n° 36-426 respectivement.

L'origine montmorillonitique de l'illite explique la forme élargie de la raie (001) (Gabis, 1963).

Les spectres infrarouge (figure III.3., tableau III.3) réalisés en réflexion diffuse confirment la pureté des échantillons déjà observée en DRX.

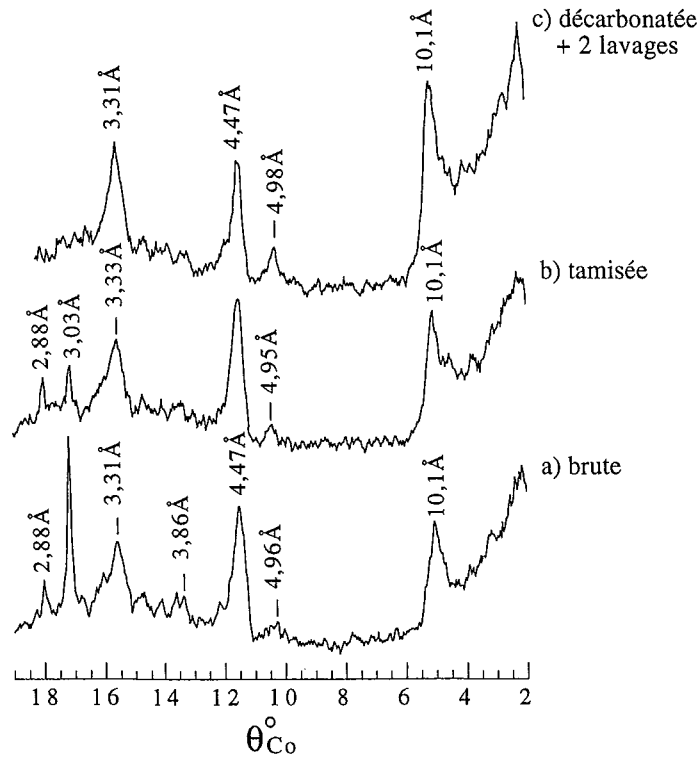


Figure III.2.: Diffractogrammes X du matériau au cours des phases de purification : a) illite brute ; b) illite tamisée à 38 μ m et c) illite décarbonatée et lavée 2 fois à l'eau ultra pure.

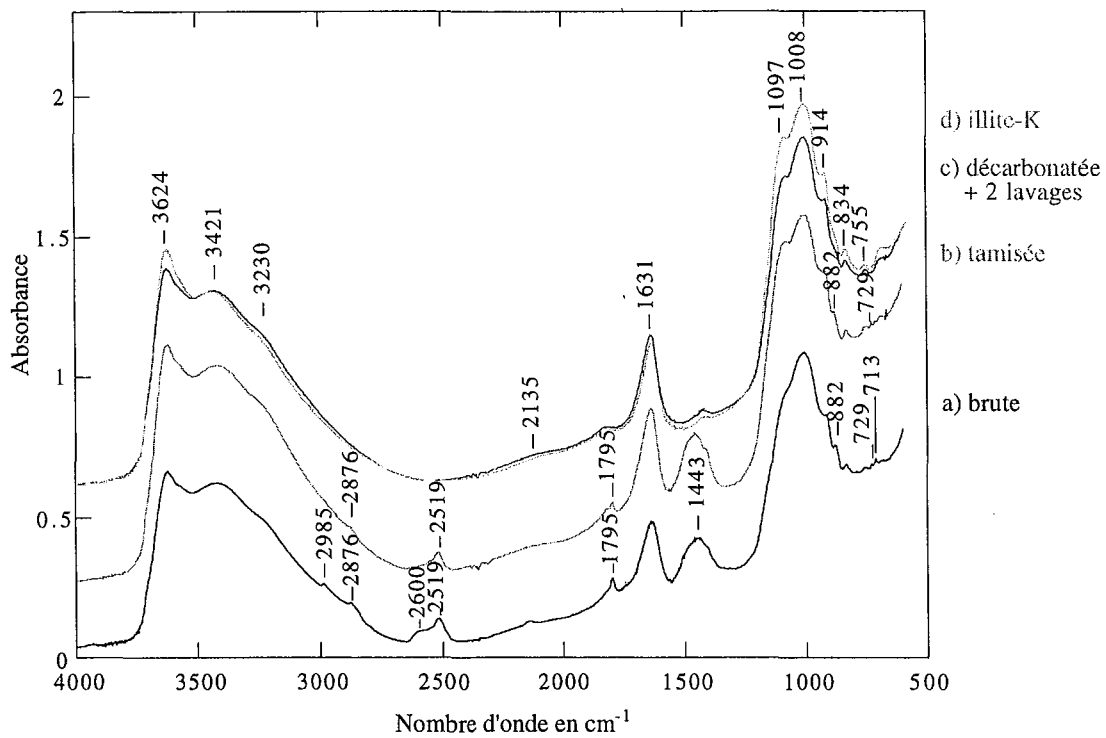


Figure III.3.: Spectres IR en réflexion diffuse du matériau au cours de la préparation : a) illite brute ; b) illite tamisée à 38 μ m ; c) illite décarbonatée et lavée 2 fois et d) illite échangée K.

Composé	nombre d'onde	mouvement vibratoire
Illite	3624 cm ⁻¹	vibration d'élongation ν_{OH} du réseau, principalement Al-OH-Al
	3421 cm ⁻¹	vibration d'élongation ν_{OH} de l'eau, -OH engagés dans des liaisons H
	3230 cm ⁻¹	vibration d'élongation ν_{OH} de l'eau fortement liée (Farmer, 1974) ou $2\nu_2$ en résonance de Fermi (Eisenberg et Kauzmann, 1969)
	2135 cm ⁻¹	vibration d'élongation ν_{Si-H} du réseau
	1631 cm ⁻¹	vibration de déformation δ_{OH} de l'eau
	1097 cm ⁻¹	vibration d'élongation ν_{Si-O} du réseau
	1008 cm ⁻¹	vibration d'élongation $\nu_{Si-O-Si}$ du réseau
	914 cm ⁻¹	vibration de déformation δ_{OH} , de Al^{3+}_2OH du réseau
	882 cm ⁻¹	δ_{OH} , de $Fe^{3+}Al^{3+}OH$ du réseau (et ν_2 de CO_3^{2-} car pic assez large)
	834 cm ⁻¹	δ_{OH} , de $Al^{3+}Mg^{2+}OH$ du réseau (Farmer, 1974) ou vibration hors du plan Al-O (Russell and Fraser, 1994)
	755 cm ⁻¹	vibration dans le plan Al-O-Si avec Al en position tétraédrique
Carbonates (calcite + dolomie)	2985 cm ⁻¹	vibrations d'élongation $2\nu_3$ harmoniques découplées de CO_3^{2-} (Chasan and Norwitz, 1971)
	2876 cm ⁻¹	
	2600 cm ⁻¹	combinaison de CO_3^{2-}
	2519 cm ⁻¹	vibrations d'élongation $\nu_1 + \nu_3$ de CO_3^{2-}
	1795 cm ⁻¹	vibration d'élongation $\nu_1 + \nu_4$ de CO_3^{2-}
	1443 cm ⁻¹	vibration d'élongation antisymétrique ν_3 de CO_3^{2-}
	882 cm ⁻¹	ν_2 de CO_3^{2-} (et δ_{OH} , de $Fe^{3+}Al^{3+}OH$ du réseau car pic assez large)
	729 cm ⁻¹	vibration de déformation dans le plan ν_4 de la dolomie doublement dégénérée (2 bandes à 729 et 713 cm ⁻¹)
	713 cm ⁻¹	713 cm ⁻¹ est aussi vibration de déformation ν_4 de la calcite (1 seule bande)

Tableau III.3. : Attribution des bandes infrarouges de la figure III.3.

Les carbonates résiduels (figure III.3.b) sont ensuite éliminés par dissolution (Newman and Brown, 1987), selon la procédure suivante : 50 g quartés d'illite sont mis en suspension dans 1,2 litres d'acétate de sodium 1N. La suspension est chauffée à 80°C pendant trois heures, sous agitation magnétique et le pH est régulé à 5 à l'aide d'acide acétique. Cette méthode douce respecte l'état de surface du minéral (même si l'illite est peu attaquable par les acides (Caillère *et al.*, 1982)). Après vingt minutes de centrifugation à 25700 g, le solide récupéré est lavé pour éliminer les traces d'acide acétique et d'acétate de sodium puis recentrifugé. On désigne par lavage la mise en suspension du solide dans de l'eau ultra pure, pendant une à deux heures sous agitation.

Quelques remarques peuvent être apportées sur cette étape de purification :

- Après chaque centrifugation, la remise en suspension homogène du culot nécessite la mise en œuvre d'ultrasons. Selon la phase aqueuse existante (solution saline d'échange ou eau ultra pure seulement), un à deux passages de dix minutes par cycle de dix secondes avec un arrêt de cinq minutes entre chaque passage sont effectués.
- Notons également que cette étape de décarbonatation participe à l'échange sodique de l'argile (en surface) : 60 à 70% des ions calcium de surface ont déjà été remplacés par des ions sodium.
- Sur les spectres infrarouge de l'illite décarbonatée, lavée deux fois et de l'illite échangée K (figures III.3.c et d), les bandes de très faible intensité (inférieur à 0,1% en masse) à 1795 et 1443 cm^{-1} sont probablement des bandes de combinaison de bandes du réseau de l'argile, masquées sur les figures III.3. a, b et c par les bandes des carbonates.

III.2.3. L'illite homoionique Na

La seconde étape de préparation réside dans la poursuite de l'échange sodique. Il est en effet plus aisé de travailler sur une argile monovalente en surface que divalente pour les échanges ultérieurs (Sposito and Le Vesque, 1985 ; Thellier and Sposito, 1988, 1989). Le solide est redispersé selon le même protocole que précédemment, mais cette fois-ci dans une solution de chlorure de sodium 1N. Après une à deux heures d'agitation, la suspension est centrifugée. Cet échange au NaCl est suivi d'un lavage et le tout est répété deux fois. Un dernier lavage fait apparaître un gel verdâtre sur le dessus du culot de centrifugation (une heure à 25700 g, suivie de 45 minutes à 46350 g sur le surnageant jaunâtre). Seul le gel est étuvé, à environ 100°C puis désaggloméré à l'aide du broyeur Retch RM1.

La forme gel se révèle après deux lavages successifs quelle que soit l'étape de la préparation. Les tests négatifs à l'éthylène glycol en diffraction des rayons X (figure III.4.) laissent penser que la formation du gel provient de la finesse des grains d'illite (à peine quelques microns) et non de la présence de gonflants. Ce solide possède effectivement une surface spécifique plus importante que le reste du culot, comme le montrent les mesures réalisées par volumétrie point par point à l'azote sur les fractions gel et résidu d'un culot de centrifugation après 2 échanges NaCl (noté 2NaCl). Les surfaces spécifiques mesurées sont de 184 m^2/g pour la fraction granulométrique la plus fine et seulement de 116 m^2/g sur le résidu. Pour cette raison, seule la fraction de plus grande surface sera utilisée pour la suite de l'échange.

Sur les 50 g d'illite tamisée (à 38 μm) mis avant décarbonatation, seuls 15 à 19 g (31 à 38%) de gel seront récupérés.

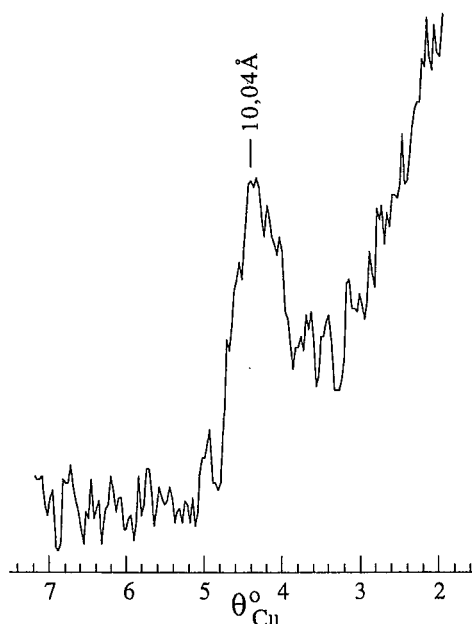


Figure III.4. : Diffractogramme X du gel de l'illite décarbonatée, lavée deux fois, après traitement une nuit à l'éthylène glycol.

III.2.4. Préparation des fractions homoioniques

Cette troisième étape consiste à échanger en surface les cations compensateurs Na^+ du gel séché, désaggloméré et quarté, par les cations X^{n+} souhaités. L'échange se fait selon le même principe qu'à l'étape précédente avec NaCl . Cependant, pour faciliter l'homogénéisation des suspensions au moment des échanges, la poudre est préalablement mélangée avec de l'eau ultra-pure à raison de 70 grammes par litre avant passage aux ultrasons. Les suspensions dans l'eau sont alors moins visqueuses que celles dans les solutions de chlorure XCl_n . La solution de chlorure du cation à échanger à 2N, est ensuite ajoutée à cette pulpe homogène en volume équivalent.

L'opération (échange suivi d'un lavage) est répétée cinq fois. L'argile échangée est ensuite lavée jusqu'à élimination des chlorures du surnageant de centrifugation (test AgNO_3). Le culot gélatineux est séché 24 à 48 heures, à 75°C dans une étuve ventilée. Le produit sec est désaggloméré avec le broyeur Retch RM1 et conservé sans précaution particulière dans un poudrier en plastique. Cette troisième partie de la préparation a un bon rendement : de 79 à 95%, ce qui donne globalement pour l'ensemble des opérations de décarbonatation et d'échange un taux de récupération de l'argile compris entre 25 et 36%.

Tout ce mode opératoire a été mis au point sur l'illite- Na par contrôle du rendement d'échange et de la distribution superficielle en cations différents de Na^+ . Les principales variantes dans la préparation de l'illite- Na résident dans l'absence de lavage entre les échanges NaCl , comme cela se fait classiquement (Shainberg *et al.*, 1980 ; Montargès, 1997), ainsi que la non séparation du solide en fonction de sa granulométrie avant le 5^{ème} échange. Ces écarts

expérimentaux peuvent être à l'origine de divergences quant aux propriétés de l'illite-Na. Le rendement de cet échange n'est que de 22%.

Les lavages entre les différents échanges dans la deuxième et troisième partie de la préparation ont été préconisés pour éviter la formation de complexes superficiels XCl^{\oplus} . Spósito *et al.* (1983) préfèrent pour cette raison, réaliser les échanges avec des peroxydes. Cependant, les sels de chlorure présentent l'avantage sur les peroxydes de moins altérer la surface des minéraux à échanger. Quant aux complexes XCl^{\oplus} , ils n'ont pu être mis en évidence par dosage des chlorures dans l'argile. Les quantités de Cl^- mesurées sont en effet négligeables (tableau III.4.).

Illite	Réf. : décarb+2lav	2NaC 1	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
qté Cl^- (ppm)	40	46	<50	28	36	39	35	31	32	35	92
(mmol/100g)	0,113	0,130	0,141	0,079	0,101	0,110	0,099	0,087	0,090	0,099	0,259

Tableau III.4. : Quantité d'ions chlorure sur les différentes illites.

IV. CARACTÉRISATION

L'interprétation détaillée des propriétés énergétiques superficielles des solides nécessite outre le fait d'utiliser des échantillons purs, une connaissance précise des propriétés structurales et texturales des solides. Ainsi, ce chapitre a pour objet de caractériser les échantillons d'illite, depuis l'échelle de la maille (examen des propriétés cristallographiques) à celle de l'agrégat (étude des propriétés texturales).

IV.1. PROPRIÉTÉS CRISTALLOCHIMIQUES

La formule structurale déduite des analyses chimiques est d'autant plus précise et fiable que l'échantillon est pur. Cet aspect a déjà été envisagé dans un paragraphe précédent par le biais de la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Les échantillons sont apparus purs. Cependant, la pureté des solides a également été testée par analyses thermiques. Cette technique permet, en outre, d'obtenir des informations sur la teneur en eau des matériaux de l'étude. Enfin, un calcul de maille sera présenté, ainsi que les résultats de mesure de la capacité d'échange cationique des différents échantillons.

IV.1.1. Analyses thermiques

Les courbes sont automatiquement normées par rapport à la masse initiale d'échantillon.

IV.1.1.1. Analyses thermiques gravimétriques et différentielles

Les analyses thermiques ont été réalisées sur tous les solides. Dans un premier temps, les résultats seront détaillés dans le cas de l'illite-Na puis généralisés aux autres échantillons.

IV.1.1.1.1. Cas de l'illite-Na

La courbe d'analyse thermique différentielle de l'illite-Na (figure IV.1.) est caractérisée par deux phénomènes endothermiques. Elle est typique d'une illite (Gabis, 1963). La réaction endothermique vers 100°C (25°-170°C) est liée au départ d'eau physisorbée et de l'eau d'hydratation des cations compensateurs. Le pic endothermique vers 500°C (350°-570°C), évasé vers les basses températures, correspond à la déshydroxylation des feuillets ou perte de l'eau de structure. Enfin, le crochet endothermique vers 840°C traduit la destruction du réseau qui est immédiatement suivie par une recristallisation (crochet exothermique vers 850°C) en hercynite FeAl_2O_4 (figure IV.2.). Ce dernier pic est difficilement discernable du fait d'une dérive de la ligne de base de la courbe d'ATD.

Le thermogramme de l'illite-Na et sa dérivée "DTG" retranscrivent les deux pertes de masse (figure IV.3.) mais les bornes des différents phénomènes sont difficiles à fixer de manière précise. Il n'existe pas de plateau bien défini. Les bornes seront donc déterminées au mieux dans chacun des cas.

Entre 25° et 170°C, l'illite-Na perd 5,4% de sa masse initiale (soit 8,76 mg). Jusqu'à 350°C, elle perd encore 0,32% (0,52 mg) de sa masse. Les pertes de masse ne sont données qu'à titre indicatif car le choix des bornes reste relativement subjectif.

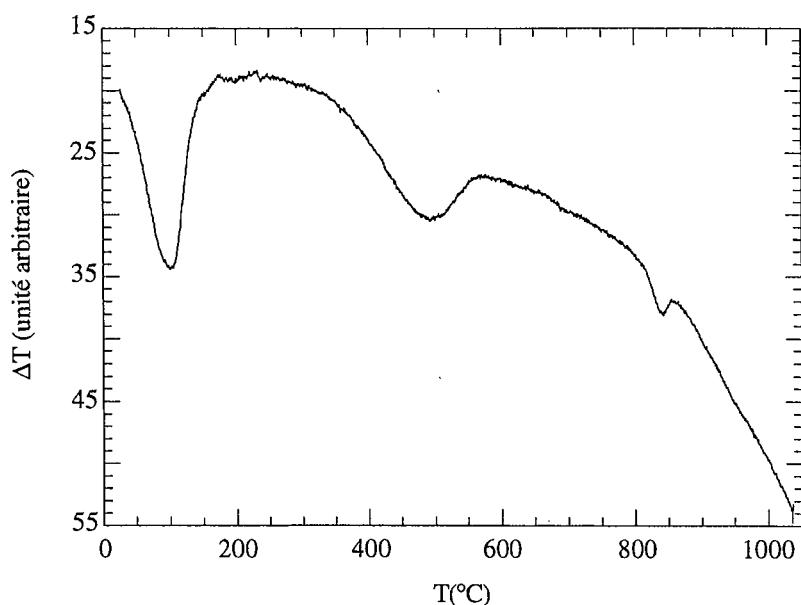


Figure IV.1. : Courbe d'analyse thermique différentielle de l'illite-Na.

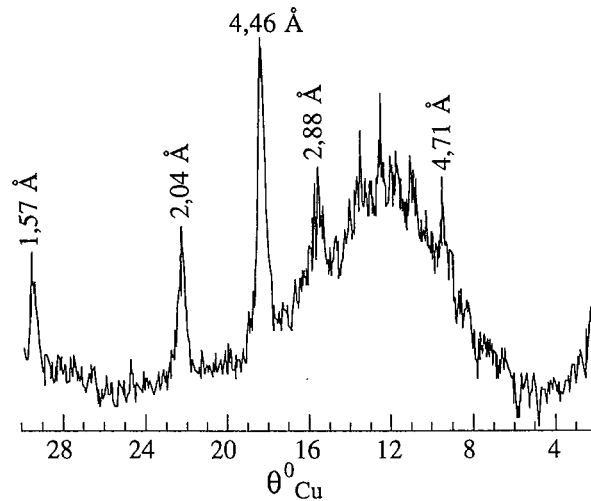


Figure IV.2.: Diffractogramme X de l'échantillon d'illite-Rb après chauffage à 1036°C (fiche JCPDS n° 34-192) ; le même spectre a été obtenu pour les illites-Li et -K calcinées à 1036°C.

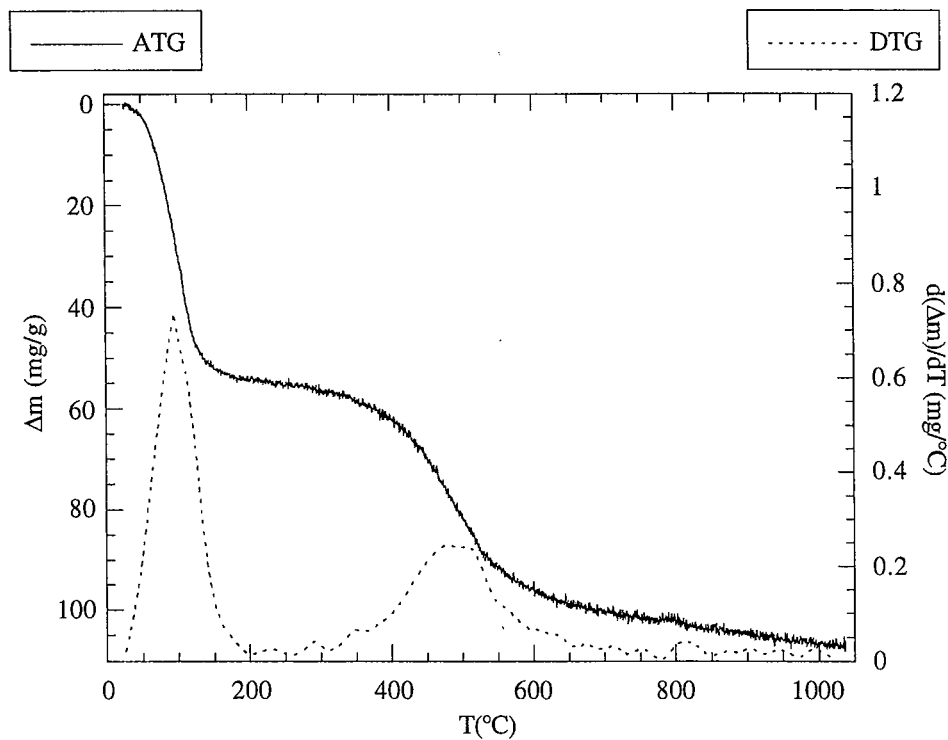


Figure IV.3.: Courbe thermopondérale de l'illite-Na et sa dérivée.

L'eau hygroscopique constitue donc environ 5,7% de la masse initiale de l'illite-Na et s'éliminerait a priori en deux étapes.

L'eau de constitution (groupements hydroxyles internes ou des faces latérales) de l'illite-Na représente environ 4,6% de la masse initiale de l'échantillon (6,3 mg entre 350°C et 1036°C) soit 4,9% par rapport à la masse de l'échantillon à 350°C. Cette teneur est proche de la

teneur théorique d'une illite (4,5%) (Gabis, 1963) ce qui en l'absence d'autres phénomènes confirme la pureté de l'échantillon étudié.

IV.1.1.1.2. Influence du cation compensateur superficiel

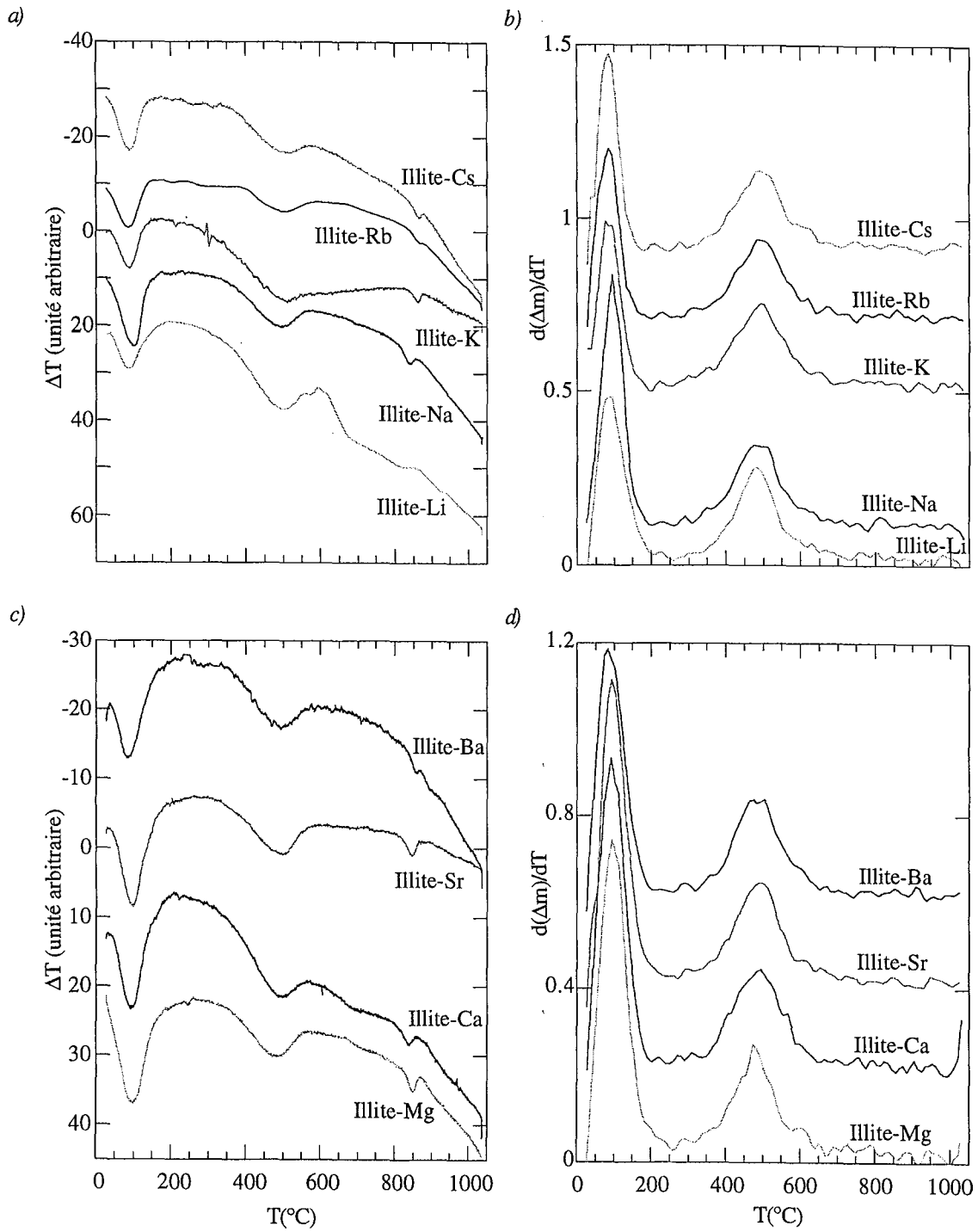
De même que dans le cas de l'illite-Na, les courbes ATD des autres échantillons ne présentent pas de pics caractéristiques d'impuretés ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$, ...) (figure IV.4).

Comme on pouvait s'y attendre, la nature du cation compensateur de surface influence peu la position des pics de deshydroxylation qui débutent entre 315 et 375°C, selon les illites et prennent fin vers 550°C à 580°C. Leur maximum se situe au environ de 500°C. Le pic de déshydratation est au contraire légèrement sensible à la charge de ces cations tant en position qu'en largeur. Le minimum du pic se trouve entre 85°C et 90°C pour les illites monovalentes et à un peu plus haut en température pour les divalentes (92°C à 97°C). Les températures finales s'étendent entre 150°C et 180°C pour les échantillons monovalents et 200°C à 220°C pour les divalents. Ces différences de température entre solides monovalents et divalents traduisent une hydratation supérieure des divalents. Pour tous les matériaux étudiés, la recristallisation a lieu après 810°C.

D'après les analyses thermogravimétriques, les illites monovalentes perdent moins d'eau d'hydratation (4,4 à 5,0% de leur masse initiale) que les divalentes (5,6 à 7,2% de leur masse initiale), exception faite de l'illite-Na (5,7%) (tableau IV.1., figure IV.4.). Par contre, l'illite-Na perd beaucoup moins d'eau que les autres illites au cours de la seconde phase de la déshydratation.

Les teneurs en eau d'hydratation des illites divalentes semblent suivre les propriétés d'hydratation de leurs cations compensateurs superficiels. Ces propriétés seront développées dans le chapitre interaction avec l'eau (chapitre IV). Cette relation n'est pas observée dans le cas des solides monovalents.

En ce qui concerne la phase de deshydroxylation des feuillets argileux, le cation compensateur de surface ne modifie pas les pertes de masse. Pour la première étape, celles-ci sont voisines de $3,9 \pm 0,3\%$ de la masse initiale de l'argile et atteignent seulement 0,7 à 1% de la masse initiale pour la dernière étape (entre 700°C et 1036°C). L'eau de constitution des illites varie donc entre 4,4% et 5,1% de la masse initiale (ou 4,6% à 5,5% par rapport à la masse de l'échantillon en fin de phase de déshydratation, vers 360°C).



Figures IV.4. : a- ATD des illites monovalentes ; b- DTG des illites monovalentes ; c- ATD des illites divalentes ; d- DTG des illites divalentes.

Illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
perte de masse (mg/g)									
1 ^{er} pic endo 25°<T ₊ (°C)<165°±15°	43,6	54,0	35,4	35,6	39,2				
25°<T ₊₊ (°C)<200°±20						64,9	61,8	58,8	50,2
1 ^{er} pseudo-plateau 165±15<T ₊ °<360±15	6,6	3,2	9,9	8,3	7,5				
200±20<T ₊₊ °<340±20						7,3	6,6	6,4	5,5
% eau d'hydratation	5,02%	5,72%	4,53%	4,39%	4,67%	7,22%	6,84%	6,52%	5,57%
2 ^{ième} pic endo 360±15<T ₊ °<565±15	41,7	38,7	39,4	37,9	37,0				
340±20<T ₊₊ °<575±10						36,9	41,8	39,5	40,1
2 ^{ième} pseudo-plateau 565±15<T ₊ °<1036	7,9	7,0	8,5	6,5	8,1				
575±10<T ₊₊ °<1036						10,0	9,6	8,9	8,9
% eau de constitution	5,22	4,85	5,02	4,64	4,73	5,05	5,52	5,18	5,19
eau totale (mg/g)	99,8	102,9	93,2	88,3	91,8	119,1	119,8	113,6	104,7

Tableau IV.1. : Pertes de masse en milligramme par gramme de solide des différentes illites en fonction de la température ; la teneur en eau de constitution est calculée pour un état sec correspondant à la fin du 1^{er} pseudo-plateau (vers 360°C).

Ainsi, deux types d'eau sont détectables par ces analyses thermiques : une eau d'hydratation qui correspond à l'eau adsorbée à la surface des illites, liée aux cations compensateurs superficiels et une eau de constitution. Cependant, il n'est pas possible de connaître avec exactitude les domaines d'élimination de chacun. Ceci qui rend délicate toute étude quantitative.

Afin d'analyser l'influence du cation de surface sur le processus de déshydroxylation, les analyses thermopondérales ont été normalisées entre 250 et 1036°C (figure IV.5.). Aux erreurs expérimentales près, les courbes sont superposées ce qui montre que les cations superficiels n'ont pas d'effet majeur sur cette réaction. De plus, cela suggère que les dernières molécules d'eau d'hydratation des cations ont été éliminées à 250°C.

Pour la suite de cette étude, l'état sec de référence est choisi à 250°C. Les teneurs en eau des divers matériaux, calculées pour cette température sont présentées dans le tableau IV.2.

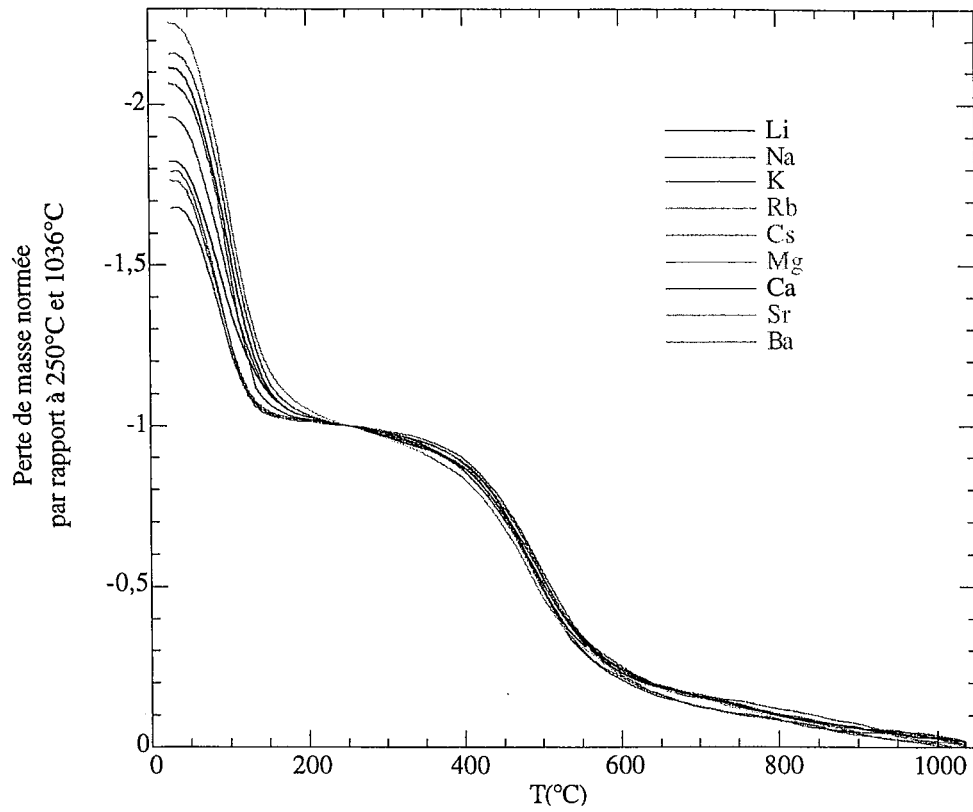


Figure IV.5. : Courbes thermopondérales des différentes illites, normalisées entre 250°C et 1036°C.

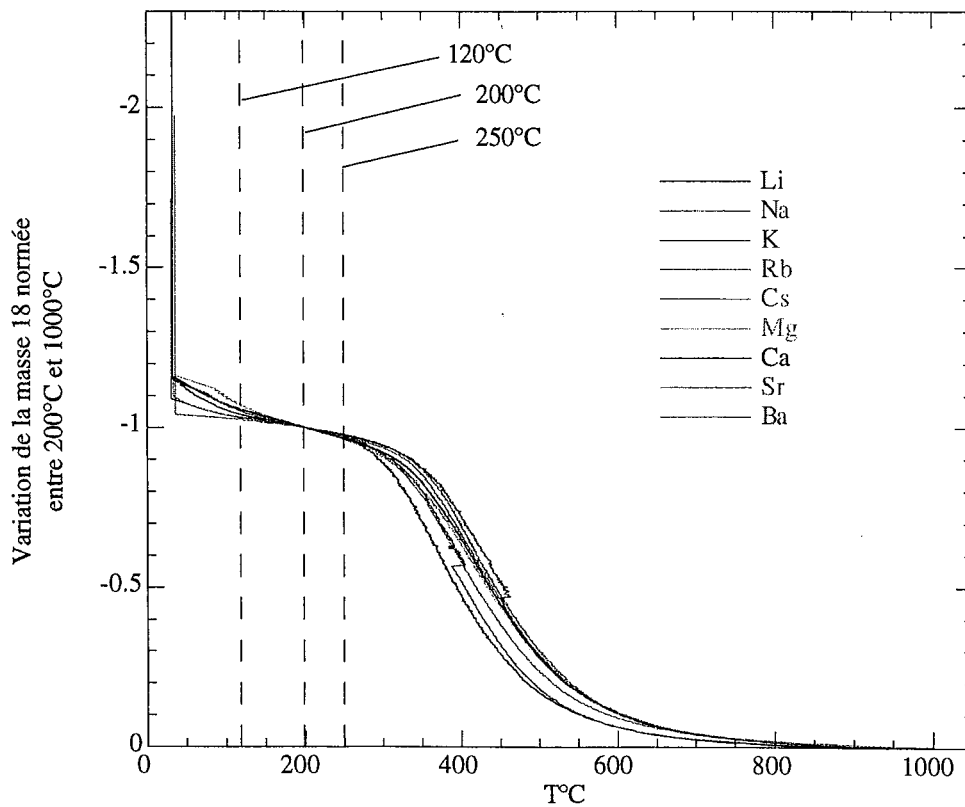


Figure IV.6.: Courbes d'analyse thermique à cinétique contrôlée des différentes illites, de la température ambiante à 1000°C, normées par rapport à la masse des échantillons à 200°C et à 1000°C.

Illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
% perte de masse									
eau d'hydratation (25°C - 250°C)	4,54	5,52	3,75	3,80	4,08	6,66	6,36	6,15	5,21
eau de constitution (250° - 1036°C)	5,61%	5,44%	5,67%	5,16%	5,19%	5,58%	5,91%	5,53%	5,48%

Tableau IV.2.: Pourcentages de pertes de masse retenus.

Les analyses thermiques mettent en évidence que la quantité d'eau structurale est supérieure à la quantité d'eau théorique. Ce phénomène est classiquement observé dans le cas des illites (Newman and Brown, 1987). Il est généralement interprété comme résultant de la présence de molécules d'eau piégées dans la structure. Cependant ces auteurs ne prennent le plus souvent pas en compte la présence des hydroxyles des faces latérales. Yvon *et al.* (1987) donnent sur les faces latérales des densités moyennes de 10 SiOH par nm² et 5 AlOH par nm². L'absence de paliers tranchés sur les thermogrammes ne permet toutefois pas une quantification précise de l'eau de bordure.

IV.1.1.2. Analyses thermiques à cinétique contrôlée

Du fait de la mise sous vide de l'échantillon, l'analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC) d'un échantillon perd une partie de l'information sur l'eau adsorbée si bien que les processus liés aux cations ne peuvent être observés et rendent l'analyse quantitative délicate. De plus, les thermogrammes obtenus (figures IV.6. et IV.7.) ne font pas apparaître de palier. Cette méthode ne permet donc pas de résoudre le problème de bornes rencontré en ATG-ATD. Elle apporte par contre la confirmation du choix de l'état sec à 250°C. Sous un vide de 10⁻² mbar, les pertes de masse avant 250°C sont limitées et ne s'accompagnent pas de modifications structurales significatives.

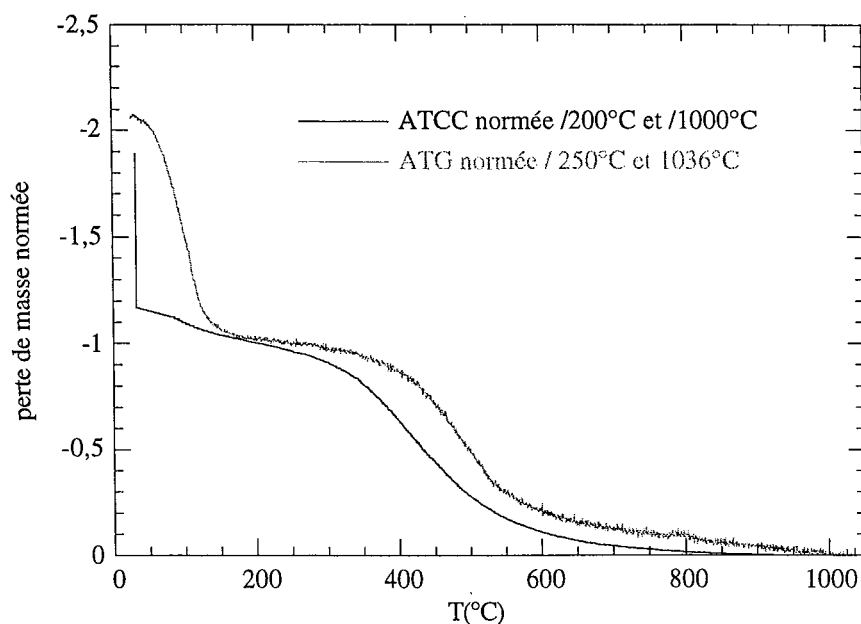


Figure IV.7.: Comparaison des courbes d'analyse thermique gravimétrique et à cinétique contrôlée sur l'illite-Na.

L'évolution des masses les plus significatives par rapport à la température, non normées par rapport au temps, est présentée figure IV.8. dans le cas de l'illite-Na. Les courbes obtenues pour les autres échantillons sont disponibles en annexe A. Le spectromètre de masse révèle que l'eau est le composé majoritairement libéré par les échantillons ($m/z = 18$). Il montre également la présence de carbonates en très faible quantité ($m/z = 28$ et 44), à partir de 600°C ce qui confirme les données d'infrarouge et de diffraction des rayons X. Enfin, les pressions partielles des composés organiques ($m/z = 41$) sont si faibles que l'on peut considérer que l'échantillon n'est pas contaminé.

Dans le cas des illites monovalentes une autre masse apparaît, $m/z = 30$. Cette masse peut être attribuée à du monoxyde d'azote et pourrait être révélatrice de la présence de sites de très forte énergie comme cela a déjà été observé dans le cas du talc (Michot *et al.*, 1994) et du TiO_2 (résultats non publiés).

La comparaison des thermogrammes (figure IV.7.) montrent qu'il y a de l'ordre de 50°C d'écart entre l'ATG et l'ATCC. Les courbes d'ATCC (figure IV.6.) ont donc été normalisées entre 200 et 1000°C . Les mêmes phénomènes que ceux observés sur les ATG (figure IV.5.) sont révélés sauf pour les illites-Li et -K qui présentent un décrochage accidentel.

Lors des étapes de dégazage, avant adsorption de gaz, la température ne devra donc pas dépasser 250°C pour éviter toute modification structurale.

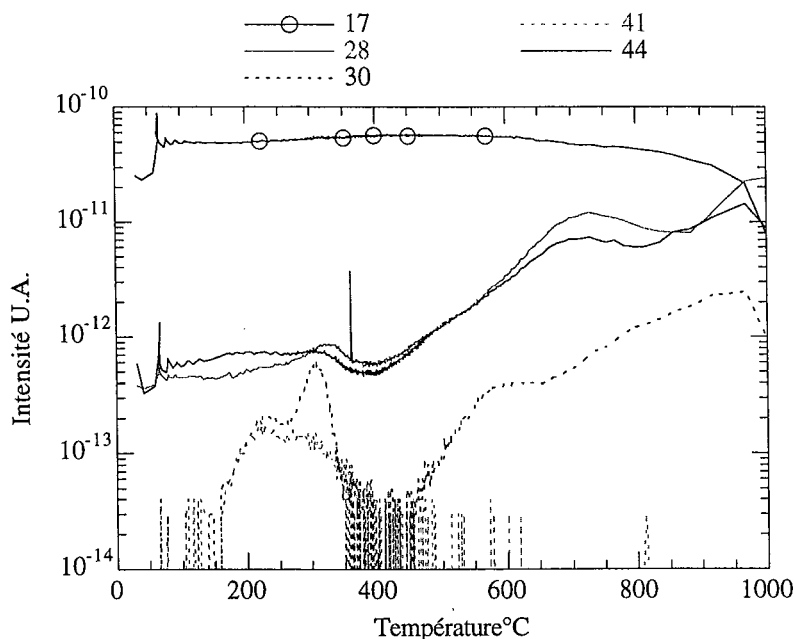


Figure IV.8. : Évolution des pressions partielles normées et intégrées des masses 17, 28, 30, 41 et 44 en fonction de la température, pour l'illite-Na.

IV.1.1.3. Conclusions des analyses thermiques

En conclusion, les analyses thermiques montrent que :

- la quantité d'eau d'hydratation superficielle dépend de la nature du cation. Cet aspect sera discuté de manière plus exhaustive dans le chapitre consacré aux interactions illites-eau
- les températures de départ de l'eau physisorbée ou liée aux cations compensateurs superficiels s'étalent de l'ambiante à 250°C (-50°C pour l'ATCC)
- les températures de déshydroxylation ne sont pas influencées par la nature du cation superficiel
- aucune impureté n'est mise en évidence
- la quantité d'eau structurale est supérieure à la quantité d'eau théorique. Ceci peut être attribuer aux hydroxyles des faces latérales. Aucun palier ne se détache nettement sur les thermogrammes ce qui rend impossible toute détermination quantitative précise de l'eau de bordure.

IV.1.2. Détermination de la formule structurale

Il est évident que les propriétés superficielles des particules d'illite sont fonction de la quantité de cations superficiels et de leur distribution structurale (neutralisation de défauts de charge tétraédrique ou octaédrique, faces latérales). Ainsi, il est nécessaire d'établir de manière

aussi précise que possible la formule structurale des illites étudiées. Celles-ci ont été calculées à partir de mesures de compositions chimiques réalisées en roche totale et en microsonde électronique.

IV.1.2.1. Mesures expérimentales

Les analyses obtenues sont rassemblées dans les tableaux IV.3. et IV.4. Les incertitudes sur les mesures d'analyses quantométriques correspondent aux erreurs expérimentales, celles sur les résultats de microsonde sont égales à deux fois les écart-types des moyennes des données expérimentales et majorent dans la plupart des cas les incertitudes de dosage.

oxyde échantillon	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	X _{n/2} ⁿ⁺ O %	Perte au feu %
Illite-Li	50,37 ±0,5	20,61 ±0,2	7,46 ±0,07	4,31 ±0,04	0,05 ±0,0005	0,06 ±0,0006	5,92 ±0,06	0,54 ±0,03	10,45 ±0,1
Illite-Na	48,25 ±0,5	19,71 ±0,2	6,77 ±0,07	4,08 ±0,04	0,05 ±0,0005	1,19 ±0,01	5,62 ±0,6	/	13,95 ±0,1
Illite-K	49,95 ±0,5	20,34 ±0,2	7,11 ±0,07	4,18 ±0,04	0,02 ±0,0002	0,04 ±0,0004	7,38 ±0,07	/	10,24 ±0,1
Illite-Rb	49,35 ±0,5	20,28 ±0,2	7,15 ±0,07	4,17 ±0,04	0,04 ±0,0004	0,05 ±0,0005	5,75 ±0,06	3,61 ±0,18	9,55 ±0,1
Illite-Cs	47,84 ±0,5	19,71 ±0,2	6,91 ±0,07	4,08 ±0,04	0,05 ±0,0005	0,06 ±0,0006	5,71 ±0,06	3,29 ±0,16	11,59 ±0,1
Illite-Mg	48,22 ±0,5	19,52 ±0,2	6,79 ±0,07	4,67 ±0,05	0,15 ±0,002	0,09 ±0,0009	5,52 ±0,06	/	14,25 ±0,1
Illite-Ca	48,97 ±0,5	20,09 ±0,2	6,91 ±0,07	4,15 ±0,04	1,16 ±0,01	0,06 ±0,0006	5,80 ±0,06	/	12,10 ±0,1
Illite-Sr	48,49 ±0,5	19,79 ±0,2	6,98 ±0,07	4,09 ±0,04	0,16 ±0,002	0,05 ±0,0005	5,52 ±0,06	1,70 ±0,09	12,20 ±0,1
Illite-Ba	48,08 ±0,5	19,62 ±0,2	6,86 ±0,07	3,94 ±0,04	0,10 ±0,001	0,06 ±0,0006	5,63 ±0,06	2,71 ±0,14	11,26 ±0,1

Tableau IV.3. : Teneurs pondérales expérimentales des différentes argiles, données par les analyses en roche totale, exprimées en poids d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon étuvé à 110°C (les erreurs relatives sont expérimentales).

élément échantillon	Si %	Al %	Fe %	Mg %	Ca %	Na %	K %	X %	O %
Illite-Na ⁽¹⁾	25,76 ±0,19	12,01 ±0,50	4,90 ±0,72	2,69 ±0,003	0,07 ±0,05	0,96 ±0,06	5,38 ±0,63	/	44,67 ±0,81
Illite-Cs	23,78 ±0,45	10,96 ±0,20	4,78 ±0,60	2,51 ±0,11	0,06 ±0,08	0,11 ±0,05	5,06 ±0,26	3,79 ±0,47	41,19 ±0,64
Illite-Mg ⁽¹⁾	26,14 ±0,85	12,37 ±0,75	5,14 ±0,80	3,27 ±0,16	0,16 ±0,05	0,15 ±0,03	5,42 ±0,14	/	45,63 ±1,78
Illite-Ca ⁽¹⁾	25,91 ±0,59	12,19 ±0,06	4,71 ±1,04	2,69 ±0,13	0,91 ±0,22	0,09 ±0,03	5,30 ±0,32	/	44,96 ±0,34
Illite-Sr	24,97 ±0,67	10,92 ±0,32	4,82 ±0,21	2,59 ±0,09	0,09 ±0,08	0,13 ±0,06	5,08 ±0,24	1,26 ±0,14	42,86 ±0,74
Illite-Ba	24,18 ±0,54	11,07 ±0,30	4,72 ±0,45	2,55 ±0,09	0,12 ±0,05	0,13 ±0,10	5,10 ±0,11	2,85 ±0,28	41,90 ±0,85

Tableau IV.4. : Teneurs pondérales expérimentales des différentes argiles, données par les analyses microsonde, exprimées en masse d'élément par rapport à la masse totale analysée (il s'agit de moyenne sur 4⁽¹⁾ ou 8 points d'analyse ; les erreurs mentionnées correspondent à 2 écart-types).

Les teneurs mesurées par les deux techniques expérimentales (analyses quantométriques et par microsonde), exprimées de la même manière sont similaires. Les mesures en microsonde des diverses illites sont un peu différentes les unes des autres, ce qui traduit une légère variabilité. Cette variabilité est surtout sensible sur les illites-Cs et -Sr. Elle affecte les éléments formateurs de réseau (Si, Al et Fe) comme les éléments modificateurs de réseau. La dispersion des données d'analyses quantométriques est plus faible. En outre, la microsonde donne globalement des taux plus élevés pour les différents éléments, compensés par une quantité plus faible en Al.

Pour les dosages microsonde de Ca et Na, les mesures sont le plus souvent en dessous du seuil de détection de la machine. Leurs teneurs n'ont donc pas de valeur physique. Toutefois, étant du même ordre de grandeur que celles obtenues en analyse en roche totale, elles ont été conservées. Les pourcentages de perte au feu sont supérieurs aux teneurs en H₂O⁺ (tableau IV.5.) qui sont eux-même supérieurs au pourcentage d'eau de constitution déduit des ATG et donc supérieures à la teneur théorique d'eau de constitution d'une illite. A 110°C, ie avant analyse, les échantillons contiennent donc encore une partie de leur eau d'hydratation. Celle-ci encore appelée eau hygroscopique (H₂O⁻) comprend l'eau adsorbée sur les surfaces libres et sur les cations Xⁿ⁺ basaux et latéraux ; elle varie de 4 à 6,7% selon le matériau (tableau IV.5.).

Illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
%H ₂ O ⁻ (à 25°C)	4,33	6,69	4,39	3,97	5,21	6,40	5,97	5,88	5,17
%H ₂ O ⁺ (à 105°C)	6,11	6,09	5,79	5,53	5,57	6,88	6,77	6,25	6,16

Tableau IV.5. Teneurs en eau hygroscopique (%H₂O⁻) et de constitution (%H₂O⁺) des différentes illites.

Les sommes des teneurs en H₂O⁻ et H₂O⁺ des différentes illites avoisinent les valeurs de perte au feu du tableau IV.3. Ceci confirme l'absence de phase carbonatée en quantité significative. L'évolution de H₂O⁻ est identique à celle de la perte de masse mesurée en ATG (tableau IV.2.) entre 25 et 250°C ; les quantités détectées sont néanmoins plus faibles. La totalité de l'eau mesurée en quantométrie est toujours supérieure à la perte de masse globale d'ATG. Ces données d'analyses chimiques sont donc plus vagues. De plus, vu les problèmes de bornes de déshydratation mis en évidence par les analyses thermiques, la division entre H₂O⁻ et H₂O⁺ est floue et n'est pas adaptée au cas des illites.

D'autres éléments ont également été dosés sur les neuf illites homoioniques. Ces analyses chimiques mettent en évidence que les échantillons ne renferment pas de carbonate ou de matière organique ($0,13 < \%_{\text{pondéral}}\text{CO}_2 < 0,41$), comme le laissent supposer les spectres infra-rouge, ni de matière soufrée ($0,005 < \%_{\text{pondéral}}\text{S} < 0,009$). Ces résultats confirment également les conclusions d'ATCC.

Les oxydes de titane, de phosphore et de manganèse détectés ont des teneurs moyennes comprises entre 0,30 et 0,42, 0,12 et 0,19 et 0,03 et 0,05 respectivement.

IV.1.2.2. Établissement de la formule structurale

IV.1.2.2.1. Formule cristallographique de l'illite

Les matériaux étudiés développent une forte surface spécifique avec une quantité de faces latérales non négligeables (particules élémentaires toutes petites, cf cliché n°6). La chimie des faces basales est connue et contrôlée. Ces faces sont composées d'atomes d'oxygène et de cations compensateurs échangeables.

A la frontière latérale du feuillet, la composition chimique et les liaisons structurales sont "cassées" et complétées par des OH⁻ qui lors de l'échange peuvent être hydrolysés et les protons remplacés par des cations Xⁿ⁺ (figure IV.9.). Comme l'ont montré l'ATG et l'ATCC, il est difficile d'évaluer exactement le pourcentage d'hydroxyles structuraux. Il n'est donc pas possible de prendre en compte les teneurs en eau pour établir la formule structurale.

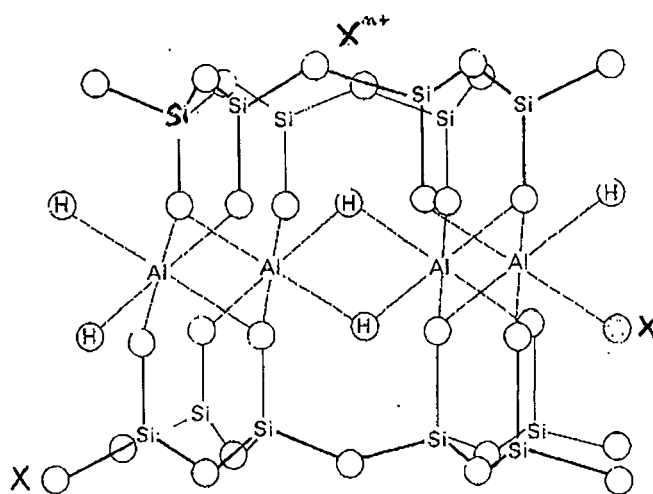
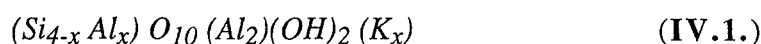


Figure IV.9.: Schéma d'un feuillet d'illite-X avec O = oxygène ; H = hydroxyle et X^{n+} = cation compensateur superficiel échangeable.

De manière générale, les cations échangeables des faces latérales ne sont pas considérés dans les calculs de formule cristallographique. Cela ne pose pas de problème lorsque les surfaces spécifiques sont faibles car les effets de bordure sont négligeables devant l'effet de masse. Ici, la surface spécifique des échantillons supérieure à $170 \text{ m}^2/\text{g}$ (paragraphe IV.3.1.) interdit de négliger les effets de bordure. La détermination de la distribution des cations entre les faces latérales et les faces basales, les résultats de volumétrie continue d'adsorption d'argon permettent de faire l'hypothèse que les cations latéraux représentent 22,5% des cations superficiels (cf chapitre V). Les calculs de maille ont donc été effectués d'une part de manière classique et d'autre part en éliminant les cations latéraux afin d'en évaluer l'influence.

D'après Caillère *et al.* (1982), une illite admet la formule structurale idéale suivante :



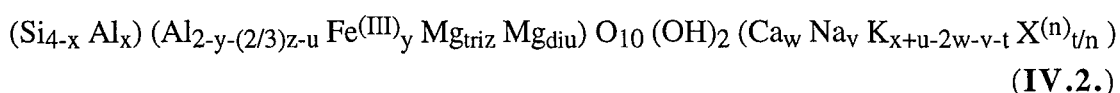
où x : nombre de substitutions isomorphiques, supposées strictement d'origine tétraédrique.

Cette formule pose la question de connaître les porteurs des éléments dosés mais non inclus dans la formule structurale. Avant tout calcul, il est nécessaire d'évaluer les éléments qui entrent dans la formule structurale. Le cas du sodium et du calcium est délicat. Ces éléments sont présents en très petite quantité mais du fait que des illites-Na et -Ca ont été "synthétisées", il est préférable de les prendre en compte afin de soustraire leur contribution pour ces deux échantillons. Toutefois, leur appartenance à des impuretés riches en sodium ou calcium telles que des feldspaths a été envisagée. Les calculs amènent à des teneurs de l'ordre de 0,8%

pondéral en albite ou anortite. Ces pourcentages sont très faibles et les éléments sodium et calcium ont été appréhendés comme faisant partie de la maille argileuse, en substitution des cations compensateurs potassium.

En ce qui concerne les porteurs de fer et d'aluminium, les résultats de DRX, IR et d'analyses thermiques (ATG-ATD et ATCC) montrent qu'il n'existe pas d'oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium dans les matériaux étudiés. En outre, l'intensité de la raie d(001) est supérieure à quatre fois celle de la raie d(002) ce qui traduit l'existence de fer en position octaédrique dans l'illite (Srodon and Eberl, 1987). Ces deux éléments sont donc entièrement attribués à la phase argileuse. D'après Gabis (1963), le fer présent dans la maille de l'illite du Puy a un statut de fer^{III} à plus de 93% et le fer^{II} a été négligé pour les calculs.

Pour ce qui est du titane et du manganèse, les calculs de formule chimique réalisés avec et sans ces éléments sont très peu différents. Pour des raisons de simplicité calculatoire, ils ont donc été omis. Ainsi en accord avec tous les résultats précédents, il apparaît qu'aucun autre composé minéralogique que l'illite n'est présent dans les matériaux étudiés. Les composés étudiés admettent donc comme formule cristallographique :



Les premiers calculs réalisés en négligeant le magnésium trioctaédrique conduisent à des résultats erronés. Mg^{tri} a donc été pris en compte dans les calculs.

IV.1.2.2.2. Méthode de calcul

Les relations entre les résultats des analyses chimiques élémentaires et les coefficients des éléments dans la formule structurale peuvent s'écrire sous la forme d'un système d'équations linéaires. Dans le cas du silicium, l'égalité s'écrira :

$$G.(4-x) = T(Si) \quad (IV.3.)$$

où G : nombre de moles de demi-mailles d'illite analysées ; T(Si) : teneur molaire en élément silicium et (4-x) le coefficient de Si dans la formule structurale (IV.2.).

Ainsi, le système admet la représentation matricielle suivante (pour une mole d'illite) :

$$\begin{bmatrix} T(E_1) \\ T(E_i) \\ T(E_8) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{P1}(E_1)... & T_{Pj}(E_1)... & T_{P7}(E_1) \\ T_{P1}(E_i)... & T_{Pj}(E_i)... & T_{P7}(E_i) \\ T_{P1}(E_8)... & T_{Pj}(E_8)... & T_{P7}(E_8) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X(P^1) \\ X(P^j) \\ X(P^7) \end{bmatrix} \quad (IV.4.)$$

où T(E_i) : teneur en élément E_i déduite du tableau IV.3. a) ou b) exprimée en moles/100g de matériau et X(P^j) : les valeurs de substitution ou inconnues à déterminer.

(IV.4.) est de la forme $T = S \cdot X$.

Pour simplifier les calculs, les teneurs des cations compensateurs superficiels divalents sont exprimées en moles d'équivalents. Afin de normaliser les teneurs des différents éléments chimiques dosés, celles-ci ont été divisées par la teneur en silicium. Cette opération réduit les erreurs sur les mesures et épargnent de renormer à 100 les valeurs du tableau IV.3.

L'équation (IV.3.) devient après le changement de variable $N = G/T(\text{Si})$:

$$N.(4-x) = 1 \quad (\text{IV.5.})$$

et l'équation matricielle (IV.4.) s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \text{Si / Si} \\ \text{Al / Si} \\ \text{Fe / Si} \\ \text{Mg / Si} \\ \text{Ca / Si} \\ \text{Na / Si} \\ \text{K / Si} \\ \text{X / Si} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & -1 & -\frac{2}{3} & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & -2 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N \\ x.N \\ y.N \\ z.N \\ u.N \\ w.N \\ v.N \\ t.N \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6.})$$

Ce système (IV.6.) est strictement déterminé et admet donc une solution unique $\Xi = S^{-1}.T$.

Les teneurs des cations compensateurs superficiels des illites-Na, -K, -Mg et -Ca, sont obtenues en retranchant à la teneur mesurée de ces éléments, la fraction entrant communément dans la maille, déterminée à partir des autres échantillons. Malgré l'accord observé entre l'analyse en roche totale et la moyenne d'une série de microanalyses, d'un même échantillon, il faut garder en mémoire que l'erreur sur les mesures est conséquente. En effet, pour échantillonner à 10% près des particules sphériques de 1 μm de rayon, constituant 10% d'un matériau de rayon moyen 10 μm , il faudrait, si la sonde excite un volume de 3 μm^3 , 15000 observations (Hogg, 1988). C'est pourquoi, il a été choisi pour T de travailler sur les moyennes arithmétiques des teneurs de chacun des éléments dosés, en roche totale d'une part et par microsonde d'autre part. Dans ce dernier cas, les analyses des illites-Cs et -Sr ne sont pas prises en compte car elles sont apparues très perturbées par rapport à la moyenne des données microsonde. Les erreurs mentionnées dans T correspondent à 2 écart-types.

$$d'où T = \begin{bmatrix} 1 \\ 0,482 \pm 0,005 \\ 0,108 \pm 0,004 \\ 0,126 \pm 0,003 \\ 0,002 \pm 0,002 \\ 0,002 \pm 0,001 \\ 0,149 \pm 0,005 \\ 0,043 \pm 0,007 \end{bmatrix} \text{ pour les analyses en roche totale}$$

$$et = \begin{bmatrix} 1 \\ 0,485 \pm 0,013 \\ 0,097 \pm 0,007 \\ 0,121 \pm 0,002 \\ 0,003 \pm 0,002 \\ 0,006 \pm 0,003 \\ 0,150 \pm 0,005 \\ 0,043 \pm 0,012 \end{bmatrix} \text{ pour les analyses microsonde.}$$

L'erreur relative est la plus forte sur la teneur du cation compensateur. Cette teneur est donc le facteur limitant sur la précision de la formule de demi-maille (exception faite de celles du sodium et du calcium). Aussi, les calculs de maille sont effectués pour trois jeux de données :

- les valeurs moyennes de tous les éléments
- les valeurs moyennes de tous les éléments et la borne minorante de la teneur en X : $(\bar{X} - 2\sigma_x)$
- les valeurs moyennes de tous les éléments et la borne majorante de la teneur en X : $(\bar{X} + 2\sigma_x)$.

IV.1.2.2.3. Résultats

Comme cela a été souligné au paragraphe **IV.1.2.2.1.**, les calculs ont été réalisés de deux manières :

- classiquement en négligeant la présence de cations sur les faces latérales,
- en réduisant la quantité de cations échangeables des faces basales.

D'après la petite taille des particules vues en microscopie électronique à transmission (cliché 6), l'effet des bordures doit être significatif devant les phénomènes massiques. Pour cette raison, les calculs de maille ont été réalisés d'une part en considérant tous les cations X^{n+} sur les faces basales et d'autre part en otant 22,5% comptabilisés en bordure. Cette proportion (%I₁) qui sera déterminée dans le chapitre V., correspond au rapport de l'étendue des surfaces latérales sur la

IV. Caractérisation

surface totale. Compte tenu de l'influence des cations X^{n+} sur l'énergie d'adsorption sur les surfaces latérales et basales, la densité des cations est supposée la même sur les deux types de faces.

Les calculs ont été opérés sur les teneurs mesurées en analyses quantométriques et sur celles de microsonde, puis la moyenne arithmétique des valeurs obtenues est calculée. Les formules structurales moyennes obtenues sont regroupées dans les tableaux IV.6. et IV.7.

Sans %I]	Si	Al _{tétra}	Al _{octa}	Fe ^{III}	Mg _{tri}	Mg _{di}	Ca	Na	K	X ^I
Analyses quantométriques										
\bar{X}	3,537	0,463	1,242	0,382	0,208	0,237	0,007	0,007	0,527	0,152
$\bar{X} - 2\sigma_x$	3,541	0,459	1,248	0,382	0,229	0,217	0,007	0,007	0,528	0,127
$\bar{X} + 2\sigma_x$	3,533	0,467	1,236	0,382	0,188	0,257	0,007	0,007	0,526	0,177
ΔE	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$	$\pm 0,006$	$\pm 0,000_4$	$\pm 0,021$	$\pm 0,020$	± 0	± 0	$\pm 0,000_6$	$\pm 0,025$
$\Delta E/E$	0,11%	0,86%	0,48%	0,10%	9,8%	8,4%	0%	0%	0,11%	16,2%
Analyses microsonde										
\bar{X}	3,552	0,448	1,275	0,345	0,149	0,281	0,011	0,021	0,533	0,153
$\bar{X} - 2\sigma_x$	3,559	0,441	1,286	0,345	0,184	0,246	0,011	0,021	0,534	0,110
$\bar{X} + 2\sigma_x$	3,546	0,455	1,265	0,344	0,114	0,315	0,011	0,021	0,532	0,195
ΔE	$\pm 0,007$	$\pm 0,007$	$\pm 0,010$	$\pm 0,000_7$	$\pm 0,035$	$\pm 0,034$	± 0	± 0	$\pm 0,001$	$\pm 0,043$
$\Delta E/E$	0,19%	1,54%	0,81%	0,20%	23,6%	12,3%	0%	0%	0,19%	27,8%
Formule structurale moyenne										
\bar{M}	3,545	0,455	1,259	0,363	0,179	0,259	0,009	0,014	0,530	0,152
ΔE	$\pm 0,008$	$\pm 0,008$	$\pm 0,017$	$\pm 0,019$	$\pm 0,029$	$\pm 0,022$	$\pm 0,00_2$	$\pm 0,00_7$	$\pm 0,003$	$\pm 0,000_5$
$\Delta E/E$	0,23%	1,76%	1,35%	5,23%	16,2%	8,5%	22%	50%	0,57%	0,33%

Tableau IV.6.: Coefficients stœchiométriques, pour une demi-maille, des éléments constitutifs des illites : calcul classique.

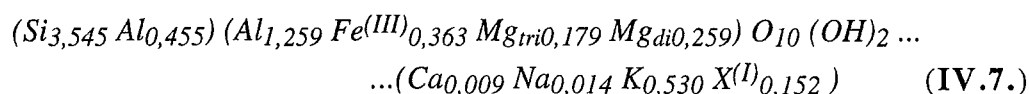
IV. Caractérisation

Sans %I _j	Si	Al _{tétra}	Al _{octa}	Fe ^{III}	Mg _{tri}	Mg _{di}	Ca	Na	K	X ^I
Analyses quantométriques										
\bar{X}	3,542	0,458	1,250	0,383	0,237	0,209	0,007	0,007	0,528	0,118
$\bar{X} - 2\sigma_x$	3,546	0,454	1,255	0,383	0,253	0,194	0,007	0,007	0,528	0,099
$\bar{X} + 2\sigma_x$	3,539	0,460	1,245	0,382	0,221	0,225	0,007	0,007	0,527	0,137
ΔE	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,000_3$	$\pm 0,016$	$\pm 0,016$	± 0	± 0	$\pm 0,000_5$	$\pm 0,019$
$\Delta E/E$	0,57%	0,68%	0,37%	0,08%	6,8%	7,4%	0%	0%	0,09%	16,2%
Analyses microsonde										
\bar{X}	3,558	0,442	1,284	0,345	0,178	0,252	0,010	0,021	0,534	0,119
$\bar{X} - 2\sigma_x$	3,564	0,436	1,292	0,346	0,205	0,226	0,010	0,021	0,535	0,086
$\bar{X} + 2\sigma_x$	3,553	0,447	1,276	0,345	0,150	0,279	0,010	0,021	0,533	0,152
ΔE	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,008$	$\pm 0,000_5$	$\pm 0,027$	$\pm 0,027$	± 0	± 0	$\pm 0,000_8$	$\pm 0,033$
$\Delta E/E$	0,15%	1,20%	0,62%	0,14%	15,4%	10,6%	0%	0%	0,15%	27,8%
Formule structurale moyenne										
\bar{M}	3,550	0,450	1,267	0,364	0,207	0,231	0,009	0,014	0,531	0,118
$\Delta E=2\sigma$	$\pm 0,008$	$\pm 0,008$	$\pm 0,017$	$\pm 0,019$	$\pm 0,029$	$\pm 0,022$	$\pm 0,002$	$\pm 0,007$	$\pm 0,003$	$\pm 0,000_5$
$\Delta E/E$	0,23%	1,78%	1,34%	5,22%	14,0%	9,5%	19%	52%	0,56%	0,42%

Tableau IV.7.: Coefficients stœchiométriques, pour une demi-maille, des éléments constitutifs des illites : en prenant en compte les effets de bordure.

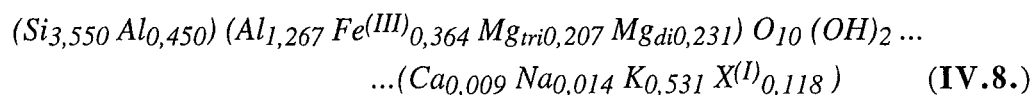
Les conclusions de ces calculs sont les mêmes quelle que soit l'hypothèse choisie pour le nombre de cations compensateurs superficiels X^{n+} . L'erreur relative sur le dosage des cations X^{n+} se répercute principalement sur le statut du magnésium (en coordinence IV ou VI). Les microanalyses électroniques sont moins précises que celles en roche totale, surtout en ce qui concerne l'erreur relative $\Delta E(X)$ sur la quantité de cation compensateur superficiel. Bien que les valeurs calculées soient similaires, les intervalles de confiance des coefficients stœchiométriques des deux formules chimiques (l'une obtenue avec les données en roche totale et l'autre par microsonde) ne se recoupent pas. La moyenne arithmétique de ces deux jeux d'indices semble donc réaliste.

Ainsi, dans l'hypothèse de particules à grandes surfaces basales, la formule structurale des échantillons étudiés est la suivante :



Le déficit de charge tétraédrique est de 0,455 et celui d'origine octaédrique est de 0,259. Plus d'un tiers du déficit de charge du feuillet (0,714) est donc dû à des substitutions isomorphiques en position octaédrique. Ceci est en accord avec les calculs de Tessier (1984), sur la même illite mais non purifiée ($z_{\text{tétra}} = 0,52$ et $z_{\text{octa}} = 0,28$).

Lorsque 22,5% des cations compensateurs superficiels X sont affectés aux faces latérales, le calcul donne une formule de demi-maille avec autant de défauts tétraédriques ($z_{\text{tétra}} = 0,450$) et un peu moins en octaédrique ($z_{\text{octa}} = 0,231$). Elle s'écrit :



Les formules moyennes déduites des deux hypothèses sont peu différentes. Afin de valider l'une des hypothèses, la surface spécifique basale des échantillons a été calculée à partir des formules chimiques. La surface basale est donnée par :

$$S_{\text{basale}} = \frac{N}{M_{\text{illite}}} \cdot \mathcal{N}_a \cdot a \cdot b \cdot \frac{\sum_i Y_i + X}{X} \quad (\text{IV.9.})$$

où N : nombre de moles de demi-mailles analysées ; M_{illite} : masse molaire de l'échantillon (bordures comprises); \mathcal{N}_a : nombre d'Avogadro ; a et b : paramètres cristallographiques ; X : nombre de cations compensateurs superficiels considérés et $\sum_i Y_i$: nombre de cations compensateurs de surface autres que X.

Dans le cas de l'illite-Na les résultats sont les suivants :

Illite-Na	Analyses quantométriques	Analyses microsonde
tous les X^{n+} sur les faces basales ⁽¹⁾	154,5	149,5
S_{basale} (m^2/g)		
22,5% des X^{n+} sur les faces latérales ⁽²⁾	125,8	121,5

Tableau IV.8. : Étendues de la surface basale de l'illite-Na calculées à partir des formules structurales : (1)(IV.7.) et (2)(IV.8.).

La surface basale de l'illite-Na déterminée expérimentalement à partir de l'isotherme d'adsorption d'argon basses pressions est de 133 m^2/g . Les calculs assignant une partie des cations X^{n+} aux faces basales semblent donner de meilleurs résultats. Pour l'ensemble des autres cations, les résultats seront présentés dans la partie V. Ainsi, malgré le peu de différence entre les formules moyennes "globales" calculées selon les deux hypothèses, il apparaît plus vraisemblable pour l'interprétation des résultats à venir de retenir la seconde, évaluée pour de petites particules.

Selon ce modèle, la masse molaire d'une demi-maille d'illite varie entre 393g/mol dans le cas de l'illite-Li et 402g/mol pour l'illite-Cs soit une variation de 2,2%. La masse molaire dépend peu de la nature du cation compensateur superficiel et peut être estimée à 400g/mol. L'eau structurale (d'une molécule H₂O par maille) correspond donc à 4,5% de la masse de l'illite.

IV.1.3. Détermination de la capacité d'échange cationique des produits

Les capacités d'échange cationiques (CEC) correspondent au nombre de cations superficiels échangeables (compensateurs basaux et de bordure). Les CEC mesurées par spectroscopie UV ou recalculées à partir des dosages en absorption atomique sont concordantes à 10% près (tableau IV.9.).

Illite	-Li (<i>Li₂chauf</i>)	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
perte de masse en ATG (25° -250°C)	4,54% (3,54%)	5,52%	3,75%	3,80%	4,08%	6,66%	6,36%	6,15%	5,21%
CEC _{UV} meq/100g de matière sèche	24,3 (19,6)	38,4	28,9	28,7	27,6	42,2	42,5	39,9	35,0
CECab.at. meq/100g de matière sèche	21,4 (17,9)	39,5	31,4	30,2	27,6	40,1	41,4	38,3	35,9

Tableau IV.9. : CEC en milliéquivalent pour 100g d'argile déshydratée (ie à 250°C).

Globalement les CEC des illites monovalentes sont environ un tiers plus faibles que celles des divalentes, avec cependant de légères disparités entre les illites "de même valence". L'illite-Li a la CEC la plus faible 24 meq/100g. Les CEC des illites -K, -Rb, -Cs sont toutes voisines de 28 meq/100g. L'illite-Na possède une CEC plus élevée (38 meq/100g) qui se rapproche des valeurs mesurées pour les illites divalentes. Cette singularité de l'illite-Na par rapport aux autres illites monovalentes provient certainement du mode de préparation un peu différent de cette illite.

Les illites divalentes ont des CEC proches de 40 meq/100g celle de l'illite-Ba est un peu plus faible : 35 meq/100g.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces deux groupes de valeurs :

- soit des cations divalents superficiels sont engagés dans des liaisons avec des anions (Cl⁻, CO₃²⁻, OH⁻) et ne peuvent donc compenser que partiellement les déficits de charge du feuillet argileux
- soit les cations monovalents sont imparfaitement déplacés par les molécules de cobalthexamine.

IV. Caractérisation

La première supposition émise peut être éliminée puisque ni chlorure, ni carbonate, ni hydroxyde ne sont décelés à la surface des matériaux analysés, en quantité suffisante. Par analogie avec la cristallographie des micas vrais (Bailey, 1987, ch.III.), les ions K^+ , Rb^+ , Cs^+ , trop gros pour s'enfoncer dans les cavités hexagonales, sont comprimés à l'intérieur de la cavité hexagonale. De plus, attirés par l'hydroxyle de la couche octaédrique, ils sont difficilement lessivables. Les valeurs de CEC recalculées à partir de la composition chimique ($\approx 38 \text{ meq}/100\text{g}$) (tableau IV.11.) sont également en accord avec la seconde proposition. D'autre part, la distribution chimique des cations de surface qui compensent la charge négative du feuillet, évaluée par absorption atomique (tableau IV.10.), montre que les ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sont effectivement négligeables devant la teneur en X^{n+} (cation échangé). Les CEC sont donc bien déterminées principalement par les teneurs en cations X^{n+} . En outre, l'extraction de cations Na^+ et Ca^{2+} justifie leur appartenance à la maille de l'argile.

Illite-X	CEC _{uv} meq/100g	élément X mmol/100g	élément Na mmol/100g	élément K mmol/100g	élément Ca mmol/100g	homoionicité %	CEC _{ab.at} meq/100g
Illite-Li	23,2	15,17	0,52	2,20	1,23	74,6	20,4
(Li _{chauffée})	(18,9)	(11,06)	(0,68)	(3,08)	(1,24)	(63,9)	(17,3)
Illite-Na	36,3	34,80	/	0,92	0,80	93,3	37,3
Illite-K	27,8	28,77	0,36	/	0,52	95,4	30,2
Illite-Rb	27,6	27,06	0,18	0,75	0,52	93,2	29,0
Illite-Cs	26,5	24,80	0,18	0,65	0,42	93,7	26,5
Illite-Mg	39,4	16,58	0,75	1,75	0,86	88,7	37,4
Illite-Ca	39,8	18,50	0,37	1,42	/	95,4	38,8
Illite-Sr	37,4	16,87	0,37	1,10	0,32	94,1	35,9
Illite-Ba	33,2	16,02	0,33	0,93	0,33	94,3	34,0

Tableau IV.10. : Résultats expérimentaux d'absorption atomique et de mesure de CEC par spectroscopie UV-visible rapportés à 100g d'argile à 25°C.

A partir de la teneur des cations compensateurs de surface (X^{n+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) un rendement d'échange sur chaque illite-X peut être calculé. Il est défini par le rapport de la quantité de X^{n+} sur la quantité totale de cations de surface échangeables. Hormis les illites-Li et -Mg, il dépasse les 93%. Pour ces deux illites, les teneurs plus élevées en Na^+ , K^+ et Ca^{2+} expliquent ces plus faibles rapports. Cependant, dans le cas de l'illite-Li, peu d'ions Li^+ sont détectés (46% en moins que sur les autres illites monovalentes). Li^+ et Mg^{2+} sont les plus petits cations ; une fois déshydratés, ils sont susceptibles de se déplacer au sein de la structure et de modifier la distribution cationique superficielle (Hofmann and Klemen, 1950 ; Greene-Kelly, 1953, 1955 ; Mosser *et al.*, 1997). Ainsi, certains ions Li^+ ont pu, du fait de leur petite taille, parvenir en position octaédrique et de ce fait devenir non échangeables. D'autres pourront

s'échanger avec Na⁺, K⁺ voir Ca²⁺ dans les interfeuilletts, a priori en bordure des faces latérales.

Habituellement, ce phénomène nécessite un chauffage vers 200°C. Aussi, la CEC d'un échantillon d'illite-Li portée une nuit à 200°C a été mesurée. Les quantités d'ions Na⁺, K⁺ et Ca²⁺ relevées sont alors plus élevées, mais elles demeurent faibles. La CEC est réduite à 20 meq/100g. D'après l'effet Hofmann-Klemen (Hofmann and Klemen, 1950), cette valeur correspondrait donc au nombre de cations superficiels compensant le déficit de charge tétra et de bordure. Les capacités d'échange cationiques d'origine tétraédrique, octaédrique et de bordure calculées à partir des formules cristallographiques pour les différents échantillons, ne confirment pas cet effet. La somme des CEC tétraédrique et de bordure avoisine 28 meq/100g quelle que soit l'argile considérée. A priori, deux explications peuvent être avancées pour englober l'ensemble des résultats relatifs à l'illite-Li : les cations Xⁿ⁺ de bordure sont aussi rentrés dans la structure ou une partie des cations Xⁿ⁺ demeure non échangeable. Cette dernière proposition permettrait de surcroît de justifier la faible CEC mesurée pour les illites monovalentes.

Illite CEC calculées (meq/100g)	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba	%moyen
d'origine tétraédrique	20,6	20,4	20,3	19,9	19,6	20,5	20,4	20,3	20,1	53%
d'origine octaédrique	9,4	9,4	9,3	9,1	9,0	9,4	9,4	9,3	9,2	24%
de bordure	8,7	8,6	8,6	8,4	8,3	8,7	8,7	8,6	8,5	23%
globale	38,7	38,4	38,2	37,5	36,9	38,6	38,5	38,1	37,8	100

Tableau IV.11.: Capacités d'échange cationiques calculées à partir des données structurales des différentes illites.

En conclusion, les illites étudiées sont convenablement échangées à plus de 90% sauf pour l'illite-Li où un doute persiste. Leurs CEC mesurées se séparent en deux classes : 38 meq/100g pour les divalentes et 28 meq/100g pour les monovalentes. Dans ce dernier cas, il semblerait que l'extraction à la cobaltihexamine ne soit pas complète, fournissant une valeur de CEC par défaut.

IV.2. MORPHOLOGIE

Connaître les caractéristiques de forme et de taille des particules d'illites permet d'évaluer les différents types de surfaces du minéral développées et leurs extensions (surface latérale par rapport à la surface basale). La taille des particules induit leur comportement en suspension.

Plusieurs méthodes ont été utilisées à cet effet : la mesure du domaine cohérent à partir des diffractogrammes X, le calcul du nombre de feuillets par particule déduit des analyses chimiques, l'observation par microscopie électronique à balayage et à transmission, et enfin la diffusion laser.

IV.2.1. Domaines cohérents

La mesure du domaine cohérent permet d'apprécier le nombre minimum de feuillets identiques empilés de façon ordonnée et fixe. La superposition de ces m feuillets définit une particule primaire (Mering and Oberlin, 1971). Celle-ci comprend entre 9 et 10 feuillets (tableau IV.12.) quel que soit le cation compensateur superficiel.

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
Dcohérent de (003)	90 Å	86 Å	86 Å	86 Å	86 Å	86 Å	90 Å	94 Å	92 Å

Tableau IV.12. : Domaines cohérents déduits de la raie (003) des diffractogrammes X obtenus sur les poudres orientées.

IV.2.2. Nombre de feuillets calculés par la formule de maille

A partir du rapport entre le nombre de cations compensateurs déduits des formules structurales et de celui de cations X^{n+} , il est possible d'évaluer le nombre de feuillets par particule d'illite. En considérant 22,5% des cations X^{n+} sur les faces latérales, les mesures de microsonde conduisent à $5,9 \pm 1,9$ feuillets par particule et celles en analyses roche totale à $5,7 \pm 0,9$ soient 5 à 7 feuillets par particule. Tessier (1984) en déduisant l'épaisseur des particules de cette même illite brute, trouve des valeurs approchantes avec des particules constituées de 6 à 8 feuillets.

IV.2.3. Microscopie électronique

L'unité morphologique observée en microscopie électronique est ce que Tessier (1978) appelle un microdomaine, sorte d'agrégat constitué par l'association face à face et bord à bord d'un certain nombre de particules primaires (photos 1,2,3). Cependant, le volume d'échantillonnage étant étroit, en comparaison par exemple de celui de la diffusion (Novich and Ring, 1994), il est difficile de se situer. Aussi fréquemment, les particules observées ne sont plus que les plus petites (Cases *et al.*, 1986).

IV.2.3.1. Microscopie électronique à balayage

Les microdomaines sont de forme variée, allongés dans le cas des illites-Li (29,2 μm de longueur et 4,3 μm de largeur) et -Ca (1,8 μm de longueur et 1,4 μm de largeur pour la particule plus petite du dessus) (photos 2,3) et plus arrondis pour l'illite-Na (14,7 μm de longueur et 12,5 μm de largeur) (photo 1).

Pour des grossissements plus grands, l'organisation des argiles est détectable après dessiccation. Les particules des illites monovalentes semblent plus aplanies tandis qu'une porosité interparticulaire est décelable dans le cas de l'illite-Ca. Le bord ourlé visible de quelques feuillets permet d'estimer l'épaisseur de particules (primaires ou libres). Les unités monovalentes ont une épaisseur de 333Å pour l'illite-Na et 300Å pour l'illite-Li (photos 4,5). Ceci correspond à des microdomaines d'une trentaine de feuillets. L'illite-Ca (photo 3) présente une épaisseur de 545Å soit une cinquantaine de feuillets par microdomaine.

IV.2.3.2. Microscopie électronique à transmission

Les particules argileuses vues selon leur plan basal (photo 6), révèlent des particules toutes petites d'étendue 200Å sur 333Å, au contour polygonal. Le cliché 7 permet d'apprécier les faces latérales des particules (organisées autour d'un amas de silice). Les particules ont une épaisseur qui varie entre 152Å et 227Å, elles regroupent donc entre 15 et 23 feuillets.

IV.2.4. Diffusion laser

Les mesures soient calculées en supposant des particules d'illite sphériques. Les particules ne sont pas suffisamment allongées pour invalider le modèle. Les particules argileuses n'existent pas toujours sous la forme de particules primaires en suspension dans de l'eau. Elles se présentent plus souvent sous forme de particules plus grossières constituées de plusieurs particules primaires, désignées sous le nom de particules libres (Mering and Oberlin, 1971).

Le diamètre moyen de ces particules mesuré par diffusion de lumière varie entre 0,1 et 0,3 μm selon le cation monovalent compensateur de surface (tableau **IV.13.**). Il apparaît néanmoins que les "particules divalentes" sont sous forme agrégée (0,2 à 8 μm).

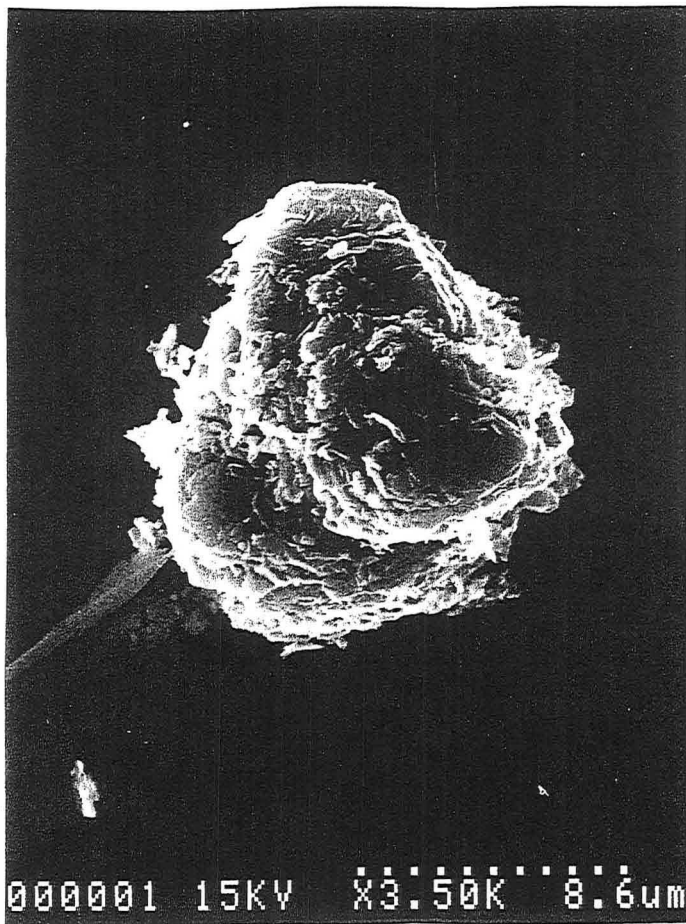


Photo 1 : Microdomaines de l'illite-Na.

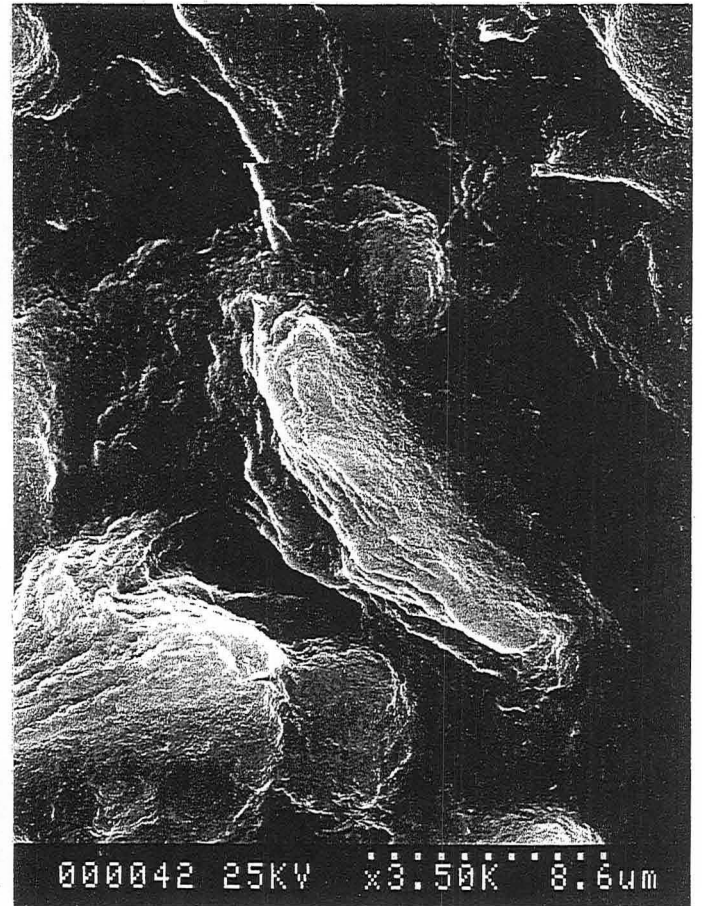


Photo 2 : Microdomaines de l'illite-Li.

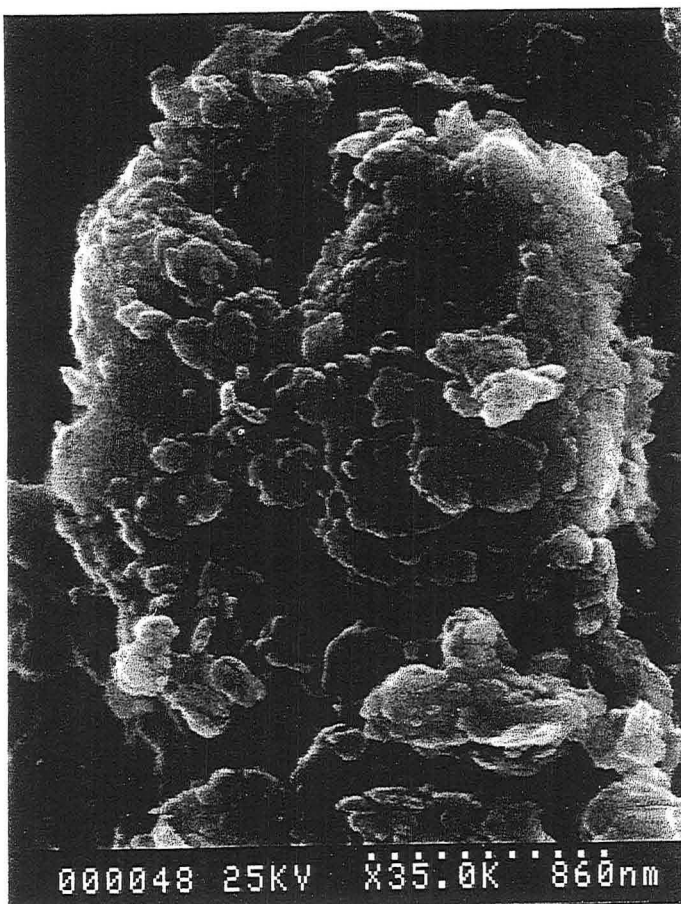


Photo 3 : Microdomaines de l'illite-Ca.

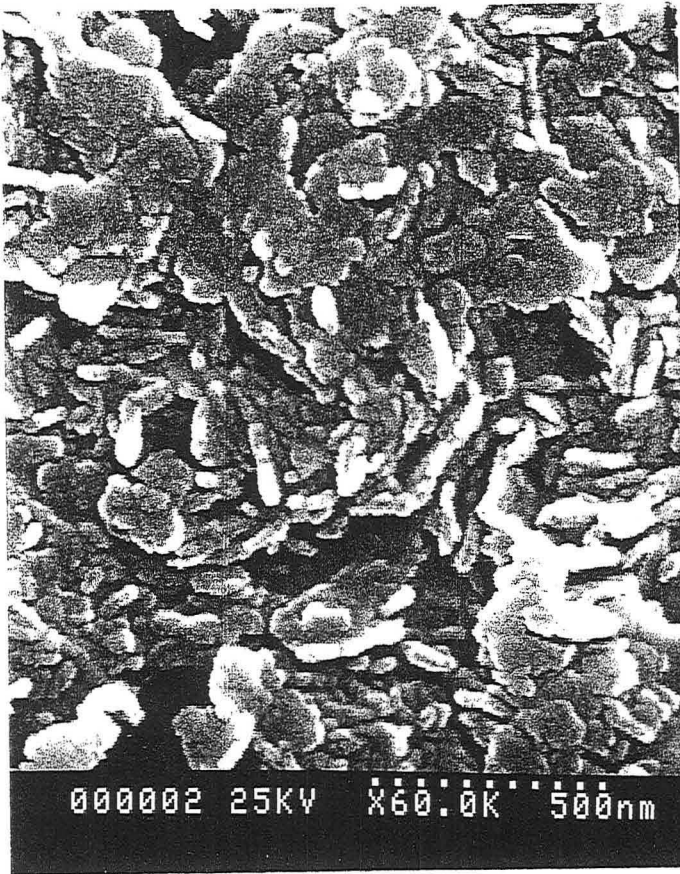


Photo 4 : Unités particulières de l'illite-Na.

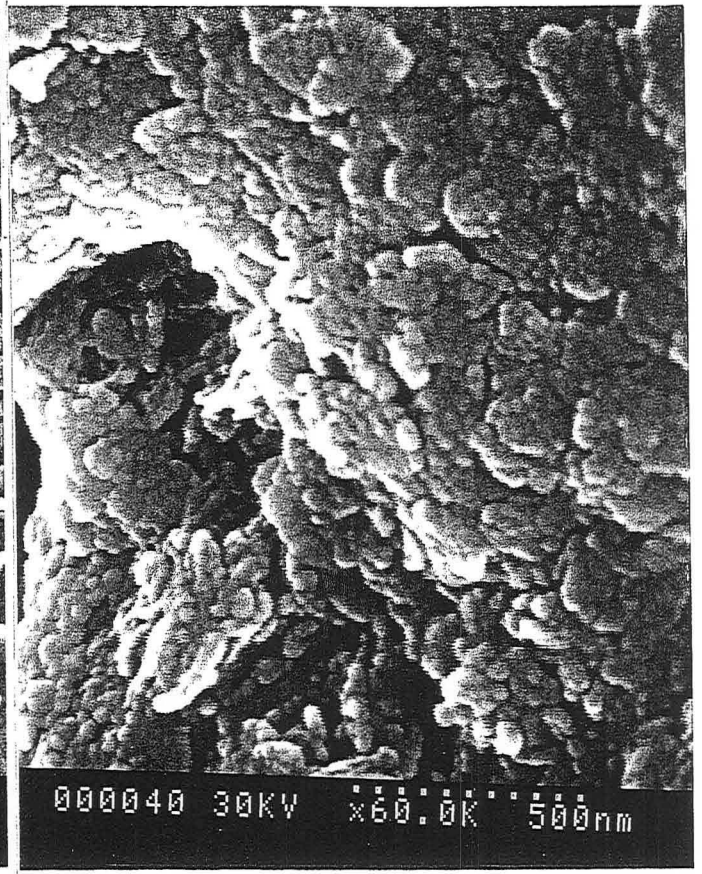
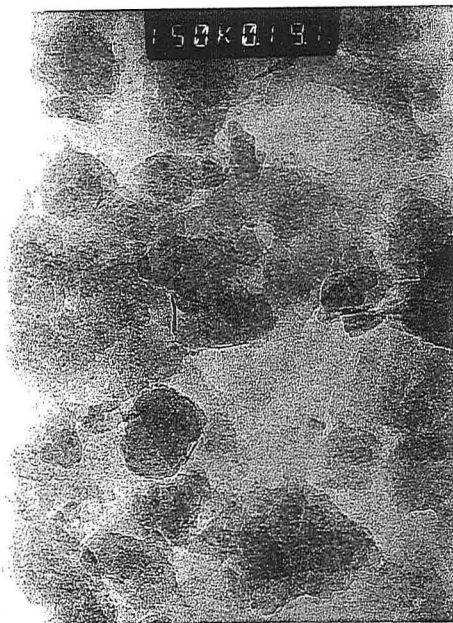
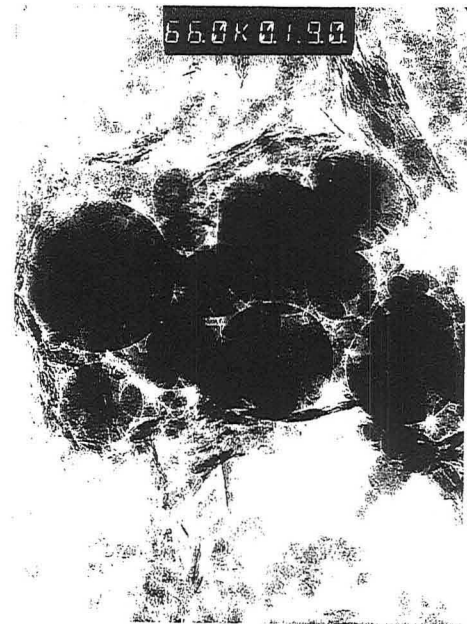


Photo 5 : Unités particulières de l'illite-Li.



60nm

Photo 6 : Faces basales de l'illite-Na.



135nm

Photo 7 : Organisation de particules de l'illite-Na autour d'amas de silice.

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
Dmoyen (µm)	0,178	0,153	0,250	0,269	0,344	5,98	8,03	0,24	0,70

Tableau IV.13.: Taille moyenne des particules d'illite mesurées en diffusion de lumière pour un angle de 120° et une ouverture de diaphragme de 150 pour les monovalentes et 90° et une ouverture de 300 pour les divalents.

IV.2.5. Conclusion sur l'analyse morphologique

Les informations fournies sont de nature différente suivant la technique employée. Cependant, il se détache que les particules d'illite sont constituées d'empilements ordonnés et fixes de feuillets face à face (selon le plan 001). Le nombre et l'extension des feuillets semblent varier avec la nature des cations compensateurs de surface.

IV.3. ANALYSE TEXTURALE

Une des caractéristiques essentielles associée à la structure cristalline d'une argile est la surface développée par ses particules. Une étude topographique des échantillons a donc été réalisée par volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote, à 77K. La surface spécifique des neuf échantillons est évaluée par traitement BET, la méthode du t-plot est appliquée pour estimer la microporosité et enfin la distribution en taille des mésopores des différentes illites est présentée.

Les isothermes d'adsorption-désorption sont tracées dans le repère (pression relative, volume d'azote adsorbé). Pour une meilleure lisibilité, les courbes des illites de même charge sont présentées sur une même figure (figures IV.10. et IV.11.) décalées en abscisse de 0,1 unité chacune. L'allure générale est la même pour toutes, elles présentent une hystérèse caractéristique de solides mésoporeux. Cependant ces hystérèses ne ferment pas (à l'exception de celle de l'illite-K). Pour une pression relative donnée inférieure à 0,4, la différence de volume entre la branche de désorption et d'adsorption est toutefois inférieure à 3,5%. Néanmoins, par crainte d'une modification texturale engendrée par les fortes pressions relatives d'azote, les cycles suivants ont été réalisés sur l'illite-Ca. A la fin d'un cycle d'adsorption-désorption, l'échantillon est dégazé à 25°C pendant 5 heures avant d'être remis en adsorption puis désorption. Les deux isothermes sont confondues (figure IV.12.). Enfin, après un dernier dégazage à 120°C pendant 6 heures, le même échantillon donne la même isotherme d'adsorption-désorption d'azote que lors des deux premiers cycles.

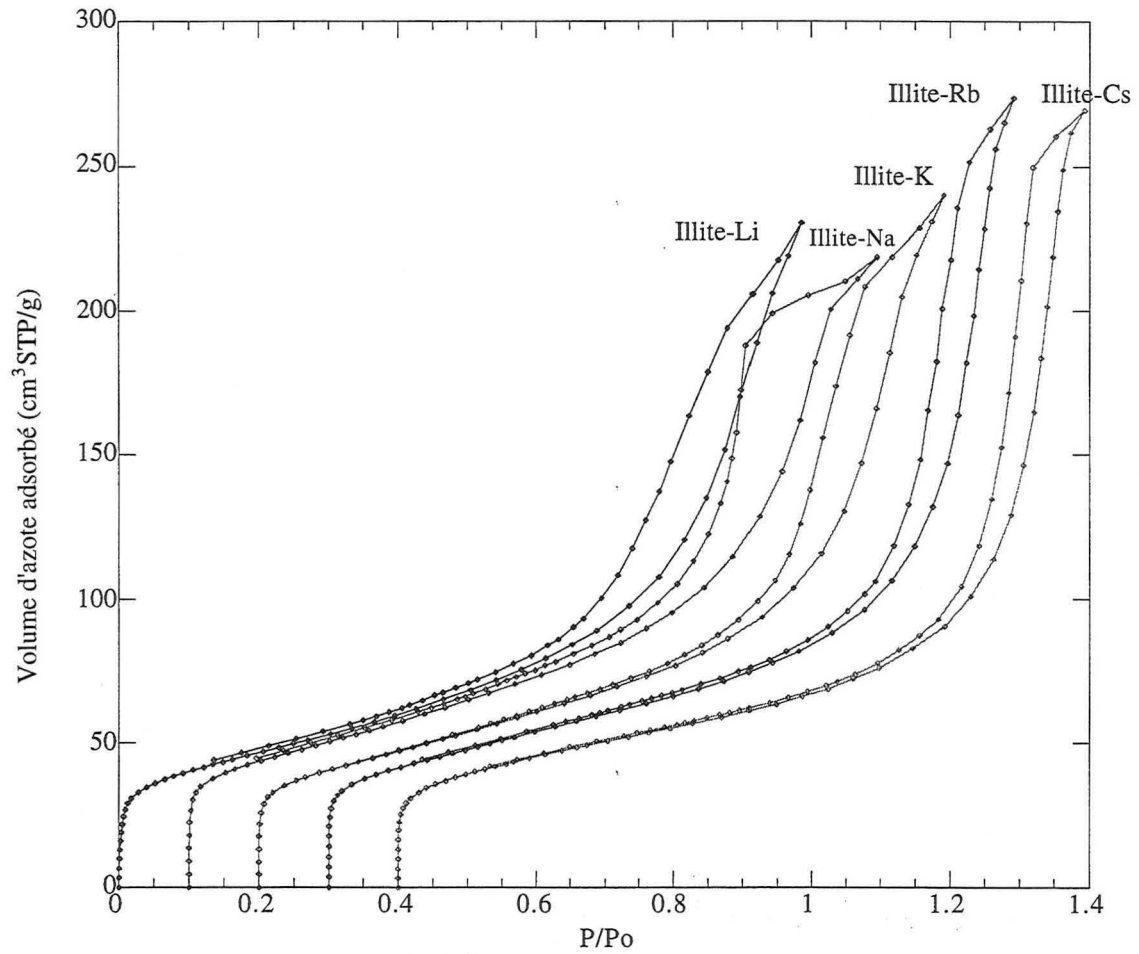


Figure IV.10. : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues par volumétrie point par point, à 77K sur les illites monovalentes.

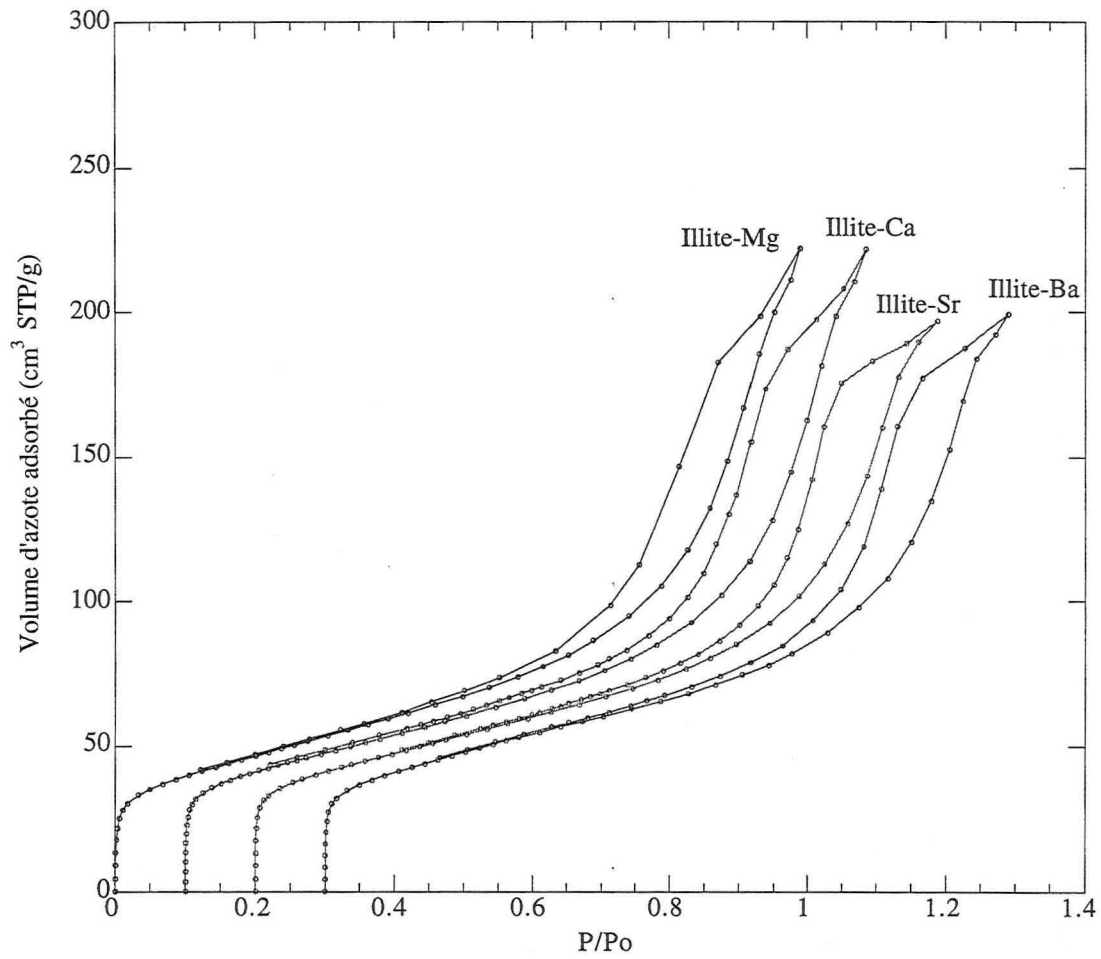


Figure IV.11. : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues par volumétrie point par point, à 77K sur les illites divalentes.

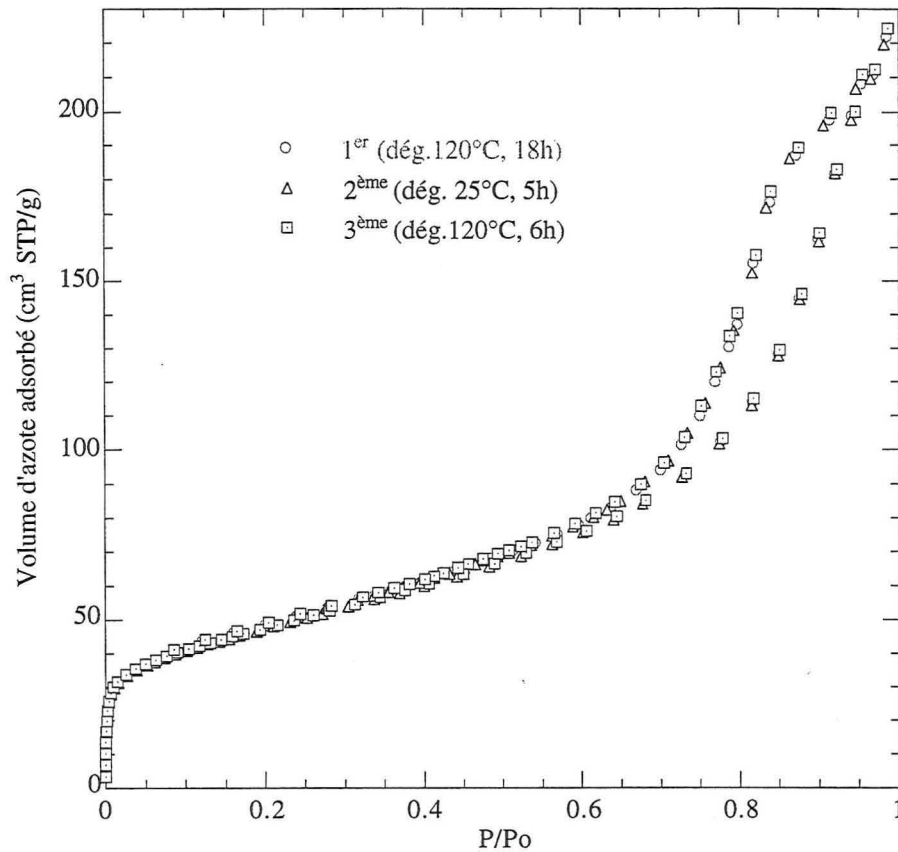


Figure IV.12. : Cycles d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur un même échantillon d'illite-Ca.

La non-fermeture peut être interprétée comme résultant du cumul des erreurs de mesure sur les quantités d'azote introduites. En outre, la superposition des trois courbes ci-dessus démontre l'excellente reproductibilité de la technique.

IV.3.1. Évaluation de la surface BET

Obtenu par la méthode BET, le volume adsorbé à la monocouche (V_m), varie très peu d'une illite à une autre. Il est de $38,7 \pm 1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ en moyenne et légèrement supérieur pour l'illite-Na avec $41,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ceci provient probablement du mode de préparation un peu différent de cette dernière (tableau IV.14.). Les surfaces spécifiques (S_s) qui en découlent sont en moyenne de $170 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'illite-Na et $163 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'illite-Cs.

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
V _m (cm ³ /g)	38,5	41,3	38,6	39,1	37,2	38,6	39,1	38,9	39,4
ΔV _m /V _m	±2,7	±2,5	±3,5	±3,7	±2,5	±3,3	±2,4	±2,4	±4,4
S _s (m ² /g)	168	180	169	171	163	169	171	170	172
ΔS _s /S _s	±3	±3	±4	±4	±3	±3	±2	±2	±4
C	141	187	168	187	175	110	159	168	128

Tableau IV.14.: Paramètres issus du traitement BET des isothermes d'adsorption d'azote obtenues par volumétrie point par point pour les différentes illites.

Les constantes énergétiques (C) reliées à l'énergie normale d'adsorption, varient entre 110 et 187. Les illites -Mg, -Ba et -Li possèdent les "énergies moyennes" d'adsorption de première couche les plus faibles.

IV.3.2. Résultats du t-plot

IV.3.2.1. Évaluation de la microporosité

Les t-plots mettent en évidence la présence de micropores en faible quantité (figure IV.13.).

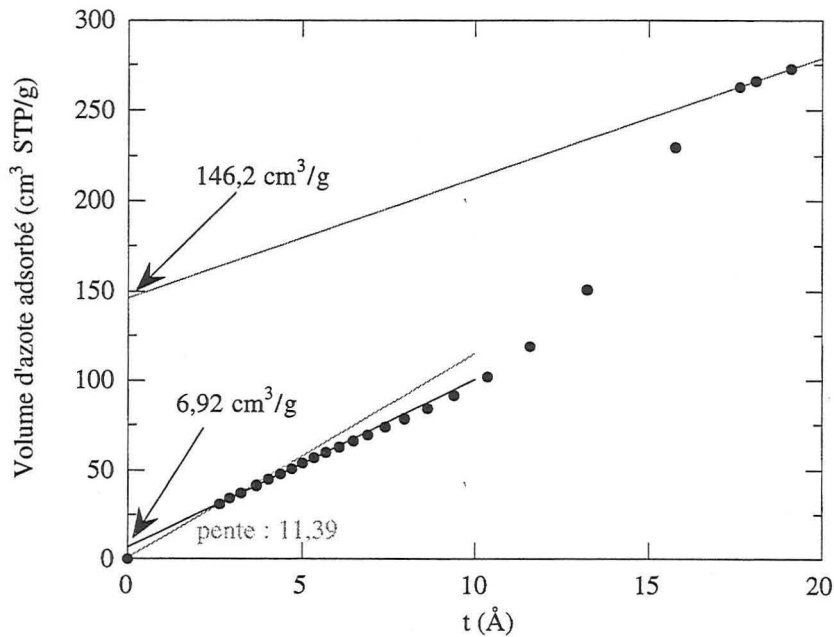


Figure IV.13. : Exemple de t-plot obtenu dans le cas de l'illite-Rb.

Les illites-Li, -Na, -K et -Mg apparaissent peu microporeuses (tableau IV.15.). Leur volume microporeux représente seulement 5,5 à 9,4% du volume adsorbé à la monocouche. Les volumes microporeux des illites-Rb, -Ca, -Sr et -Ba sont plus conséquents (15 à 17,6% de V_m). L'illite-Cs apparaît comme la plus microporeuse et le volume microporeux développé constitue 27% du volume à la monocouche. Classiquement ces volumes sont attribués à des micropores dans le cas présent, il est préférable de les associer à des sites spécifiques de la surface qui provoquent la condensation de l'adsorbat. Cela sera démontré par les résultats de volumétrie continue d'argon et d'azote (chapitre V.2.1.).

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
St (m^2/g)	163	186	170	176	170	166	171	171	177
Vmicro (cm^3liq/g)	0,005	0,006	0,005	0,011	0,016	0,003	0,009	0,010	0,010
Smicro (m^2/g)	14	17	14	31	45	9	26	28	28
Shors-micro (m^2/g)	154	166	156	145	124	157	147	146	145
Vméso (cm^3liq/g)	0,147	0,234	0,179	0,215	0,281	0,107	0,138	0,222	0,182
Shors-méso (m^2/g)	110	51	98	103	62	109	106	39	63

Tableau IV.15.: Paramètres issus du t-plot à l'azote pour les différentes illites.

IV.3.2.2. Évaluation du volume mésoporeux

La deuxième partie de la courbe "t" donne accès au volume de mésopores (figure IV.13.). Cependant, seulement trois points figurent sur cette droite ce qui rend la mesure du volume mésoporeux peu précis. Les illites-Mg, -Ca et -Li possèdent les plus faibles volumes mésoporeux (entre 0,110 et 0,152 cm^3liq/g) (tableau IV.15.). Ceux des illites-K, -Ba, -Rb, -Sr et -Na sont voisins de 0,2 cm^3liq/g . L'illite-Cs présente le plus grand volume de mésopores avec environ 0,3 cm^3liq/g .

IV.3.2.3. Répartition surfacique des micro-, méso- et macroporosités

Les valeurs de surfaces totales calculées par la méthode du t-plot sont voisines des résultats BET bien que plus dispersées. Elles s'étendent entre 163 et 177 m^2/g avec une pointe à 186 m^2/g pour l'illite-Na (figure IV.14.) La répartition surfacique des différents types de porosité est présentée sur la figure IV.14. 92% de la surface développée par les illites-Li, -Na, -K et -Mg est non microporeuse. Pour les échantillons-Rb, -Ca, -Sr et -Ba, la proportion est un peu plus faible, 85%, pour atteindre 76% pour l'illite-Cs. La distribution est autre pour les surfaces macroporeuses (ie les surfaces hors mésopores déduites aux fortes valeurs de "t"). De 58 à 65% de la surface spécifique des illites-Li, -K, -Rb, -Mg et -Ca peuvent être considérés

comme non mésoporeuse. Pour les autres matériaux, le pourcentage est plus restreint : 36% pour -Cs et -Ba, 28% pour Na, et seulement 23% pour l'illite-Sr.

L'influence de la nature du cation compensateur de surface sur la distribution texturale sera étudiée dans les chapitres suivants.

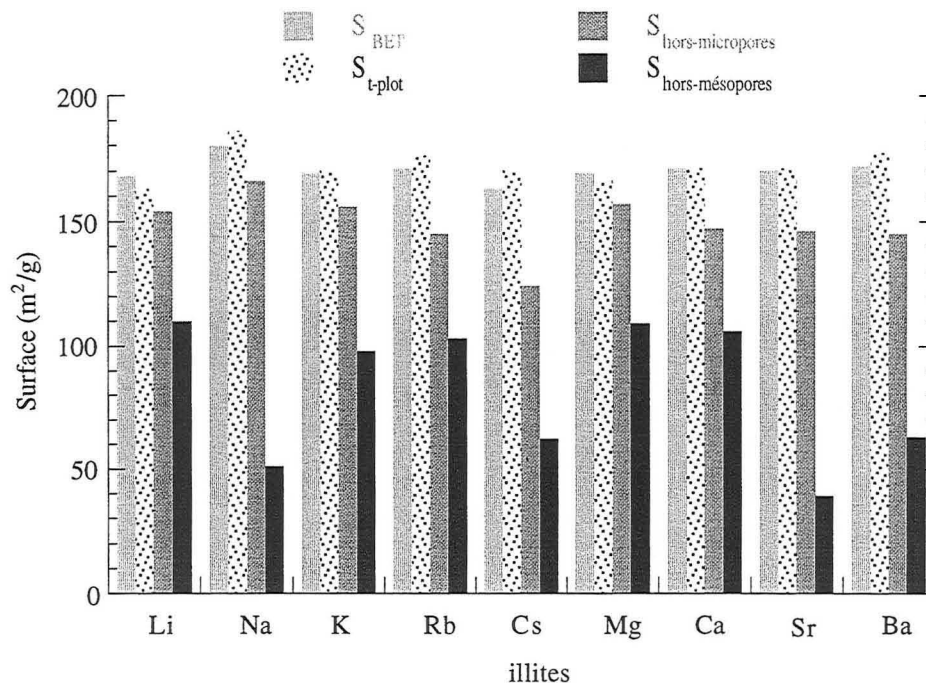


Figure IV.14. : Répartition en surface des porosités pour les différentes illites

IV.3.3. Évaluation de la mésoporosité

La surface mésoporeuse d'un solide peut être divisée en deux : une interne qui est contenue à l'intérieur des agrégats, et une externe qui est située à l'extérieur. Cette distinction s'applique également à la surface macroporeuse. La distribution en taille des mésopores sera tout d'abord évaluée par la méthode de Barrett, Joyner et Hallenda, pour la branche de désorption comme pour celle d'adsorption. Etant donnée la présence de macropores, mis en évidence par les t-plots, des calculs ont été effectués en considérant leur effet sur les répartitions de pores. Le modèle de forme de pores retenu est celui de pores à parois parallèles qui apparaît le plus réaliste pour ce type de particules.

IV.3.3.1. Résultats BJH classique (= à la désorption)

D'après la forme des isothermes de désorption, les pores sont a priori relativement bien calibrés. La distribution en taille de mésopores évaluée par la méthode BJH à partir de la branche de désorption d'azote, est proposée en figure IV.15. Les mésopores de l'illite-Li occupant le plus large volume ont des ouvertures centrées autour de 50 Å ; les tailles s'étalent jusqu'à 110 Å. L'illite-Na possède au contraire des mésopores bien calibrés, autour de 60 Å. La distribution BJH de l'illite-K révèle également un maximum à 60 Å, mais sa distribution est plus étalée. Les ouvertures des mésopores des illites-Rb et -Cs sont compris entre 65 Å et 140 Å, les pores entre 100 et 110 Å occupant les plus gros volumes. Les mésopores de toutes les illites divalentes sont bien calibrés, entre 40 et 100 Å. L'ouverture modale est comprise entre 55 Å et 65 Å. Ainsi, il apparaît que les illites ont toutes les mêmes distributions en taille d'ouverture de mésopores (55 ± 7 Å) à l'exception des argiles-Rb et -Cs dont les tailles d'accès des mésopores sont plus élevées (82 Å à 122 Å).

III.3.3.2. Résultats BJH à l'adsorption

La répartition en taille des mésopores peut également être obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption. Toutes les illites présentent la même évolution, si ce n'est les argiles-Rb et -Cs (figure IV.16.). Contrairement aux courbes décrites dans le cas de la désorption, la distribution en taille de pores est homogène : de 20 Å à 100 Å avec aussi des pores un peu plus gros (jusqu'à 200 Å) en quantité décroissante avec la taille. La différence entre les deux modes de calcul provient de l'écart de mécanisme entre l'adsorption et la désorption des molécules d'azote sur la surface. (cf paragraphe II.2.1.3.). La distribution donnée à l'adsorption peut être considérée comme la distribution des tailles "vraies", tandis que les résultats à la désorption fournissent la répartition en taille des ouvertures des "pores d'accès".

IV.3.3.3. Résultats BJH pour une surface externe vraie non nulle

Les distributions en taille de pores discutées ci-dessus sont obtenues en considérant que l'ensemble de la surface hors-microporeuse est constitué de mésopores. Les calculs sont repris en envisageant cette fois-ci l'existence d'une surface externe libre. La figure IV.17. présente les résultats de ces calculs, sur l'illite-Na, à partir de la branche d'adsorption, pour diverses étendues de surface externe.

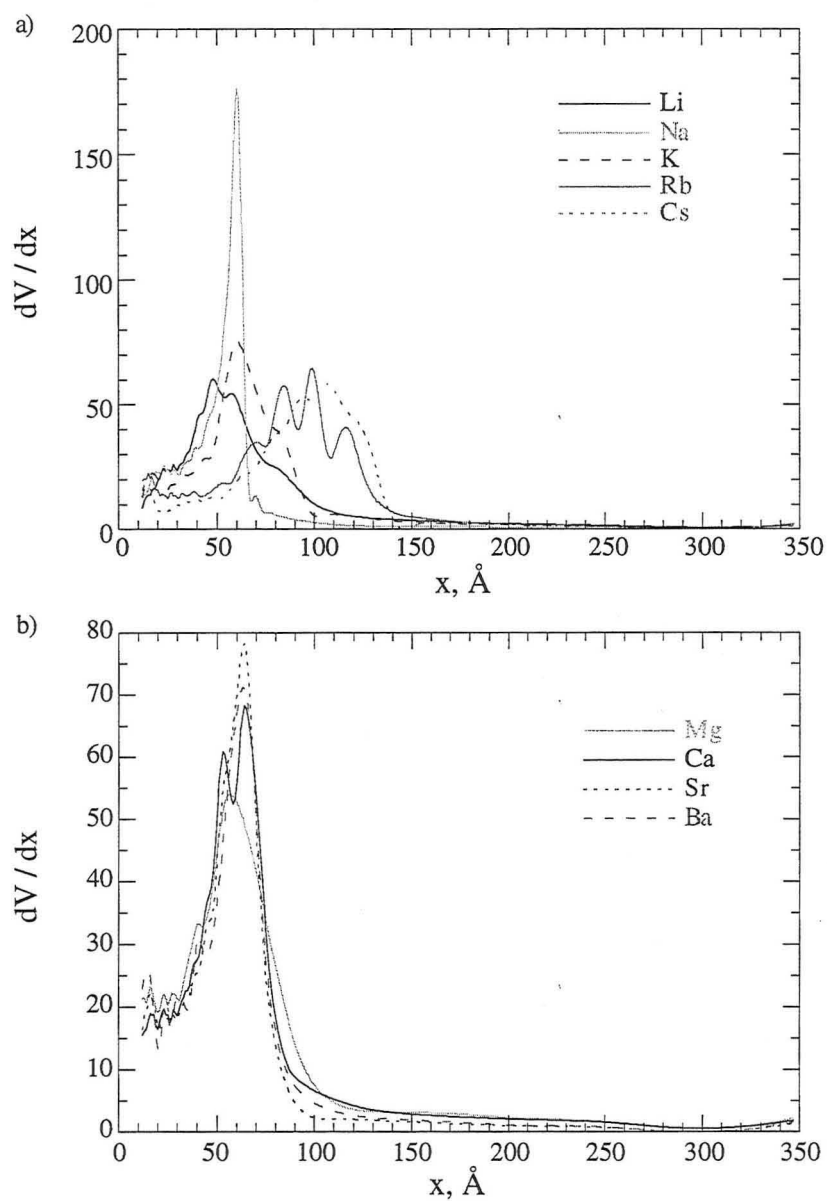


Figure IV.15. : Distributions en taille de mésopores données par la méthode Barrett, Joyner et Hallenda appliquée à la branche de désorption d'azote - a) des illites monovalentes et b) des illites divalentes.

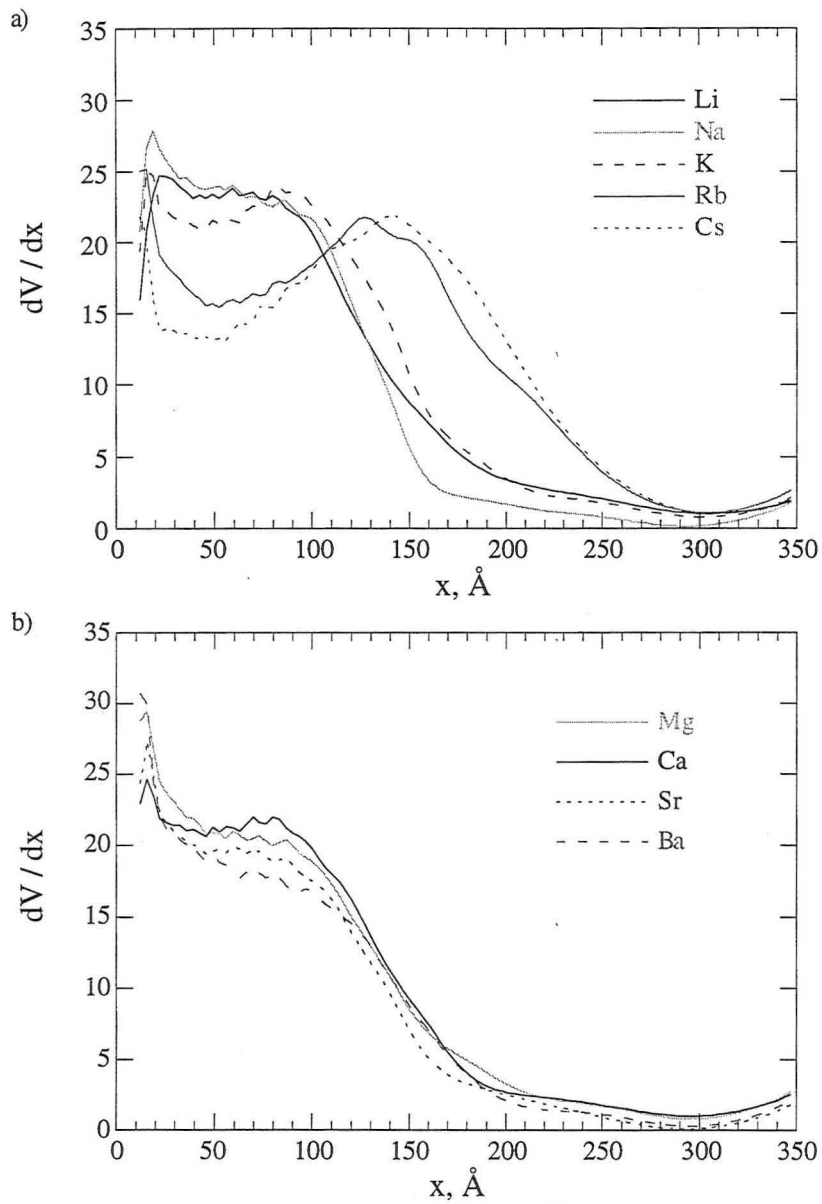


Figure IV.16. : Distributions en taille de mésopores données par la méthode Barrett, Joyner et Hallenda appliquée à la branche d'adsorption d'azote - a) des illites monovalentes et b) des illites divalentes.

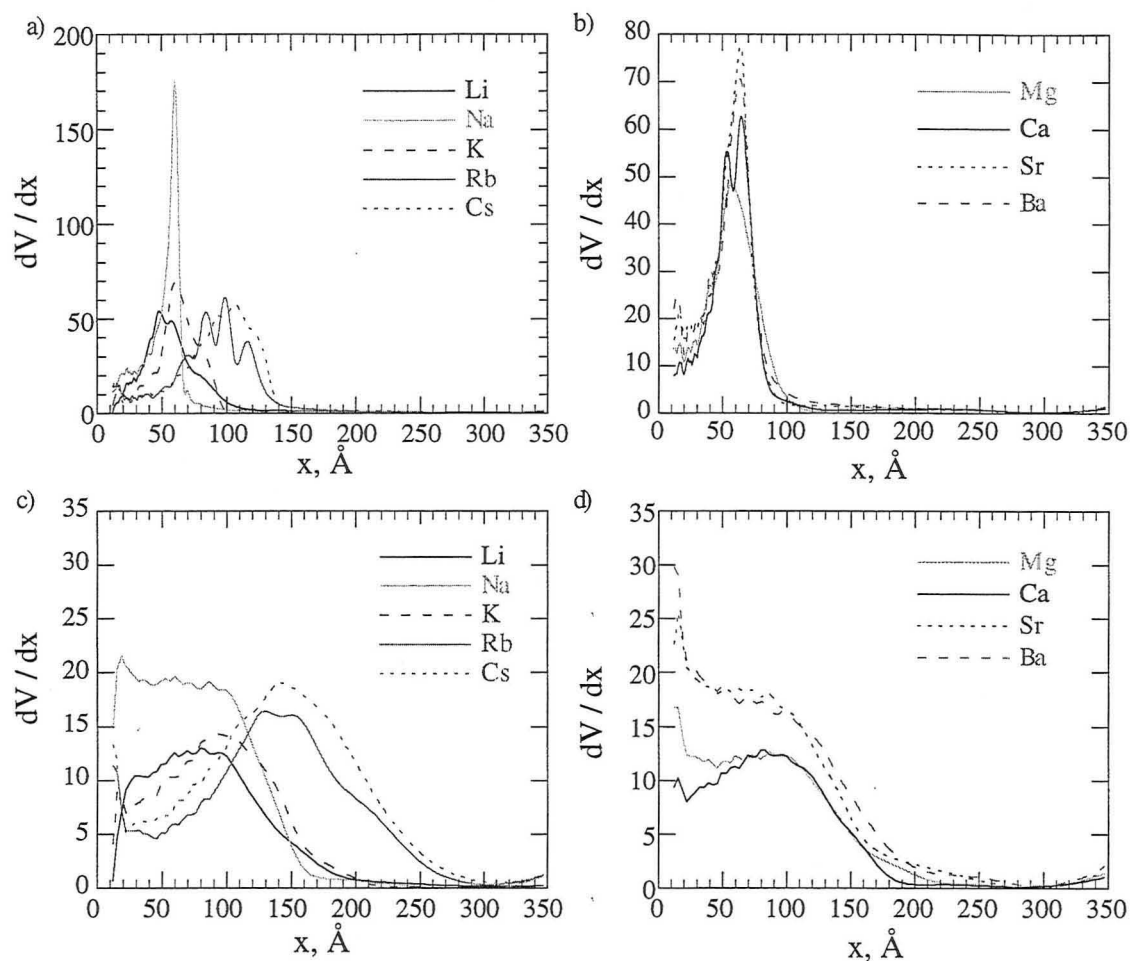


Figure IV.18. : Distributions des mésopores données par la méthode BJH en tenant compte des surfaces externes vraies exposées dans le tableau IV.16. - a) à la désorption sur les illites monovalentes, b) à la désorption sur les divalentes, c) à l'adsorption sur les monovalentes et d) à l'adsorption sur les divalentes.

Les illites se présentent donc sous la forme d'agrégats de microparticules dont l'arrangement conduit à des distributions de pores sensiblement identiques à l'adsorption (distribution vraie) et à la désorption (distribution des pores d'accès aux agrégats). Les illites-Rb et -Cs sont des exceptions, leurs distributions sont décalées vers de plus grandes tailles. Il semble que pour ces deux échantillons cet effet soit lié au rayon important des cations. En effet, ceux-ci sont trop gros pour rentrer entièrement dans les cavités hexagonales (Bailey, 1987 ; Bérend *et al.*, 1995) et écarteraient donc les particules les unes des autres.

IV.3.4. Conclusion sur l'analyse texturale à l'azote

Les solides échangés ont sensiblement tous la même texture :

- une surface spécifique de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ($180 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'illite-Na et $163 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'illite-Cs) ;

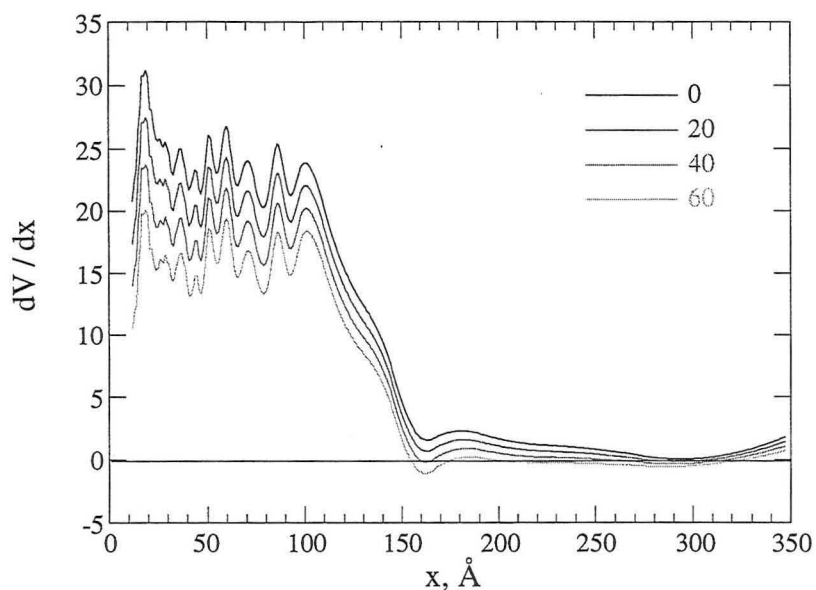


Figure IV.17. : Influence de l'étendue de la surface externe vraie sur la distribution en taille des mésopores obtenue par la méthode BJH appliquée à la branche d'adsorption.

Il apparaît que la prise en compte de la surface externe vraie dans les calculs influence simplement la quantité volumique globale de mésopores, mais pas la distribution générale des pics. L'aire de la surface externe retenue en considérant la distribution pour laquelle la traîne reste voisine de zéro sans devenir négative (ici entre 20 et 40 m²/g). Cette valeur est a priori un majorant de la surface externe vraie. Ce travail est réalisé sur chacun des échantillons et les résultats sont exposés dans le tableau IV.16.

L'étendue des surfaces externes est différente à l'adsorption et à la désorption. Les macropores sont donc contenus à l'intérieur des agrégats.

Échantillon	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
Surface (m ² /g)									
Ss (BET)	168	180	169	171	163	169	171	170	172
Smicro (t-plot)	14	17	14	31	45	9	26	28	28
Shors méso (t-plot)	110	51	98	103	62	109	106	39	63
Sext max ads	90	35	90	80	50	70	80	10	5
Sext max dés	45	10	50	35	10	45	45	5	5

Tableau IV.16. : Étendue des surfaces externes vraies déterminées graphiquement d'après les courbes BJH et par la méthode du t-plot.

- peu de “micropores” (8 à 15% de la surface totale) sauf pour l’illite-Cs (24% de sa surface totale) ;
- des mésopores de distribution identique sauf pour l’illite-Rb et -Cs qui ont des pores plus larges ;
- la surface externe constitue au maximum 38 à 64% de la surface spécifique à l’exception de l’échantillon-Na et -Sr pour lesquels elle ne représente que 28 et 23% de la surface totale développée par ces solides ;
- malgré le comportement différent en suspension des illites monovalentes et divalentes, elles présentent la même texture à l’état sec.

IV.4. CONCLUSIONS

Les caractéristiques globales (structurales et texturales à l’azote) du matériau étudié sont les suivantes :

- le matériau est constitué d’un seul minéral l’illite ;
- il admet comme formule chimique moyenne :
 $(\text{Si}_{3,550} \text{Al}_{0,450}) (\text{Al}_{1,267} \text{Fe}^{(\text{III})}_{0,364} \text{Mg}_{\text{tri}0,207} \text{Mg}_{\text{di}0,231}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
 $(\text{Ca}_{0,009} \text{Na}_{0,014} \text{K}_{0,531} \text{X}^{(\text{I})}_{0,118})$
en considérant que 22,5 % des cations compensateurs sont situés en face latérale ;
- les différents échantillons sont constitués de particules élémentaires de six feuillets ;
- ces particules sont associées en agrégats dont la forme est indépendante de la charge du cation compensateur superficiel mais dont l’ouverture des pores peut augmenter avec la taille des cations.

V. ÉTUDE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ MORPHOMÉTRIQUE ET ÉNERGÉTIQUE SUPERFICIELLE

Ce chapitre traite de l'hétérogénéité énergétique superficielle vue par l'adsorption de gaz et la microcalorimétrie d'adsorption. Deux sondes ont été utilisées : un gaz "neutre", l'argon et une molécule diatomique pouvant partager des interactions spécifiques avec le support, l'azote. Les résultats expérimentaux seront décrits, puis analysés en terme d'hétérogénéité morphométrique et d'hétérogénéité énergétique superficielle.

V.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'adsorption basse pression d'argon et d'azote à 77K est réalisée sur les neuf échantillons d'illite afin d'étudier l'influence de la nature du cation compensateur superficiel sur les processus d'adsorption. Après la description des courbes expérimentales, les résultats de modélisation selon la méthode DIS seront présentés, puis comparés aux mesures de microcalorimétrie d'adsorption basse température.

V.1.1. Courbes expérimentales

Dans le but de comparer les résultats obtenus sur les différentes illites, les solides doivent être étudiés à partir d'un même état initial. La recherche de cette référence "solide nu" fait l'objet du premier paragraphe. Sur cette base, les isothermes dérivées d'adsorption d'argon et d'azote des neuf illites seront comparées. La reproductibilité des mesures sera préalablement envisagée.

V.1.1.1. Reproductibilité des mesures

Les erreurs expérimentales sont d'origines diverses. Elles peuvent être liées à la fiabilité instrumentale, aux erreurs d'échantillonnage (mesure de la masse d'échantillon, mesure de la perte de masse au dégazage, hétérogénéité du lot) ou au contrôle du degré d'avancement du dégazage.

Ainsi, pour évaluer la reproductibilité des mesures de volumétrie continue, différentes expériences ont été entreprises :

- Pour évaluer, la fiabilité et la fidélité des deux appareils, des isothermes d'adsorption d'argon ou d'azote ont été réalisées consécutivement sur une même prise d'échantillon. Les isothermes dérivées obtenues sur un même appareil (figure V.1.a) ou sur les deux appareils (figure V.1.b) sont identiques, aux erreurs de lecture des jauges de pression près.
- Lorsque la reproductibilité est testée à partir de deux prises d'échantillon, les écarts sont essentiellement observés à faible énergie (figure V.2.). Les erreurs d'échantillonnage et de pesée ne peuvent alors être incriminées car elles devraient se répercuter sur toute l'isotherme d'adsorption. Les écarts observés proviennent probablement de conditions différentes de dégazage (durée, cinétique) ou d'une légère erreur de mesure des volumes morts.
- Dans le cas de l'illite-Cs, le lot présentait une légère hétérogénéité granulométrique. Les expériences effectuées sur trois prises d'essai montrent nettement l'influence de cette hétérogénéité (figure V.3.) ; l'échantillon 3 présentait des grains non désagglomérés. Par la suite, seuls les résultats de l'échantillon 1 seront présentés.

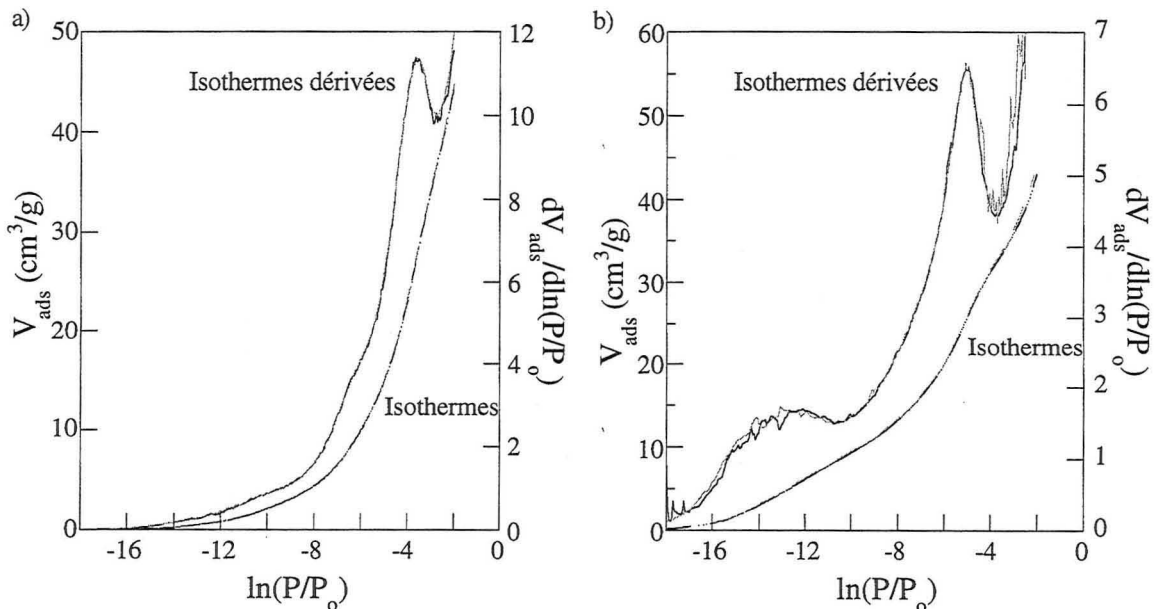


Figure V.1. : Isothermes et isothermes dérivées d'adsorption consécutives, à 77K, après un dégazage à 250°C, sur un même échantillon - a) adsorption d'argon sur l'illite-Mg, sur un même appareil (n°1) et b) adsorption d'azote sur l'illite-Sr, sur deux appareils différents.

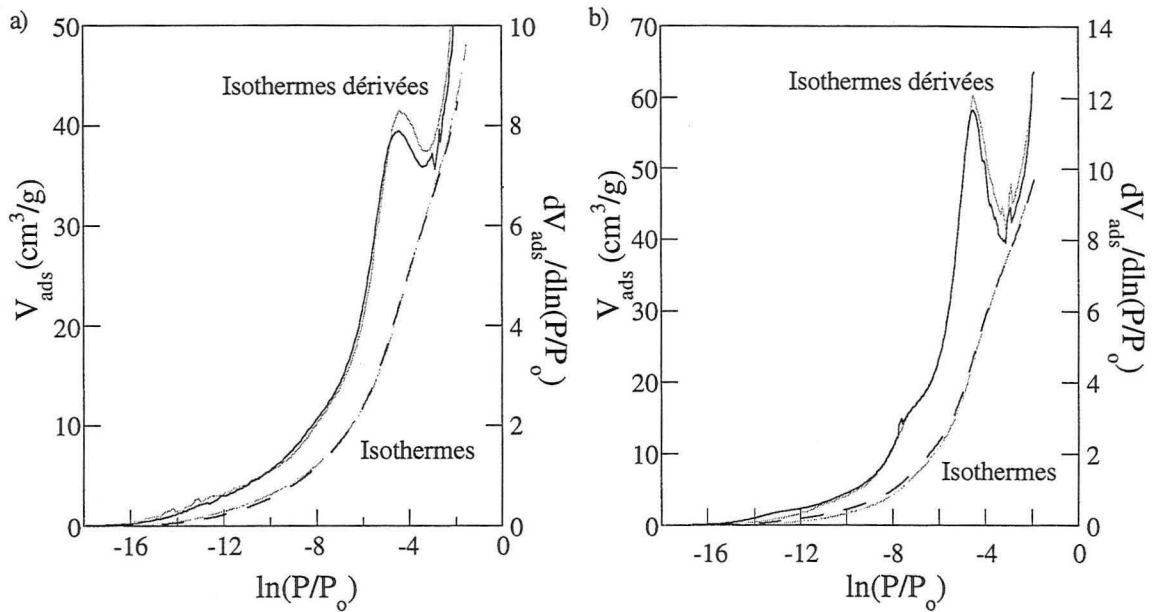


Figure V.2. : Isothermes et isothermes dérivées d'adsorption d'argon, à 77K, après un dégazage à 200°C, sur deux prises d'essai différentes - a) sur un même appareil pour l'illite-Ca et b) sur deux appareils différents, pour l'illite-Na.

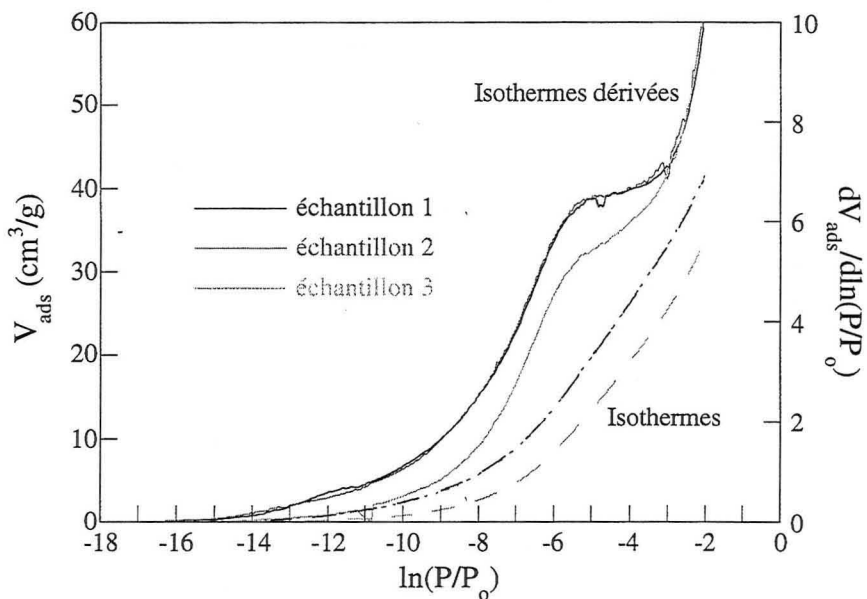


Figure V.3. : Isothermes et isothermes dérivées d'adsorption d'argon, à 77K, après un dégazage à 120°C, sur un même appareil, pour trois prises d'essai différentes d'illite-Cs.

V.1.1.2. Effet de la température

Dans la mesure où les analyses thermiques à cinétique contrôlée n'ont pas permis de définir avec précision une température à partir de laquelle la surface peut être considérée comme dégazée, il est nécessaire d'analyser l'effet de la température de dégazage sur le profil des isothermes d'adsorption. Dans le cas de minéraux non microporeux tels que le talc (Michot *et al.*, 1994), l'apatite (Bernardy, 1995, Villiéras *et al.*, 1998) ou la muscovite (Villiéras, 1996), ces profils varient nettement avec les conditions de dégazage.

Aussi, des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote ont été réalisées pour trois températures de dégazage, à partir d'une même prise d'essai selon la séquence suivante : 120°C-Ar, 120°C-N₂, 200°C-Ar, 200°C-N₂, 250°C-Ar et 250°C-N₂. La figure V.4. présente les isothermes obtenues sur l'illite-Na ainsi que leur dérivée par rapport au logarithme de la pression relative. Quelle que soit la température de dégazage choisie, toutes les isothermes d'adsorption d'argon comme leur dérivée sont pratiquement identiques. Les isothermes dérivées présentent un pic vers -4,5 kT ($\pm 0,1$ kT) et deux épaulements vers -6,97 kT ($\pm 0,02$ kT) et -10,1 kT ($\pm 0,7$ kT). La position du pic et des deux épaulements est très peu perturbée par la température de dégazage de l'échantillon. Une divergence apparaît néanmoins lorsque l'échantillon est dégazé à 250°C. Il semble que cette différence puisse être attribuée à des perturbations d'ordre structural. L'ATCC montre, en effet, que la déshydroxylation peut avoir débutée à cette température (figure IV.7.). Ce fait se traduit par un déplacement des isothermes expérimentales d'adsorption d'azote vers les plus fortes pressions d'équilibre lorsque T=250°C (baisse de l'affinité adsorbat-adsorbant). La plus faible pente de la dérivée, à très forte énergie, pour 200°C, provient certainement de perturbations expérimentales. Puisque la même expérience refaite sur une nouvelle prise d'essai ne présente pas cette particularité (figure V.2.b).

Comparées à celles obtenues à l'argon, les courbes à l'azote sont très différentes. Elles présentent deux pics. On retrouve comme à l'argon un pic à faible énergie mais élargi et déplacé à plus forte énergie, un autre apparaît à plus forte énergie. L'écart des courbes acquises après un dégazage à 250°C est encore plus marqué à l'azote qu'à l'argon. La comparaison des courbes pour 120°C et 200°C montre, comme dans le cas de l'argon, qu'il existe peu de différences.

Le comportement est identique pour les huit autres illites. Les courbes sont disponibles en annexe B. Les ATCC ayant montrées que les comportements thermiques sont identiques à partir de 200°C, les isothermes obtenues après dégazage à cette température sont celles retenues pour la suite des interprétations.

V.1.1.3. Influence du cation superficiel sur l'adsorption d'argon et d'azote

Les figures V.5. et V.6. présentent les résultats en fonction de la nature de l'adsorbat et de la charge du cation compensateur superficiel de l'illite.

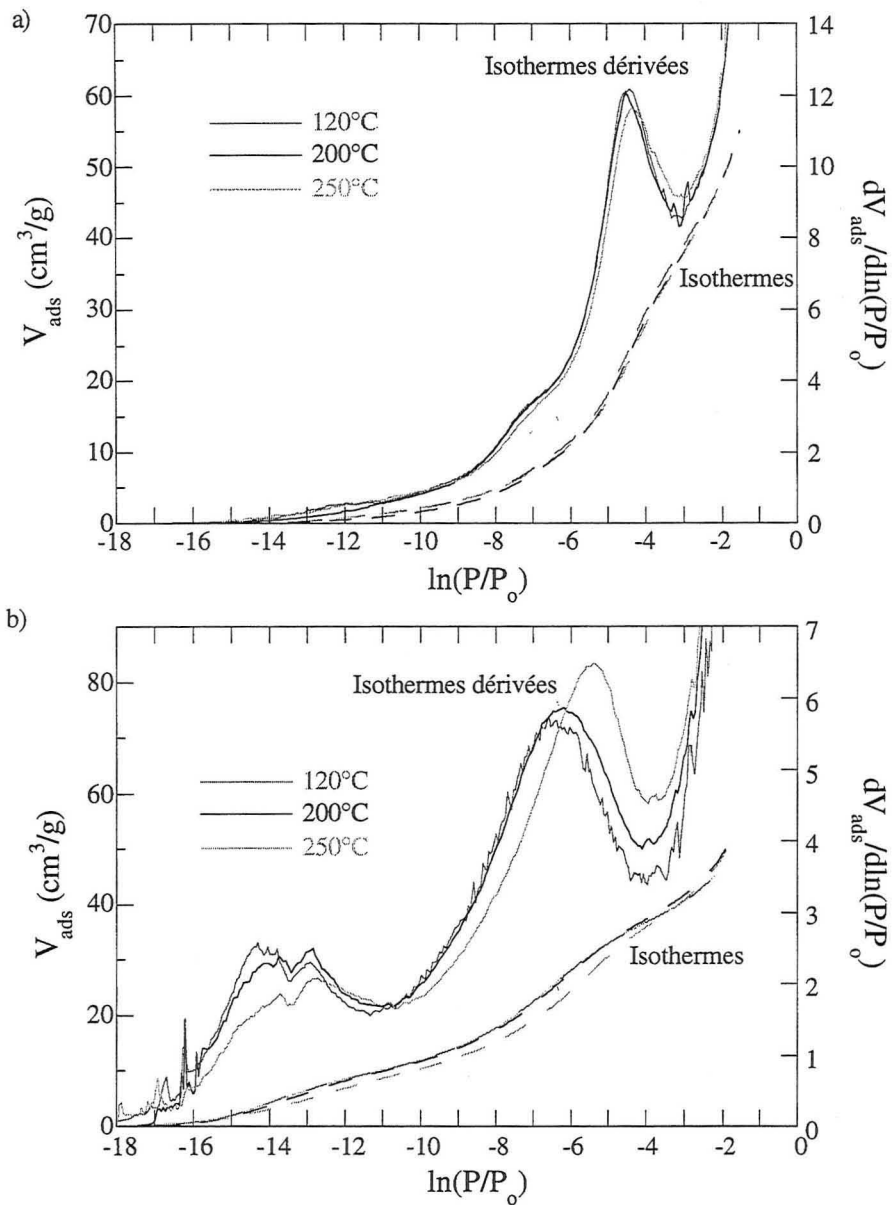


Figure V.4. : Isothermes et isothermes dérivées d'adsorption sur l'illite-Na, à 77K, après un dégazage à 120°C, 200°C et 250°C - a) d'argon et b) d'azote.

V.1.1.3.1. Illites monovalentes

A l'argon, les isothermes dérivées sur les illites monovalentes ont toutes le même profil. La position du pic de faible énergie varie avec la nature du cation compensateur (de -5,2 à -3,8 kT), elle se déplace vers les fortes énergies lorsque le numéro atomique du cation superficiel augmente. Il en est de même de l'épaule à moyenne énergie (de -7,8 à -6,2 kT). Ceci s'accompagne d'un élargissement du pic de faible énergie et sa réduction en intensité. Dans le cas de l'illite-Cs, l'addition de ces deux effets écrase totalement la forme du pic.

Les isothermes dérivées d'adsorption d'azote sont très différentes de celles observées à l'argon. De plus, il n'existe pas d'uniformité dans le profil pour ce gaz. Les dérivées présentent deux maxima, un à forte et l'autre à faible énergie. Cependant la position du pic à faible énergie ne correspond pas à celle du pic obtenu à l'argon. Les deux pics des illites -K, -Rb et -Cs sont d'intensité et à des positions voisines ($-11,6 \pm 0,2 \text{ kT}$ et $-5,5 \pm 0,2 \text{ kT}$). Pour l'illite-Na, ces pics apparaissent à plus forte énergie (-12,8 kT et -6,1 kT) et leur intensité est aussi modifiée, au profit du pic à plus faible énergie. L'allure de l'isotherme dérivée sur l'illite-Li est singulière et rappelle celle rencontrée à l'argon. L'adsorption à forte énergie se présente sous forme de plateau tandis que le pic de faible énergie est plus fin et à plus faible énergie que pour les autres illites monovalentes (-5,2 kT).

V.1.1.3.2. Illites divalentes

A l'argon, les isothermes dérivées d'adsorption sur les illites divalentes ressemblent à celles décrites pour les illites monovalentes. Néanmoins, seule l'illite-Mg a réellement le profil des courbes des monovalentes. Pour les trois autres solides, le pic à faible énergie (-4,56 kT, -4,56 kT et -4,62 kT) est de plus faible intensité et élargi vers les fortes énergies. Ceci d'autant plus marqué que le numéro atomique du cation compensateur superficiel est élevé. Les deux épaulements caractéristiques des dérivées des illites monovalentes et de l'illite-Mg ne sont plus visibles. Le maximum du pic tend vers des énergies plus élevées lorsque le numéro atomique du cation compensateur augmente.

L'adsorption d'azote sur les illites divalentes fournit des isothermes dérivées proches de celle de l'illite-Na sauf avec l'illite-Mg dont la courbe dérivée rappelle davantage celle de l'illite-Li, en forme comme en position (-5,1 kT). Le pic de faible énergie des illites-Ca, -Sr et -Ba est localisé à la même position énergétique (-5,7 kT), entre les pics de faible énergie de l'illite-Na et des illites-K, -Rb et -Cs. L'adsorption à forte énergie augmente régulièrement en intensité entre -Mg et -Ba.

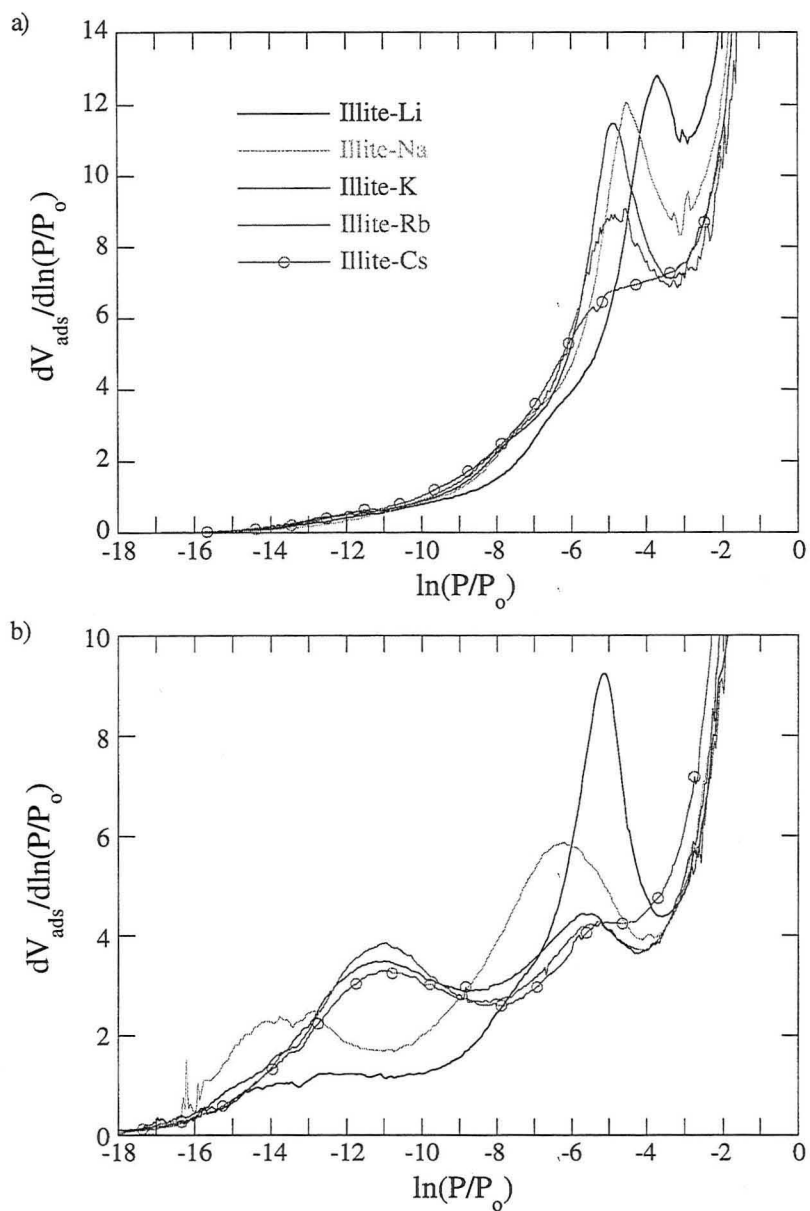


Figure V.5. : Isothermes dérivées d'adsorption sur les cinq illites monovalentes, à 77K, après un dégazage à 200°C - a) d'argon et b) d'azote.

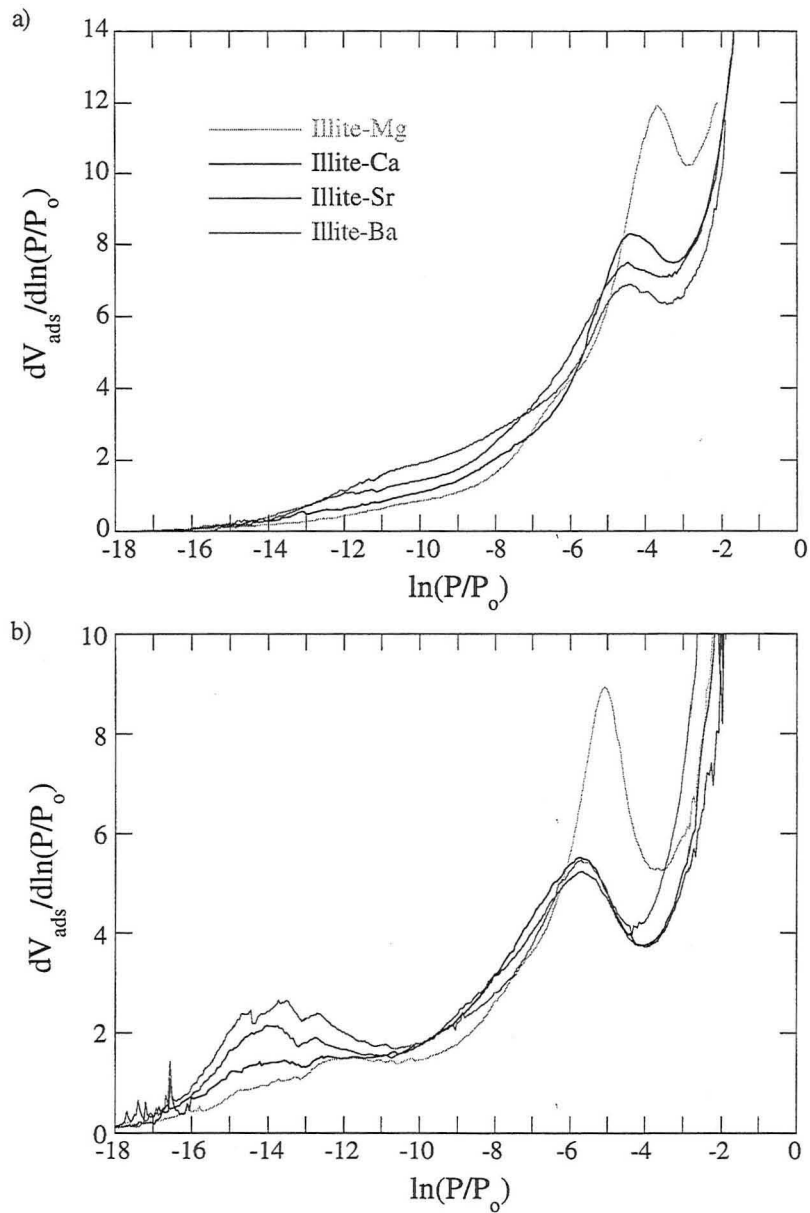


Figure V.6. : Isothermes dérivées d'adsorption sur les quatre illites divalentes, à 77K, après un dégazage à 200°C - a) d'argon et b) d'azote.

V.1.2. Analyse des isothermes à l'aide de la méthode DIS

Les isothermes réalisées après dégazage à 200°C ont été analysées par décomposition des isothermes dérivées (méthode DIS). L'ensemble des paramètres de ces décompositions sont collectés en annexe C et seules les valeurs nécessaires à la discussion seront présentées au fil des interprétations. Les différentes isothermes locales sont classées et numérotées par ordre décroissant d'énergie d'adsorption.

V.1.2.1. Argon

Cinq isothermes locales sont utilisées pour décomposer les isothermes dérivées expérimentales d'adsorption d'argon sur les illites (figures V.7. et V.8.). Dans la mesure où ces échantillons sont pas ou peu microporeux, le modèle d'adsorption multicouche (BET et Hill) a été utilisé pour décrire l'adsorption sur les quatre pics de plus faible énergie. Un doute persiste pour le pic de plus forte énergie et un modèle limité à une couche a été choisi. Néanmoins, sa contribution à l'isotherme totale étant faible, inférieure à quelques pourcents sauf pour l'illite-Sr où elle atteint 8%, la répercussion de ce choix (essentiellement sur le pic de plus faible énergie) demeurera négligeable. Dans le cas de l'illite-Cs, le profil est tel que l'unicité des décompositions n'est pas assurée (annexe C).

Par analogie avec les résultats obtenus sur les phyllosilicates non chargés (talc, kaolinite), il semble logique d'attribuer les deux domaines de faible énergie à l'adsorption sur les faces basales et les deux domaines à plus forte énergie à l'expression de l'adsorption sur les faces latérales des illites. L'affectation du pic de plus forte énergie est ambiguë. Selon les résultats déjà obtenus, il pourrait correspondre à des sites particuliers des faces basales (cas du talc, Michot *et al.*, 1994), des sites de forte énergie des faces latérales ou à des micropores. Ces points seront discutés en détail dans la partie suivante de ce chapitre.

V.1.2.2. Azote

Les isothermes dérivées expérimentales d'adsorption d'azote sur les illites ont été décomposées à l'aide de six isothermes locales (figures V.9. et V.10.). Comme dans le cas de l'argon, seul le domaine de plus forte énergie a été modélisé à l'aide d'une isotherme représentant l'adsorption limitée à une couche. Des isothermes multicouche ont été utilisées pour décrire l'adsorption sur les autres domaines. Comme c'est très souvent le cas pour l'azote, l'interprétation des résultats de décomposition n'est pas immédiate et fera l'objet de discussions dans les parties suivantes.

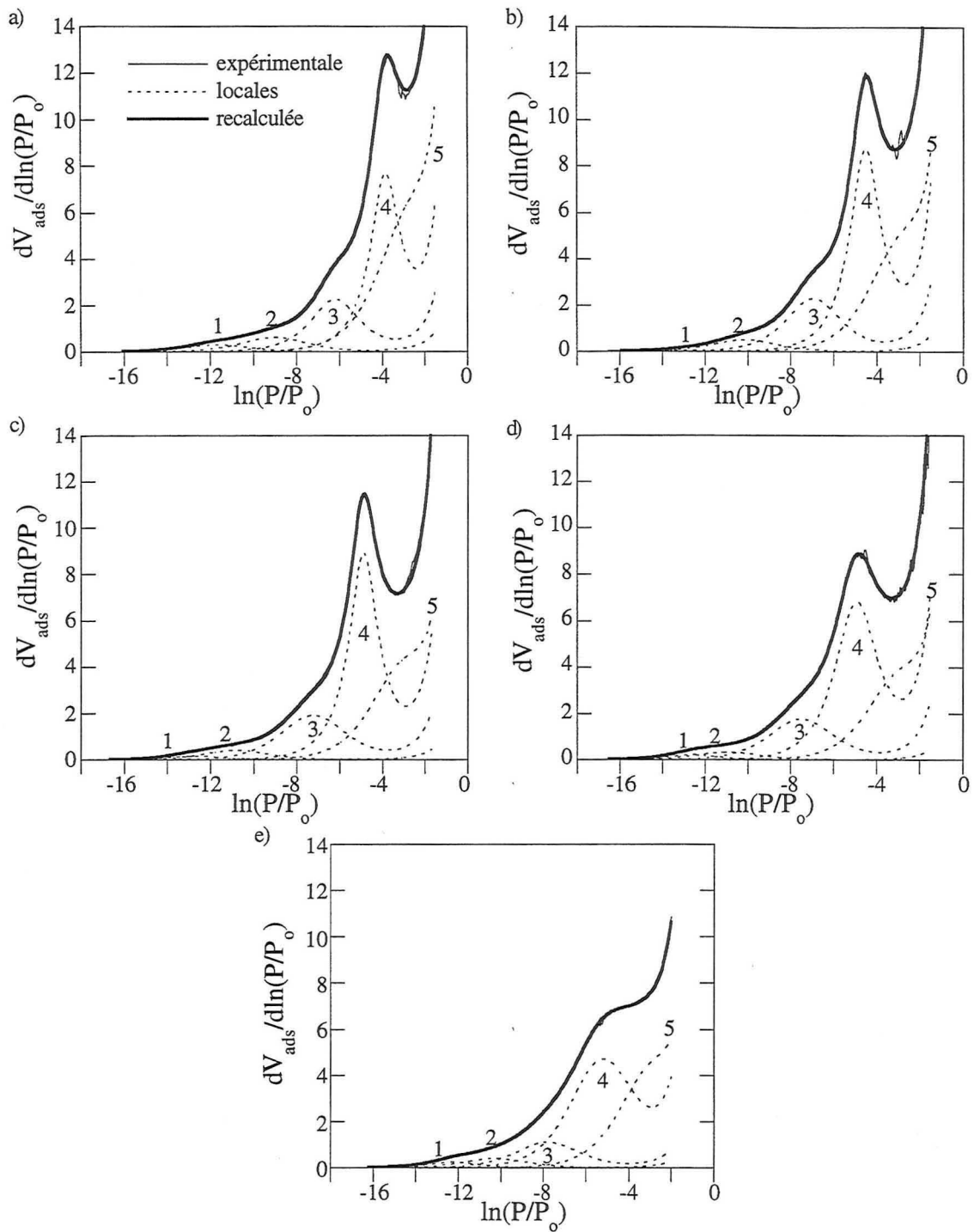


Figure V.7. : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur les cinq illites monovalentes, à 77K, après un dégazage à 200°C - a) illite-Li, b) illite-Na, c) illite-K, d) illite-Rb et e) illite-Cs.

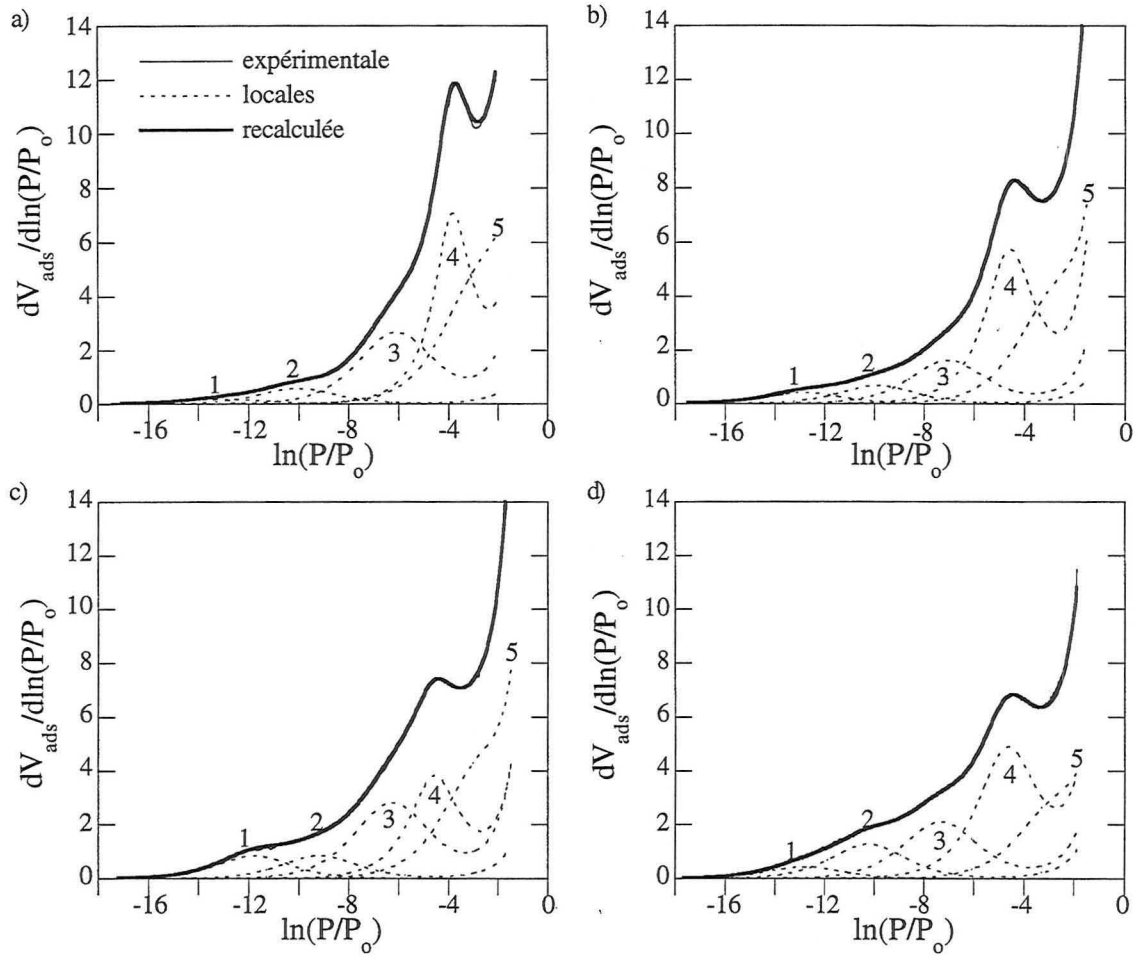


Figure V.8. : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur les quatre illites divalentes, à 77K, après un dégazage à 200°C - a) illite-Mg, b) illite-Ca, c) illite-Sr et d) illite-Ba.

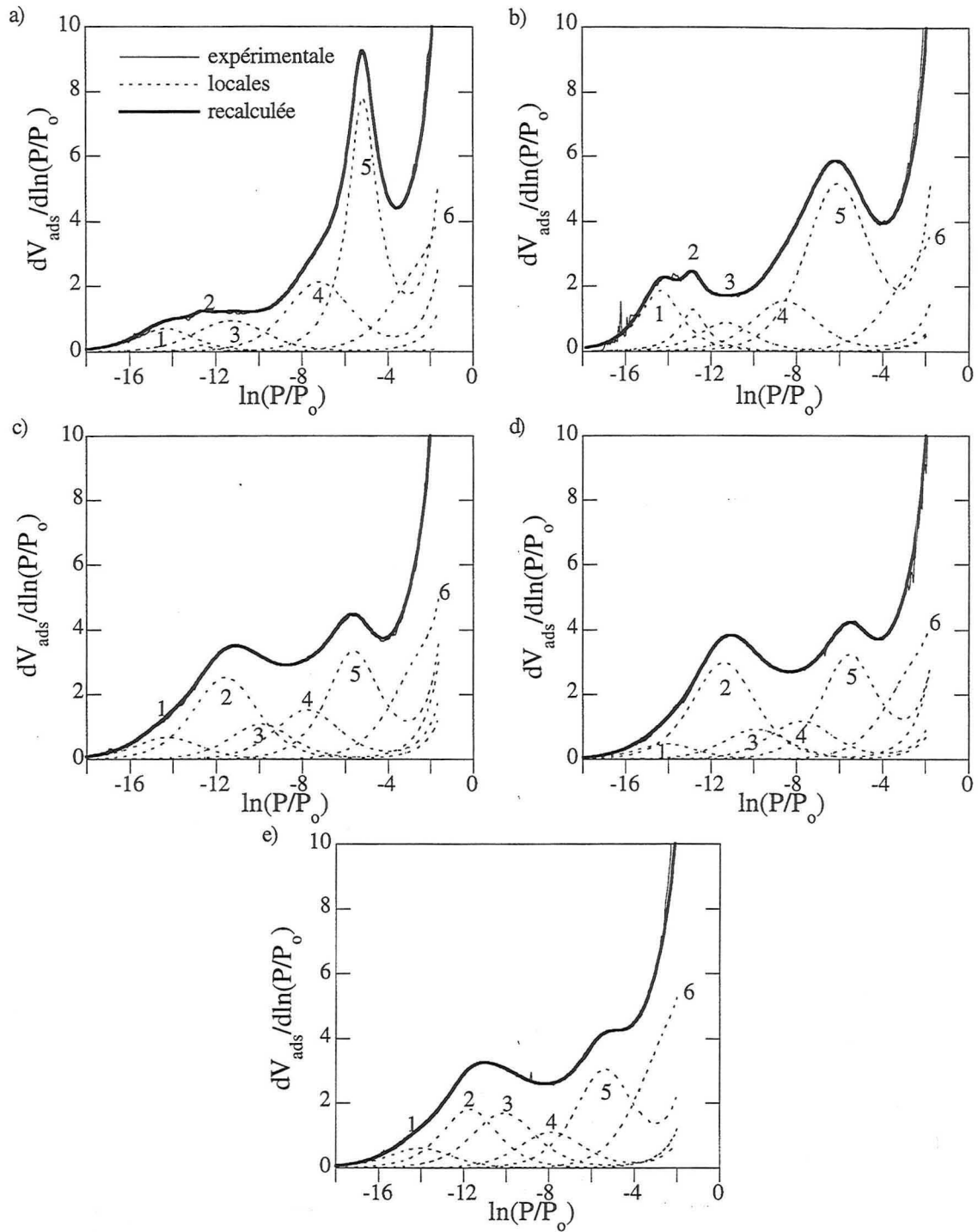


Figure V.9. : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'azote sur les cinq illites monovalentes, à 77K, après un dégazage à 200°C - a) illite-Li, b) illite-Na, c) illite-K, d) illite-Rb et e) illite-Cs.

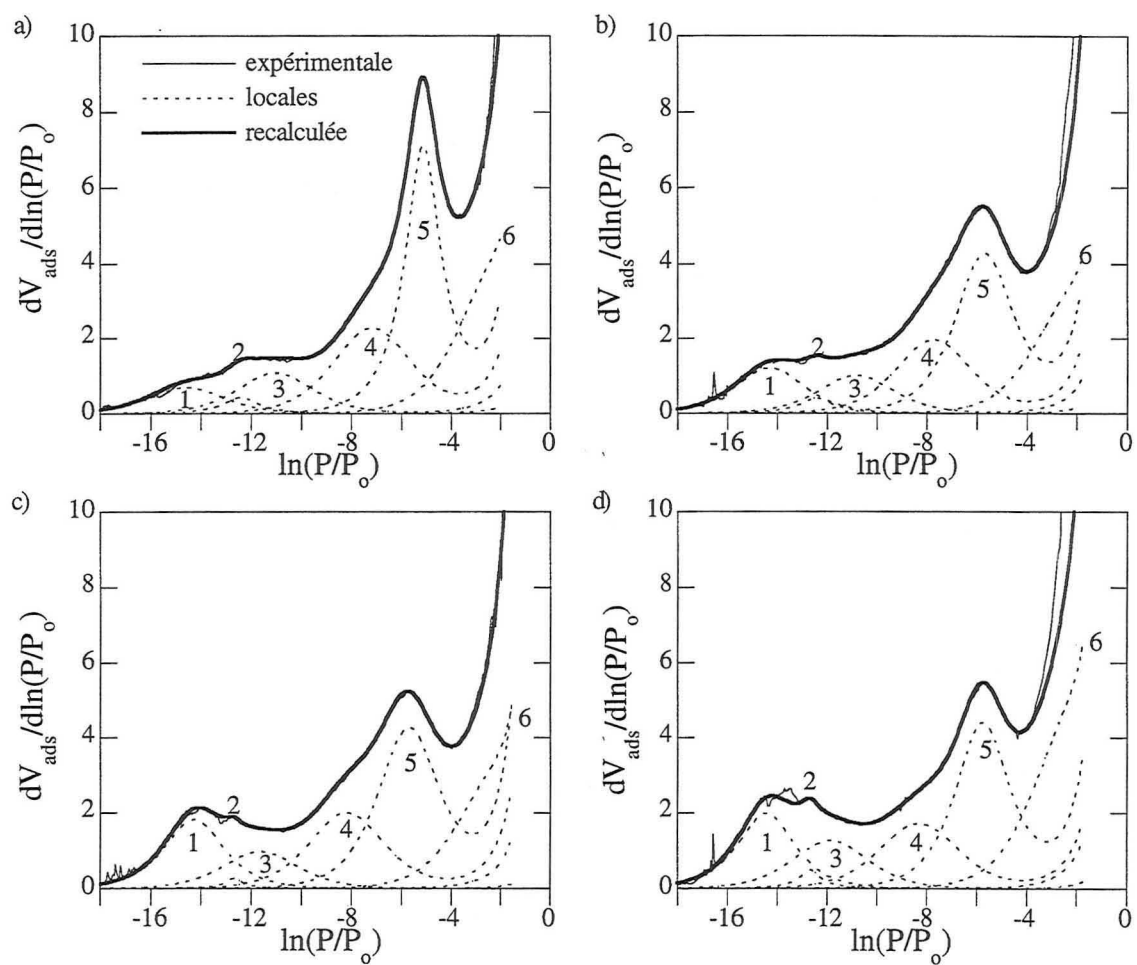


Figure V.10. : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'azote sur les quatre illites divalentes, à 77K, après un dégazage à 200°C - a) illite-Mg, b) illite-Ca, c) illite-Sr et d) illite-Ba.

V.1.3. Comparaison avec la microcalorimétrie d'adsorption basse température

L'évolution des enthalpies en fonction du taux de recouvrement sont présentées figure V.11. dans le cas du sodium. Les résultats correspondants aux autres cations sont disponibles en annexe D. Pour l'argon comme pour l'azote, les courbes obtenues sont relativement classiques (Cases *et al.*, 1986). Les courbes à l'argon sont relativement plates tandis que l'azote confirme à faible recouvrement la présence de sites de forte énergie. Toutefois, cette technique apparaît moins sensible que la volumétrie basse pression, à l'effet du cation compensateur superficiel.

Ces résultats ont été utilisés pour valider les décompositions en utilisant les paramètres de la méthode DIS. Les valeurs de Q_0 et Q_1 sont reportées en annexe C. Dans tous les cas, il est possible de rendre compte de l'évolution des courbes d'enthalpie d'adsorption. Cependant, la faible précision des mesures calorimétriques à faible taux de recouvrement ne permet pas d'interpréter de manière fine les paramètres Q_0 et Q_1 .

V.2. HÉTÉROGÉNÉITÉ MORPHOMÉTRIQUE

Deux points seront évoqués dans ce paragraphe à savoir la comparaison des surfaces spécifiques déduites de l'adsorption d'azote et d'argon et la détermination de la lamellarité des échantillons.

V.2.1. Comparaison des surfaces spécifiques azote et argon

La surface spécifique totale de chaque échantillon (appelée pour simplifier surface DIS) peut être calculée en additionnant la surface spécifique correspondant à chaque isotherme locale (annexe C). Ces valeurs et celles obtenues par volumétrie point par point (surface BET et surface hors-micropores du t-plot) sont présentées dans le tableau V.1. Il apparaît :

- que les surfaces DIS (des échantillons dégazés à 200°C mais également à 120°C) et BET azote ne sont pas corrélées. Ceci s'explique par la pression résiduelle de dégazage, plus basse en volumétrie continue ;
- que les surfaces totales argon et azote sont indépendantes;
- que les surfaces spécifiques DIS et BET point par point azote sont systématiquement supérieures à la surface spécifique DIS argon, sauf pour l'illite-Li. Il semble donc que l'azote sonde des sites "invisibles" pour l'argon ;

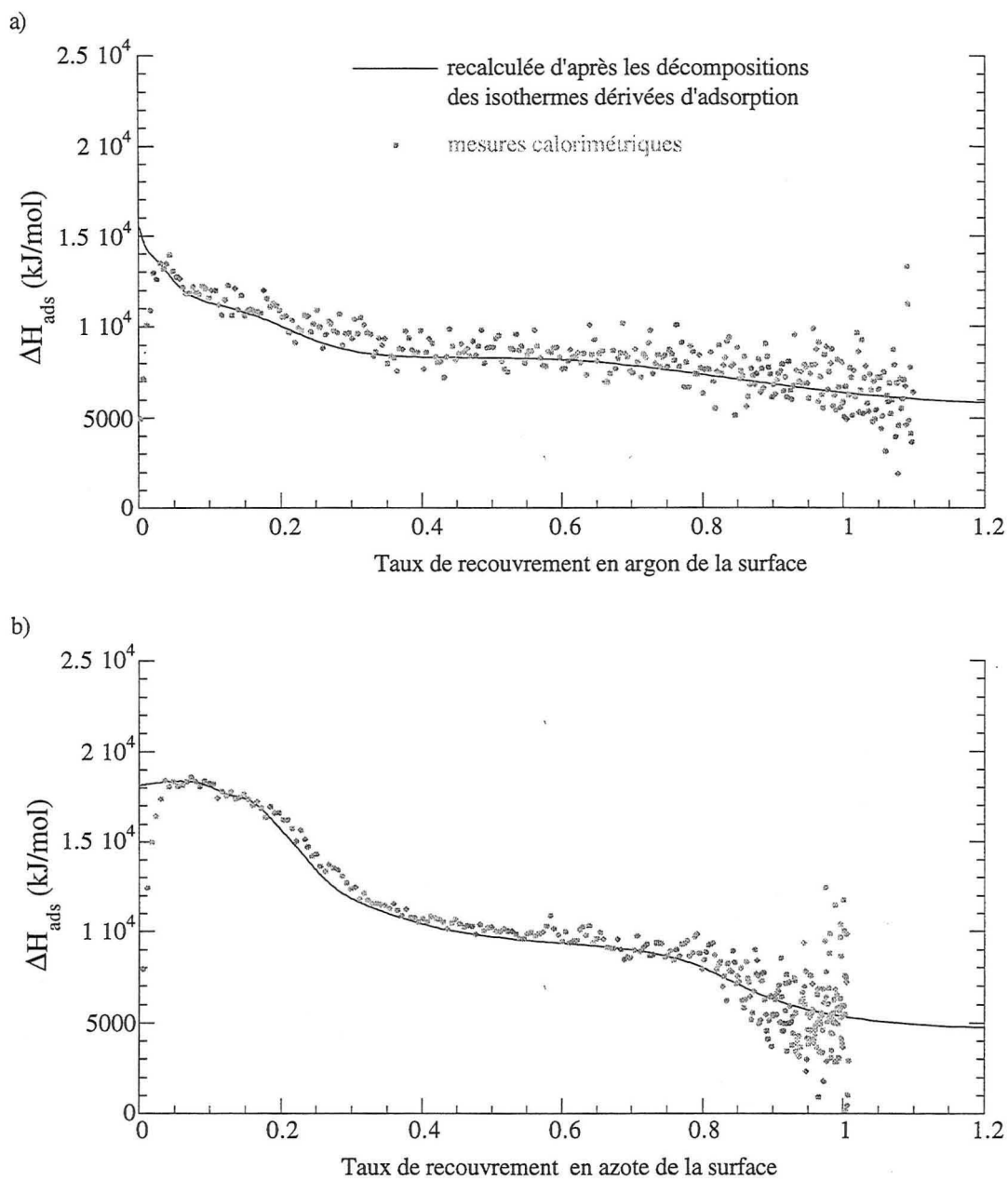


Figure V.11. : Variations de l'enthalpie différentielle d'adsorption sur l'illite-Na obtenue par microcalorimétrie d'adsorption basses températures et recalculée, d'après l'équation I.19., à partir des décompositions des isothermes dérivées de volumétrie continue - a) d'argon et b) d'azote.

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

- que les surfaces hors-micropores (t-plot) azote et les surfaces totales DIS argon sont proches. La corrélation est présentée figure **V.12**. Pour l'illite-Cs, la mesure de volumétrie point par point ayant été réalisée sur un échantillon contenant des particules fortement agglomérées, la valeur de surface DIS argon prise en compte dans cette figure est celle correspondante à un échantillon similaire, échantillon 3 de la figure V.3. (données en annexe C). Ce point montre que l'enveloppe géométrique des particules élémentaires, "hors-micropores", est la même à l'azote et à l'argon. La taille des molécules d'azote et d'argon étant sensiblement identiques (tableau II.1.), les sites supplémentaires sondés par l'azote, micropores du t-plot ou écart entre surfaces DIS azote et argon, ne doivent donc pas être attribués à des micropores mais à des sites particuliers de la surface partageant des interactions spécifiques avec l'azote.

Ainsi l'argon apparaît comme une sonde plus adaptée que l'azote pour l'estimation directe de la surface géométrique.

Ss (m ² /g)	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
$\sum_{i=1}^5 S_{s_i}$ DIS Ar	175	171	160	152	149	168	151	159	150
$\sum_{i=1}^6 S_{s_i}$ DIS N ₂	176	197	192	184	191	194	175	182	186
S transformée BET ⁽¹⁾	168	180	169	171	163	169	171	170	172
S hors-micropores du t-plot ⁽²⁾	154	166	156	145	124	157	147	146	145

Tableau V.1.: Surfaces spécifiques totales argon et azote obtenues par volumétrie continue (méthode DIS) et par volumétrie point par point ⁽¹⁾ transformée BET et ⁽²⁾ surface hors-micropores du t-plot.

V.2.2. Estimation de la lamellarité

Une des questions posées au début de ce mémoire concernait la validation du calcul des indices de lamellarité (pourcentage de surface basale par rapport à la surface totale) par adsorption d'argon pour le cas de phyllosilicates chargés. Le tableau **V.2.** présente les valeurs de surface basale (domaines 4 et 5), de surface latérale (domaines 1 à 3) et d'indice de lamellarité. Ces dernières sont supposées évaluables par extrapolation des résultats de Delineau (1994) sur des kaolinites.

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

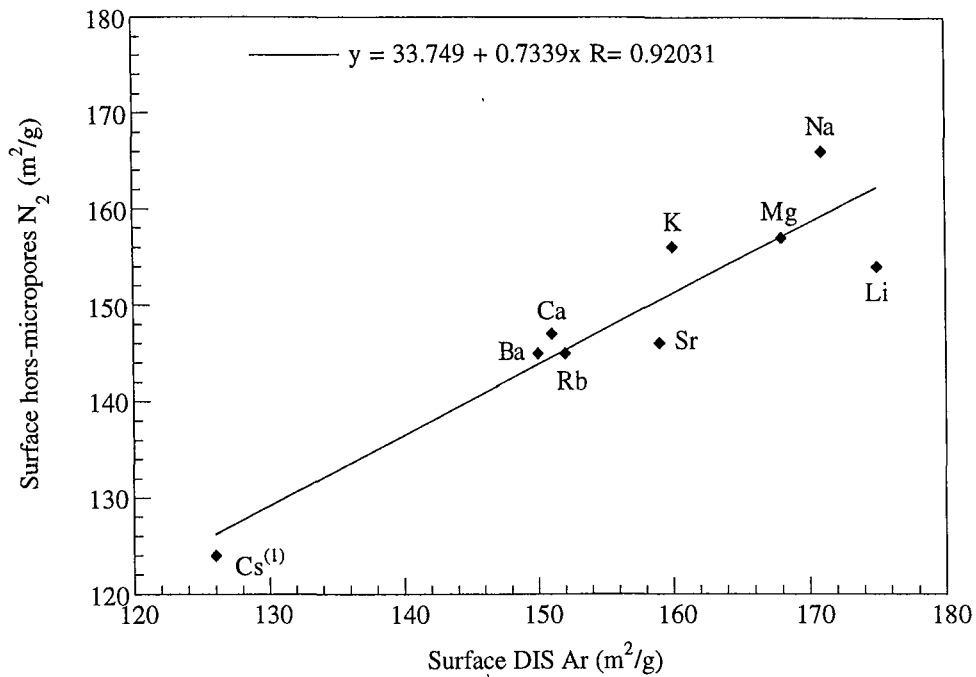


Figure V.12. : Comparaison entre la surface spécifique totale DIS argon et la surface hors-micropores t-plot azote ⁽¹⁾ l'échantillon de l'illite-Cs pour la volumétrie continue n'est pas l'échantillon 1 présenté dans le tableau V.1. mais l'échantillon 3 de même granulométrie que celui de la volumétrie point par point.

Échantillon	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs ⁽¹⁾	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
S _{basale} (4+5) (m ² /g)	135	133	123	119	124 / 108	118	112	93	93
S _{latérale} (1+2+3) (m ² /g)	41	38	37	33	25 / 42	50	39	66	57
Indice de lamellarité (%)	77	78	77	78	83 / 72	70	74	58	62

Tableau V.2. : Surfaces basales, latérales et indices de lamellarité calculés à partir des décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon ⁽¹⁾ résultats de deux décompositions indépendantes d'une même courbe (annexe C).

L'évolution de l'indice de lamellarité en fonction de la nature du cation montre qu'une même valeur (77,5%) peut être obtenue dans le cas des illites monovalentes, à l'exception de l'illite-Cs qui malgré plusieurs essais donne toujours ces mêmes résultats divergents. Ce pourcentage ne semble pas aberrant compte tenu de la taille des particules d'illite. Cases *et al.* (1982) constatèrent, en effet, expérimentalement que l'indice de lamellarité des kaolinites augmente lorsque la taille des particules diminue du à l'empoisonnement des faces basales ou de lisières par des oxydes de fer.

Dans le cas des illites divalentes, les indices obtenus sont variables (58 à 74 %) et très différents de celui des illites monovalentes.

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

Pour interpréter les écarts entre illites monovalentes et divalentes, différentes hypothèses peuvent être émises :

- une origine texturale : les cations divalents entraînent l'agrégation des suspensions ce qui peut modifier les relations interparticulaires (Bardot *et al.*, 1998a) ;
- une origine énergétique : la neutralisation de deux sites voisins par un cation divalent peut modifier la distribution des énergies d'adsorption.

Diverses modifications texturales peuvent être envisagées lors de l'agrégation. La neutralisation de deux défauts de charge de deux particules différentes, par association face basale - face basale, entraînerait la diminution des surfaces basales sans modification de l'étendue des surfaces latérales. L'association face basale - face latérale conduirait quant à elle à la diminution concomitante des deux aires. Ces deux phénomènes devraient en outre induire des modifications de la distribution des mésopores et donc des différences par rapport aux illites monovalentes.

Ces effets de texture peuvent, en fait, être considérés comme mineurs. La diminution des surfaces basales calculées des illites divalentes s'accompagne, en effet, d'une augmentation des surfaces latérales et la distribution des mésopores est sensiblement identique à celles des illites monovalentes (IV.3.3.). La diminution d'indice de lamellarité des illites divalentes ne provient donc pas d'un effet de texture mais d'un effet énergétique.

Pour obtenir un indice de lamellarité identique pour toutes les illites, il faut admettre que l'adsorption sur les faces basales des illites divalentes se réalise partiellement à forte énergie, dans la plage correspondant à l'adsorption sur les faces latérales. La méthode DIS ne permet alors pas de distinguer les deux phénomènes si bien que ces sites de forte énergie sont comptabilisés au même titre que ceux des faces latérales.

En outre, la présence de sites de forte énergie n'est pas surprenante. En effet, un cation divalent neutralisant deux sites négatifs voisins peut être localisé soit à l'aplomb d'un site laissant l'autre libre (figure V.13.a) soit entre deux sites qui apparaissent tout deux comme accessibles (figure V.13.b). Dans les deux cas, des sites fortement polarisés, positifs et négatifs, sont présents sur la surface et peuvent être considérés comme de forte énergie pour l'argon.

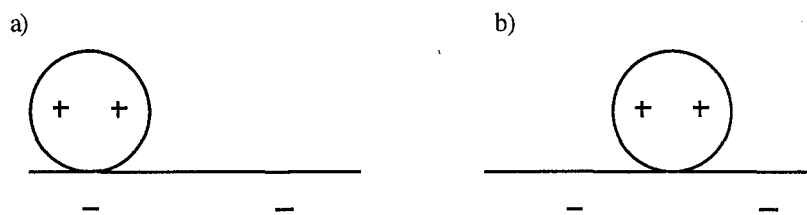


Figure V.13. : Représentation schématique de la position en surface basale d'un cation divalent par rapport à celle des défauts de charge structuraux - a) à l'aplomb d'un défaut ou b) entre deux défauts.

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

Bien que toutes les illites monovalentes (exception faite de l'illite-Cs ?) présentent le même indice de lamellarité, les surfaces basales développées diminuent avec l'augmentation du numéro atomique de leur cation compensateur superficiel (et les surfaces latérales aussi, par voie de conséquence). Dans un premier temps, cette évolution a été attribuée à l'augmentation de la densité des particules avec la masse du cation (Bardot *et al.*, 1998b). En fait, les différences de masse de cations n'entraînent que des variations de $\pm 2,2\%$ sur la masse de la maille (IV.1.2.2.3.) et ne peuvent donc expliquer les écarts observés.

Une autre hypothèse consiste à considérer l'encombrement du cation à la surface des particules (tableau V.3.). Le rayon du potassium est du même ordre de grandeur que l'espace laissé par les oxygènes délimitant les cavités hexagonales (Bailey, 1987, ch.2). Ainsi, le lithium et le sodium se retrouveront à l'intérieur de la cavité tandis que le potassium, le rubidium et le césium seront localisés en partie en surface des hexagones (figure V.14.). Les corrélations obtenues pour les illites monovalentes, en figure V.15., entre les surfaces basales et les surfaces occupées par les cations sur ces mêmes faces montrent que l'argon ne s'adsorbe pas directement sur les cations mais plus probablement sur le contour des cavités hexagonales. Celles-ci sont libres pour les illites à "petits cations" (Li^+ et Na^+) et encombrées par les cations pour les illites-K, -Rb et -Cs. La constance de l'indice de lamellarité indique que la même évolution existe sur les faces latérales. Les densités de cations superficiels sur les faces basales et latérales sont donc égales. Ceci justifie le choix du pourcentage de cations échangeables des faces latérales dans le calcul de maille (chapitre IV). Par contre, la relation entre l'étendue des surfaces basales des illites divalentes et l'encombrement de leurs cations basaux est moins évidente. L'interprétation des variations d'indices de lamellarité semble donc plus délicate.

Échantillon	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
rayon du cation (Å)	0,68	0,97	1,33	1,48	1,67	0,66	0,99	1,12	1,34
$S_{\text{cation basal}}$ (m^2/g)	2,62	5,41	9,90	12,05	15,07	2,46	5,53	7,01	9,94
S DIS Ar (m^2/g)	134,5	133,4	123,2	118,6	149	117,6	111,7	92,7	93

Tableau V.3. : Surfaces basales, surfaces occupées par les cations basaux déduites des formules structurales et défauts de surface basale mesurés pour les illites-K, -Rb et -Cs.

Si on considère une agrégation identique pour tous les échantillons, la surface spécifique des particules devait être la même quel que soit le cation. Les relations observées figure V.15. mettent en évidence le fait que la taille des cations compensateurs de surface influençait la valeur de surface spécifique. Lorsque les défauts de charge du feuillet sont neutralisés par des cations divalents, les indices de lamellarité obtenus par la méthode DIS sont biaisés par la distribution locale des charges. Lorsque les défauts de charge du feuillet sont neutralisés par des cations monovalents, les indices de lamellarité sont justes mais les valeurs de surface sont sous-

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

estimées si les cations superficiels sont trop gros. Pour réaliser ce type de mesure, il est donc préalablement nécessaire d'effectuer un échange au sodium ou au lithium.

Le cas de l'azote étant a priori plus compliqué, cet aspect sera analysé dans la partie suivante, relative à l'hétérogénéité énergétique.

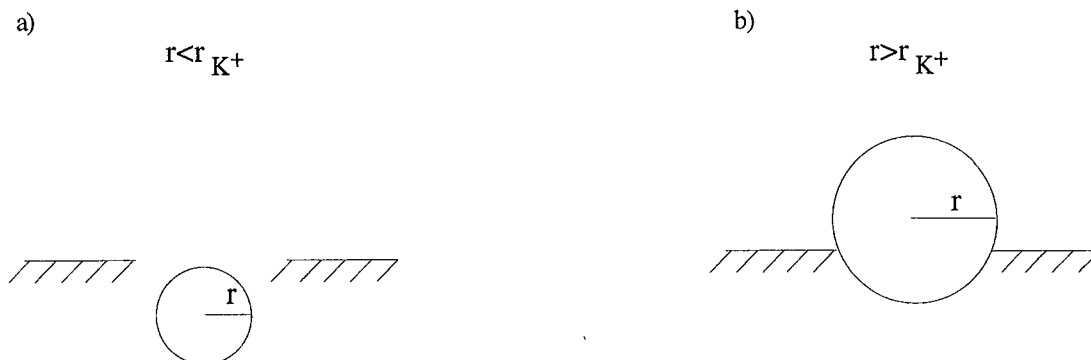


Figure V.14. : Représentation schématique de la localisation d'un cation, de rayon r , par rapport à la surface des cages hexagonales en surface basale - a) pour un "petit" cation et b) pour un "gros" cation.

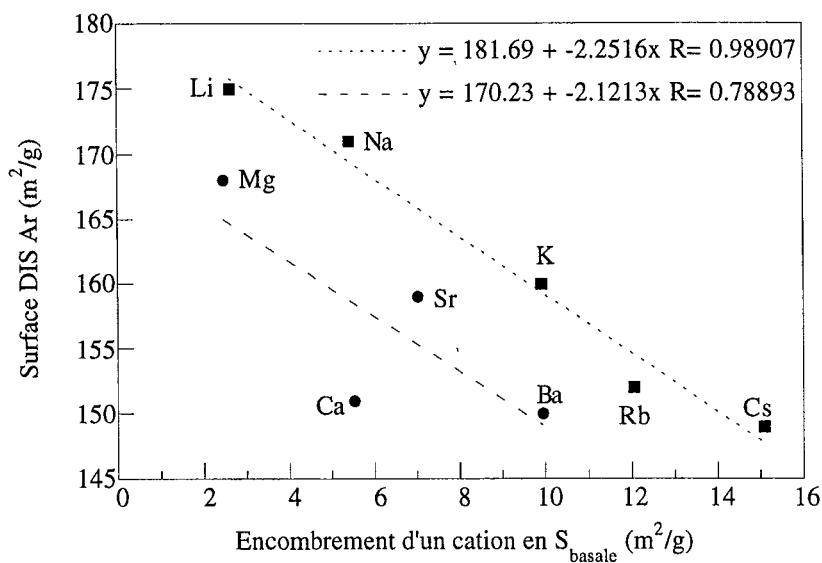


Figure V.15. : Comparaison entre la surface spécifique totale DIS argon et la surface des cations compensateurs basaux, estimée à partir de la formule structurale de l'illite.

V.3. HÉTÉROGÉNÉITÉ ÉNERGÉTIQUE

Les résultats d'adsorption seront analysés d'un point de vue énergétique en considérant tout d'abord les propriétés des pics correspondant à l'adsorption sur les faces basales et latérales puis la distribution des sites de forte énergie observée par adsorption d'azote.

V.3.1. Propriétés énergétiques des pics basaux et latéraux

Les isothermes dérivées d'adsorption d'argon montrent que la position et la forme des pics correspondant à l'adsorption sur les faces basales et latérales varient en fonction de la nature du cation. Ceci peut donc s'interpréter en terme de propriétés énergétiques.

V.3.1.1. Argon

Le tableau V.4. rassemble les paramètres principaux énergétiques issus des décompositions pour les faces basales et latérales. La dépendance entre la position des pics et la nature du cation traduit l'existence d'interactions entre l'argon et les cations superficiels. L'origine doit être recherchée dans les caractéristiques des cations. Ainsi, la figure V.16. montre qu'il existe une relation linéaire entre la position de ces pics et l'électronégativité du cation superficiel. Ces corrélations sont de bonne qualité pour le pic basal (domaine n°4) et l'épaulement latéral de plus faible énergie (domaine n°3). Pour le second épaulement (domaine n°2), cette tendance est également observée mais de façon moins nette car la précision sur la position de ce pic de faible intensité est moins bonne.

Toutefois, il est intéressant de noter que les points relatifs au lithium se situent en dehors des droites de corrélation. Ceci confirme donc le fait que ce cation est enfoncé à l'intérieur des cages hexagonales, voir dans les sites octaédriques vacants et n'a pas d'interactions directes avec l'argon. La surface basale de l'illite-Li apparaît alors comme celle d'un phyllosilicate non chargé tel que le talc, dont la position du pic basal se situe à -4 kT. Il semble en être de même pour le magnésium qui, s'il se situe sur la droite de corrélation a son pic basal dans la même gamme d'énergie que le lithium et le talc.

Le domaine n°4, d'adsorption sur les faces basales, apparaît relativement homogène en énergie, au vue des interactions latérales ($\geq 0,7$ kT) des différentes illites, sauf pour l'illite-Cs. Au contraire, les deux domaines majeurs des faces latérales (domaines n°2 et n°3) sont hétérogènes ($\omega=0$). Ceux de l'illite-Li semblent moins hétérogènes : $\omega=0,8$ kT pour le domaine n°3. Dans le cas du site de plus forte énergie (domaine n°1), on observe que les interactions latérales sont liées aux électronégativités des cations superficiels, de même pour le pic basal (domaine n°4) des illites divalentes (figure V.17.).

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

Ar, 200°C sur illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
électronégativité du cation	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	1,2	1,0	1,0	0,9
position du maximum n°4 (kT)	-3,84	-4,53	-4,89	-4,92	-5,19	-3,81	-4,56	-4,56	-4,62
interactions latérales du n°4	1,7 kT	1,7 kT	1,8 kT	1,1 kT	0 kT	1,6 kT	1,1 kT	1,1 kT	0,7 kT
position du maximum n°3 (kT)	-6,19	-6,95	-7,23	-7,5	-7,8	-6,09	-7,05	-6,26	-7,32
interactions latérales du n°3	0,8 kT	0,5 kT	0 kT	0 kT	0 kT	0 kT	0 kT	0 kT	0 kT
position du maximum n°2 (kT)	-9,03	-10,15	-10,83	-10,95	-10,26	-10,05	-9,87	-9,18	-10,23
interactions latérales du n°1	0 kT	0,5 kT	0,5 kT	0,7 kT	0,8 kT	-0,3 kT	0 kT	0,1 kT	0 kT

Tableau V.4. : Paramètres de décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon à 77K sur les différentes illites dégazées préalablement à 120°C.

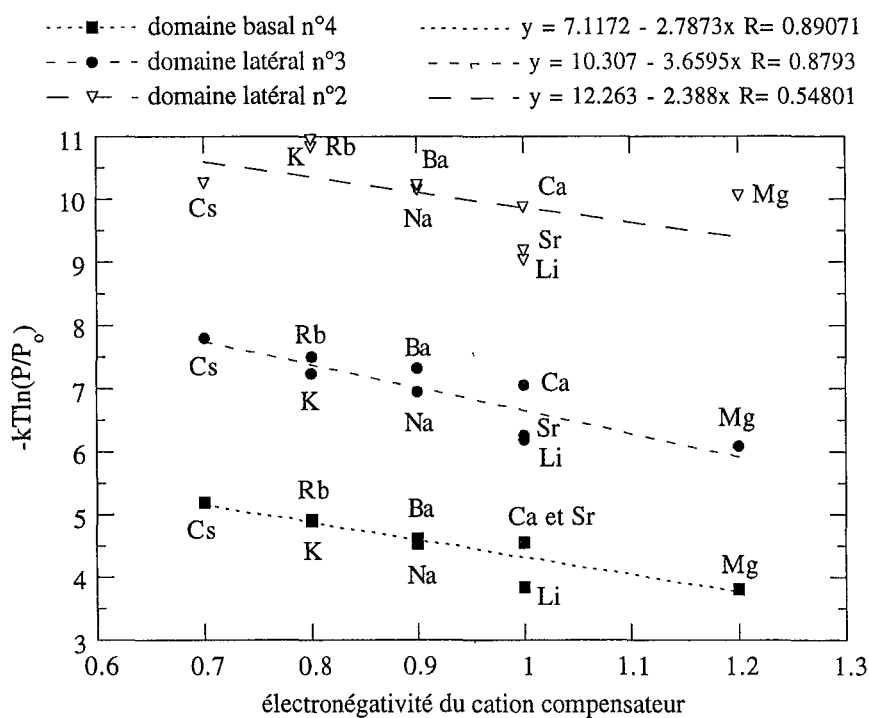


Figure V.16. : Correlation entre l'énergie d'adsorption d'argon sur une illite et l'électronégativité du cation compensateur superficiel de cette illite.

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

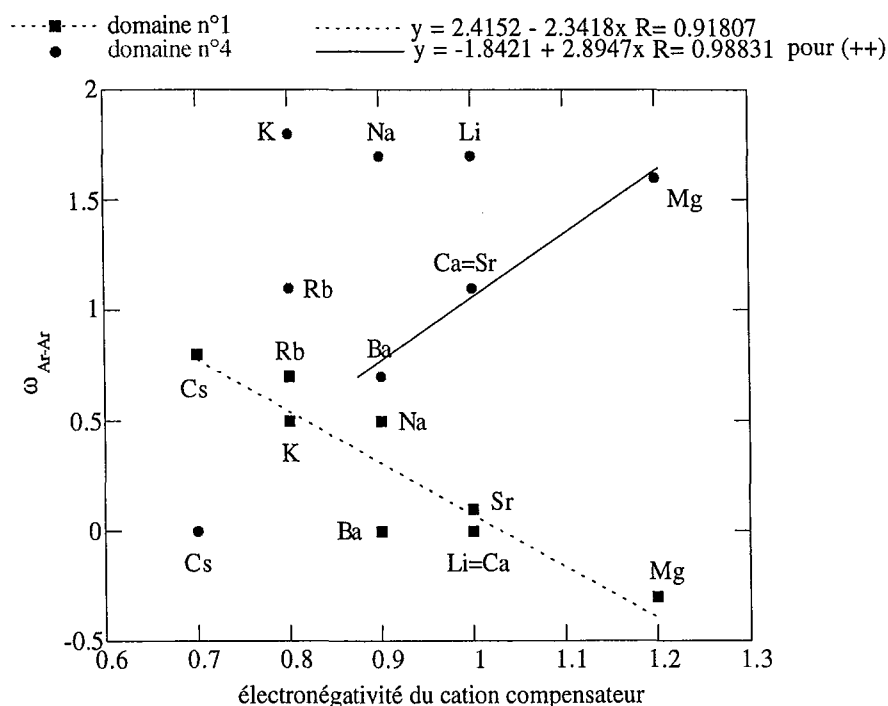


Figure V.17. : Correlation entre les interactions latérales et l'électronégativité du cation compensateur superficiel pour les sites d'adsorption du domaine n°1 à l'argon pour toutes les illites et du domaine n°4 pour les seules illites divalentes.

Mécanisme d'adsorption d'argon :

L'ensemble des corrélations observées entre l'électronégativité des cations superficiels et les paramètres des isothermes dérivées expérimentales affirme le rôle particulier des cations dans le processus d'adsorption d'argon. D'après les résultats obtenus sur les saponites de charge variable, la nature des cations influence davantage la position du pic d'adsorption sur les faces basales que leur densité superficielle (Bardot *et al.*, 1998). En effet, la position de ces pics est comprise entre -4,86 et -5,08 kT pour des taux de substitution tétraédrique variant de 0,4 à 0,9 par demi-maille et pour des cations compensateurs sodiques. Ces énergies normales sont légèrement supérieures à celle de l'illite-Na (-4,53 kT). Cet écart semble provenir de la nature trioctaédrique des feuillettes de saponite puisque pour un autre phyllosilicate dioctaédrique, la muscovite, la position de ce pic est observée à -4,85 kT (Villieras *et al.*, 1997 a) ce qui est voisin de la position obtenue pour l'illite-K (-4,89 kT). Ces résultats montrent que le mécanisme d'adsorption sur les faces basales est principalement contrôlé par la nature et la localisation des cations compensateurs.

Du à l'enfoncement de ses cations compensateurs dans la structure, l'illite-Li peut être considérée comme un échantillon de référence. Ainsi, la présence de cations en surface des particules entraîne un déplacement des isothermes vers les plus fortes énergies, sur les faces latérales comme sur les faces basales. D'après les valeurs de potentiel de Lennard-Jones (Bakaev and Steele, 1992 ; Gerschel, 1995), l'argon est davantage attiré par les oxygènes des siloxanes que par le cation. Il semble donc que sur les deux faces, l'adsorption débute sur les

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

sites liés aux cations ; ces sites seront dits primaires. En effet, les molécules d'argon préféreront les cavités occupées aux cavités vides car, par interactions normales avec les cations (figure V.18.b), elles augmentent leur énergie de liaison avec le solide. Dans le cas des surfaces basales, les cations sont légèrement enfoncés ou situés à l'aplomb des cavités hexagonales. Les interactions argon-cation sont donc accrues pour les gros cations (K^+ , Rb^+ et Cs^+) dont les pics basaux apparaissent à plus forte énergie. L'adsorption sur les autres sites, sites dits secondaires, plus éloignés des cations, a lieu à plus faible énergie, par liaisons latérales avec les molécules associées aux cations (figure V.18.c). Ainsi, plus l'énergie d'interaction argon-cation est forte, plus l'écart avec l'énergie normale d'adsorption sur les sites secondaires augmente. Ceci a pour effet d'élargir les pics d'adsorption et donc de diminuer l'homogénéité apparente des surfaces correspondantes. A l'inverse, l'accroissement du nombre de cations sur la surface doit entraîner un affinement des pics par augmentation de la contribution relative des interactions argon-cation à énergie d'adsorption constante. Ceci a effectivement été observé dans le cas des saponites (Bardot *et al.*, 1998).

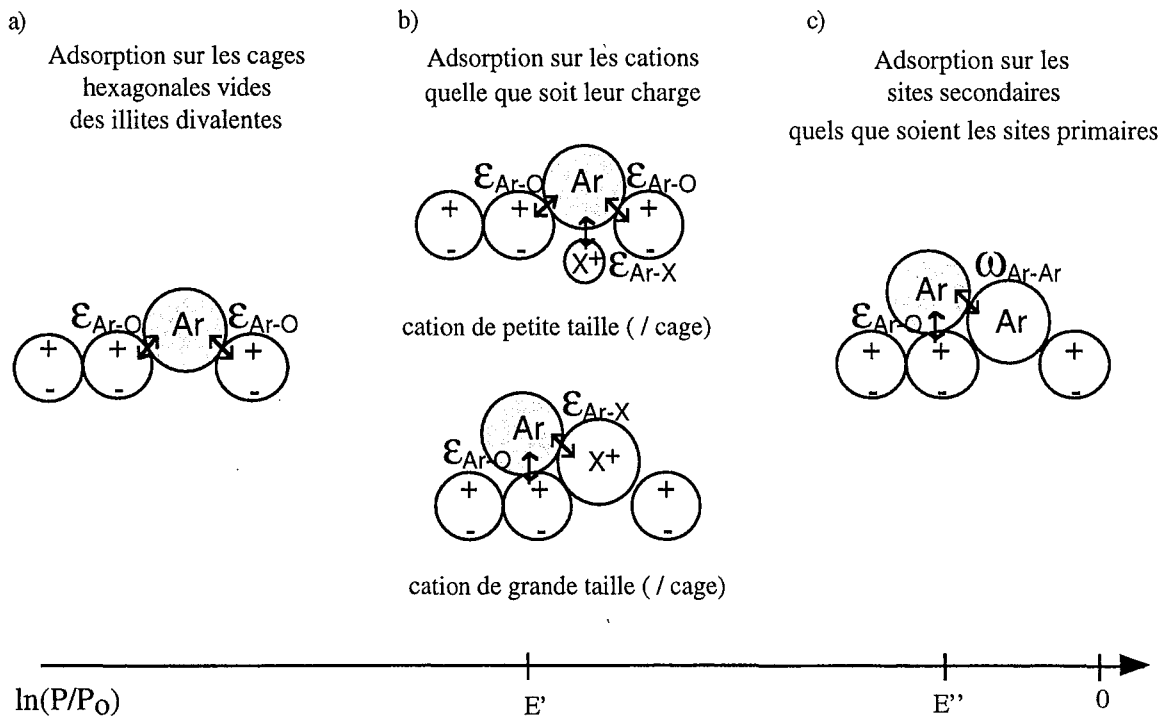


Figure V.18. : Schéma des mécanismes d'adsorption d'argon sur les faces basales des illites - a) et b) sites primaires, le cas a) existe exclusivement sur les illites divalentes ; c) sites secondaires.

Dans le cas des illites divalentes, il existé, sur les faces basales, des sites de plus forte énergie (figure V.18.a) que ceux décrits ci-dessus pour les monovalentes (figure V.18.b). En effet, d'après le profil des isothermes dérivées, les cations divalents ne compensent pas de façon symétrique deux défauts de charge d'une unité. Certains défauts sont donc moins bien écrantés et constituent des sites d'adsorption préférentiels a priori de plus forte énergie que les cages occupées par les cations. Il y a donc au moins deux types de sites primaires d'adsorption

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

pour l'argon, les uns associés aux cations, les autres associés aux sites non directement compensés.

V.3.1.2. Azote

Par analogie avec l'argon, les pics à faible énergie des isothermes dérivées d'adsorption d'azote peuvent être attribués à l'adsorption sur les faces basales. La position en énergie du maximum de ces pics (domaine n°5) est décalé vers les fortes énergies par rapport à leur homologue à l'argon (domaine n°4) (tableau V.5.). En outre, il n'existe plus de corrélation entre l'énergie normale d'adsorption correspondant à ces maxima et l'électronégativité des cations compensateurs superficiels. Pour les illites-Li et -Mg, la différence d'énergie entre l'argon et l'azote est de l'ordre de 1,35 kT, comme dans le cas du talc (Michot *et al.*, 1994). Elle correspond à l'écart entre les pressions de saturation de ces deux gaz. L'écart est supérieur à 1,35 kT pour l'illite-Na, inférieur pour tous les autres cations et augmente avec la taille du cation. De plus, ces domaines sont perçus comme moins homogènes par les molécules d'azote que par celles d'argon, sauf pour les illites-Li et -Mg. Les surfaces basales supposées à l'azote sont plus faibles que celles mesurées à l'argon (tableau V.5.). A l'exception des illites-Li et -Mg, le mécanisme d'adsorption d'azote sur les faces basales doit donc être différent de celui de l'argon.

Le domaine n°4 peut de la même manière être attribué à l'adsorption sur les faces latérales. Par contre, les domaines de plus forte énergie vus à l'argon (n°1 et n°2) se superposent à l'adsorption sur les sites supplémentaires observés à l'azote. Comme dans le cas de l'adsorption d'argon sur les illites divalentes, il n'est donc pas possible à l'azote d'identifier avec précision les domaines d'adsorption des différentes faces minéralogiques. Par conséquent, aucune information d'origine morphométrique ne peut être déduite de ces décompositions.

Les mécanismes d'adsorption des deux sondes étant donc différents, la compréhension des isothermes dérivées d'azote ne peut donc être envisagée qu'en considérant l'ensemble des sites.

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
position du max. n°4 à l'Ar(kT)	-3,84	-4,53	-4,89	-4,92	-5,19	-3,81	-4,56	-4,56	-4,62
interactions latérales du n°4	1,7 kT	1,7 kT	1,8 kT	1,1 kT	0 kT	1,6 kT	1,1 kT	1,1 kT	0,7 kT
position du max. n°5 à l'N ₂ (kT)	-5,16	-6,09	-5,61	-5,52	-5,37	-5,13	-5,7	-5,7	-5,76
interactions latérales n°5	1,8 kT	0 kT	0,6 kT	0,5 kT	0,3 kT	1,7 kT	0,7 kT	0,6 kT	0,9 kT
S _{basale} Ar (4+5) (m ² /g)	134,5	133,4	123,2	118,6	123,8	117,6	111,7	92,7	93
S ^{''} _{basale} N ₂ (5+6) (m ² /g)	108,2	123,1	90,8	87,6	102,7	118,1	100,0	101,5	118,8

Tableau V.5. : Paramètres de décomposition du pic de plus faible énergie, des isothermes dérivées d'adsorption d'azote et d'argon à 77K après un dégazage des différentes illites à 200°C et étendue des surfaces associées.

V.3.2. Sites de forte énergie

A l'argon, seules les illites divalentes présentent des sites de forte énergie dont l'origine a été discutée dans la partie relative aux propriétés morphométriques (paragraphe V.2.2.).

A l'azote, des sites de forte énergie sont toujours observés cependant, la position des pics correspondant, tout comme leur intensité relative, varie fortement avec la nature du cation compensateur superficiel. Pour le talc, il a été démontré que les sites de forte énergie étaient associés aux OH des cages hexagonales des faces basales (Michot *et al.*, 1994). Dans le cas présent, la présence de sites de forte énergie associés aux faces latérales ne peut être totalement exclue. Cependant, comme l'extension de ces faces est faible, les sites mis en jeu risquent d'être peu nombreux pour pouvoir être différenciés des sites de forte énergie associés aux faces basales. Pour observer ces effets, il serait préférable de choisir un adsorbant tel que la kaolinite, ne présentant pas de substitutions tétraédriques ou octaédriques. Les cations seraient alors présents uniquement sur les faces de bordure en substitution des hydrogènes des hydroxydes latéraux.

L'adsorption sur les sites de forte énergie prend place entre -16 et -12 kT pour les illites-Ca, -Sr, -Ba et -Na et entre -14 et -9 kT pour les illites-K, -Rb et -Cs. Les courbes relatives aux plus petits cations (Li^+ et Mg^{2+}) ne présentent pas de pics à forte énergie mais un plateau, entre -13 vers -10 kT. Il semble que l'on puisse analyser la position de ces pics relativement à la taille des cations. En effet, d'après ce qui a été dit au paragraphe V.3.1.1., les cations Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et, dans une moindre mesure, Ba^{2+} , sont suffisamment petits pour entrer dans les cages hexagonales tandis que K^+ , Rb^+ et Cs^+ sont a priori situés en surface des particules, à l'aplomb des cages présentant les défauts de charge. Il apparaît donc que la localisation du cation influence directement la position des pics de forte énergie. Cependant la quantité adsorbée sur ces différents pics, varie selon la nature du cation. Il faut donc rechercher un autre effet pour déterminer de manière précise la localisation des sites de forte énergie.

En considérant que les sites de forte énergie sont situés uniquement sur les faces basales, il est possible de calculer à partir de la surface basale argon et des paramètres cristallographiques a et b , le nombre de cages hexagonales ($N_{\text{cages}} = S_{\text{basale}} / (a.b)$). Ainsi, pour une surface basale de $133 \text{ m}^2/\text{g}$ ($= S_{\text{basale}} N_a$) et sachant que la surface d'un hexagone est de $23,4 \text{ \AA}^2$, le nombre d'hexagones s'élève à $5,7.10^{20}$. Dans le cas des illites monovalentes, d'après les calculs de formule structurale, un tiers des hexagones ($1,9.10^{20}$) est occupé par un cation. Dans le cas des illites divalentes, si on suppose la surface basale identique à celle des illites monovalentes, seule la moitié de ces cages doit effectivement être occupée soit $0,95.10^{20}$ cages. Le nombre de molécules d'azote adsorbées sur les sites de forte énergie calculé à partir des domaines n°1, n°2 et n°3 est en moyenne supérieur au nombre de cations superficiels (tableau V.6.). Pour les illites-K, -Rb et -Cs, il dépasse même le nombre de cages vides ($3,8.10^{20}$). Le nombre de sites estimé par ce calcul est un majorant du nombre réel de sites

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

basaux de forte énergie puisqu'il prend en compte des sites appartenant aux faces latérales. Il est a priori possible de corriger cet effet de la manière suivante :

$$N_{sfe} = \frac{S_{sfe} \cdot \mathcal{N}_a}{4,37.22414} \quad (\text{V.1.})$$

$$\text{où } N_{sfe} \text{ est le nombre de sites par gramme avec : } S_{sfe} = S_{tot.N_2} - S_{lat.Ar} - S_{bas.(5+6)N_2} \quad (\text{V.2.})$$

Il apparaît cependant que ce calcul n'est pas stable car le site de plus faible énergie est difficilement modélisable ce qui conduit à des quantités adsorbées peu précises. Néanmoins, le nombre de sites recalculé par cette méthode est en moyenne supérieur au nombre théorique de cations superficiels (tableau V.6.). On peut donc supposer que ces sites basaux de forte énergie sont localisés dans les cages hexagonales vides et non sur les cations. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les saponites de charge variable (Michot et Villieras, communication personnelle). L'effet du cation sur l'énergie d'adsorption et les quantités de sites de forte énergie semble donc être un effet indirect.

Illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
(1) $\sum_{i=1}^6 S_{S_i} \text{ DIS } N_2$	168	180	169	171	163	169	171	170	172
(2) $S_{basale} (5+6) N_2$	108,2	123,1	90,8	87,6	102,7	118,1	100,0	101,5	118,8
(3) monovalentes : $S_{Ar}^{latérale(1+2+3)}$	40,1	38,0	36,4	33,7	25,2				
divalentes : $S_{Ar}^{latérale} (\text{illite-Na})$						38,0	38,0	38,0	38,0
$S = (1)-(2)-(3)$	19,7	18,9	41,8	49,7	35,1	12,9	33,0	30,5	15,2
$S_{sfe} (1)+(2)+(3) N_2$	30,5	47,3	74,6	76,1	69,1	35,1	40,9	45,0	53,8
$10^{20} \cdot N_{sfe} = S_{sfe} \cdot \mathcal{N}_a / 4,37 / 22414$	1,87	2,91	4,58	4,68	4,25	2,16	2,51	2,77	3,31
$10^{20} \cdot N_{sfe} (1)-(2)-(3)$	1,21	1,16	2,57	3,06	2,16	0,79	2,03	1,88	0,94

Tableau V.6. : Evaluation du nombre de sites d'adsorption d'azote de forte énergie.

L'adsorption d'azote à forte énergie sur les faces basales a été mise en évidence dans le cas de phyllosilicates trioctaédriques tel que le talc (Michot *et al.*, 1994) et les saponites. Elle est actuellement interprétée comme résultant d'interaction spécifique avec les groupements OH situés au centre des cavités hexagonales des feuilletts octaédriques superficiels lorsque ceux-ci sont orientés perpendiculairement au plan basal (Michot *et al.*, 1994). Dans le cas de minéraux dioctaédriques non chargés tels que la kaolinite, l'hydroxyle est orienté vers la vacance octaédrique et l'azote ne met pas en évidence de site de forte énergie. L'apparition de tels sites dans le cas de l'illite pourrait donc être interprétée comme résultant de la modification de l'orientation des hydroxyles par les cations compensateurs. L'effet du cation superficiel sur l'environnement local des hydroxyles a pu être mis en évidence par spectroscopie infrarouge après dégazage et deutération (annexe E). En effet, la deutération permet de révéler les propriétés des OH les plus proches de la surface. Ainsi, si la bande de vibration d'élongation

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

des OH internes apparaît indépendante de la nature des cations de surface, ce n'est plus le cas des OD (tableau V.7.). Les hydroxyles octaédriques structuraux sont donc influencés par la nature des cations compensateurs superficiels voisins.

Illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
$V_{OH} (cm^{-1})$	3626	3624	3625	3625	3624	3624	3625	3622	3623
$V_{OD} (cm^{-1})$	2682	2673	2670	2673	2673	2677	2673	2676	2676

Tableau V.7. : Position des bandes de vibration d'élongation des OH et OD internes.

L'effet des cations est donc différent selon les propriétés du cation (électronégativité, rayon ionique) et sa localisation par rapport à l'hydroxyle des feuillets octaédriques. Les relations observées figure V.19. semblent abonder en ce sens. Entre autre, il a été démontré que les rotations entre tétraèdres basaux varient selon la taille du cation (Bailey, 1987) ce qui peut modifier également la géométrie des hexagones adjacents. Cependant, il est impossible dans l'état actuel des connaissances d'appréhender l'influence précise de ces phénomènes géométriques sur les énergies normales d'adsorption.

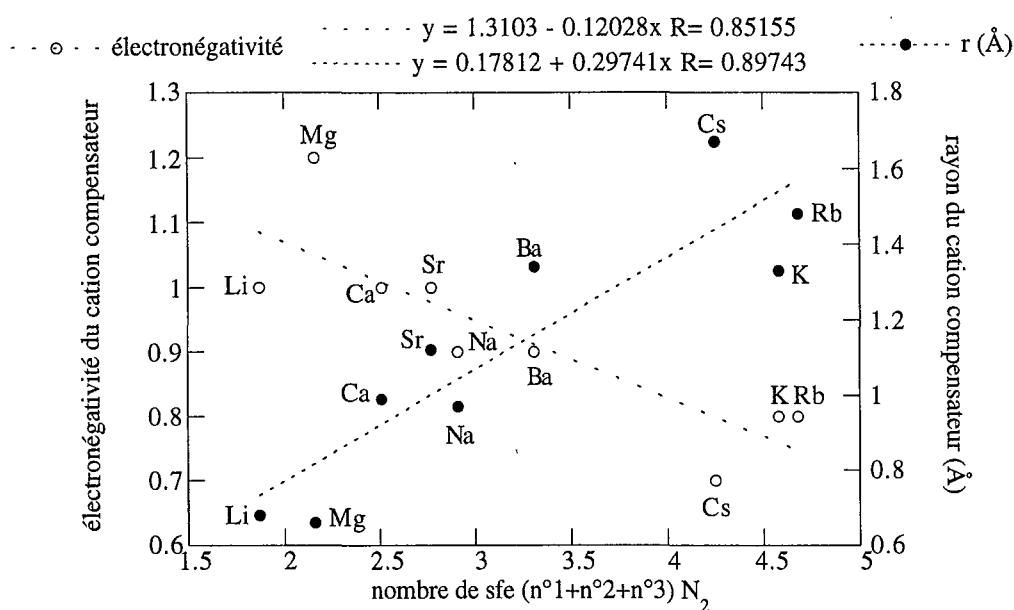


Figure V.19. : Correlation entre la quantité d'azote adsorbée sur les 3 domaines de plus forte énergie d'une illite l'électronégativité et le rayon du cation compensateur superficiel de cette illite.

Mécanisme d'adsorption d'azote :

A partir des observations présentées ci-dessus, il est possible de proposer un schéma général des mécanismes d'adsorption d'azote sur les faces basales de l'illite (figure V.20.). L'azote s'adsorbe tout d'abord dans les cages hexagonales vides (sites primaires de première espèce) (figure V.20.a). La quantité de sites occupés et leur énergie d'adsorption sont fonction de la structure locale des cages vides et de l'orientation des hydroxyles octaédriques,

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

elles-mêmes contrôlées par la proximité et les propriétés électroniques des cations compensateurs. Cette hypothèse reste cependant à confirmer même si les résultats d'infrarouge vont dans ce sens. Les molécules suivantes s'adsorbent par interaction avec les cations et les oxygènes superficiels selon le mécanisme décrit pour l'argon (sites primaires de seconde espèce) (figure V.20.b). Enfin, les sites résiduels sont remplis avec le concours de liaisons latérales, échangées avec les premières molécules adsorbées (figure V.20.c).

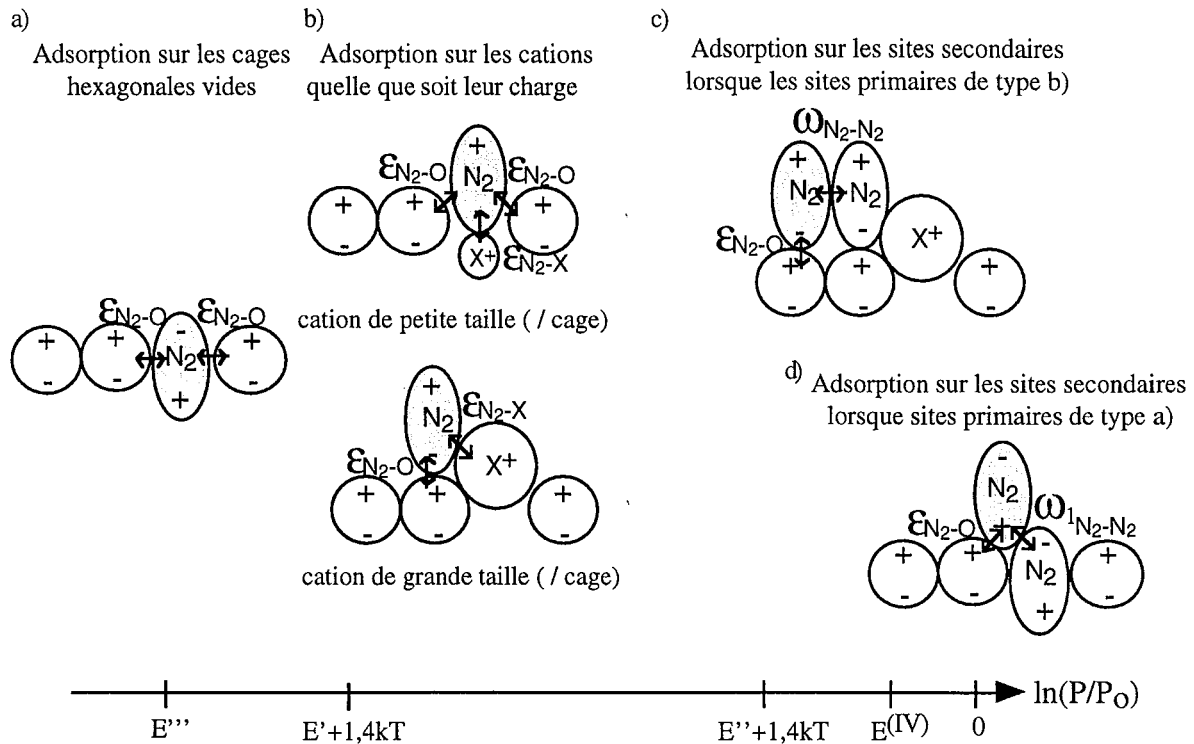


Figure V.20. : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption d'azote sur les faces basales des illites.

Toutefois, il est probable que l'intensité de ces liaisons latérales soit différente selon la localisation des premières molécules adsorbées : dans des cages vides ou sur des cations. En effet, à liaisons latérales constantes, ces deux sites devraient déplacer le pic basal vers les plus fortes énergies de 1,4 kT par rapport à l'argon, ce qui n'est pas observé. Il est donc probable que les liaisons latérales échangées avec les molécules adsorbées dans les sites de forte énergie soient plus faibles que celles rencontrées avec les molécules liées aux cations. On peut raisonnablement considérer que les premières molécules d'azote adsorbées dans les cavités hexagonales sont relativement enfoncées contrairement à celles en interaction directe avec les cations. Ainsi, la surface de contact avec les molécules coadsorbées est plus limitée dans le premier cas, d'où des interactions latérales plus faibles. L'énergie apparente d'adsorption autour des molécules adsorbées dans les cavités hexagonales est donc plus faible que l'énergie apparente d'adsorption des molécules en interaction avec celles déjà liée aux cations. Par rapport

à l'argon, ceci se traduit donc par un abaissement ($\Delta_{Ar-N_2} < 1,35 \text{ kT}$) de l'énergie d'adsorption sur les sites secondaires autour des cations et un élargissement des pics. Dans le cas des plus petits cations (Li^+ et Mg^{2+}) tout comme dans celui du talc, les molécules d'azote seraient totalement enfoncées si bien qu'elles ne joueraient plus de rôle sur l'adsorption des molécules secondaires. Pour les molécules secondaires, les mécanismes d'adsorption sont alors identiques pour les deux sondes ($\Delta_{Ar-N_2} = 1,35 \text{ kT}$ et $\Delta\omega_{\text{apparent}} \approx 0$).

V.3.3. Conclusion sur l'hétérogénéité énergétique

Les propriétés énergétiques des illites échangées sont fortement dirigées par la nature et la localisation des cations. Dans tous les cas, il est possible de mettre en évidence des sites primaires sur lesquels s'adsorbent les premières molécules de gaz. Trois classes de sites peuvent ainsi être distinguées :

- les sites liés aux cations pour lesquels les mécanismes d'adsorption d'azote et d'argon sont identiques ;
- les sites non saturés lorsque les cations superficiels sont divalents. Ces sites correspondent à des cages hexagonales présentant un défaut de charge localement négatif. Ils présentent une interaction spécifique avec l'argon et très probablement avec l'azote ;
- les autres cages hexagonales vides. L'adsorption sur ces sites dépend des propriétés cristallographiques locales telles que l'orientation des hydroxyles de fond de cage, et les rotations du réseau tétraédrique qui dépendent de la nature et de la localisation du cation. Ces sites présentent une interaction spécifique avec les molécules d'azote qui sont adsorbées à plus forte énergie.

Les quantités adsorbées en interaction avec ces différents sites ainsi que les énergies d'adsorption correspondantes varient selon la nature du cation, contrôlent l'adsorption des molécules secondaires et donc la forme des isothermes dérivées d'adsorption.

V.4. CONCLUSION

L'analyse des propriétés superficielles par volumétrie très basse pression d'adsorption d'azote et d'argon montre que :

- la mesure de l'indice de lamellarité par adsorption d'argon est possible si les cations superficiels sont monovalents. En outre, la mesure précise des surfaces développées ne peut être obtenue que si les cations sont suffisamment petits (Na^+ ou Li^+) pour se loger à l'intérieur des cavités hexagonales.

V. Hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle

- la distribution des énergies d'adsorption est contrôlée par la présence de sites primaires sur la surface. L'interaction avec ces sites dépend de la nature de la molécule sonde et des cations superficiels par effet direct ou par modification des propriétés cristallographiques qu'ils induisent.

Les résultats obtenus sont spécifiques à l'argon et l'azote et leur extension à d'autres molécules sondes n'est réalisable que dans des cas très particuliers. Pour de petites molécules sondes (taille du même ordre de grandeur que les hexagones), non polaires ou non polarisables, un comportement analogue à celui de l'argon devrait être observé. Dans le cas de molécules polaires ou polarisables, la prédiction du comportement est plus délicate. Les petites molécules basiques, au sens de Lewis, devraient donner des isothermes d'adsorption similaires à celles de l'azote. Pour les molécules acides, aucune prédiction n'est a priori possible. Ainsi, dans le cas de la molécule d'eau qui peut se comporter comme un acide ou une base, il est nécessaire d'étudier directement ses mécanismes d'adsorption, d'autant plus que des effets de solvation de cations se surimposent. L'interaction illite-eau fait l'objet du chapitre suivant.

VI. INTERACTIONS ILLITES-EAU

Dans les argiles gonflantes, l'adsorption de vapeur d'eau varie avec la nature du cation interfoliaire (Sposito, 1984). Norris *et al.* (1993) ont de plus démontré que les propriétés de mouillabilité de laponites échangées variaient selon la nature des cations superficiels. Dans le cas de l'illite-K, il semble que l'angle de contact à l'interface solide-eau-vapeur d'eau soit de l'ordre 25 à 30° (Giese *et al.*, 1998). Il est donc probable que l'interaction entre les illites échangées et l'eau soit également influencée par la nature du cation compensateur superficiel. Ceci a été évalué en s'intéressant aux mécanismes d'adsorption et aux propriétés de mouillabilité à l'aide de différentes techniques.

La mise en œuvre d'une technique directe telle que la spectroscopie infrarouge n'a donnée que des résultats très limités. Contrairement au cas des argiles gonflantes (Poinsignon, 1977 ; Pelletier, doctorat en cours), la bande de déformation de l'eau à 1639 cm⁻¹ est indépendante de la nature du cation (annexe E). L'eau privilégie de fortes interactions normales au détriment des interactions latérales qui sont, par essence (avec l'eau), des liaisons hydrogène.

Les effets du cation sur l'adsorption et l'adhésion de l'eau ont été étudiés par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et microcalorimétrie d'immersion. Les mesures d'angle de contact n'ont pu être réalisées dans le cadre de ce travail. Il a cependant été possible de comparer les résultats obtenus par Norris *et al.* (1993) sur les laponites avec ceux déduits de l'adsorption d'argon.

VI.1. GRAVIMÉTRIE D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

L'adsorption de vapeur d'eau est réalisée par gravimétrie d'adsorption, à 303K. Les résultats ont été analysés selon les méthodes BET et t-plot. De plus, les distributions des mésopores ont été déduites de la branche d'adsorption selon la méthode BJH et comparées à celles obtenues par adsorption d'azote à 77K.

VI.1.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sont tracées dans le plan (pression relative, quantité adsorbée) et pour plus de clarté, sont décalées les unes des autres sur l'axe x (figures VI.1. et VI.2.).

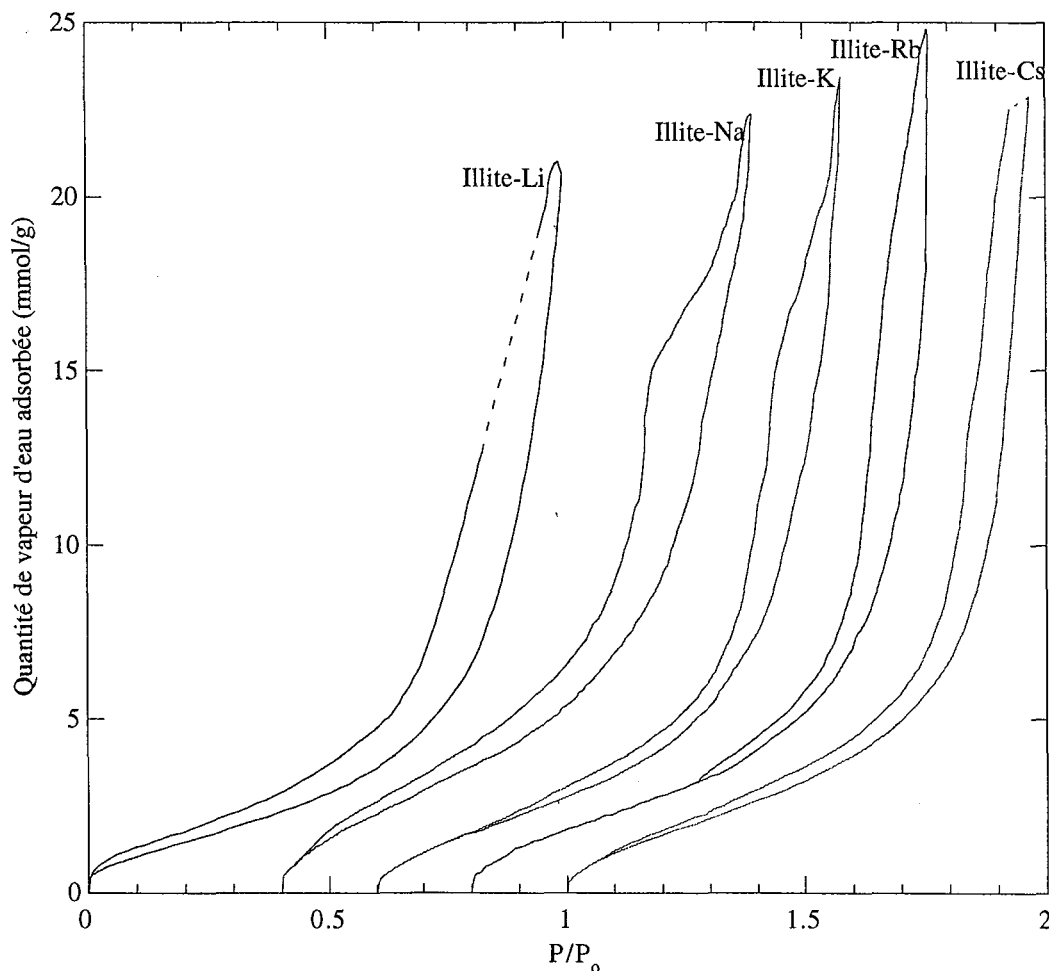


Figure VI.1. : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau obtenues par gravimétrie, à 303K, sur les illites monovalentes.

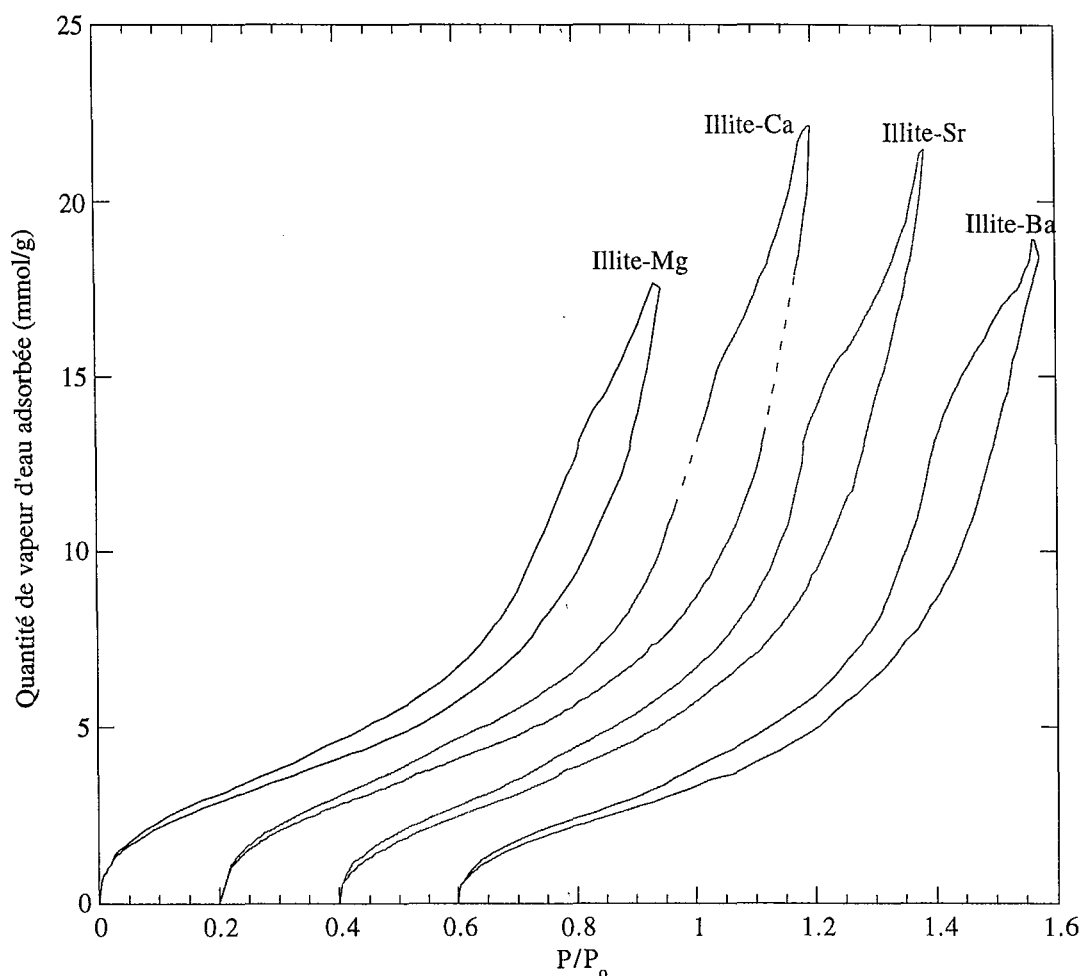


Figure VI.2. : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau obtenues par gravimétrie, à 303K, sur les illites divalentes.

Toutes les isothermes présentent des formes similaires avec une hystérèse à la désorption liée à la porosité des agrégats comme cela a été démontré avec l'azote. Dans le cas des illites monovalentes, la fermeture de l'hystérèse est réalisée à des pressions relatives variables selon la nature du cation. Ces pressions relatives de fermeture varient entre 0 pour l'illite-Li et 0,48 pour l'illite-Rb. L'isotherme de l'illite-Na présente une irréversibilité plus importante pour les plus fortes pressions relatives (vers 0,75), que les autres isothermes d'illites monovalentes et rappelle les courbes des divalentes. Toutes les courbes des illites divalentes ont le même profil et présentent une hystérèse à la désorption qui se ferme au voisinage de zéro.

Les décrochages sur les isothermes des illites-Li et -Ca s'expliquent par une saturation du traceur avant changement de gamme. L'hystérèse de l'illite-Cs est incomplète car la balance est arrivée en butée à 0,97 en pression relative. Ces deux problèmes ont entraîné plusieurs essais pour un même matériau. De ce fait, la reproductibilité de la technique fut testée avec succès comme le montre la figure VI.3..

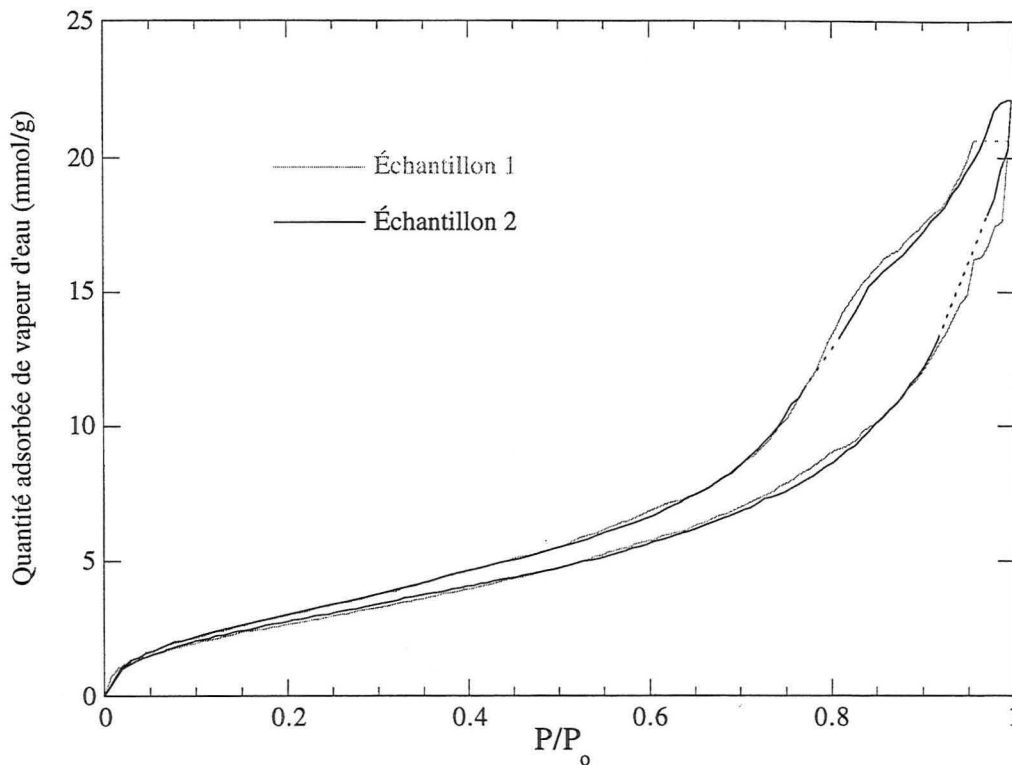


Figure VI.3. : Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur deux prises d'échantillon d'illite-Ca.

La capacité maximale d'adsorption varie d'une illite à l'autre comme suit :

Illite-Mg<-Ba<-Li<-Sr<-Ca<-Na<-K<-Rb.

Le point le plus frappant des résultats présentés ci-dessus est très certainement la variation des pressions de bouclage entre la branche d'adsorption et celle de désorption en fonction de la nature des cations superficiels. Les mêmes évolutions furent observées par I. Bérend (Bérend, 1991 ; Bérend *et al.*, 1995 ; Cases *et al.*, 1997) dans le cas de montmorillonites homoioniques. De telles variations n'ont pas été observées à l'azote et ne sont donc vraisemblablement pas liées à un effet de texture. L'hystérèse à basse pression est liée au fait que des molécules d'eau adsorbées à plus ou moins forte pression relative nécessitent des énergies de désorption plus importantes qu'à l'adsorption. Ce phénomène est certainement à rapprocher des propriétés d'hydratation du cation superficiel. Comme le montre le tableau VI.1., l'évolution des pressions de bouclage est cohérente avec l'évolution des enthalpies d'hydratation.

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
P/P ₀ bouclage	0	0,05	0,2	0,48	0,1	0,05	0,05	0,03	0,03
$\Delta H_{\text{hydratation de } X^+}$ (kJ/mol)	- 515	- 405	- 321	- 296	- 263	- 1922	- 1592	- 1445	- 1304

Tableau VI.1. : Enthalpies d'hydratation des cations compensateurs superficiels des différentes illites (Burgess, 1988) et pressions relatives de bouclage des isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau.

VI.1.2. Évaluation de la surface spécifique à l'eau

VI.1.2.1. Transformée BET

La méthode de la transformée BET est appliquée aux différentes isothermes d'adsorption de vapeur d'eau. Bien que les conditions d'applicabilité de cette théorie ne soient pas toujours vérifiées avec les molécules d'eau (qui s'associent par liaisons hydrogène), cette méthode remporte un succès empirique considérable. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.2..

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
C	15	14	11	15	12	26	21	16	19
Vm (cm ³ STP/g)	34,0	52,8	42,1	41,4	40,1	55,5	59,7	56,2	47,8
Qm(mmol/g)	1,52	2,36	1,88	1,85	1,79	2,48	2,67	2,51	2,13
Ss (m ² /g) où A'=10,6Å ²	97	150	120	118	114	158	170	160	136
où A'=14,8Å ²	135	210	168	165	160	221	238	224	190

Tableau VI.2. : Paramètres déduits de la méthode BET appliquée aux isothermes d'adsorption de vapeur d'eau pour les différentes illites.

Les constantes énergétiques C obtenues à l'eau sont nettement inférieures à celles à l'azote. Ceci est classique puisque l'enthalpie de condensation de la vapeur d'eau à 303K (43,8 kJ/mol) est largement supérieure à celle de l'azote à 77K (5,6 kJ/mol). Les constantes C ne dépassent pas 26 alors qu'elles sont comprises entre 120 et 190 à l'azote. Les illites monovalentes ont les constantes énergétiques les plus faibles, entre 11 et 15, celles des matériaux divalents sont plus proches de 20. Les illites-Li et -Mg ont à l'eau, au contraire de l'azote, les constantes les plus élevées (à charge cationique constante).

La charge du cation compensateur de surface influence également la quantité adsorbée à la monocouche. Les illites monovalentes ont des quantités de monocouche inférieures à celles des divalentes exception faite de l'illite-Na (2,36 mmol/g) qui se rapprocherait plus des divalentes. L'illite-Li a la quantité de monocouche la plus faible : 1,52 mmol/g et les illites-K, -Cs et -Rb donnent des quantités de monocouche similaires ($1,84 \pm 0,4$ mmol/g). Dans le cas des illites divalentes, les quantités adsorbées à la monocouche décroissent de l'illite-Ca (2,67 mmol/g) à l'illite-Ba (2,13 mmol/g). Le comportement de l'illite-Mg est singulier par rapport aux autres divalentes avec un Qm de 2,48 mmol/g.

La comparaison des quantités adsorbées à la monocouche et des résultats de thermogravimétrie avec la nature du cation montre les mêmes évolutions, à l'exception de l'illite-Mg (tableau VI.3.). Les quantités sont cependant légèrement supérieures pour l'ATG, car l'humidité relative de stockage est supérieure à la pression relative de la monocouche. Dans le cas de l'illite-Mg, Qm est inférieure à celle de l'illite-Ca tandis que la perte de masse ATG est

supérieure. Ceci peut être attribué à une migration partiellement non réversible du magnésium dans la structure lors du dégazage. Dans le cas de l'illite-Li, l'évolution parallèle de l'ATG et de l'adsorption de vapeur d'eau signifie que la migration non réversible des Li⁺ a eu lieu lors de l'étuvage des échantillons, après échange.

échantillon	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
Qm(mg/g)	27,4	42,5	33,8	33,3	32,2	44,6	48,1	45,2	38,3
Δ mATG (mg/g)	43,6	54,0	35,4	35,6	39,2	64,9	61,8	58,8	50,2

Tableau VI.3. : Comparaison des quantités de vapeur d'eau adsorbées à la monocouche en fonction des pertes de masse enregistrées par analyse thermique gravimétrique entre 25°C et 165°C pour les illites monovalentes et entre 25°C et 200°C pour les divalentes (tableau IV.1.).

Les surfaces spécifiques déduites des volumes de monocouche suivent la même évolution. Elles ont été évaluées pour deux encombrements possibles de la molécule H₂O (cf II.2.1.1.) : A'=10,6 Å² qui représente l'encombrement dans le cas d'une couche adsorbée structurée type eau liquide et A'=14,8 Å² pour une couche d'eau structurée. Mise à part les illites-Li et -Mg, les évolutions observées sur les autres solides sont similaires à celles déduites de l'adsorption d'argon à 77K. Les valeurs de surface à l'argon sont encadrées par les valeurs de surface déduites des deux encombrements de molécule d'eau. Les faibles surfaces à l'eau des illites-Li et -Mg sont liées aux phénomènes de migration partiellement non réversibles de leurs cations dans la structure. En outre, cette migration irréversible doit être beaucoup plus importante dans le cas du lithium, si bien que les deux surfaces calculées pour l'eau sont largement inférieures à la surface argon.

VI.1.2.2. Résultats du t-plot

Le traitement t-plot des isothermes d'adsorption confirme l'absence de microporosité comme l'indique la forme de l'isotherme d'adsorption aux faibles pressions relatives (figure VI.4.). Les surfaces totales déduites du t-plot sont très voisines de celles obtenues par la méthode BET (tableau VI.4.). De plus, ces courbes t n'apportent aucune information sur la mésoporosité des échantillons.

illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
St (m ² /g) pour A'=10,6Å ²	104	161	122	121	118	160	165	170	132
St (m ² /g) pour A'=14,8Å ²	145	225	171	169	165	223	230	238	184

Tableau VI.4. : Paramètres déduits de la méthode du t-plot à l'eau pour les différentes illites.

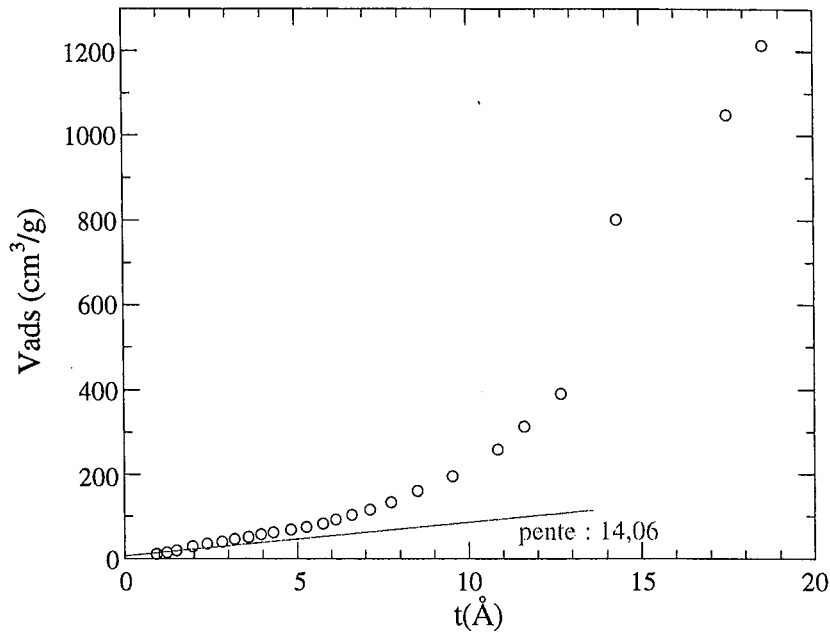


Figure VI.4. : t-plot de l'eau pour l'illite-Rb

VI.1.3. Interprétation

Il est généralement admis que le réseau oxygène des tétraèdres est hydrophobe ; ainsi l'angle de contact à l'eau sur les faces basales du talc est de l'ordre de 85° (Michot *et al.*, 1994). Pour ce minéral, on observe cependant l'adsorption de vapeur d'eau à faibles pressions relatives. Une telle adsorption ne peut avoir lieu que s'il existe des sites primaires pour l'eau sur les faces basales. Dans le cas du talc, ces sites correspondent aux OH structuraux proches de la surface et situés au milieu des cages hexagonales (Michot *et al.*, 1994). Pour les illites, les résultats mettent en évidence le rôle non négligeable des cations. La figure VI.5. montre qu'il existe une forte corrélation entre le nombre de cations échangeables et la quantité d'eau adsorbée à la monocouche. Ainsi, le nombre de molécules d'eau liées à chaque cation peut être estimé à 5,7 pour les monovalents et 12,3 pour les divalents. Ces résultats tendent à montrer que les cations monovalents sont entourés d'une seule sphère d'hydratation tandis que la deuxième sphère est présente, au moins en partie, pour les cations divalents (Burgess, 1988). Dans le cas des illites monovalentes, la droite ne passe pas par l'origine, indiquant la présence de sites d'adsorption non liés aux cations. Ces derniers ne sont pas localisés pour le moment (OH de cages vides ou sur les faces latérales).

Les cations apparaissent donc comme les sites primaires d'adsorption des molécules d'eau sur la surface des illites. Lorsque le nombre de cations hydratés est faible (cas de l'illite-Li), la quantité d'eau adsorbée reste faible par rapport à la surface présentée. En

conclusion, déduire des valeurs de surfaces spécifiques des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau n'a pas de sens pour ces solides.

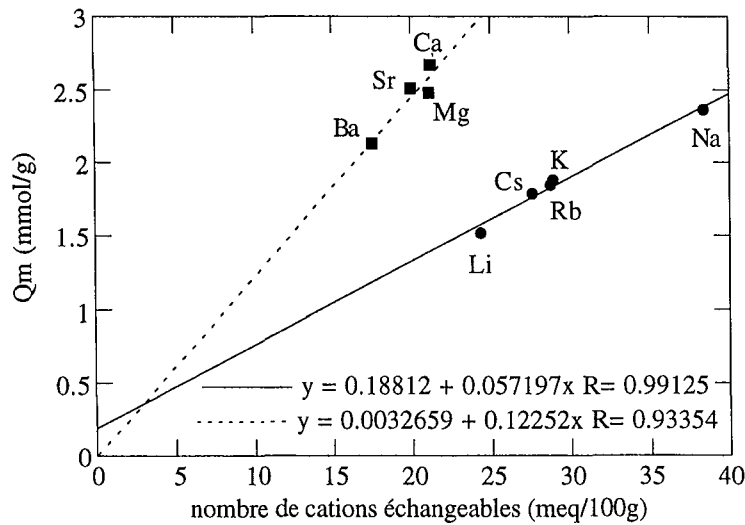


Figure VI.5. : Correlation entre la quantité d'eau adsorbée à la monocouche et le nombre de cations échangeables déterminé lors des mesures de CECuv (tableau IV.9.).

VI.1.4. Évaluation de la mésoporosité

La comparaison entre les isothermes d'adsorption d'azote et de vapeur d'eau permet a priori d'évaluer l'angle de contact à l'interface solide-eau-vapeur d'eau. En effet, si l'azote est un liquide fortement mouillant (tension superficielle 8,85 mJ/m² à 77K), ce n'est pas obligatoirement le cas de l'eau (tension superficielle 70 mJ/m² à 303 K). Ainsi, l'hypothèse qui considère l'angle de contact nul dans le calcul de la distribution des mésopores est justifiée pour l'azote mais doit être validée pour la vapeur d'eau. Ainsi, lors de la comparaison directe des distributions de mésopores "azote" et "vapeur d'eau" l'angle de contact (pour l'eau) est considéré comme un paramètre ajustable qui permet de superposer les deux courbes. Ces calculs ont été réalisés à partir des branches d'adsorption qui, comme cela a été montré (chapitre IV), sont plus représentatives de la distribution réelle des mésopores. De plus, cette partie de l'isotherme n'est a priori pas sensible à des effets de "gonflement interparticulaire" à la saturation. Pour l'azote comme pour la vapeur d'eau, la surface de macropores est considérée comme négligeable. Cela permet en effet de se placer dans les mêmes conditions initiales pour les deux expériences dans la mesure où les valeurs de surface de macropores déterminées pour l'azote ne sont pas sûres et où l'échelle de porosité à l'eau permet d'atteindre des tailles de pores plus importantes (si $\theta = 0$). Des valeurs de surface de macropores furent introduites dans le cas des illites-Sr (20 m²/g) et -Ba (25 m²/g). Les résultats sont présentés figures VI.6. et VI.7..

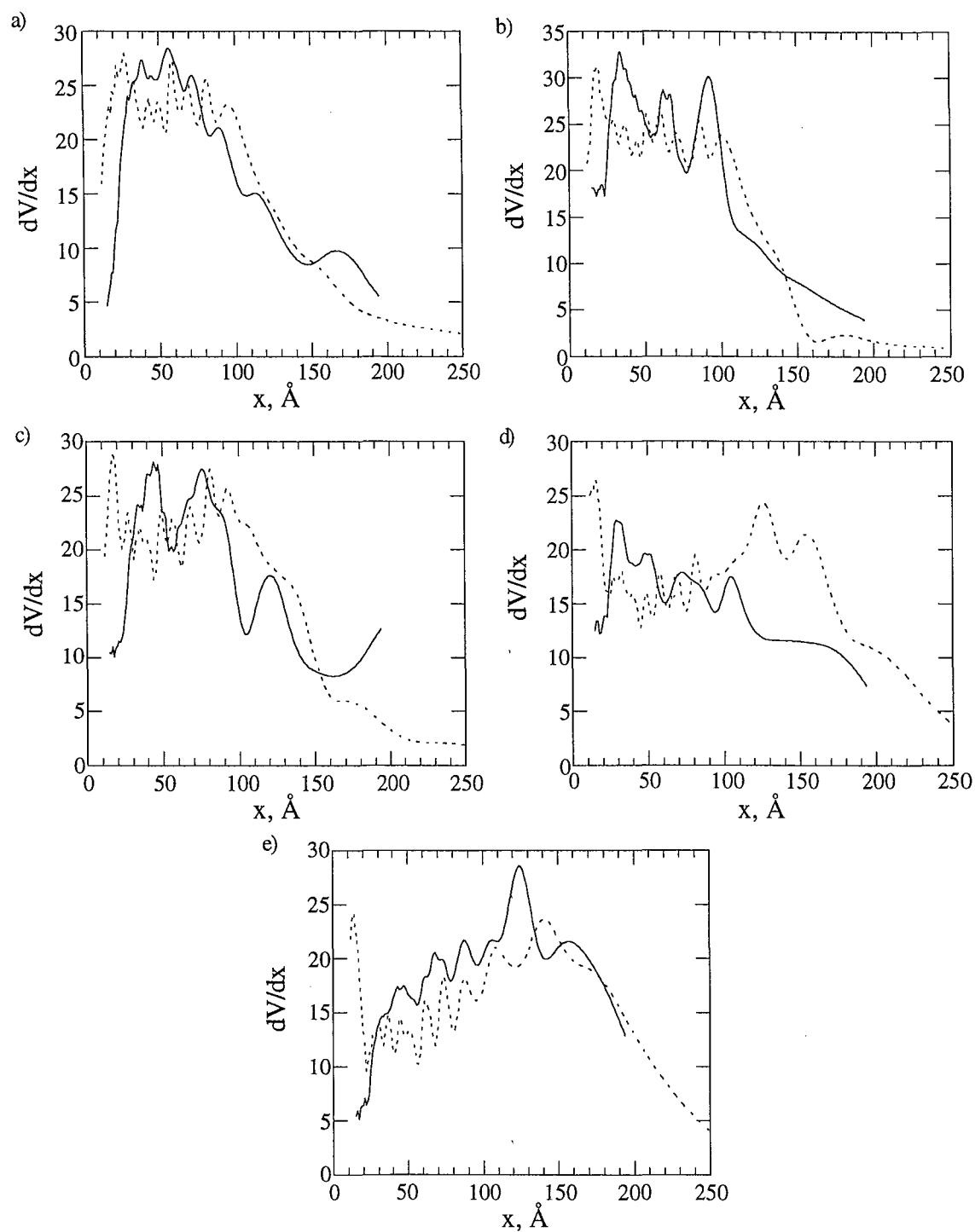


Figure VI.6. : Distribution en taille de mésopores obtenues à partir de la branche d'adsorption à l'azote (pointillé) et à l'eau (trait plein) - a) pour l'illite-Li ; b) pour l'illite-Na ; c) pour l'illite-K ; d) pour l'illite-Rb et e) pour l'illite-Cs.

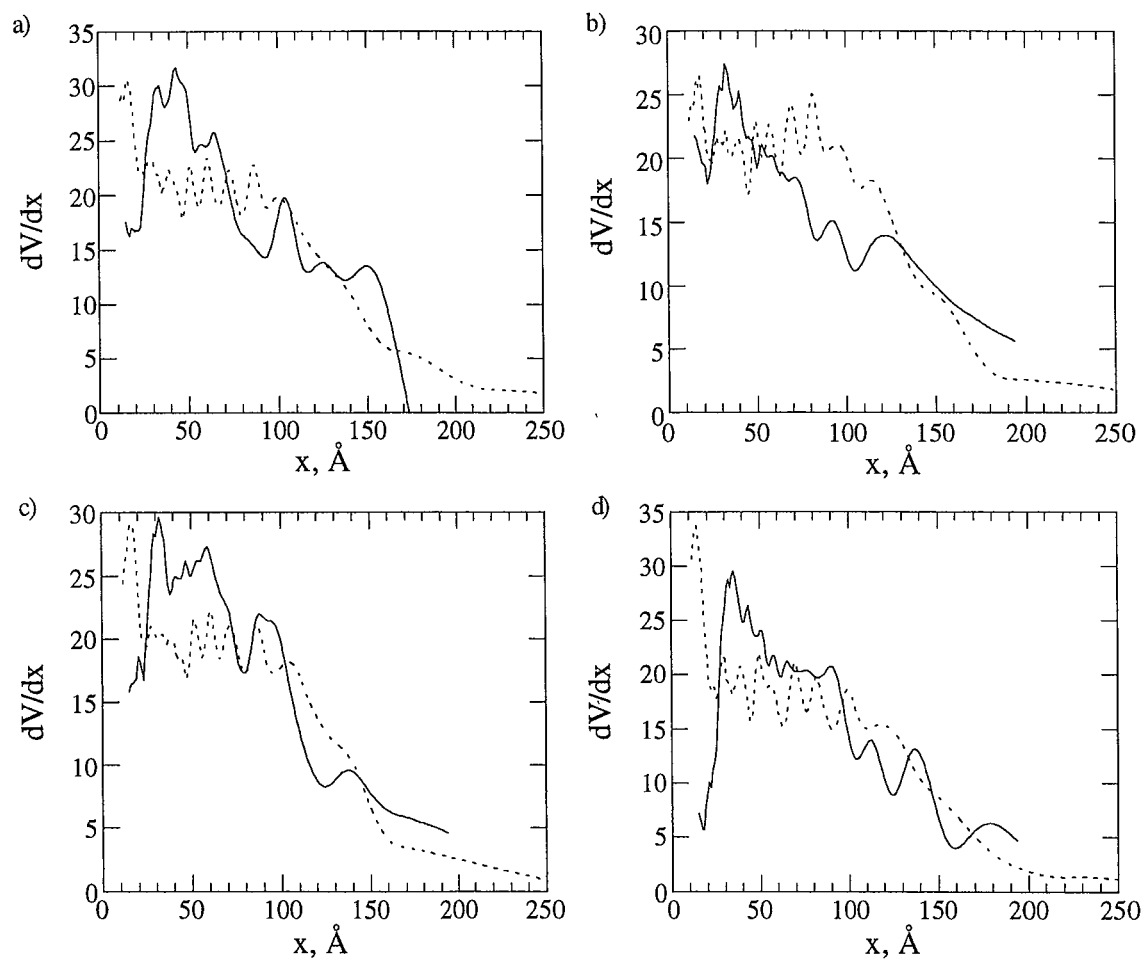


Figure VI.7. : Distribution en taille de mésopores obtenues à partir de la branche d'adsorption à l'azote (pointillé) et à l'eau (trait plein) - a) pour l'illite-Mg ; b) pour l'illite-Ca ; c) pour l'illite-Sr et d) pour l'illite-Ba.

Globalement, l'adéquation entre les distributions à l'eau et l'azote est obtenue. Les angles de contact nécessaires sont nuls pour tous les échantillons à l'exception de l'illite-Li ($\theta = 37^\circ$). Ceci n'est pas étonnant dans la mesure où la volumétrie continue a montré que cet échantillon possède un comportement analogue à celui du talc. Par contre, l'angle de contact nul pour l'illite-Mg confirme ce que l'on connaissait déjà sur les argiles gonflantes (Kehres, 1983) à savoir que les cations peuvent être extraits de la structure et réhydratés à faible pression relative, ce qui est cohérent avec les mesures de CEC.

Les quelques différences observées, surtout dans le cas des divalents sont par ailleurs vraisemblablement imputables à des effets d'hydratation de cations si bien que les effets de surface ne sont pas totalement pris en compte par cette méthode de calcul. Enfin, il faut aussi avoir en tête que les particules d'illite sont hétérogènes et que les angles de contact doivent être différents sur les faces basales et latérales. De plus, si l'introduction de surface de macropores permet de diminuer le volume des mésopores, à diamètre constant, l'introduction d'angles de contact entraîne l'effet inverse, à savoir l'augmentation du volume de mésopores pour une ouverture de pores donnée. Ainsi, ces deux effets sont antagonistes, lorsque l'angle de contact est nul, il n'est donc pas possible de conclure quant à la valeur de θ , dans l'état actuel des connaissances, sur la validité de ce résultat quant à la valeur d'angle de contact.

VI.1.5. Conclusion

Ces résultats montrent que les cations jouent le rôle de sites primaires pour l'adsorption de vapeur d'eau. Le calcul des distributions de mésopores met en évidence qu'un angle de contact nul est nécessaire pour modéliser l'adsorption dans la mésoporosité, comme cela est utilisé lorsque l'adsorbat est l'azote. Ceci n'est pas vrai pour l'illite-Li où la migration non réversible d'une grande partie de ses cations entraîne une diminution de la mouillabilité. On ne retrouve donc pas la valeur de 25-30° déterminée par Giese *et al.* (1998) pour l'illite-K. Les échantillons sont constitués d'agrégats qui ont beaucoup de surface interne mais peu de surface externe (para rapport à la surface totale développée : 170 m²/g). De plus, la valeur de 20 m²/g calculée pour les surfaces externes est un majorant de la surface externe réelle.

VI.2. MICROCALORIMÉTRIE D'IMMERSION DANS L'EAU

La mesure des enthalpies d'immersion permet d'analyser les propriétés énergétiques superficielles à l'interface solide-gaz comme solide-liquide. Ainsi, Douillard (Zoungrana *et al.*, 1994) tire partie de mesures réalisées à précouvrement nul, à l'aide de différents liquides pour déterminer les composantes dispersives, acides et basiques des surfaces selon le formalisme de Van Oss (1993). L'évolution des enthalpies en fonction du degré de précouvrement de la surface permet aussi, pour les faibles pressions de recouvrement, de décrire l'hétérogénéité superficielle du solide. Pour les fortes pressions relatives de précouvrement, les effets d'adsorption deviennent négligeables devant ceux d'adhésion. Ceci se traduit par l'apparition d'un plateau qui permet de déterminer la surface totale "Harkins et Jura" ou l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur (Cases et François, 1982 ; Michot *et al.*, 1994). Dans le cas des illites, la nature du cation superficiel doit influencer l'immersion à faible précouvrement lors de son hydratation, comme cela a été observé dans le cas des montmorillonites (Bérend, 1991). De plus, d'après les nombreux résultats publiés par le groupe Giese-Van Oss (Norris *et al.*, 1993 ; Giese *et al.*, 1998), des angles de contact non nuls devraient être observés. Cette méthode pourrait permettre de lever l'incertitude relevée dans la partie précédente.

VI.2.1. Courbes expérimentales

Les courbes décrivant l'évolution des chaleurs d'immersion avec la pression de précouvrement en vapeur d'eau varient peu avec la nature des cations compensateurs superficiels (figures VI.8. et VI.9.). La seule différence notable se situe à précouvrement nul. Dès les premiers points de précouvrement, les chaleurs d'immersion chutent fortement et une décroissance régulière est ensuite observée. A forte pression relative, aucun plateau n'est détectable et les chaleurs tendent vers zéro.

VI.2.2. Interprétation

VI.2.2.1. A précouvrement nul

Les enthalpies d'immersion à précouvrement nul sont très différentes d'un échantillon à l'autre. Ces variations sont donc conditionnées par la nature des cations superficiels comme le suggérait déjà l'adsorption de vapeur d'eau. La figure VI.10. montre qu'il existe une relation entre les chaleurs d'immersion à précouvrement nul et l'enthalpie d'hydratation des cations.

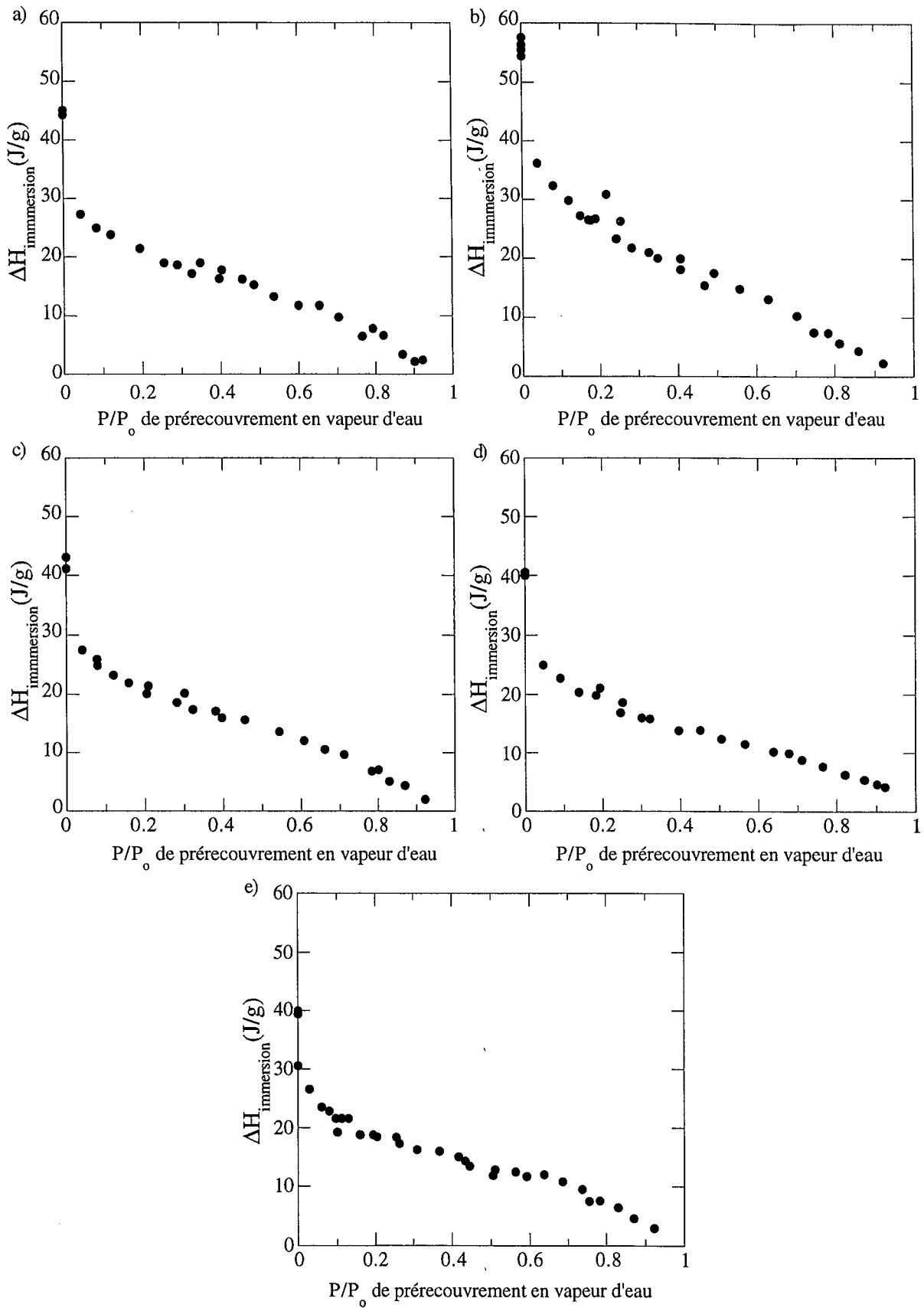


Figure VI.8. : Variations de la chaleur d'immersion dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface - a) de l'illite-Li ; b) de l'illite-Na ; c) de l'illite-K ; d) de l'illite-Rb et e) de l'illite-Cs.

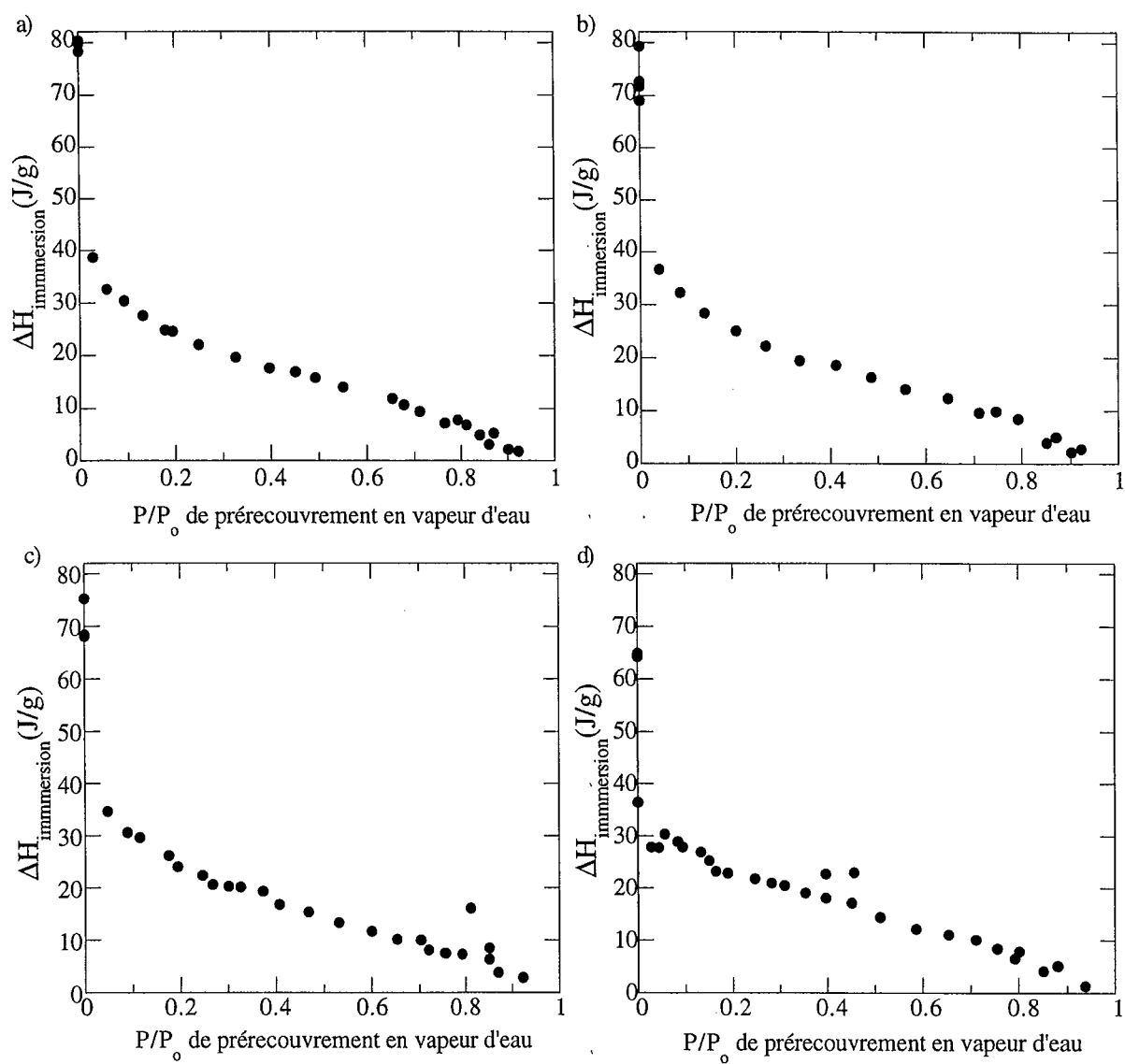


Figure VI.9. : Variations de la chaleur d'immersion dans l'eau avec l'état de précouvremment en vapeur d'eau de la surface - a) de l'illite-Mg ; b) de l'illite-Ca ; c) de l'illite-Sr et d) de l'illite-Ba.

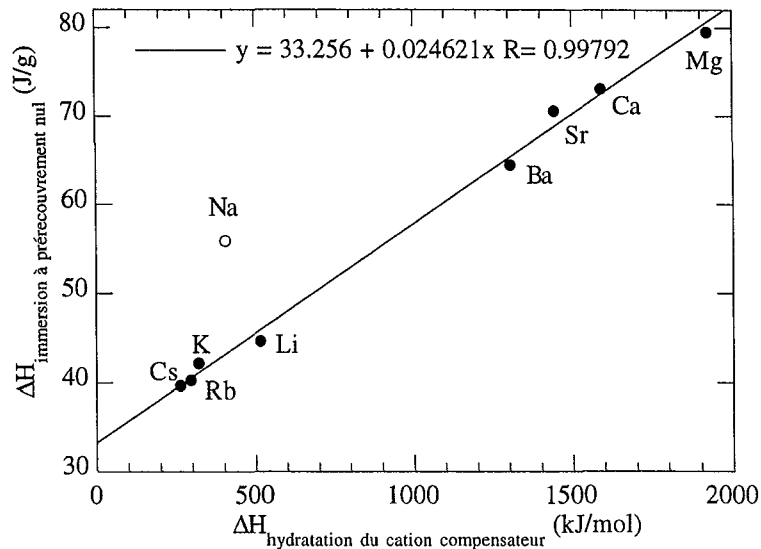


Figure VI.10. : Comparaison entre l'enthalpie d'immersion à précouverture nul et l'enthalpie d'hydratation des cations compensateurs superficiels.

Cette relation est assez surprenante car elle ne prend pas en compte la quantité de cations hydratés présents à la surface. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter ce résultat :

- comme l'a montré l'adsorption d'argon sur des saponites de charge variable, l'énergie d'interaction moyenne entre l'argon et les faces basales est pratiquement indépendante de la densité de cations compensateurs sur la surface. On retrouverait alors l'expression de ce phénomène, qui demeure mal compris, pour les enthalpies d'immersion à précouverture nul.

- les effets thermiques liés à la quantité de cations se compensent. On a montré entre autre (VI.1.) qu'il existe de l'ordre de deux fois plus de molécules d'eau associées aux ions divalents que monovalents.

Dans tous les cas, des études complémentaires seraient nécessaires pour préciser les mécanismes à la base de ce résultat.

VI.2.2.2. Effet du précouverture

L'évolution des enthalpies d'immersion en fonction de la pression relative de précouverture n'est donc pas usuelle puisqu'aucun plateau à forte pression relative n'est observé. Ainsi, l'enthalpie d'immersion pour des pressions relatives supérieures à 0,8 continue à décroître et tend vers zéro. L'application directe du formalisme Harkins et Jura conduit alors à des surfaces spécifiques très faibles. Deux hypothèses peuvent être alors émises :

- l'angle de contact à l'interface illite-eau-vapeur d'eau n'est pas nul, comme cela a déjà été démontré pour l'illite-Li et mesuré pour des illites-K ($\approx 25-30^\circ$, Giese *et al.*, 1998). Cependant, en se plaçant vers $P/P=0,9$, la surface Harkins et Jura tend vers $40 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, pour

tous les échantillons, ce qui correspond à une valeur d'angle de contact de 75°. Cette valeur serait même sous-estimée car les enthalpies diminuent encore à plus fort recouvrement. Cette valeur d'angle de contact est trop élevée pour être réaliste. De plus on aurait la même valeur pour toutes les illites, ce qui est contradictoire avec les résultats de Norris *et al.* (1993).

- un effet de texture lié à la présence des mésopores. La présence de mésopores de petites tailles entraîne inévitablement la diminution de la surface libre avec le degré de recouvrement et donc celle concomitante de la surface soumise au phénomène Harkins et Jura (Zettlemoyer, 1965). Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de modéliser les courbes d'enthalpie d'immersion à partir des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau et les distributions des mésopores correspondantes. A partir de l'équation **II.15**, décrivant l'enthalpie d'immersion, il est possible de décomposer le phénomène en trois termes :

- un terme d'adsorption ΔH_a : ce terme correspond à l'adsorption des molécules d'eau qui sont encore sensibles à la surface du solide. Il s'annule à partir de la pression relative (P_{HJ}/P_0) à partir de laquelle l'hypothèse de Harkins et Jura est valide.

- un terme de condensation ΔH_c : ce terme correspond à la condensation dans les mésopores vides. En première approximation, on peut considérer que l'état de la molécule d'eau dans un mésopore est similaire à celui rencontré dans le liquide. Ainsi, le bilan entre la vaporisation et la condensation doit être proche de zéro, soit $\Delta H_c \approx 0$.

- un terme d'adhésion ΔH_{HJ} : c'est le terme résiduel de l'équation Harkins et Jura qui intervient à partir de P_{HJ}/P_0 . Ce terme est constant pour les pressions relatives inférieures à P_{HJ}/P_0 et décroît avec la surface libre pour les pressions relatives supérieures.

La figure **VI.11**, présente, pour l'illite-Na et d'après les calculs de distributions des mésopores, la diminution des quantités d'eau susceptibles de s'adsorber, de se condenser ainsi que celle de l'étendue interfaciale nue en fonction de la pression relative de précouvrement en vapeur d'eau de la surface. En faisant l'hypothèse que le terme d'adsorption est constant pour toutes les molécules adsorbées à partir de la deuxième couche, l'enthalpie d'immersion, pour une pression relative de précouvrement donnée s'écrit sous la forme :

$$\text{Pour } P/P_0 \leq P_{HJ}/P_0 \quad \Delta H_{im} = \left(n_a^{P/P_0} - n_a^{P_{HJ}/P_0} \right) \cdot \Delta H_a + n_c^{P/P_0} \cdot \Delta H_c + S_{libre}^{P_{HJ}/P_0} \cdot \Delta H_s \quad (\text{VI.1})$$

$$P/P_0 > P_{HJ}/P_0 \quad \Delta H_{im} = n_c^{P/P_0} \cdot \Delta H_c + S_{libre}^{P/P_0} \cdot \Delta H_s \quad (\text{VI.2})$$

avec $\Delta H_a = \Delta H_{vaporisation} - \Delta H_{adsorption} \text{ (J/mol)}$

$$\Delta H_c = \Delta H_{vaporisation} - \Delta H_{condensation} \text{ (J/mol)}$$

$$\Delta H_s = 0,1195 \cdot \cos \theta \text{ (J/m}^2\text{)}$$

θ : angle de contact

n_a^{P/P_0} nombre de molécules d'eau (mol/g) restant à adsorber sur les surfaces libres à P/P_0

n_c^{P/P_0} le nombre de molécules d'eau (mol/g) restant à condenser dans la mésoporosité à P/P_0

et S_{libre}^{P/P_0} la quantité de surface libre (m^2/g) à P/P_0

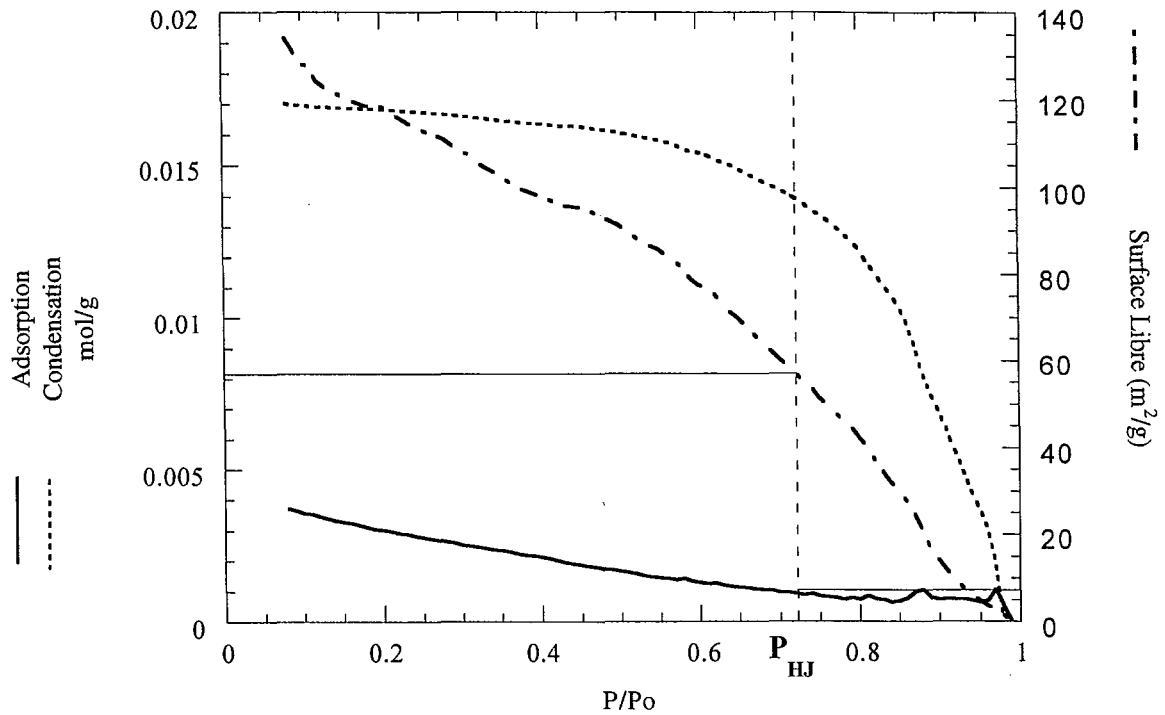


Figure VI.11. : Evolution des quantités d'eau qu'il reste à adsorber et à condenser, de la surface libre en fonction de la pression relative de précouvreurment. Ces courbes sont déduites du calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur l'illite-Na.

Ces relations peuvent se mettre sous forme matricielle :

$$[\Delta H_{im}] = [n_a \quad n_c \quad S_{libre}] \cdot \begin{bmatrix} \Delta H_a \\ \Delta H_c \\ \Delta H_s \end{bmatrix}, \quad \text{de la forme } H = M.P \quad (\text{VI.3.})$$

Les composantes de la matrice P sont obtenues par simple inversion du système (VI.3.)

Dans un premier temps, ΔH_c est considérée comme négligeable. Les valeurs de la matrice M sont calculées à partir du calcul de distribution des mésopores du chapitre (VI.1.) et en faisant varier P_{HJ}/P_0 . La valeur de P_{HJ}/P_0 retenue correspond à celle pour laquelle ΔH_s présente un minimum. Il apparaît que, pour tous les échantillons, le terme ΔH_s est supérieur à 0,1195 J/m² (0,165 pour l'illite-Na), ce qui est impossible. Ce défaut peut être corrigé en considérant que le terme ΔH_c est non nul ou en augmentant la surface libre par introduction de surfaces de macropores non nulles.

Dans le premier cas, l'inversion directe de la matrice conduit à des résultats instables dans la mesure où les termes ΔH_c et ΔH_s se compensent et où les mesures d'enthalpie sont trop bruitées. Ceci peut être corrigé en imposant la valeur de $\Delta H_s = 0,1195$, ce qui revient à

retrancher l'enthalpie d'adhésion aux valeurs expérimentales. Le résultat est présenté figure VI.12. pour l'illite-Na et les valeurs calculées sont :

$$\Delta H_a = 8,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c = 0,2 \text{ kJ/mol}$$

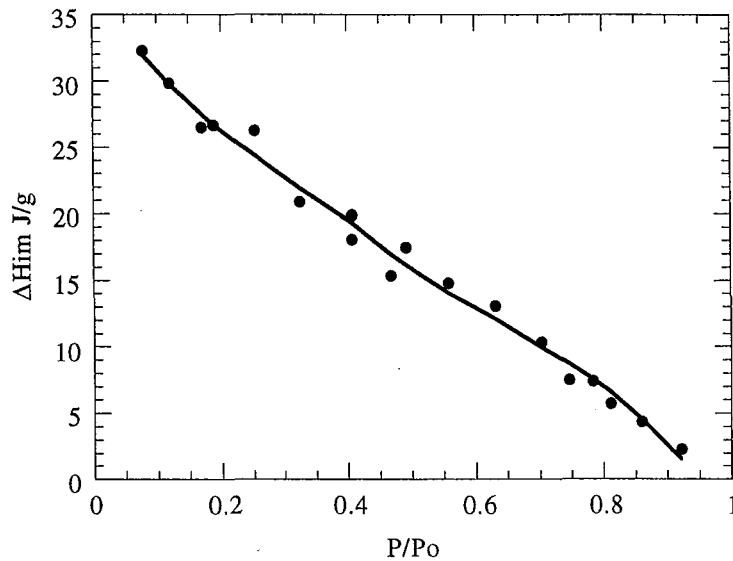


Figure VI.12. : Evolution des chaleurs d'immersion expérimentales et courbe recalculée pour l'illite-Na lorsque l'enthalpie de condensation est considérée non nulle.

Comme prévu, ΔH_c est très faible et peu significatif. La modélisation a donc été effectuée en recalculant les distributions de mésopores avec différentes valeurs de surface de macropores. La surface de macropore retenue est celle qui permet d'obtenir une valeur de ΔH_s de l'ordre de 0,1195 (0,095 pour Li avec $\theta = 37^\circ$). Les résultats sont présentés dans le tableau VI.5. et figures VI.13. et VI.14.. Il apparaît :

- qu'il est possible de modéliser les courbes d'enthalpie d'immersion selon le modèle proposé ;
- que les valeurs de surfaces de macropores sont plus faibles que les surfaces limites déduites de l'adsorption d'azote, ce qui reste cohérent dans la mesure où l'échelle de mésoporosité est décalée vers les plus grandes tailles de pores pour la vapeur d'eau ;
- que la pression limite P_{HJ}/P_o à partir de laquelle le terme d'adsorption devient nul (l'épaisseur de l'eau liée est voisine de 3 couches (Fripiat *et al.*, 1982)) est de l'ordre de 0,8 sauf pour les illites -Cs et -Rb (0,65) ;
- que l'enthalpie d'adsorption varie selon la nature du cation ;
- qu'il est impossible de définir un angle de contact, car, comme cela a été mentionné dans le chapitre (VI.1.), l'effet de l'angle de contact est antagoniste à l'effet de la surface de macropore.

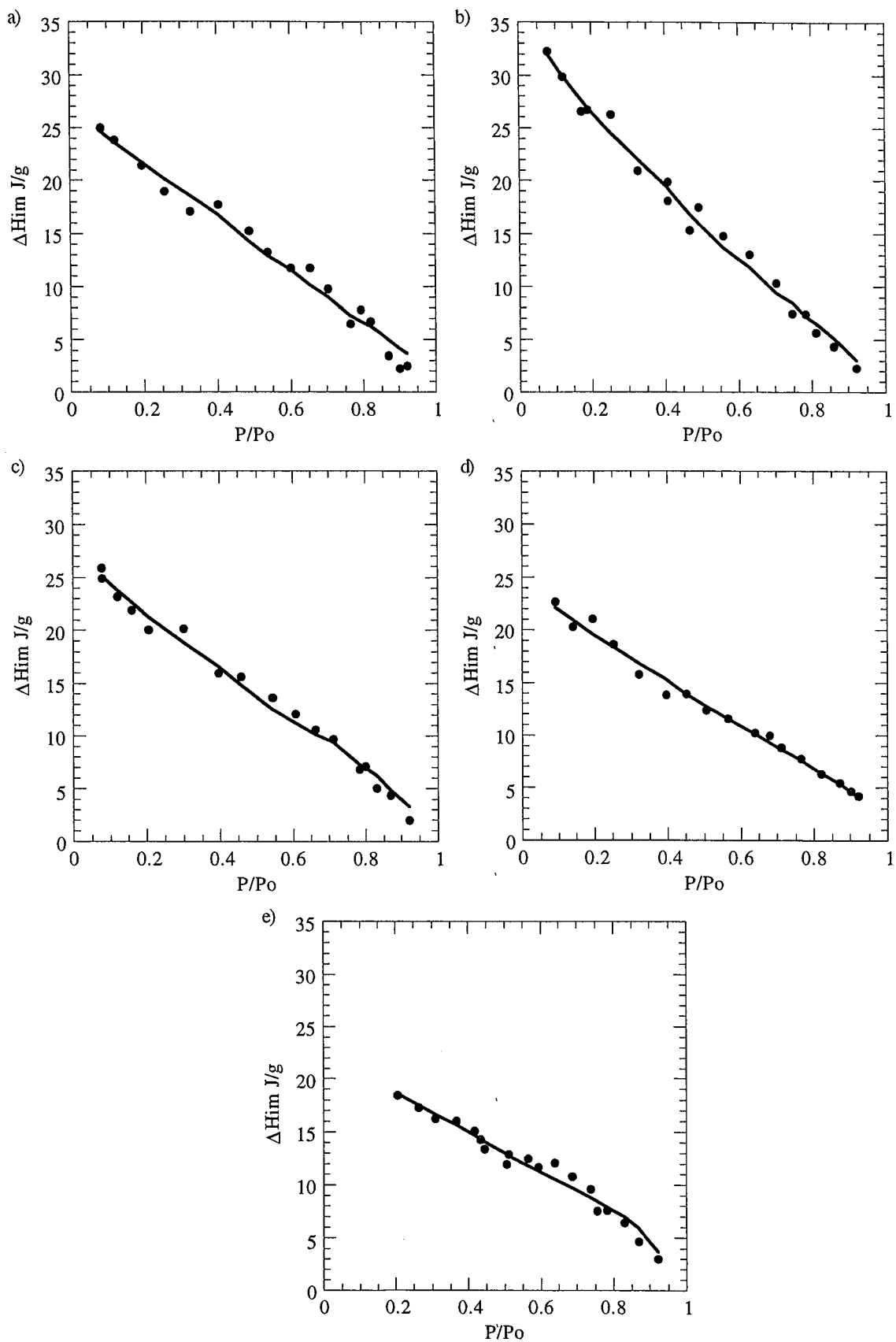


Figure VI.13. : Evolution des chaleurs d'immersion et courbe recalculée lorsque l'enthalpie de condensation est considérée nulle - a) de l'illite-Li ; b) de l'illite-Na ; c) de l'illite-K ; d) de l'illite-Rb et e) de l'illite-Cs.

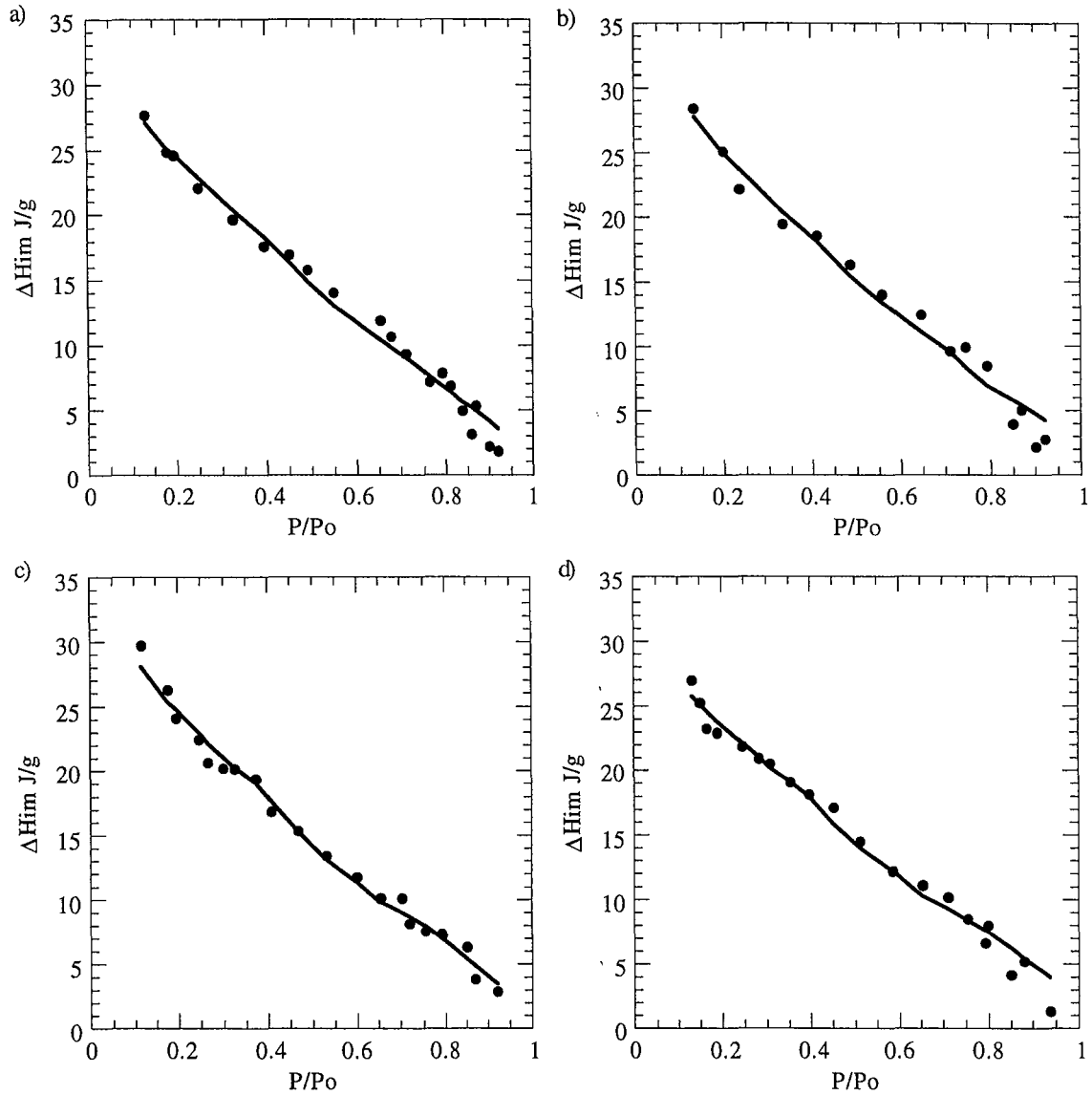


Figure VI.14. : Evolution des chaleurs d'immersion et courbe recalculée lorsque l'enthalpie de condensation est considérée nulle - a) de l'illite-Mg ; b) de l'illite-Ca ; c) de l'illite-Sr et d) de l'illite-Ba.

Illite	-Li	-Na	-K	-Rb	-Cs	-Mg	-Ca	-Sr	-Ba
θ angle de contact	37	0	0	0	0	0	0	0	0
S_{macro} (m ² /g)	25	17	15	28	15	25	25	20	30
P_{HJ}/P_0	0,82	0,78	0,80	0,82	0,78	0,79	0,79	0,65	0,65
ΔH_a (kJ/mol)	5,49	7,37	5,89	5,51	4,43	6,94	7,38	6,94	6,15
ΔH_s (J/m ²)	0,095	0,119	0,120	0,118	0,118	0,120	0,122	0,120	0,118

Tableau VI.5. : Paramètres de modélisation des enthalpies d'immersion.

On peut observer que, en faisant abstraction des échantillons-Li et -Mg, le paramètre ΔH_a diminue quand la taille du cation augmente, en relation avec les enthalpies d'hydratation des cations.

VI.2.3. Conclusion sur les enthalpies d'immersion

Comme cela était prévisible, l'enthalpie d'immersion à précouvreurment nul est influencée par la nature des cations compensateurs superficiels et donc leur enthalpie d'hydratation. Le caractère mésoporeux des agrégats d'illite est tel qu'il n'est pas possible de calculer de surface Harkins et Jura, ni d'angle de contact par cette méthode. Néanmoins, il est possible de modéliser les courbes d'immersion à l'aide des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau et du calcul de distribution de mésopores qui en découle.

VI.3. Correlation entre adsorption et mouillabilité

Un des objectifs de ce travail consistait à évaluer les liens entre les propriétés de mouillabilité et les énergies d'adsorption déduites des isothermes basse pression d'azote et d'argon. Comme cela a été montré précédemment, il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances, de déterminer avec précision des angles de contact tant à partir des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau que de la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau. De plus, des tentatives de mesures directes d'angle de contact ont échoué. Cependant, compte tenu que l'énergie d'adsorption d'argon sur les faces basales est peu dépendante de la densité de cations superficiels, il est possible de comparer les résultats d'adsorption d'argon avec des données obtenues sur une autre argile échangée avec les mêmes cations compensateurs. De telles données ont été publiées par Norris et al. (1993) pour des laponites homoioniques (Bardot *et al.*, 1998a). La figure VI.15. montre la relation entre la position du pic d'adsorption d'argon sur les faces basales des illites et les angles de contact à l'eau, solvant polaire

(figure VI.15.a), et à l' α -bromonaphtalène, solvant apolaire (figure VI.15.b), sur les faces basales des laponites. Une corrélation nette apparaît avec l' α -bromonaphtalène exceptée pour les illites-Li et -Mg. Ceci confirme le caractère apolaire des interactions échangées par l'argon. Le comportement de ces deux illites n'est pas surprenant puisque les cations compensateurs migrent à l'intérieur de la structure et n'interagissent pas directement avec les sondes.

Ainsi, ce résultat montre que dans certaines conditions, il est possible de faire le lien entre énergie d'adsorption et mouillabilité pour une illite donnée. Toutefois, des études complémentaires restent nécessaires pour prédire les propriétés de mouillabilité à partir des propriétés énergétiques superficielles déduites de l'adsorption de gaz.

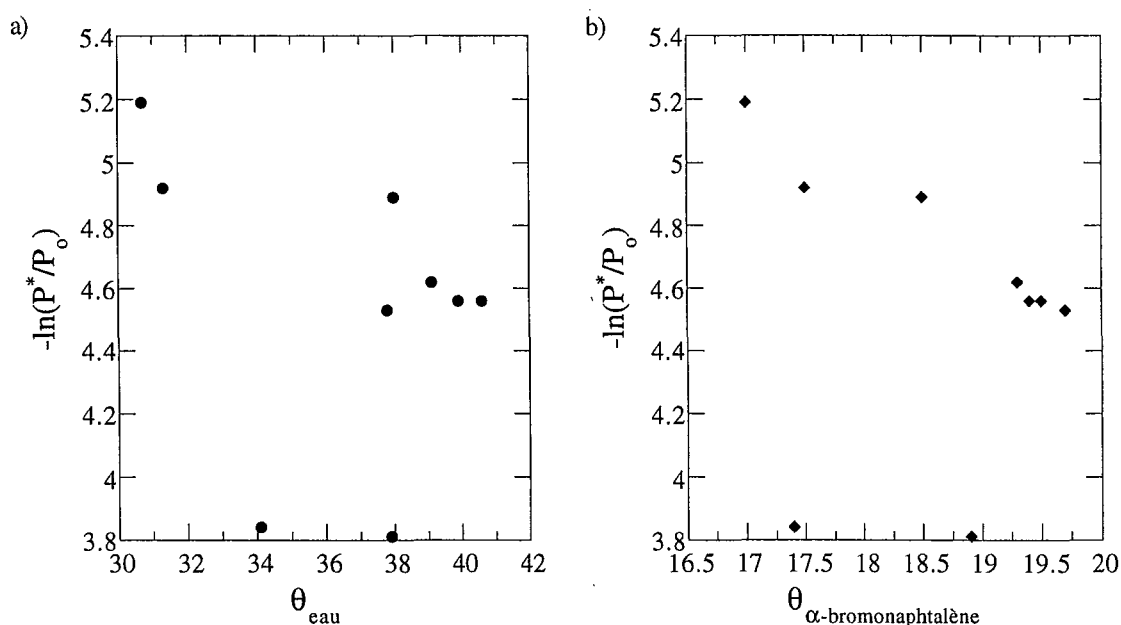


Figure VI.15. : Comparaison entre la position du pic d'adsorption d'argon sur les faces basales des illites et les angles de contact - a) à l'eau sur les faces basales de laponites et b) à l' α -bromonaphtalène sur ces mêmes faces.

VI.4. Conclusion

L'étude des interactions entre les illites et l'eau démontre le caractère prépondérant de l'hydratation des cations compensateurs superficiels comme moteur de l'adsorption. Comme pour l'azote et l'argon, les sites primaires d'adsorption des molécules d'eau sont liés aux cations. Cependant le détail de l'adsorption d'eau n'a pu être mis en évidence. La description des isothermes d'adsorption d'eau aux faibles pressions relatives serait nécessaire pour y arriver. Un nouveau dispositif expérimental permettant d'atteindre cet objectif est en cours d'élaboration au LEM.

Les démarches mises au point pour comparer les distributions de mésopores à l'eau et à l'azote ou modéliser les courbes d'enthalpies d'immersion semblent prometteuses pour analyser les propriétés de mouillabilité. Cependant, le solide utilisé apparaît mal adapté à ce genre d'étude

si bien qu'un angle de contact pour l'eau n'a pu être mis en évidence, sans ambiguïté, que pour l'illite-Li.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude avait pour objectif principal de lever certaines incertitudes concernant les mécanismes d'adsorption de gaz à la surface des minéraux argileux. Les résultats présentés dans ce mémoire ont permis de répondre aux points suivants :

1- Il existe une corrélation entre la variance de la distribution des énergies normales d'adsorption et le paramètre ω des interactions latérales apparentes. Cependant, il convient de rester prudent quant à une utilisation directe de ce concept car il présuppose que sur un domaine donné de la surface, il n'existe pas de sites particuliers (sites primaires de forte énergie) dont l'occupation contrôle l'adsorption sur les autres sites.

2- L'estimation de la lamellarité pour les minéraux chargés ne peut être réalisée que dans des conditions parfaitement contrôlées : il est nécessaire de s'assurer que les cations compensateurs superficiels sont monovalents et de petite taille (Li^+ , Na^+), pour avoir une estimation juste des surfaces latérales et basales développées par le solide et d'utiliser l'argon comme molécule sonde. Le cas échéant, un échange cationique devra préalablement être effectué.

3- Au-delà de la présence de faces basales et latérales, la forme des isothermes d'adsorption est gouvernée par la présence de sites particuliers de la surface, les sites primaires qui dirigent les différentes étapes d'adsorption.

Dans le cas de l'adsorption d'argon, ces sites sont liés aux cations compensateurs superficiels, mais lorsque les cations sont divalents, d'autres sites primaires ont été mis en évidence à forte énergie. Ils correspondent aux cages hexagonales vides, dont le défaut de charge est compensé par un cation localisé dans une cage voisine.

Pour ce qui est de l'adsorption d'azote, des sites primaires s'ajoutent aux précédents et correspondent aux cages hexagonales vides et "neutres". Les conditions d'adsorption sur ces sites primaires sont liées à des modifications d'orientation des OH octaédriques, induites par la proximité des cations. La méthode de décomposition des isothermes dérivées d'adsorption (méthode DIS) n'est pas adaptée pour modéliser ces mécanismes d'adsorption. En effet, il faudrait pouvoir prendre en compte le fait que l'adsorption sur une face est découplée en plusieurs énergies normales et latérales d'adsorption.

4- Ce couplage entre l'adsorption de vapeur d'eau et celle d'azote et d'argon n'a pu être obtenu. Cependant, des sites primaires d'adsorption de vapeur d'eau ont été mis en évidence. Ils sont également liés aux cations compensateurs de surface. En outre, l'adsorption de vapeur d'eau est dirigée par les mécanismes d'hydratation des cations.

5- Contrairement à ce qui était espéré, aucune relation n'a été établie entre les propriétés énergétiques superficielles macroscopiques (mouillabilité) et microscopiques (adsorption). Des tests réalisés en ce sens semblent néanmoins relativement prometteurs.

Au-delà des objectifs initiaux, l'étude de l'illite échangée avec divers cations compensateurs a apporté les contributions suivantes :

1- Les résultats de volumétrie continue ont permis de proposer une méthode de calcul de formule structurale plus réaliste pour des échantillons présentant de grandes extensions latérales. Ces calculs comptabilisent les cations compensateurs latéraux hors de la maille structurale.

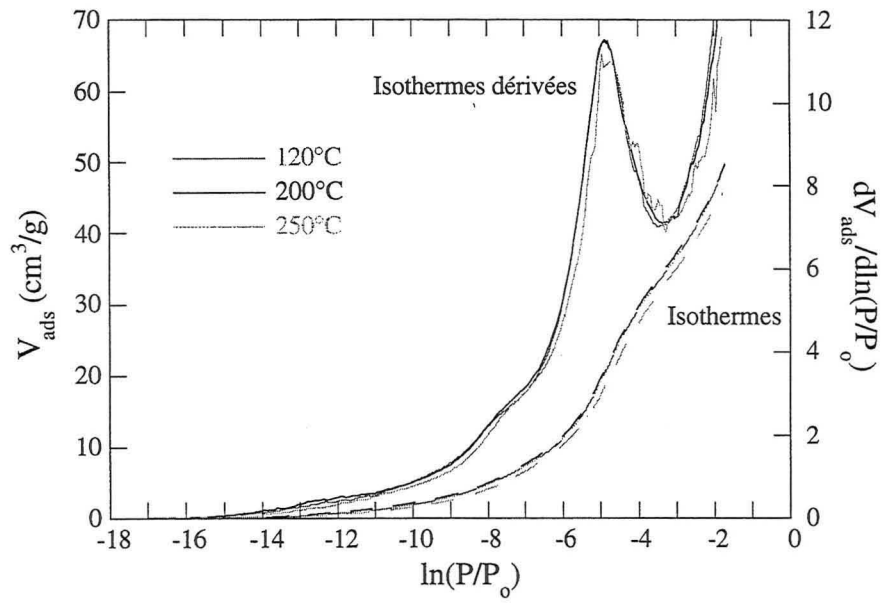
2- L'analyse texturale a montré que la distribution en taille des pores est indépendante de la nature des cations compensateurs superficiels mais est influencée par leur taille. Ainsi, des variations sont observées lorsque le cation devient trop gros (Rb^+ et Cs^+) pour pénétrer dans les cages hexagonales.

3- Les enthalpies d'immersion à fort taux de prérecouvrement ne permettent pas d'évaluer la surface Harkins et Jura de ces matériaux. La modélisation des courbes d'enthalpie d'immersion a permis de démontrer que ceci est lié au caractère fortement mésoporeux des agrégats d'illite.

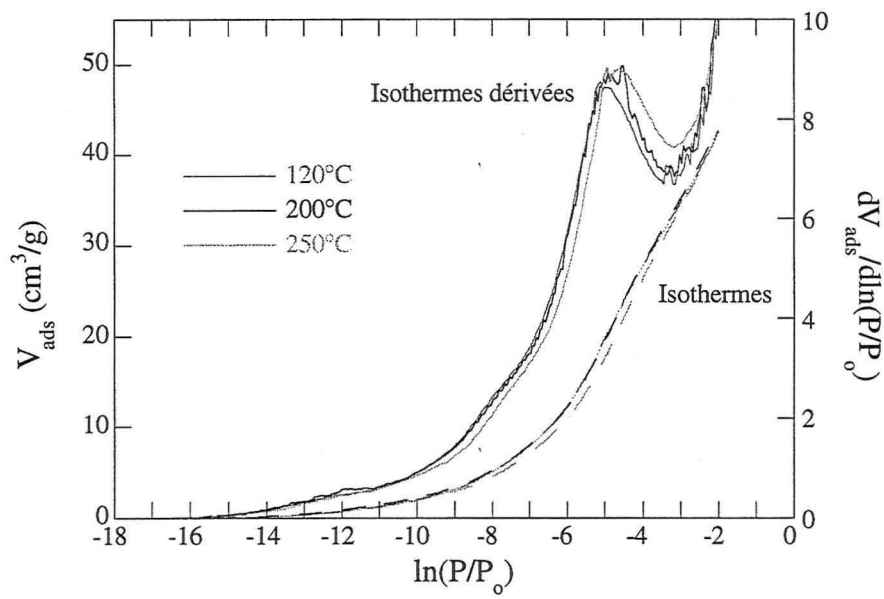
Les travaux présentés ici ont permis de soulever de nouvelles questions dont les réponses nécessiteraient des études complémentaires :

- 1- L'interprétation des isothermes d'adsorption d'azote a été réalisée en négligeant d'éventuels sites primaires sur les faces latérales. Des expériences en volumétrie continue sur différents kaolins possédant sur les faces latérales les mêmes cations qu'utilisés ici permettraient d'étudier la seule influence des faces latérales sur les énergies d'adsorption.
- 2- Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes d'adsorption de vapeur d'eau et de mouillabilité, des techniques de gravimétrie d'adsorption basses pressions, d'analyse thermique à cinétique contrôlée basses températures et des mesures directes d'angles de contact pourraient être envisagées.
- 3- Les mécanismes proposés nécessitent d'être validés surtout en ce qui concerne l'azote. Pour cela, deux autres approches complémentaires pourraient être mises en œuvre :
 - méthodes d'observation par spectroscopie infrarouge et Raman, de l'adsorption d'azote et d'argon. Cette approche permettrait, de manière indirecte de "visualiser" les effets liés à l'adsorption des premières molécules de gaz, puis des suivantes. Une cellule spéciale pour le Raman est actuellement en cours d'élaboration par B. Humbert (LCPE, Nancy) et L. Michot (LEM).
 - méthodes numériques de modélisation de la surface et de l'adsorption (type Monte-Carlo) afin d'établir des cartes de potentiels, d'analyser le rôle des cations, des cages hexagonales et de confronter les énergies d'adsorption calculées et mesurées.

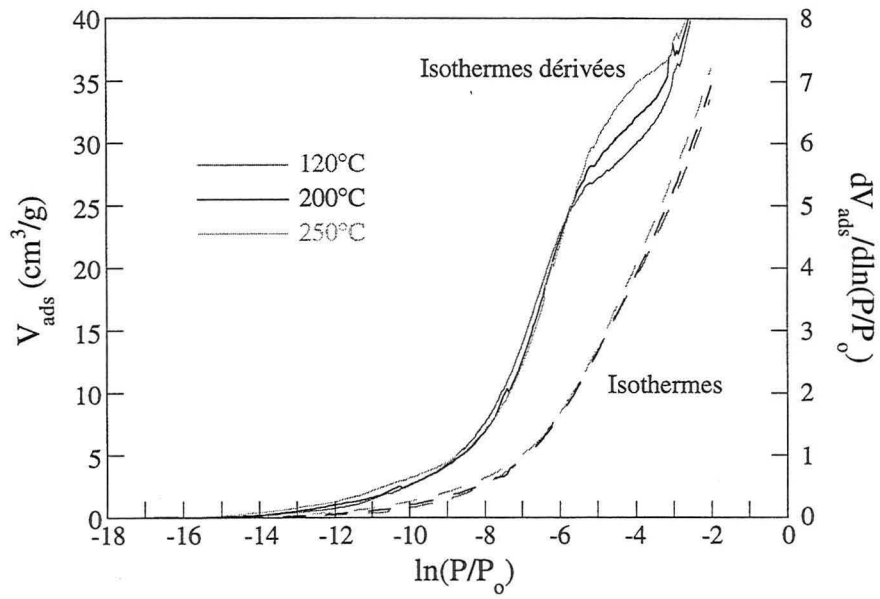
Illite-K



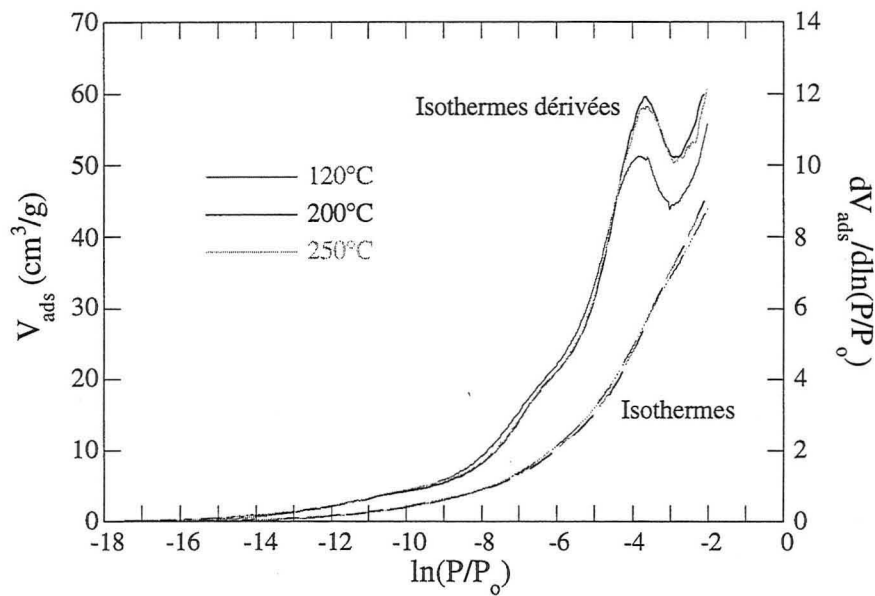
Illite-Rb



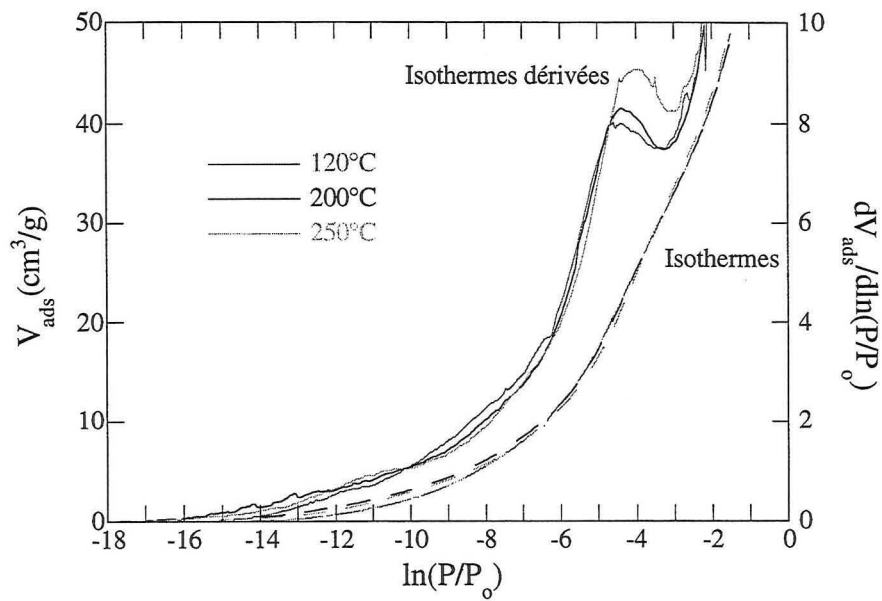
Illite-Cs



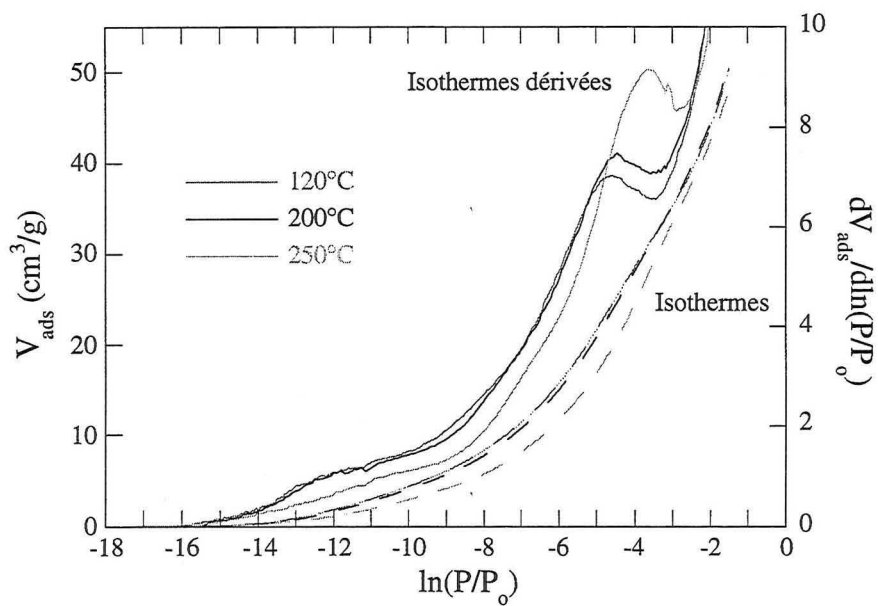
Illite-Mg



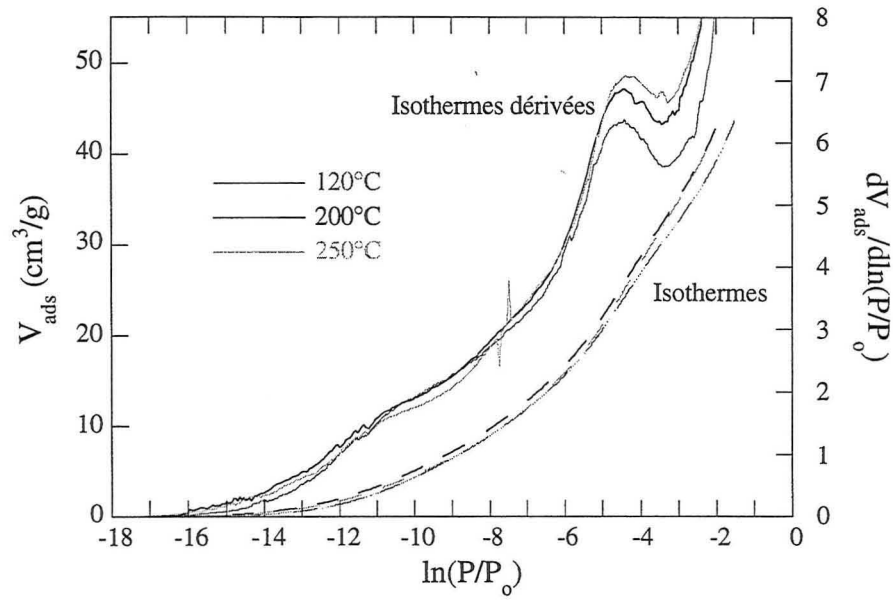
Illite-Ca



Illite-Sr

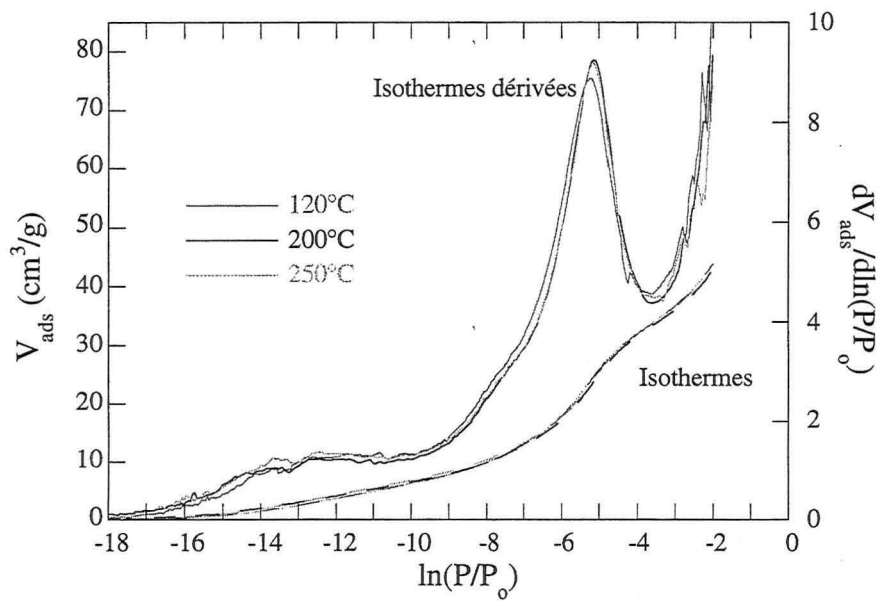


Illite-Ba

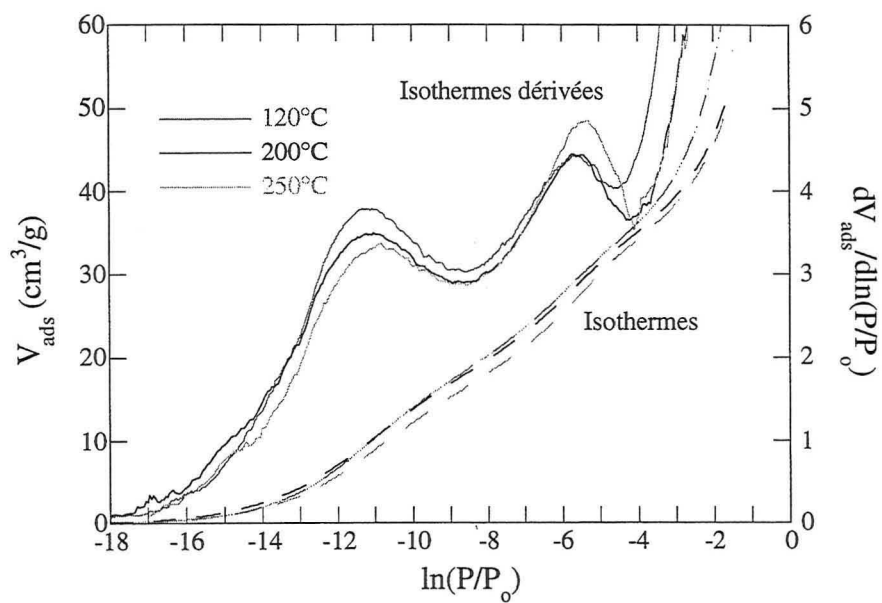


B.2. ADSORPTION D'AZOTE

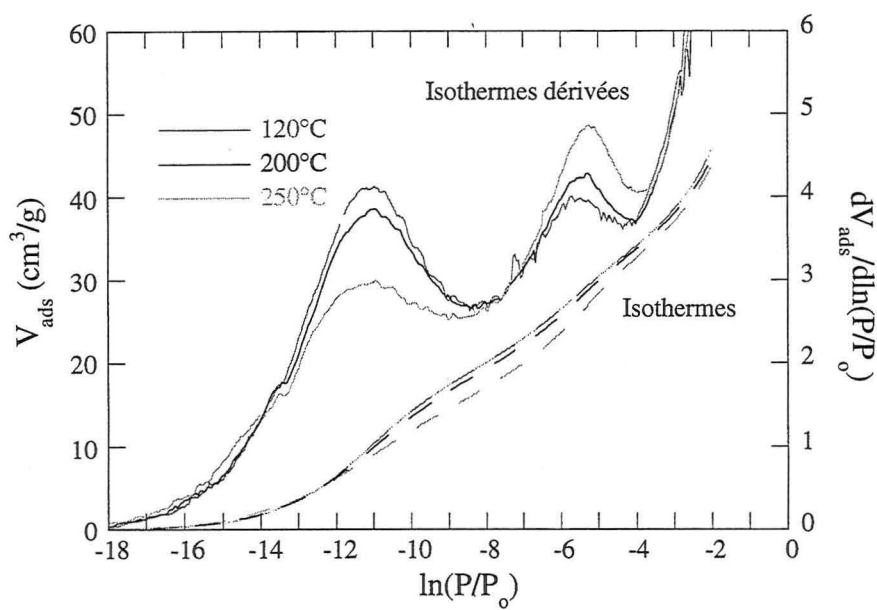
Illite-Li



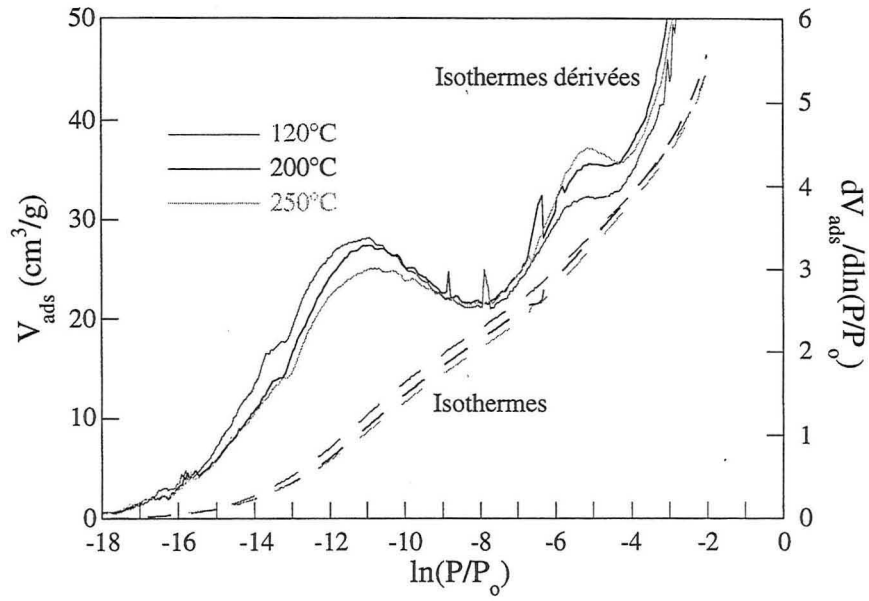
Illite-K



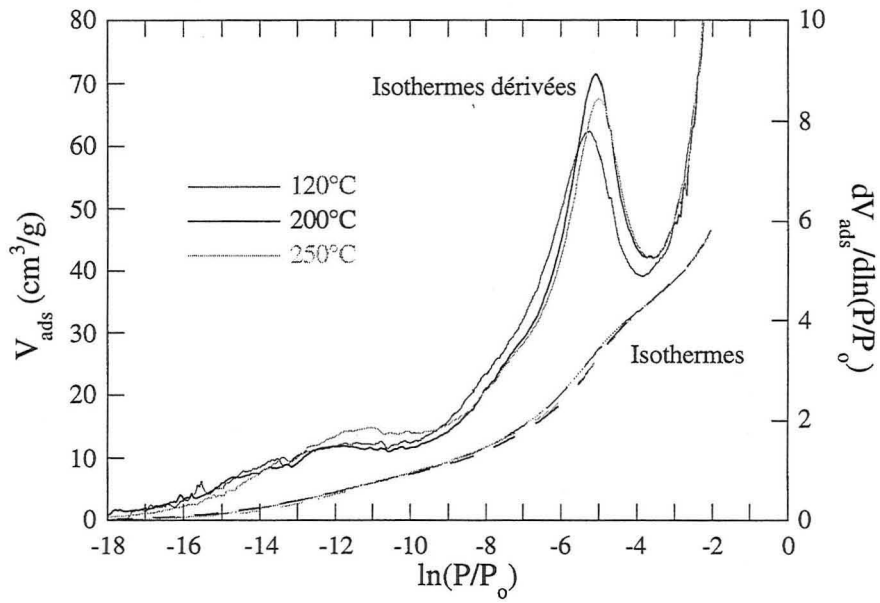
Illite-Rb



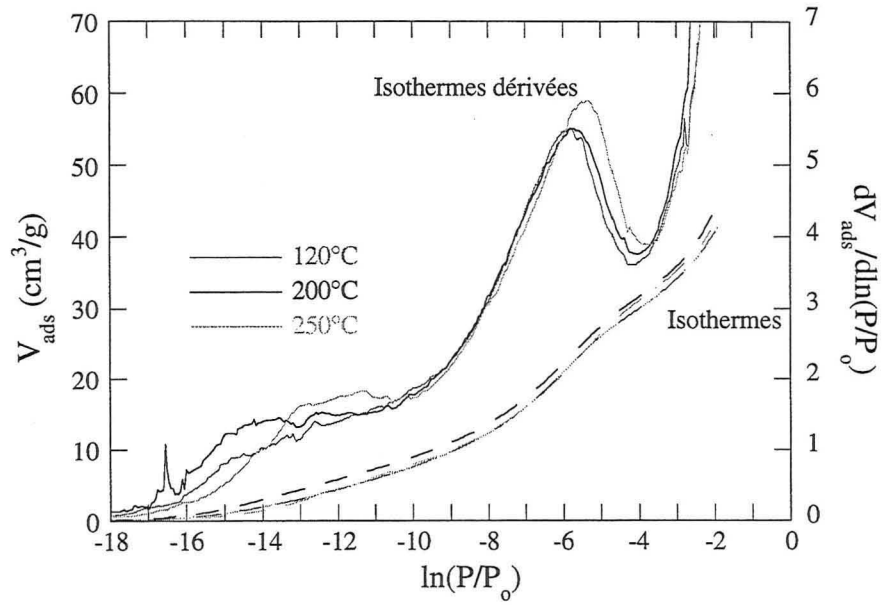
Illite-Cs



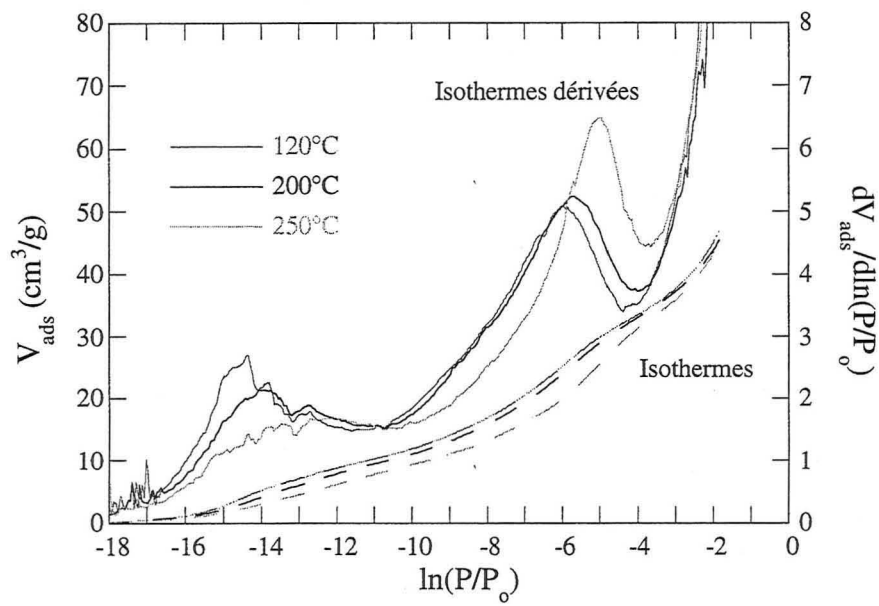
Illite-Mg



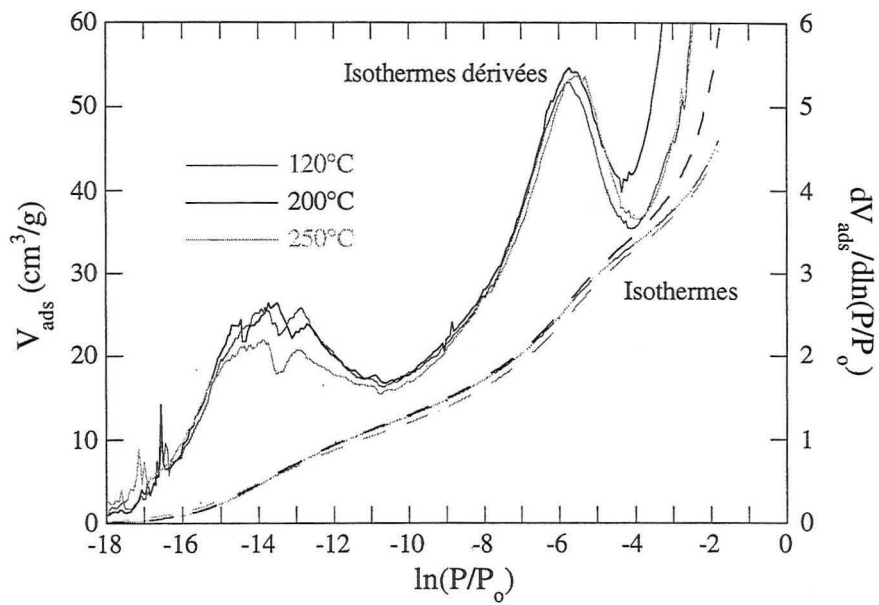
Illite-Ca



Illite-Sr



Illite-Ba



ANNEXE C

Cette annexe regroupe les paramètres des différentes décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon et d'azote, après dégazage à 200°C.

V.1. ARGON

Illite-Li

$Q_0 = 5500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 11,7	120572	0 kT	1,19	4,41	2000
2	BET	-9,03	8359	0 kT	2,45	9,09	1500
3	Hill	-6,19	331	0,8 kT	7,17	26,60	1000
4	Hill	-3,84	20	1,7 kT	16,01	59,40	0
5	BET	-2,61	17	0 kT	20,24	75,09	0

Illite-Na

$Q_0 = 5500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 13,03	353278	0,5 kT	0,21	0,78	3000
2	BET	-10,15	25471	0 kT	2,03	7,53	1500
3	Hill	-6,95	812	0,5 kT	8,0	29,68	2000
4	Hill	-4,43	40	1,7 kT	19,19	71,19	0
5	BET	-2,66	19	0 kT	16,55	61,40	0

Illite-K $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,78	276515	0,5 kT	0,55	2,04	6000
2	BET	-10,83	50516	0 kT	1,60	5,94	6000
3	BET	-7,23	1389	0 kT	7,66	28,42	3000
4	Hill	-4,89	54	1,8 kT	18,92	70,19	1000
5	BET	-2,73	23	0 kT	14,36	53,28	0

Illite-Rb $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,54	196814	0,7 kT	0,570	2,11	2500
2	BET	-10,95	56957	0 kT	1,31	4,86	1500
3	BET	-7,5	1817	0 kT	7,06	26,19	1000
4	Hill	-4,92	81	1,1 kT	19,20	71,23	0
5	BET	-2,73	21	0 kT	12,73	47,23	0

Illite-Cs $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,21	134594	0,8 kT	0,77	2,86	8000
2	BET	-10,26	28576	0 kT	1,59	5,90	4000
3	BET	-7,8	2453	0 kT	4,43	16,44	1100
4	BET	-5,19	189	0 kT	18,47	68,52	0
5	BET	-2,7	21	0 kT	14,92	55,35	0

autre décomposition de l'illite-Cs $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 11,52	100710	0 kT	1,67	6,20	8000
2	BET	-8,22	3724	0 kT	4,48	16,62	4000
3	BET	-5,25	200	0 kT	19,02	70,56	1100
4	BET	-2,7	21	0 kT	15,34	56,91	0

autre échantillon de l'illite-Cs $Q_0 = 4500$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,36	134593	1,1 kT	0,19	0,70	2500
2	BET	-9,75	17163	0 kT	1,22	4,53	1500
3	BET	-7,74	2308	0 kT	0,77	2,86	1000
4	BET	-5,25	200	0 kT	15,7	58,25	0
5	BET	-2,67	19	0 kT	16,21	60,14	0

Illite-Mg $Q_0 = 5000$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,9	465090	-0,3 kT	0,72	2,67	3000
2	BET	-10,05	23157	0 kT	2,31	8,57	2800
3	BET	-6,09	451	0 kT	10,6	39,33	2000
4	Hill	-3,81	21	1,6 kT	15,37	57,02	0
5	BET	-2,7	17	0 kT	16,32	60,55	0

Illite-Ca $Q_0 = 4500$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 12,81	365858	0 kT	1,64	6,08	4000
2	BET	-9,87	19352	0 kT	2,67	9,91	3000
3	BET	-7,05	1165	0 kT	6,44	23,89	2000
4	Hill	-4,56	57	1,1 kT	15,89	58,95	1800
5	BET	-2,7	17	0 kT	14,12	52,39	0

Illite-Sr $Q_0 = 5000$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 11,79	125493	0,1 kT	3,29	12,21	2000
2	BET	-9,18	9710	0 kT	3,39	12,58	1000
3	BET	-6,26	532	0 kT	11,18	41,48	1000
4	Hill	-4,56	57	1,1 kT	10,63	39,44	2000
5	BET	-2,58	17	0 kT	14,31	53,09	4000

Illite-Ba $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 12,78	355041	0 kT	1,72	6,38	800
2	BET	-10,23	27723	0 kT	5,13	19,03	600
3	BET	-7,32	1519	0 kT	8,39	31,13	1000
4	Hill	-4,62	75	0,7 kT	15,52	57,58	2000
5	BET	-2,67	17	0 kT	9,58	35,54	4000

V.2. AZOTE**Illite-Li** $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,34	1454249	0,3 kT	2,61	11,41	10500
2	Hill	-12,66	94847	2,4 kT	0,31	1,35	9500
3	Hill	-11,31	94846	-0,3 kT	4,05	17,70	3300
4	BET	-7,2	1349	0 kT	8,49	37,10	2500
5	Hill	-5,16	71	1,8 kT	16,68	72,89	1500
6	BET	-2,67	13	0 kT	8,07	35,27	1500

Illite-Na $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,37	955509	1,2 kT	5,21	22,77	5000
2	Hill	-12,84	138695	2 kT	2,56	11,19	5000
3	Hill	-11,31	63579	0,5 kT	3,05	13,33	4000
4	BET	-8,55	5176	0 kT	6,2	27,09	2500
5	BET	-6,09	450	0 kT	20,48	89,50	800
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	7,68	33,56	0

Illite-K $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 14,25	1544194	0 kT	2,72	11,89	5000
2	BET	-11,58	106942	0 kT	10,1	44,14	5000
3	Hill	-9,93	19537	0,1 kT	4,25	18,57	4000
4	BET	-7,77	2378	0 kT	6,09	26,61	2500
5	Hill	-5,61	206	0,6 kT	11,23	49,08	800
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	9,54	41,69	0

Illite-Rb $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,1	1544194	0,2 kT	1,8	7,87	14000
2	BET	-11,4	106942	0 kT	11,9	52,0	2000
3	BET	-9,87	19537	0 kT	3,72	16,26	2000
4	BET	-7,77	2378	0 kT	4,74	20,71	1000
5	Hill	-5,52	206	0,5 kT	11,17	48,81	1500
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	8,87	38,76	0

Illite-Cs $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 14,04	1251710	0 kT	2,47	10,79	10000
2	Hill	-11,73	101725	0,4 kT	6,55	28,62	10000
3	BET	-10,11	24588	0 kT	6,8	29,72	2000
4	BET	-7,89	2680	0 kT	4,45	19,45	1000
5	Hill	-5,37	191	0,3 kT	11,09	48,46	800
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	12,42	54,28	0

Illite-Mg $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 14,58	2147873	0 kT	2,77	12,10	9000
2	Hill	-12,42	100712	1,8 kT	0,94	4,11	8000
3	BET	-11,04	62304	0 kT	4,32	18,88	1800
4	Hill	-7,17	1380	-0,1 kT	9,35	40,86	1000
5	Hill	-5,13	73	1,7 kT	15,9	69,48	0
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	11,12	48,59	0

Illite-Ca $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,31	1411271	0,3 kT	4,48	19,58	10000
2	Hill	-12,45	98720	1,9 kT	0,85	3,71	9000
3	BET	-10,83	50529	0 kT	4,03	17,61	5000
4	BET	-7,74	2307	0 kT	7,86	34,35	1500
5	Hill	-5,7	214	0,7 kT	13,92	60,83	1000
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	8,97	39,20	0

Illite-Sr $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,28	121301	0,7 kT	6,03	26,35	7500
2	Hill	-12,69	84123	2,7 kT	0,35	1,53	7200
3	BET	-11,64	113553	0 kT	3,92	17,13	6500
4	BET	-8,19	3614	0 kT	8,02	35,05	1500
5	Hill	-5,7	226	0,6 kT	14,32	62,58	1000
6	BET	-2,67	13	0 kT	8,9	38,89	0

Illite-Ba

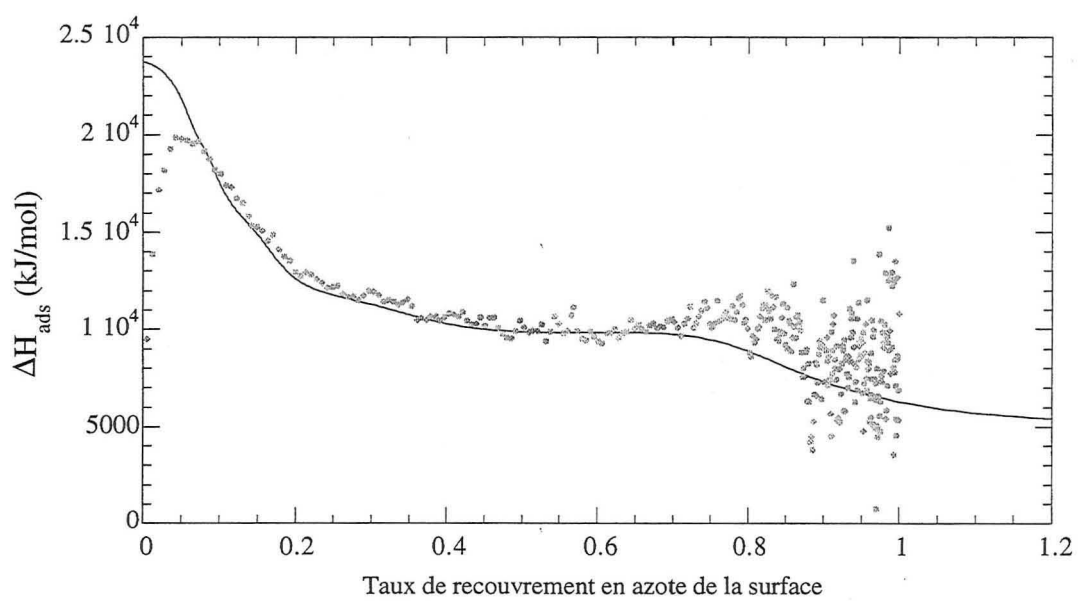
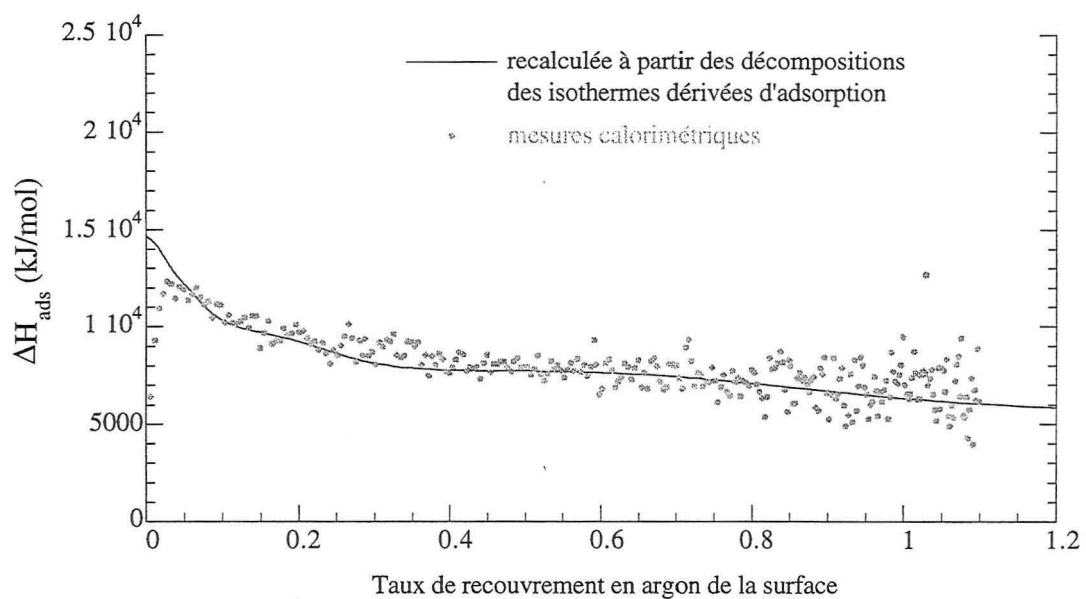
 $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	-14,46	1276958	0,8 kT	6,38	27,88	6500
2	Hill	-12,69	92971	2,5 kT	0,76	3,32	8000
3	Hill	-11,88	151754	-0,1 kT	5,18	22,64	2500
4	Hill	-8,31	4514	-0,2 kT	7,24	31,64	1500
5	Hill	-5,76	204	0,9 kT	13,48	58,91	1000
6	BET	-2,67	12	0 kT	13,71	59,91	0

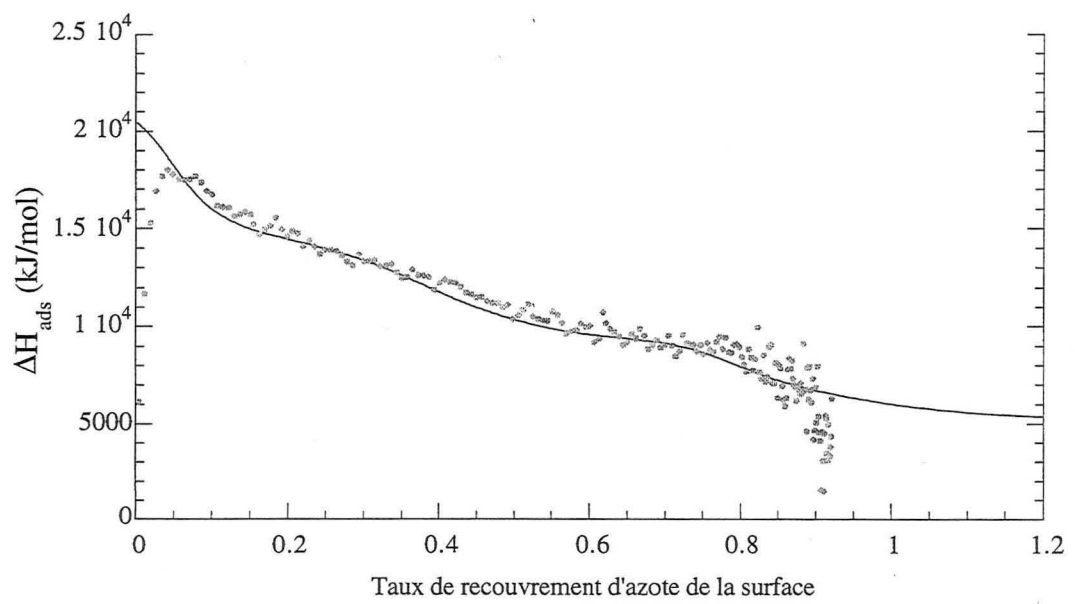
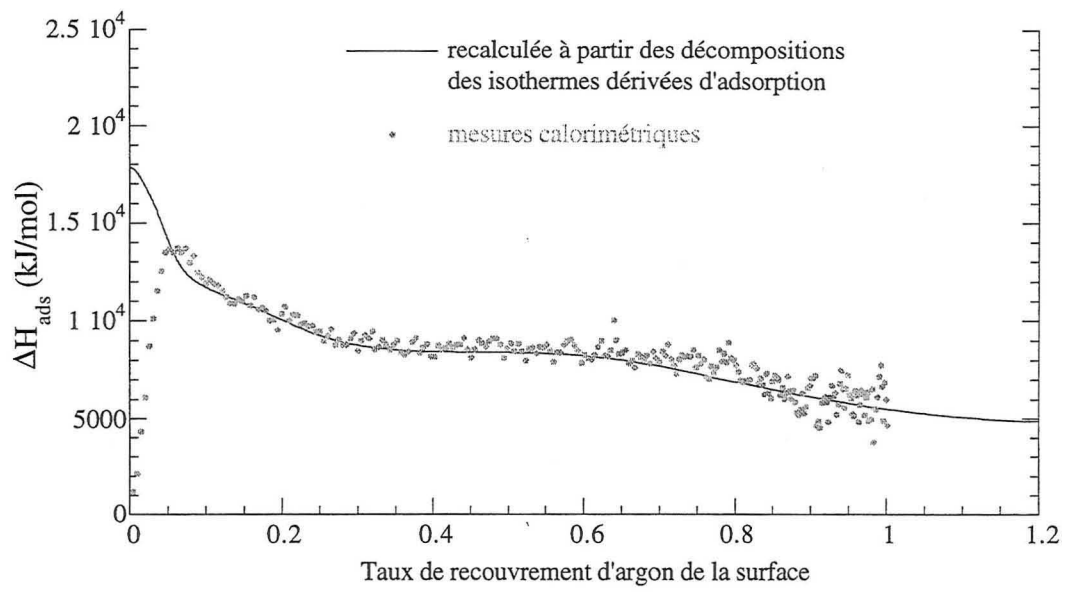
ANNEXE D

Variations d'enthalpie différentielle d'adsorption d'argon et d'azote sur les différentes illites.

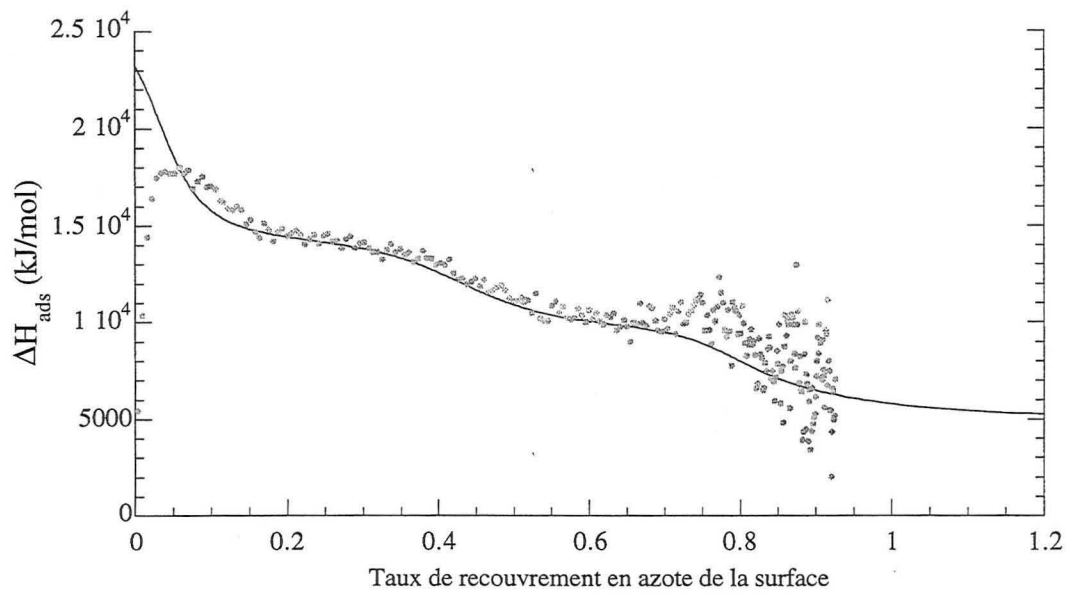
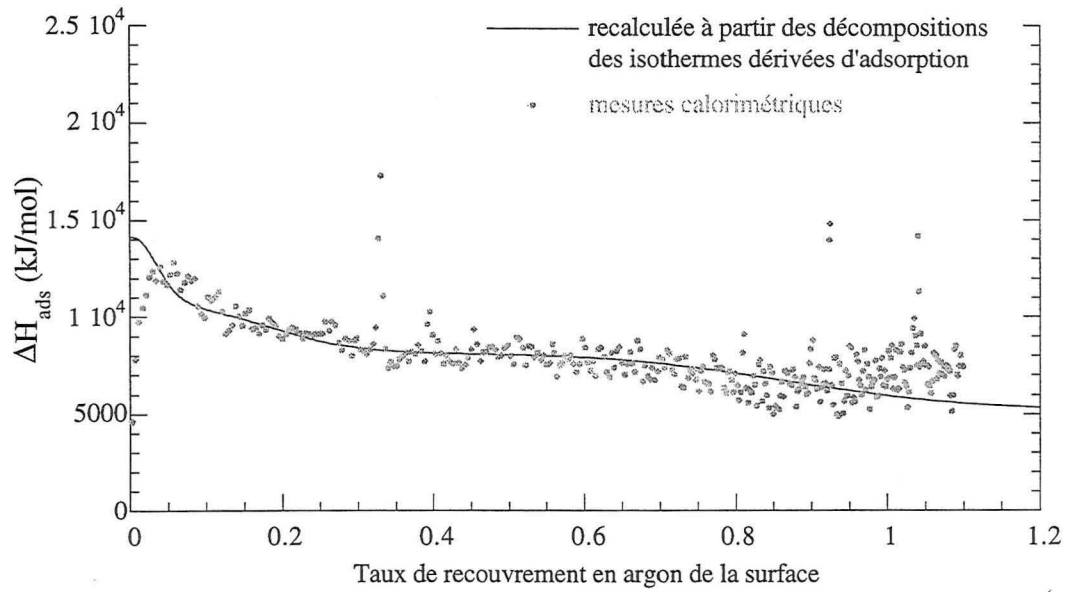
Illite-Li



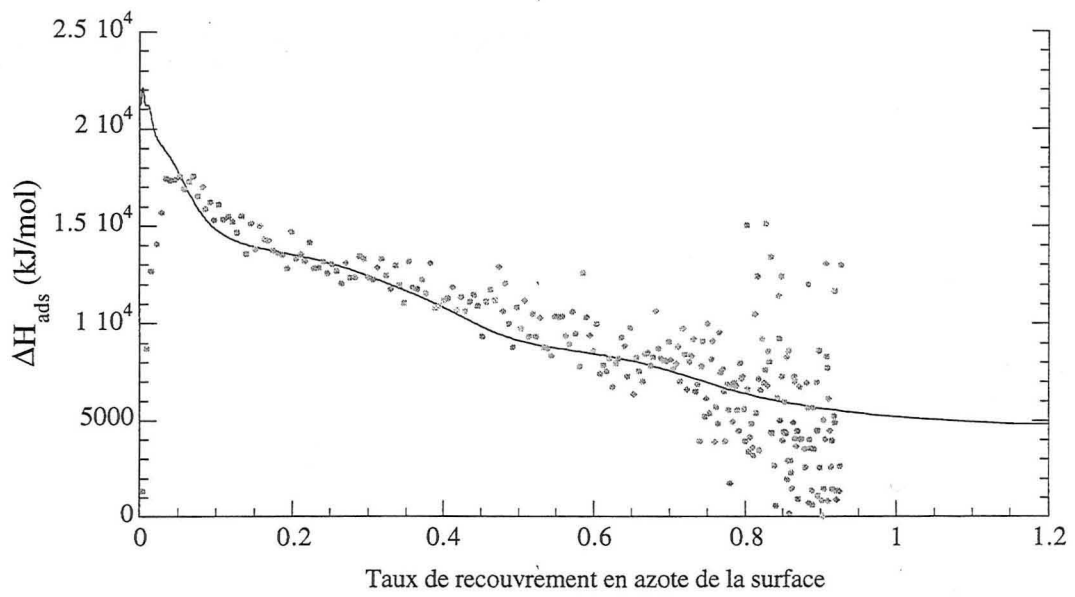
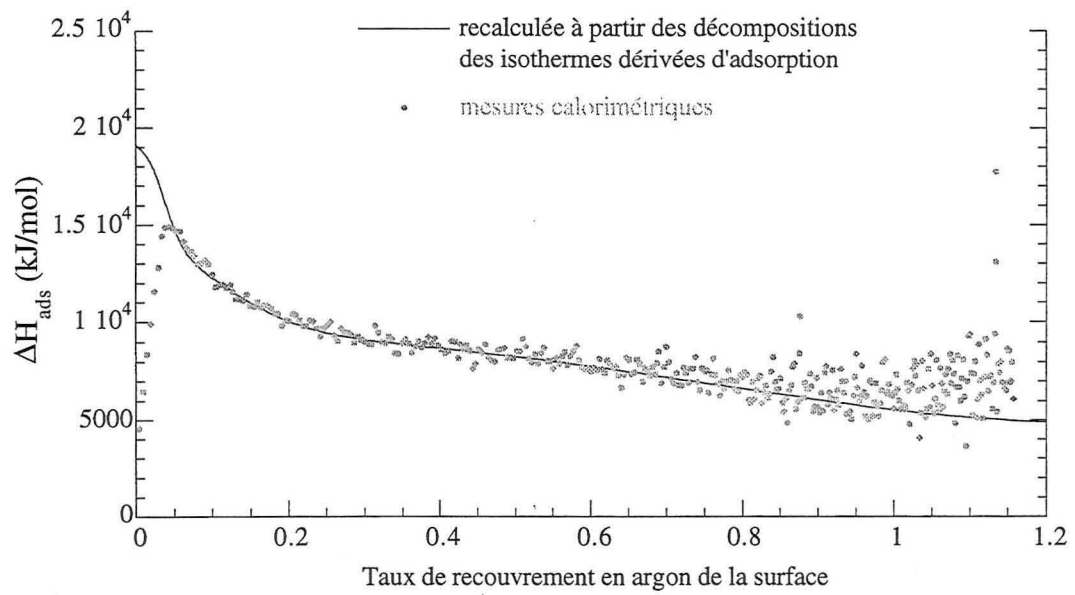
Illite-K



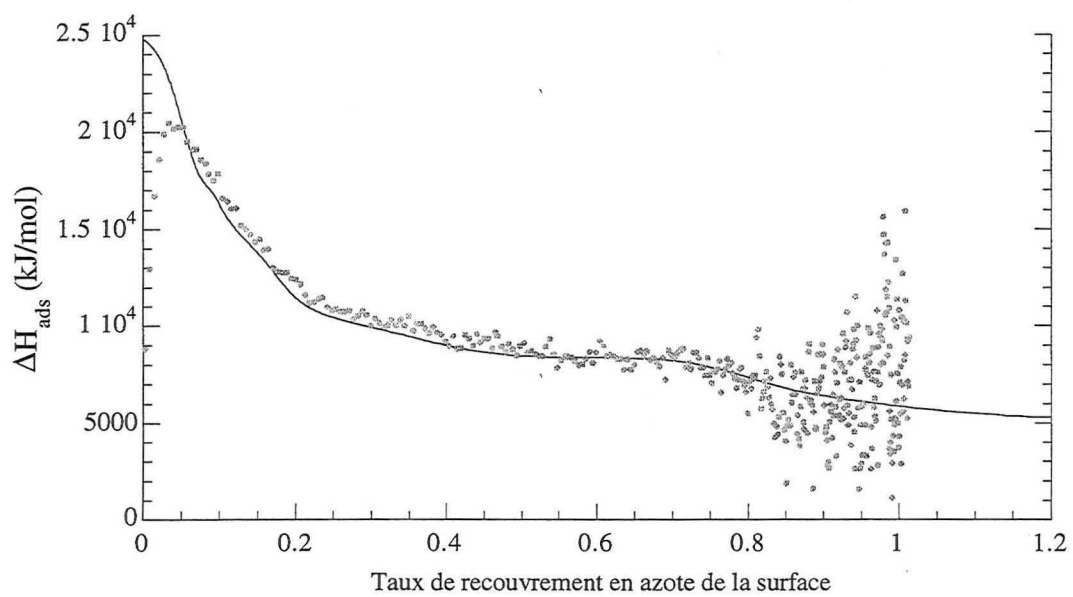
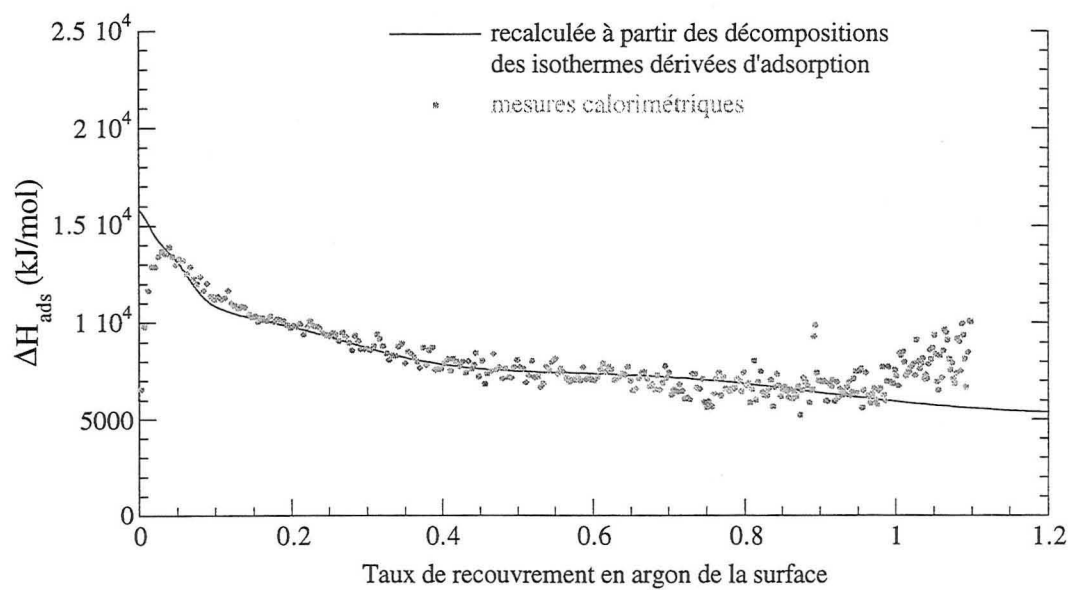
Illite-Rb



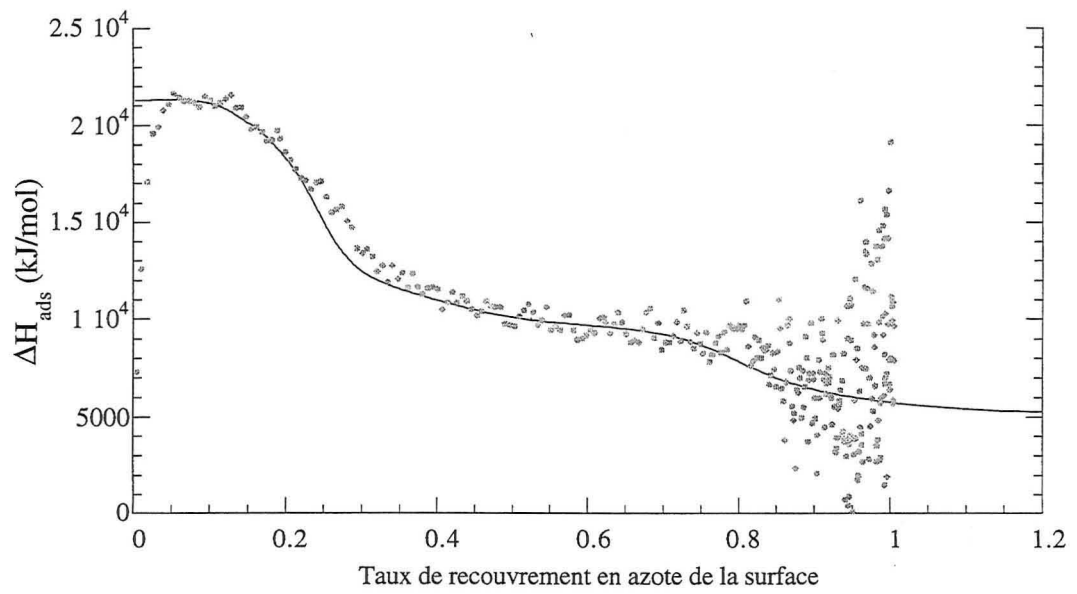
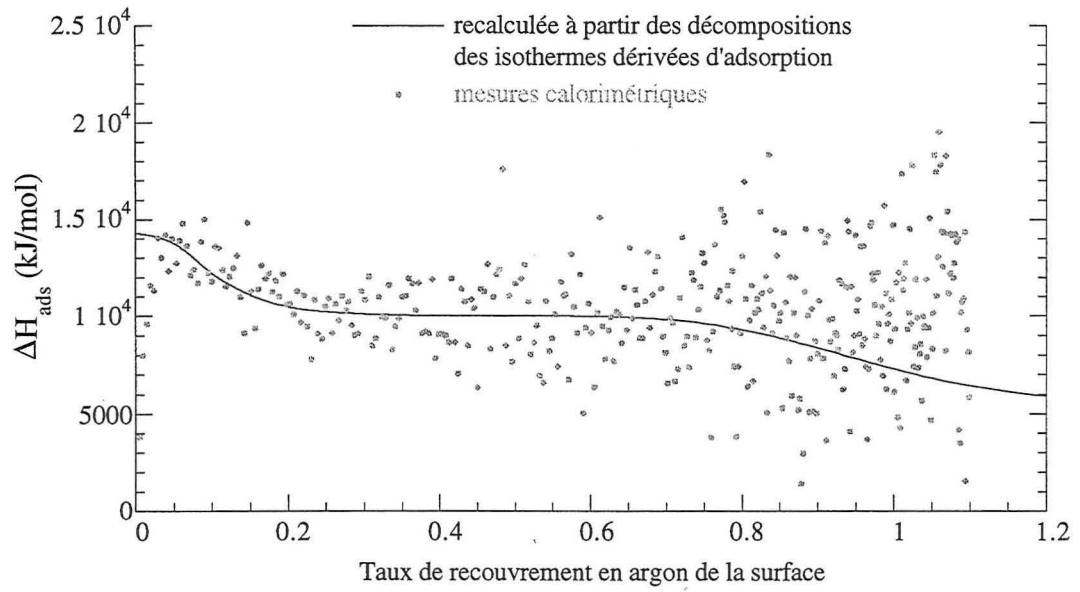
Illite-Cs



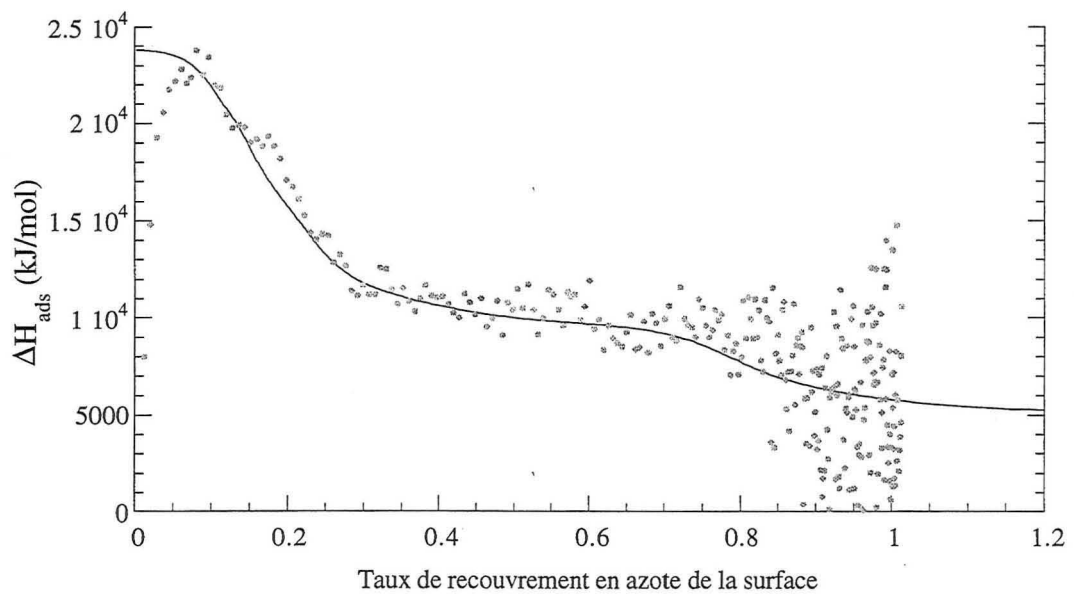
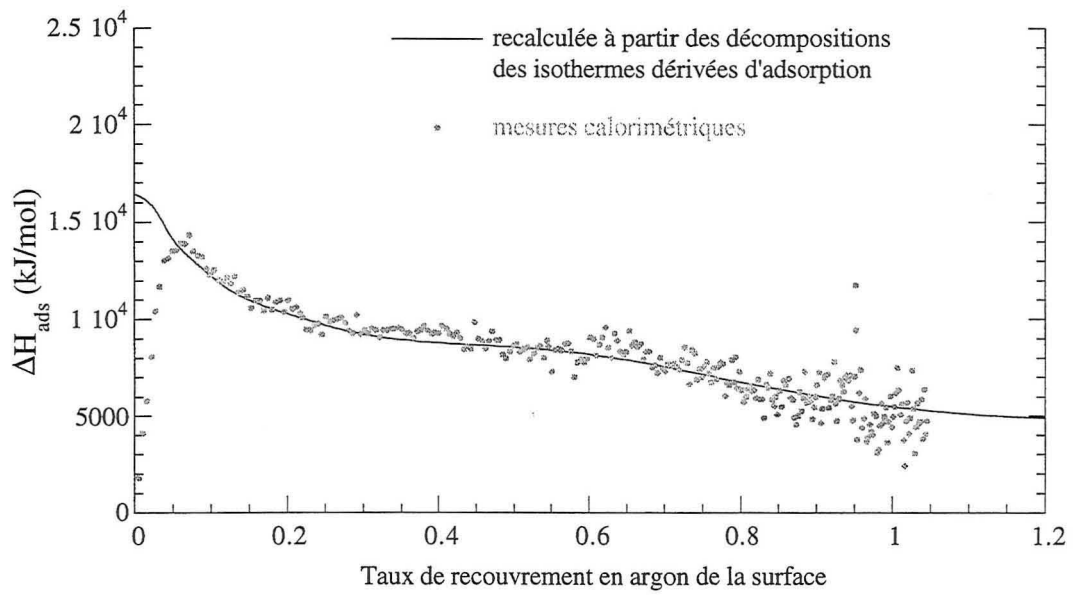
Illite-Mg



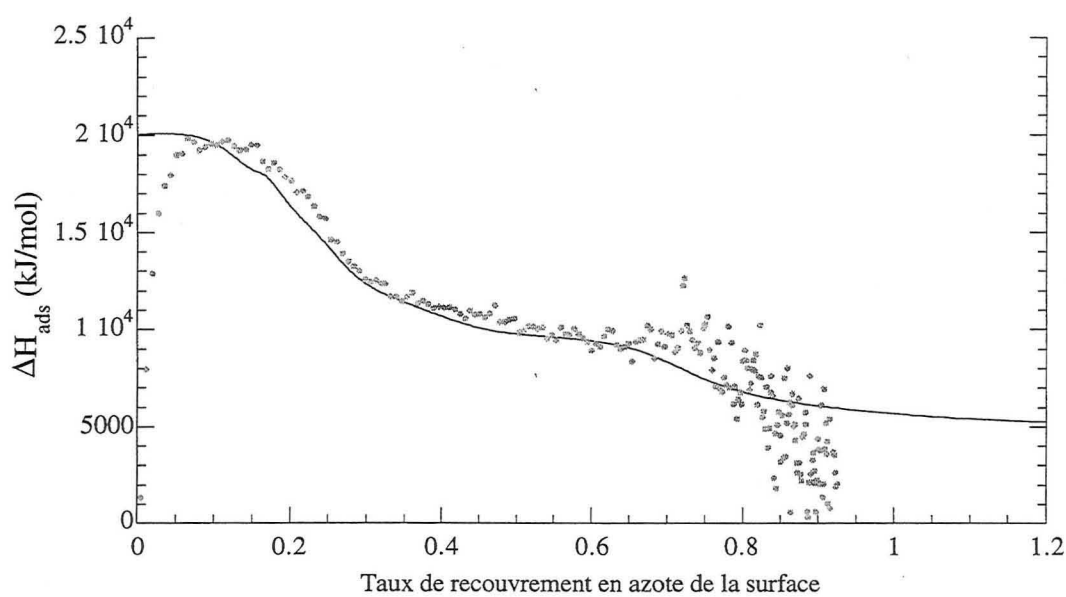
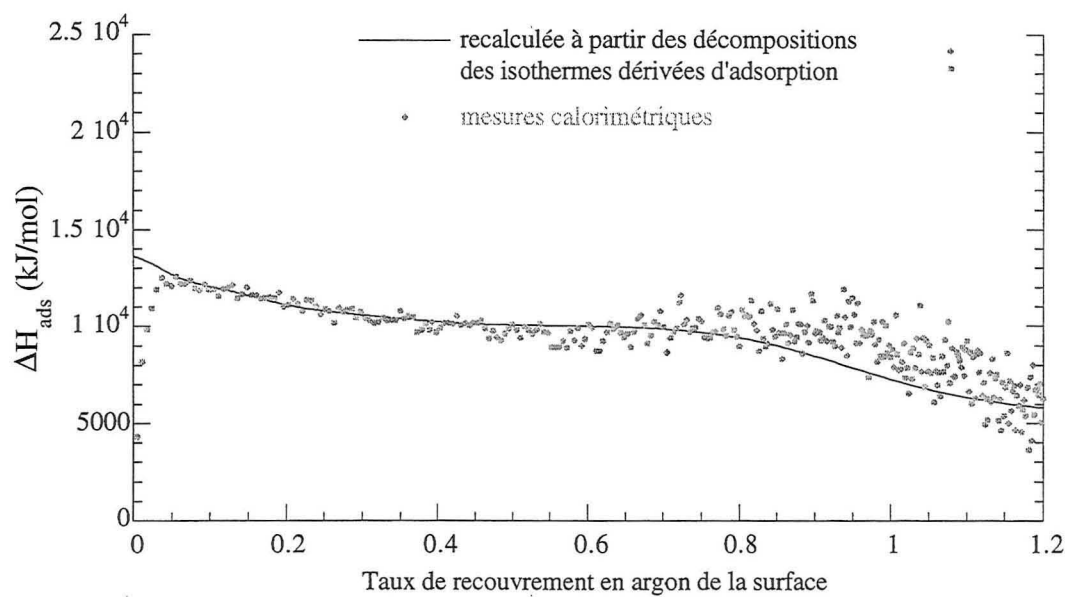
Illite-Sr



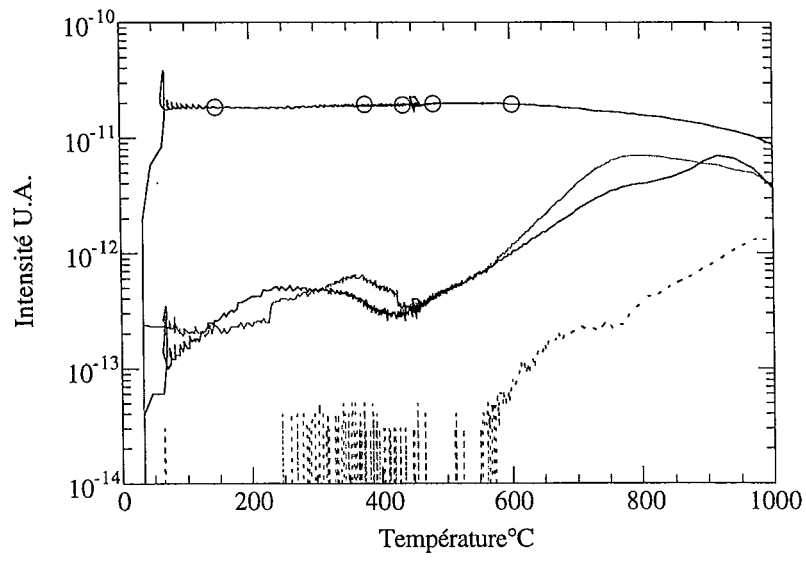
Illite-Ca



Illite-Ba



Illite-Ba

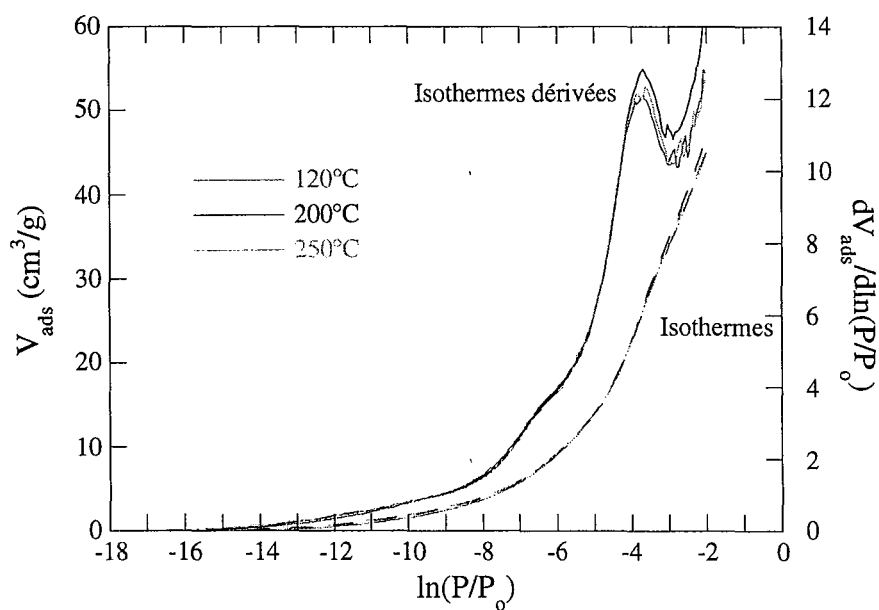


ANNEXE B

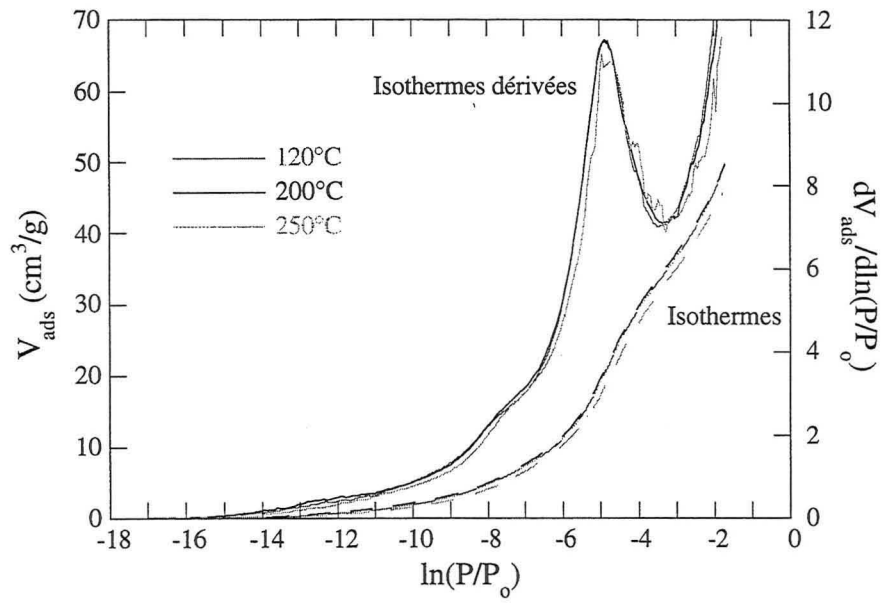
Influence de la température de dégazage (120°C, 200°C ou 250°C) sur les isothermes et isothermes dérivées expérimentales d'adsorption pour les différentes illites.

B.1. ADSORPTION D'ARGON

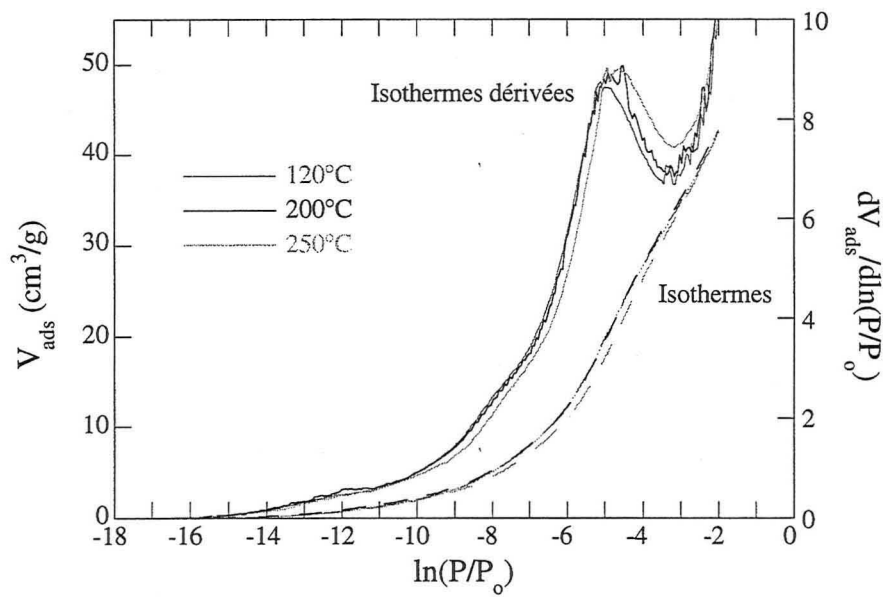
Illite-Li



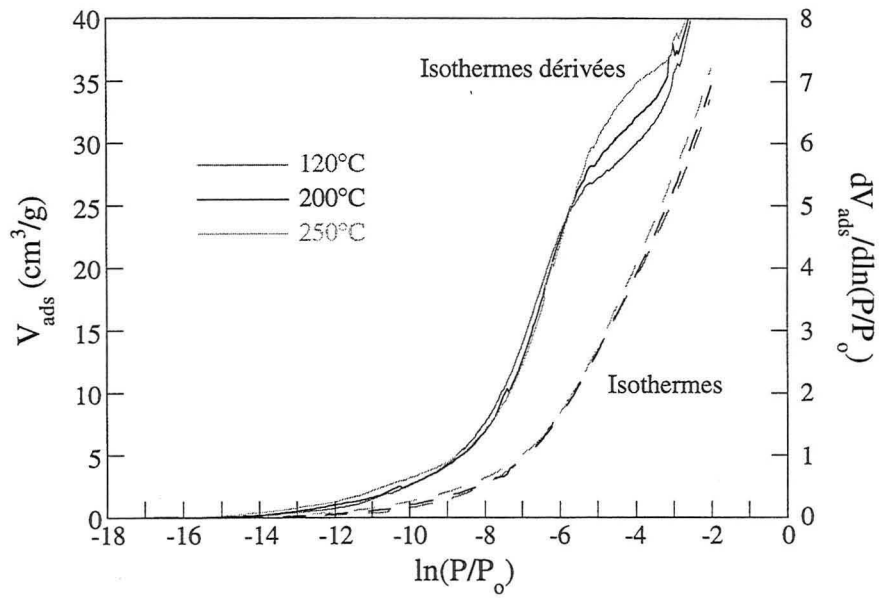
Illite-K



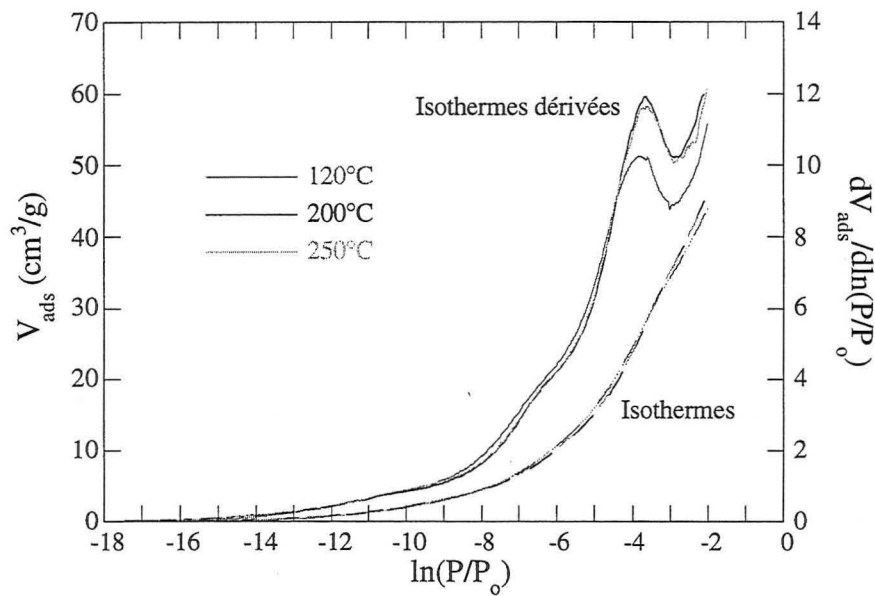
Illite-Rb



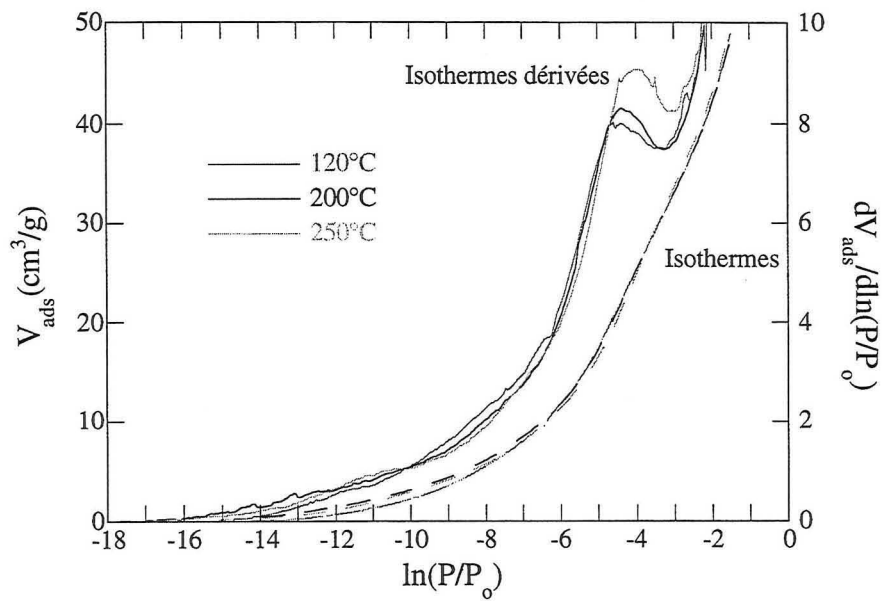
Illite-Cs



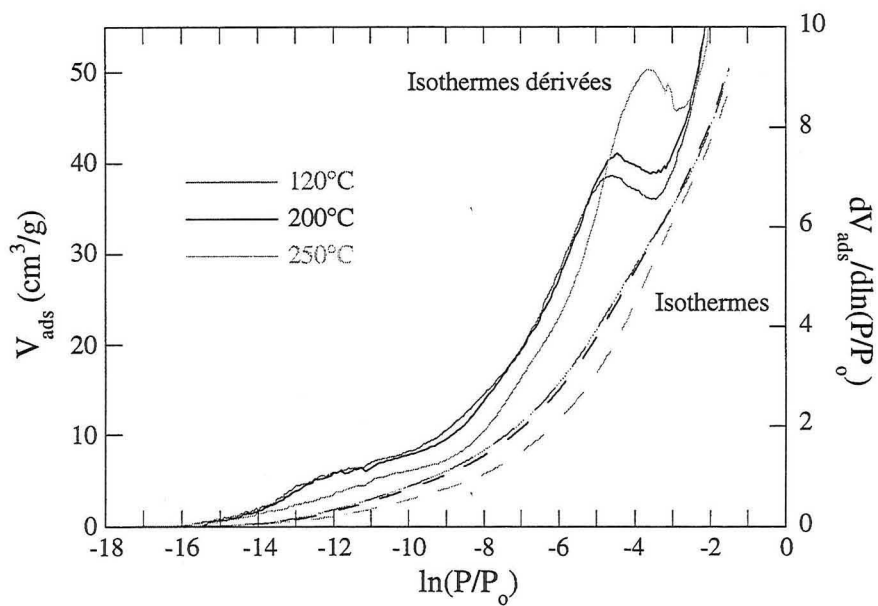
Illite-Mg



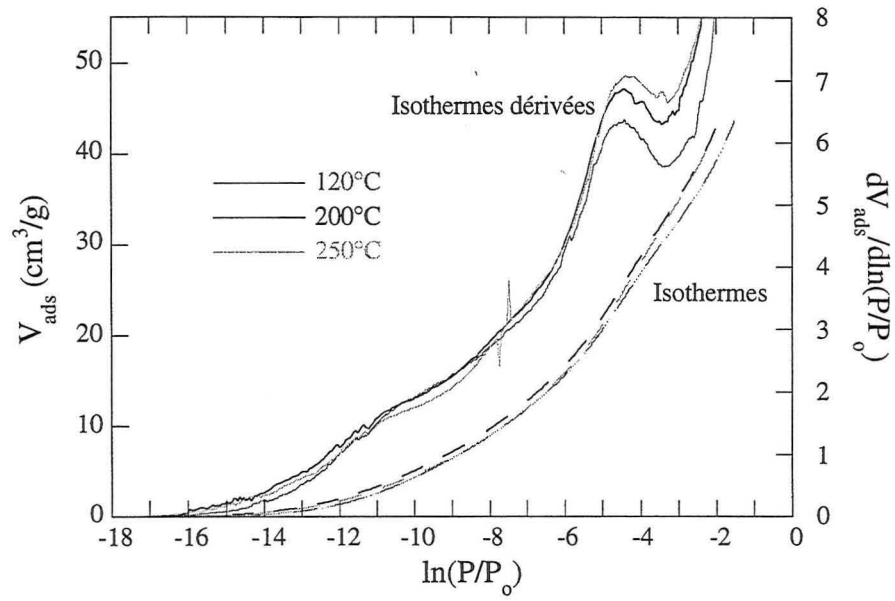
Illite-Ca



Illite-Sr

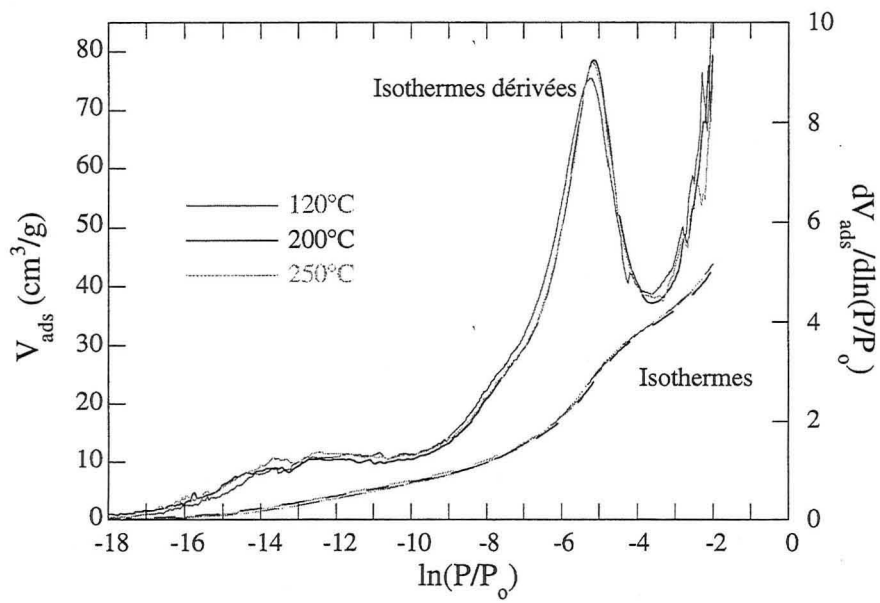


Illite-Ba

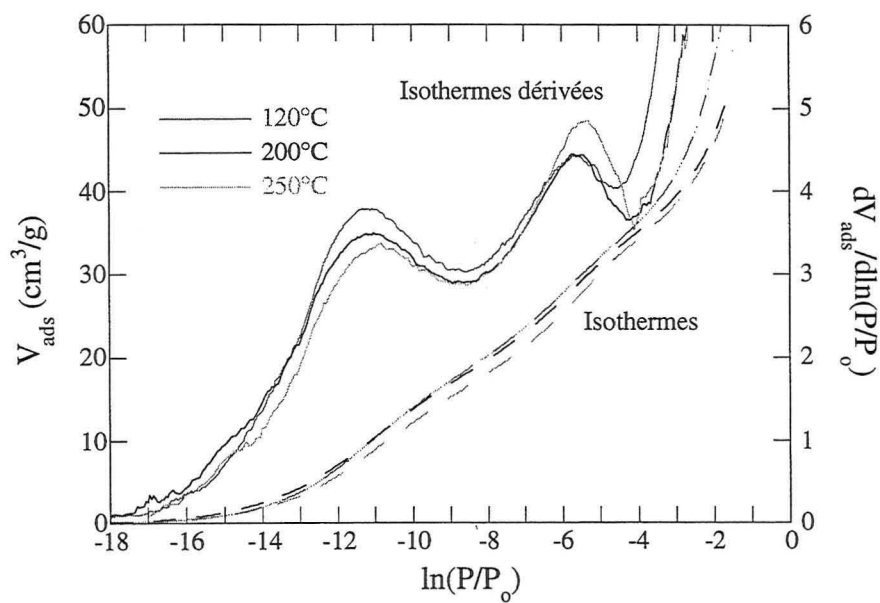


B.2. ADSORPTION D'AZOTE

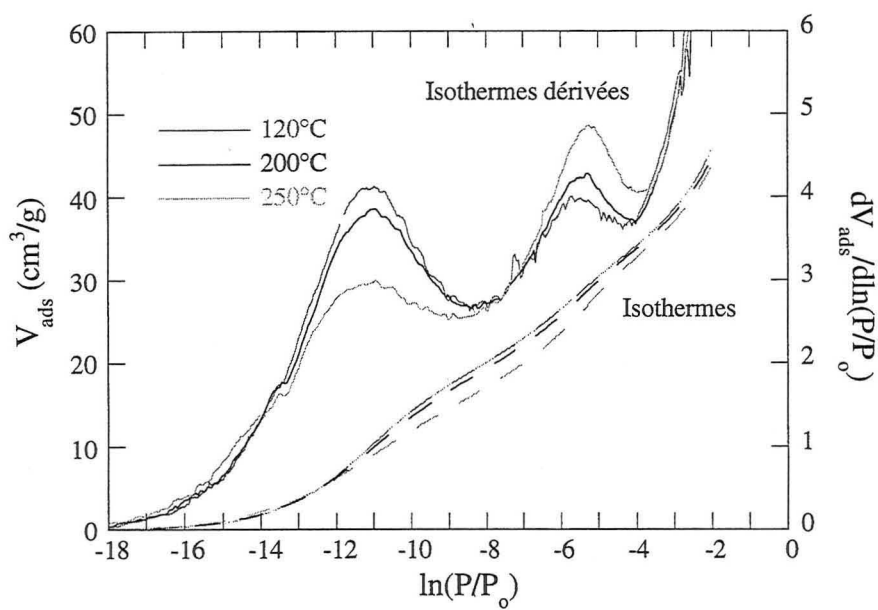
Illite-Li



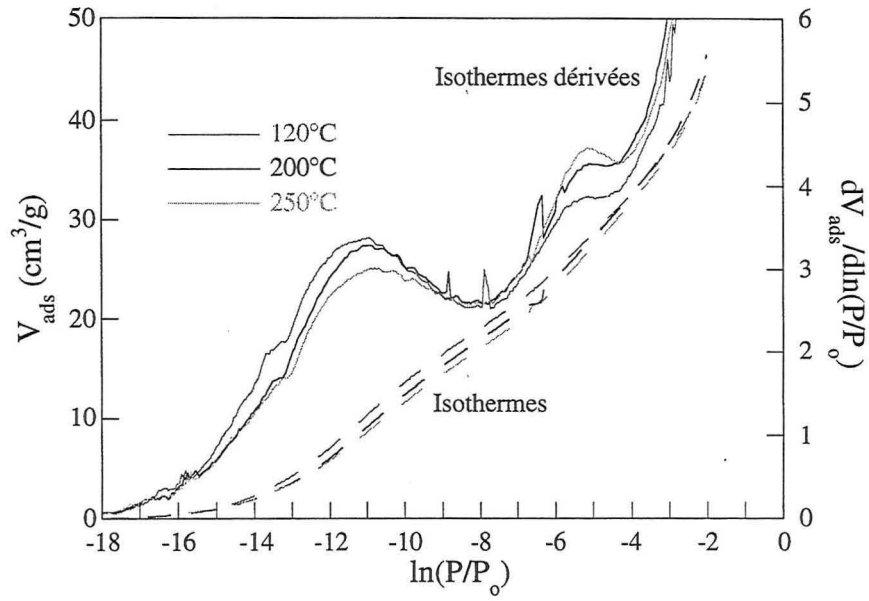
Illite-K



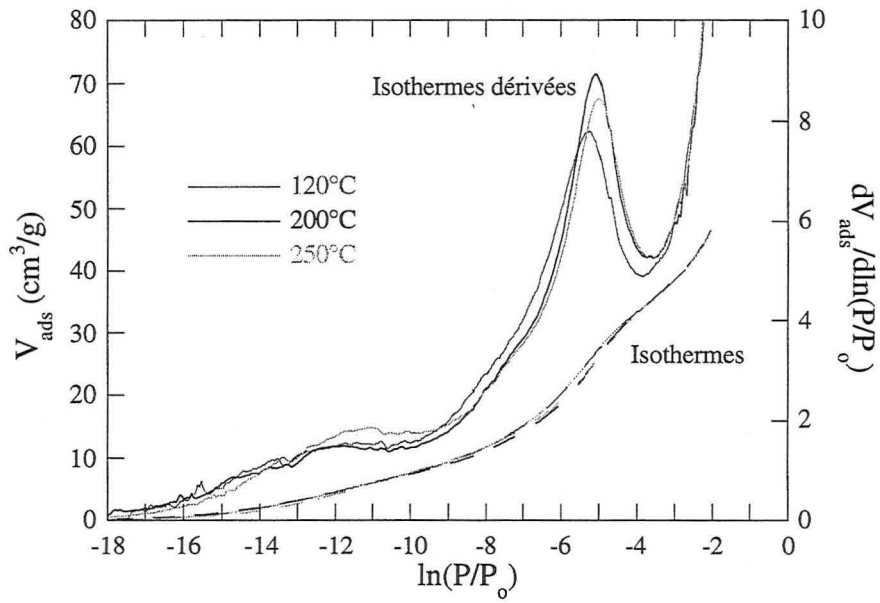
Illite-Rb



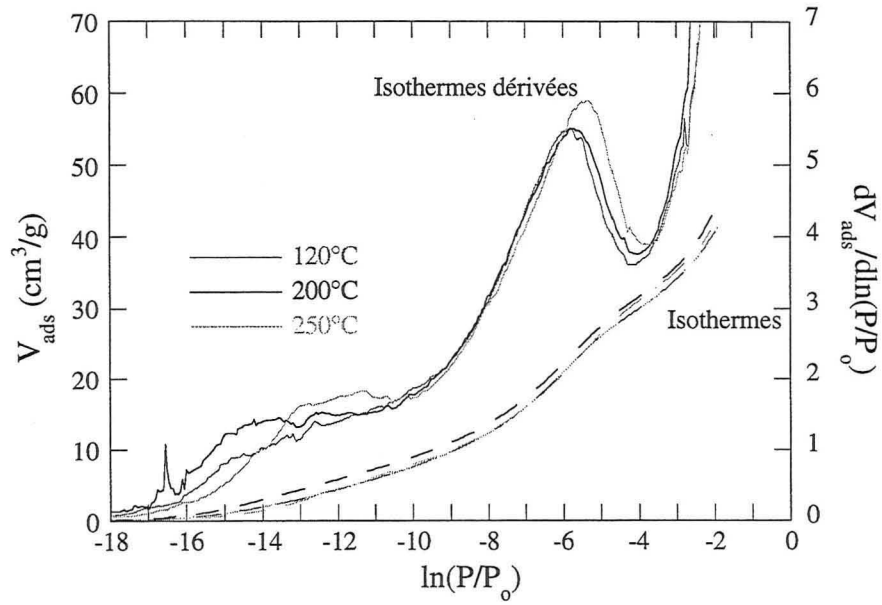
Illite-Cs



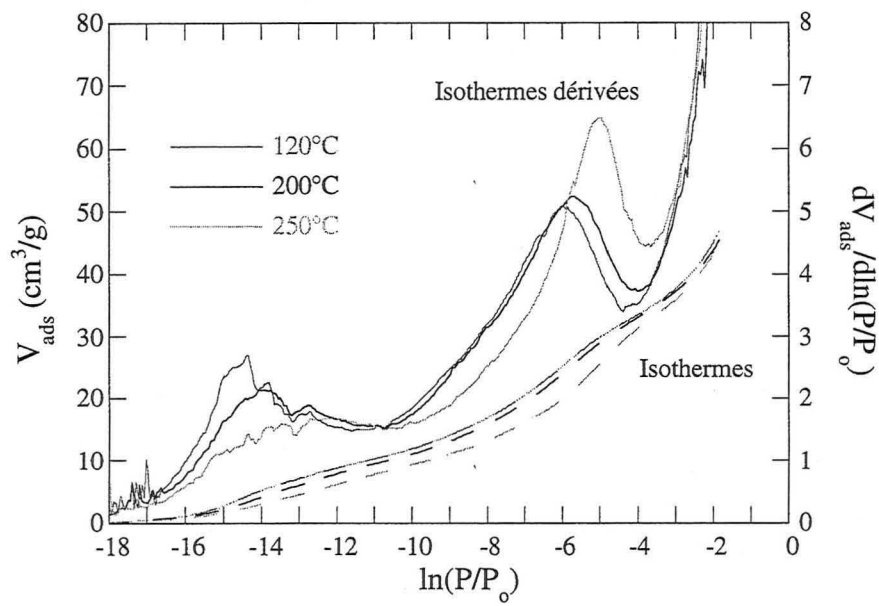
Illite-Mg



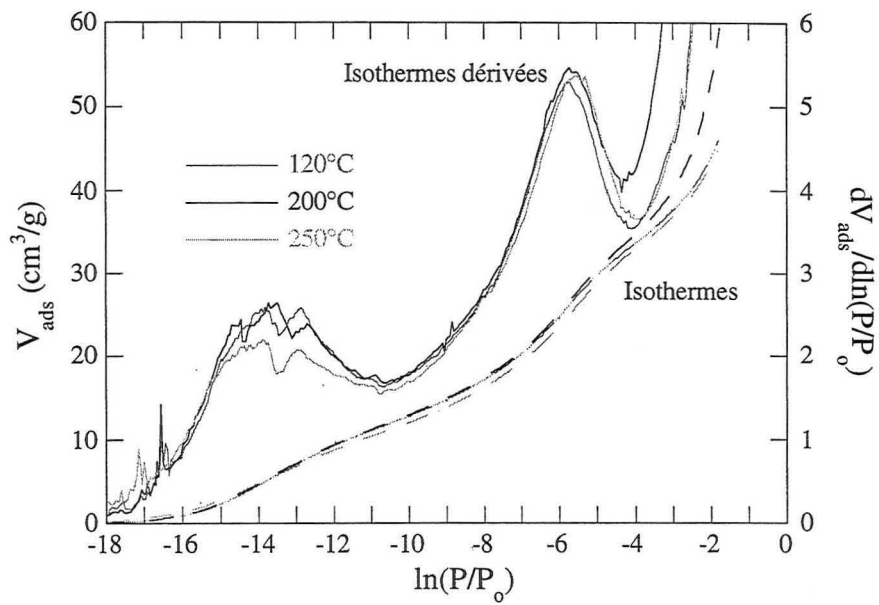
Illite-Ca



Illite-Sr



Illite-Ba



ANNEXE C

Cette annexe regroupe les paramètres des différentes décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon et d'azote, après dégazage à 200°C.

V.1. ARGON

Illite-Li

$Q_0 = 5500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 11,7	120572	0 kT	1,19	4,41	2000
2	BET	-9,03	8359	0 kT	2,45	9,09	1500
3	Hill	-6,19	331	0,8 kT	7,17	26,60	1000
4	Hill	-3,84	20	1,7 kT	16,01	59,40	0
5	BET	-2,61	17	0 kT	20,24	75,09	0

Illite-Na

$Q_0 = 5500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 13,03	353278	0,5 kT	0,21	0,78	3000
2	BET	-10,15	25471	0 kT	2,03	7,53	1500
3	Hill	-6,95	812	0,5 kT	8,0	29,68	2000
4	Hill	-4,43	40	1,7 kT	19,19	71,19	0
5	BET	-2,66	19	0 kT	16,55	61,40	0

Illite-K $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,78	276515	0,5 kT	0,55	2,04	6000
2	BET	-10,83	50516	0 kT	1,60	5,94	6000
3	BET	-7,23	1389	0 kT	7,66	28,42	3000
4	Hill	-4,89	54	1,8 kT	18,92	70,19	1000
5	BET	-2,73	23	0 kT	14,36	53,28	0

Illite-Rb $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,54	196814	0,7 kT	0,570	2,11	2500
2	BET	-10,95	56957	0 kT	1,31	4,86	1500
3	BET	-7,5	1817	0 kT	7,06	26,19	1000
4	Hill	-4,92	81	1,1 kT	19,20	71,23	0
5	BET	-2,73	21	0 kT	12,73	47,23	0

Illite-Cs $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,21	134594	0,8 kT	0,77	2,86	8000
2	BET	-10,26	28576	0 kT	1,59	5,90	4000
3	BET	-7,8	2453	0 kT	4,43	16,44	1100
4	BET	-5,19	189	0 kT	18,47	68,52	0
5	BET	-2,7	21	0 kT	14,92	55,35	0

autre décomposition de l'illite-Cs $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 11,52	100710	0 kT	1,67	6,20	8000
2	BET	-8,22	3724	0 kT	4,48	16,62	4000
3	BET	-5,25	200	0 kT	19,02	70,56	1100
4	BET	-2,7	21	0 kT	15,34	56,91	0

autre échantillon de l'illite-Cs $Q_0 = 4500$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,36	134593	1,1 kT	0,19	0,70	2500
2	BET	-9,75	17163	0 kT	1,22	4,53	1500
3	BET	-7,74	2308	0 kT	0,77	2,86	1000
4	BET	-5,25	200	0 kT	15,7	58,25	0
5	BET	-2,67	19	0 kT	16,21	60,14	0

Illite-Mg $Q_0 = 5000$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 12,9	465090	-0,3 kT	0,72	2,67	3000
2	BET	-10,05	23157	0 kT	2,31	8,57	2800
3	BET	-6,09	451	0 kT	10,6	39,33	2000
4	Hill	-3,81	21	1,6 kT	15,37	57,02	0
5	BET	-2,7	17	0 kT	16,32	60,55	0

Illite-Ca $Q_0 = 4500$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 12,81	365858	0 kT	1,64	6,08	4000
2	BET	-9,87	19352	0 kT	2,67	9,91	3000
3	BET	-7,05	1165	0 kT	6,44	23,89	2000
4	Hill	-4,56	57	1,1 kT	15,89	58,95	1800
5	BET	-2,7	17	0 kT	14,12	52,39	0

Illite-Sr $Q_0 = 5000$ J/mol

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*)$ kT	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 11,79	125493	0,1 kT	3,29	12,21	2000
2	BET	-9,18	9710	0 kT	3,39	12,58	1000
3	BET	-6,26	532	0 kT	11,18	41,48	1000
4	Hill	-4,56	57	1,1 kT	10,63	39,44	2000
5	BET	-2,58	17	0 kT	14,31	53,09	4000

Illite-Ba $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 12,78	355041	0 kT	1,72	6,38	800
2	BET	-10,23	27723	0 kT	5,13	19,03	600
3	BET	-7,32	1519	0 kT	8,39	31,13	1000
4	Hill	-4,62	75	0,7 kT	15,52	57,58	2000
5	BET	-2,67	17	0 kT	9,58	35,54	4000

V.2. AZOTE**Illite-Li** $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,34	1454249	0,3 kT	2,61	11,41	10500
2	Hill	-12,66	94847	2,4 kT	0,31	1,35	9500
3	Hill	-11,31	94846	-0,3 kT	4,05	17,70	3300
4	BET	-7,2	1349	0 kT	8,49	37,10	2500
5	Hill	-5,16	71	1,8 kT	16,68	72,89	1500
6	BET	-2,67	13	0 kT	8,07	35,27	1500

Illite-Na $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,37	955509	1,2 kT	5,21	22,77	5000
2	Hill	-12,84	138695	2 kT	2,56	11,19	5000
3	Hill	-11,31	63579	0,5 kT	3,05	13,33	4000
4	BET	-8,55	5176	0 kT	6,2	27,09	2500
5	BET	-6,09	450	0 kT	20,48	89,50	800
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	7,68	33,56	0

Illite-K $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 14,25	1544194	0 kT	2,72	11,89	5000
2	BET	-11,58	106942	0 kT	10,1	44,14	5000
3	Hill	-9,93	19537	0,1 kT	4,25	18,57	4000
4	BET	-7,77	2378	0 kT	6,09	26,61	2500
5	Hill	-5,61	206	0,6 kT	11,23	49,08	800
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	9,54	41,69	0

Illite-Rb $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,1	1544194	0,2 kT	1,8	7,87	14000
2	BET	-11,4	106942	0 kT	11,9	52,0	2000
3	BET	-9,87	19537	0 kT	3,72	16,26	2000
4	BET	-7,77	2378	0 kT	4,74	20,71	1000
5	Hill	-5,52	206	0,5 kT	11,17	48,81	1500
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	8,87	38,76	0

Illite-Cs $Q_0 = 4500 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 14,04	1251710	0 kT	2,47	10,79	10000
2	Hill	-11,73	101725	0,4 kT	6,55	28,62	10000
3	BET	-10,11	24588	0 kT	6,8	29,72	2000
4	BET	-7,89	2680	0 kT	4,45	19,45	1000
5	Hill	-5,37	191	0,3 kT	11,09	48,46	800
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	12,42	54,28	0

Illite-Mg $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Langmuir	- 14,58	2147873	0 kT	2,77	12,10	9000
2	Hill	-12,42	100712	1,8 kT	0,94	4,11	8000
3	BET	-11,04	62304	0 kT	4,32	18,88	1800
4	Hill	-7,17	1380	-0,1 kT	9,35	40,86	1000
5	Hill	-5,13	73	1,7 kT	15,9	69,48	0
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	11,12	48,59	0

Illite-Ca $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,31	1411271	0,3 kT	4,48	19,58	10000
2	Hill	-12,45	98720	1,9 kT	0,85	3,71	9000
3	BET	-10,83	50529	0 kT	4,03	17,61	5000
4	BET	-7,74	2307	0 kT	7,86	34,35	1500
5	Hill	-5,7	214	0,7 kT	13,92	60,83	1000
6	Hill	-2,67	12	0,1 kT	8,97	39,20	0

Illite-Sr $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	V_{m_i} ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	- 14,28	121301	0,7 kT	6,03	26,35	7500
2	Hill	-12,69	84123	2,7 kT	0,35	1,53	7200
3	BET	-11,64	113553	0 kT	3,92	17,13	6500
4	BET	-8,19	3614	0 kT	8,02	35,05	1500
5	Hill	-5,7	226	0,6 kT	14,32	62,58	1000
6	BET	-2,67	13	0 kT	8,9	38,89	0

Illite-Ba

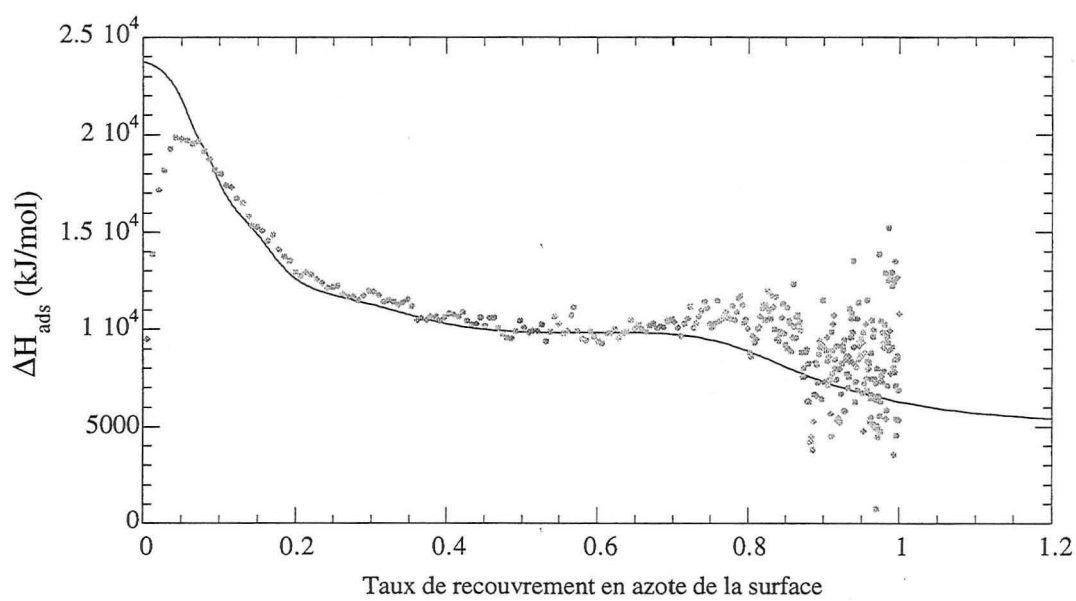
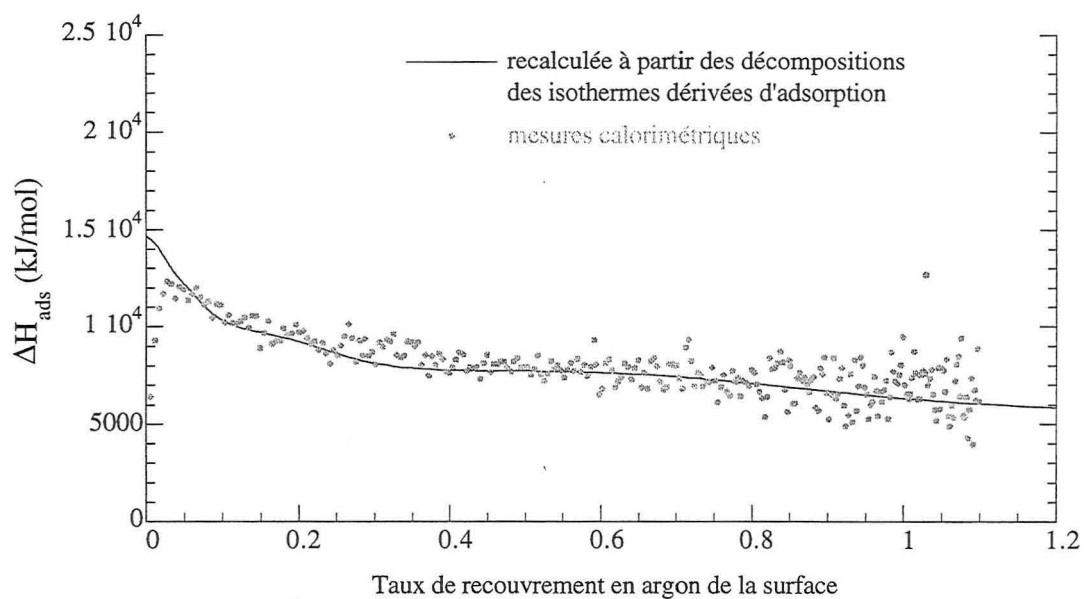
 $Q_0 = 5000 \text{ J/mol}$

Domaine i	Modèle	Position du max. $\ln(P/P_0^*) \text{ kT}$	Contante énergétique C	Interactions latérales ω	Vm_i ($\text{cm}^3\text{STP/g}$)	Étendue de i (m^2/g)	Q_1 (J/mol)
1	Temkin	-14,46	1276958	0,8 kT	6,38	27,88	6500
2	Hill	-12,69	92971	2,5 kT	0,76	3,32	8000
3	Hill	-11,88	151754	-0,1 kT	5,18	22,64	2500
4	Hill	-8,31	4514	-0,2 kT	7,24	31,64	1500
5	Hill	-5,76	204	0,9 kT	13,48	58,91	1000
6	BET	-2,67	12	0 kT	13,71	59,91	0

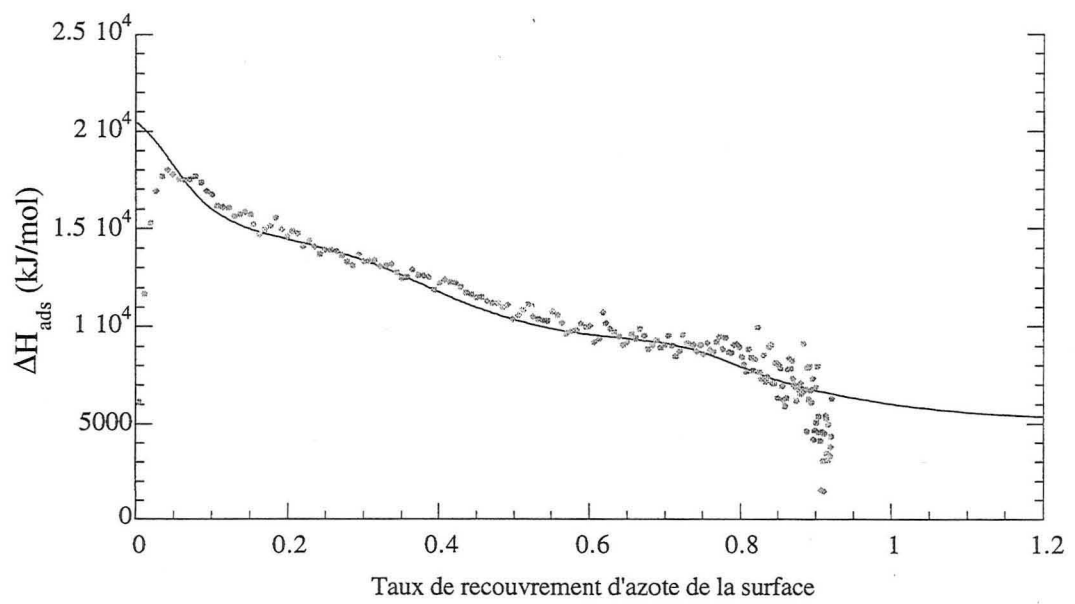
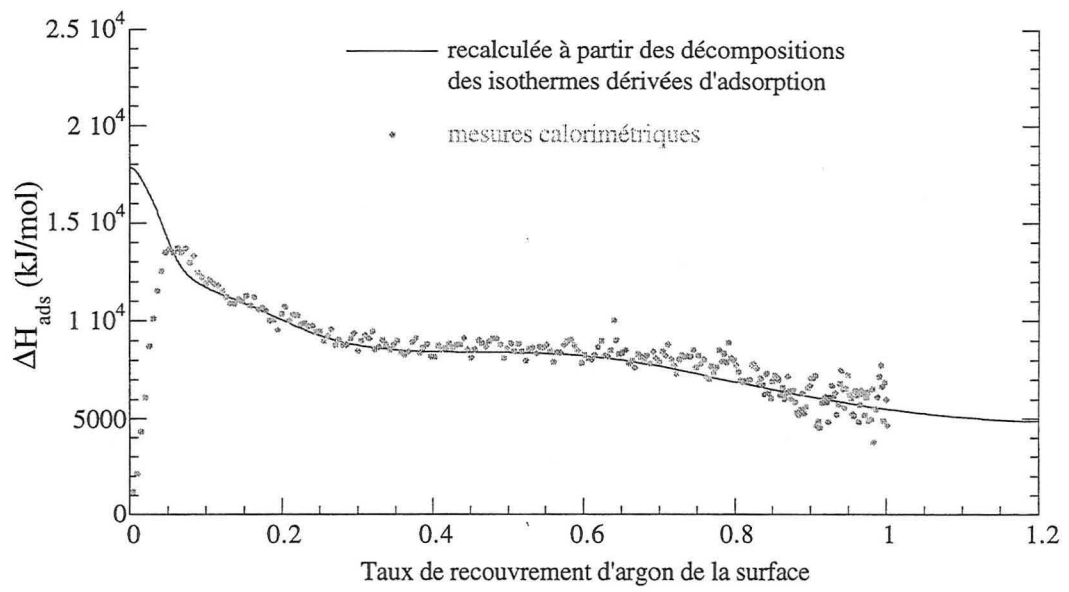
ANNEXE D

Variations d'enthalpie différentielle d'adsorption d'argon et d'azote sur les différentes illites.

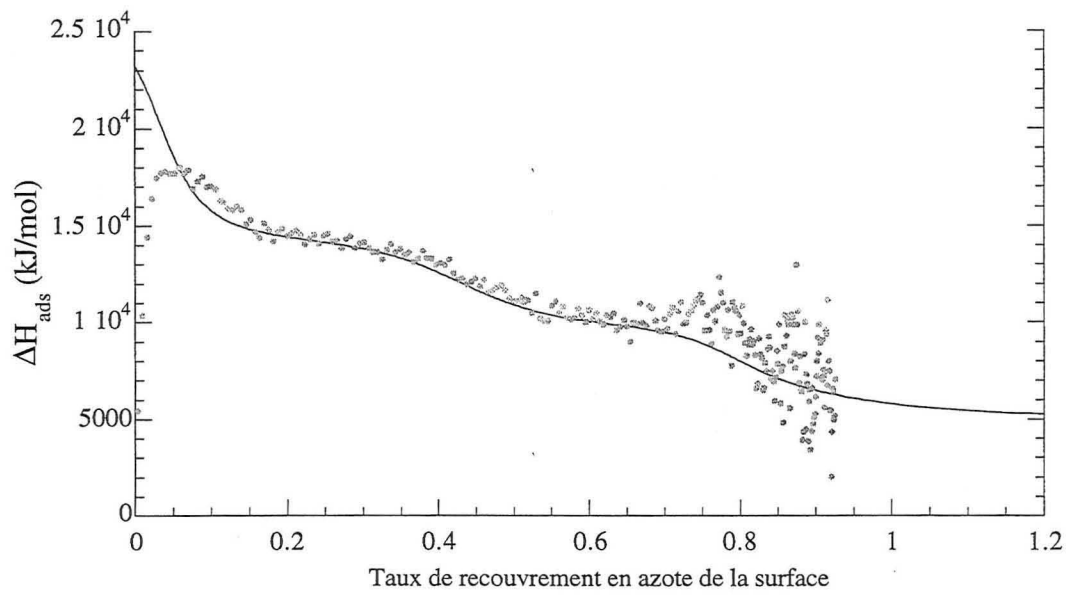
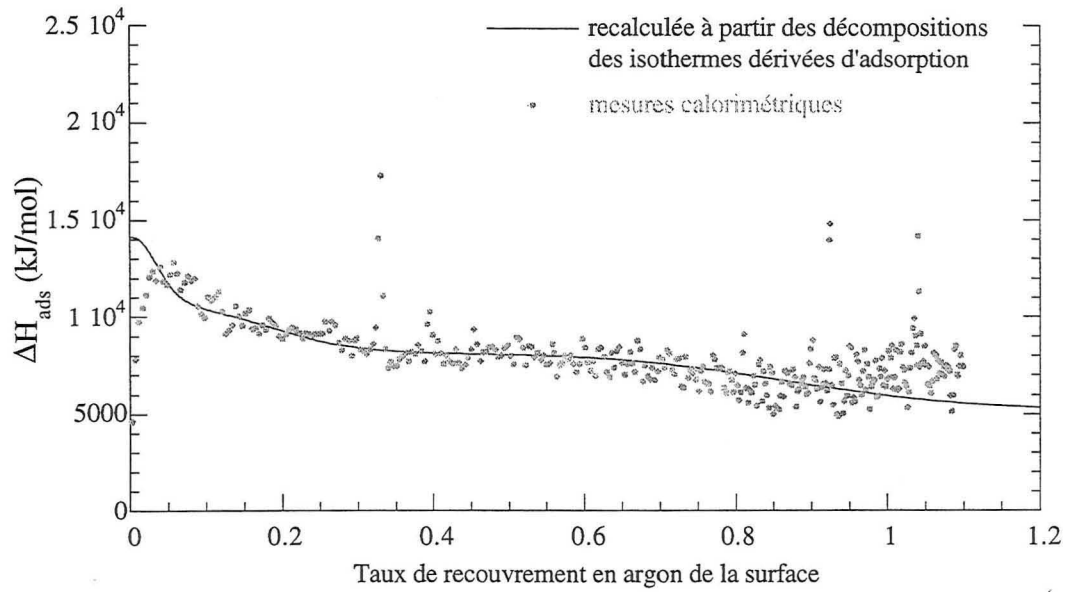
Illite-Li



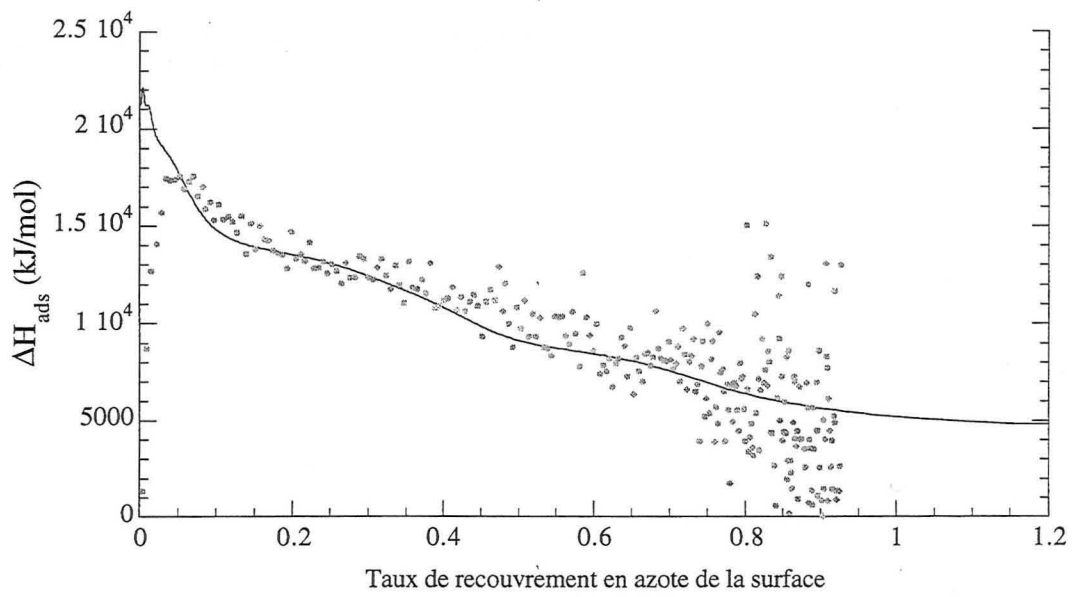
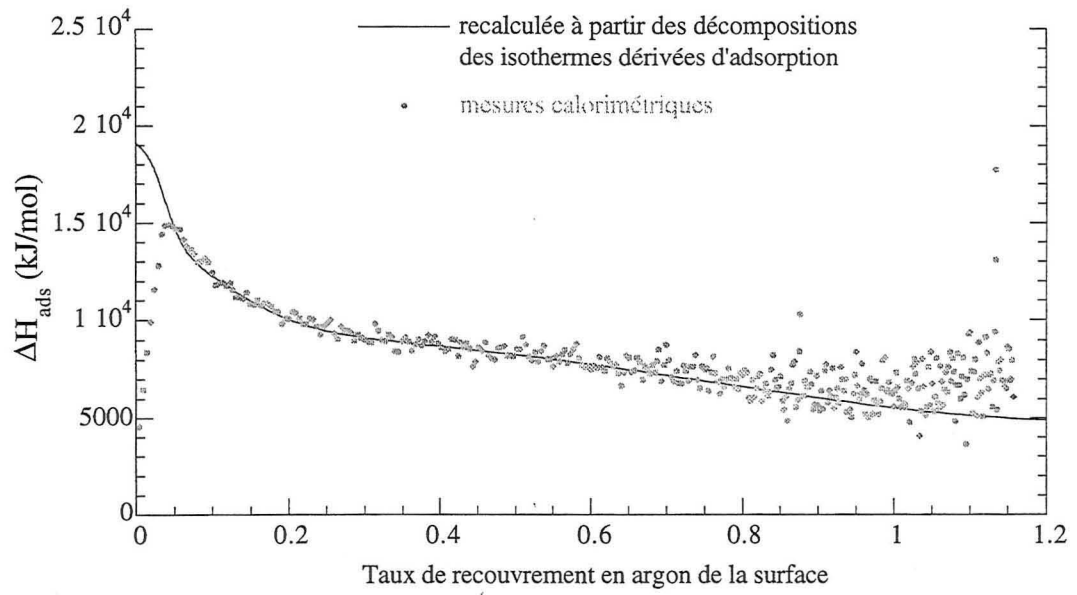
Illite-K



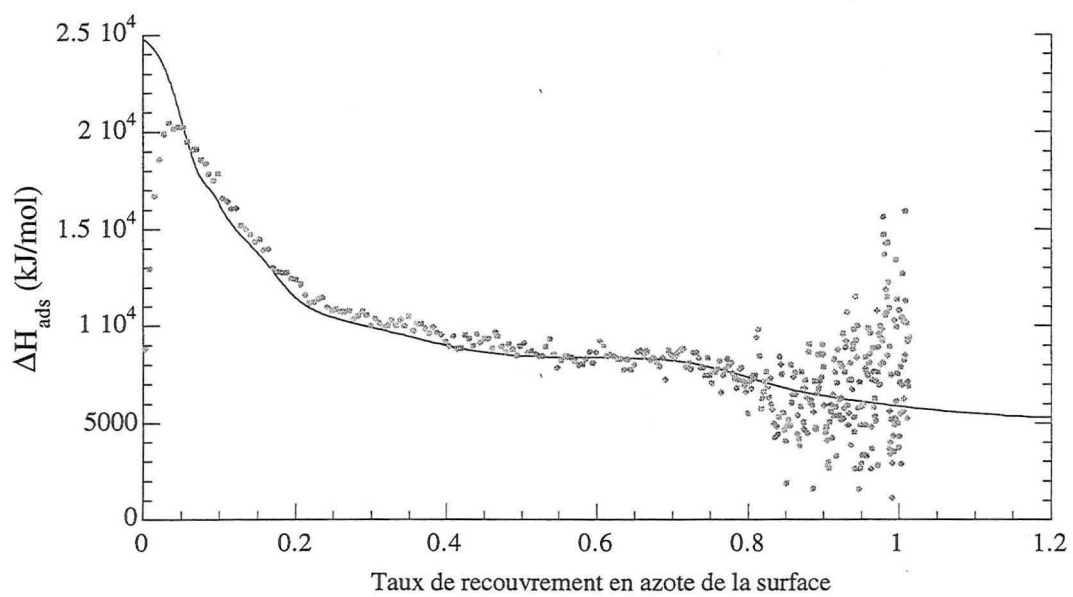
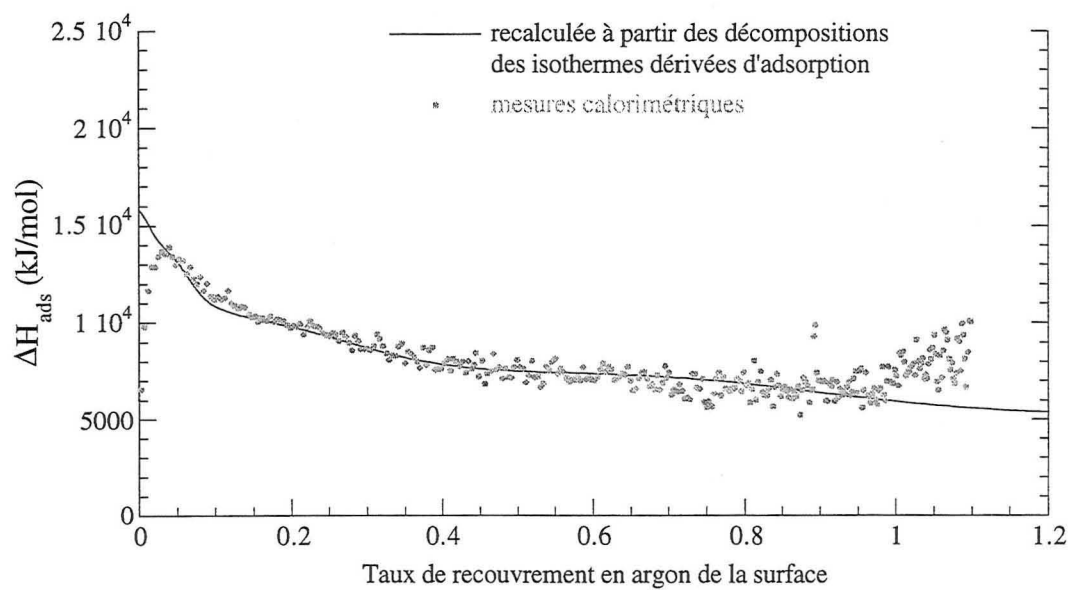
Illite-Rb



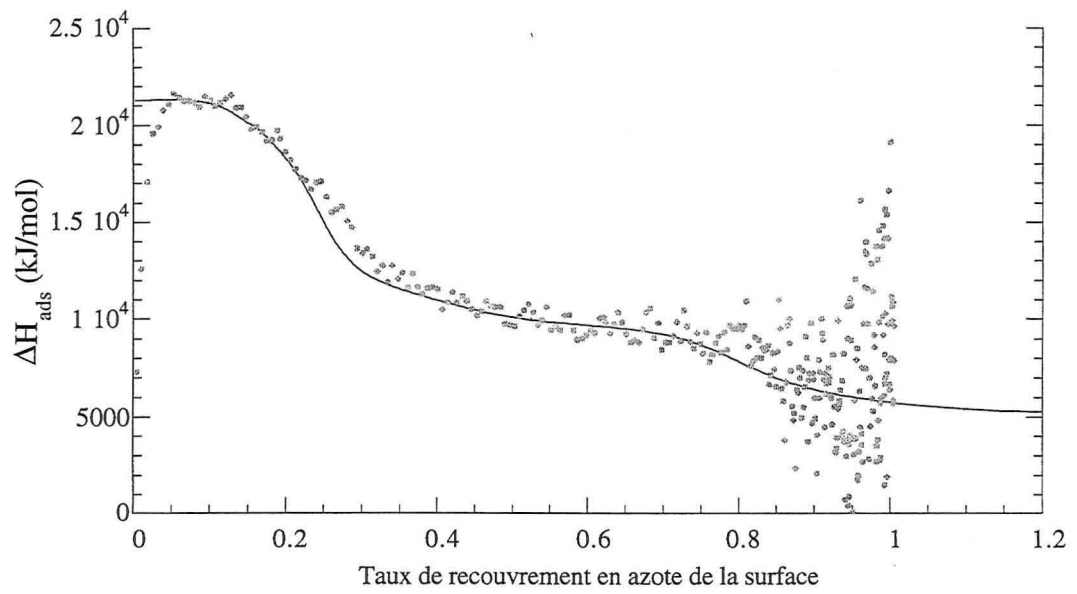
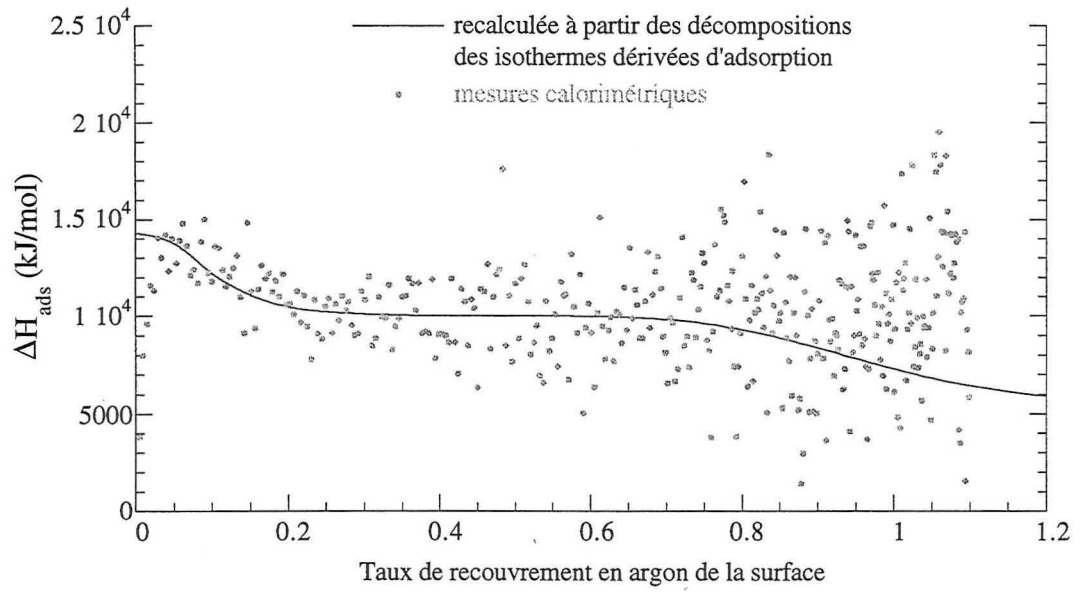
Illite-Cs



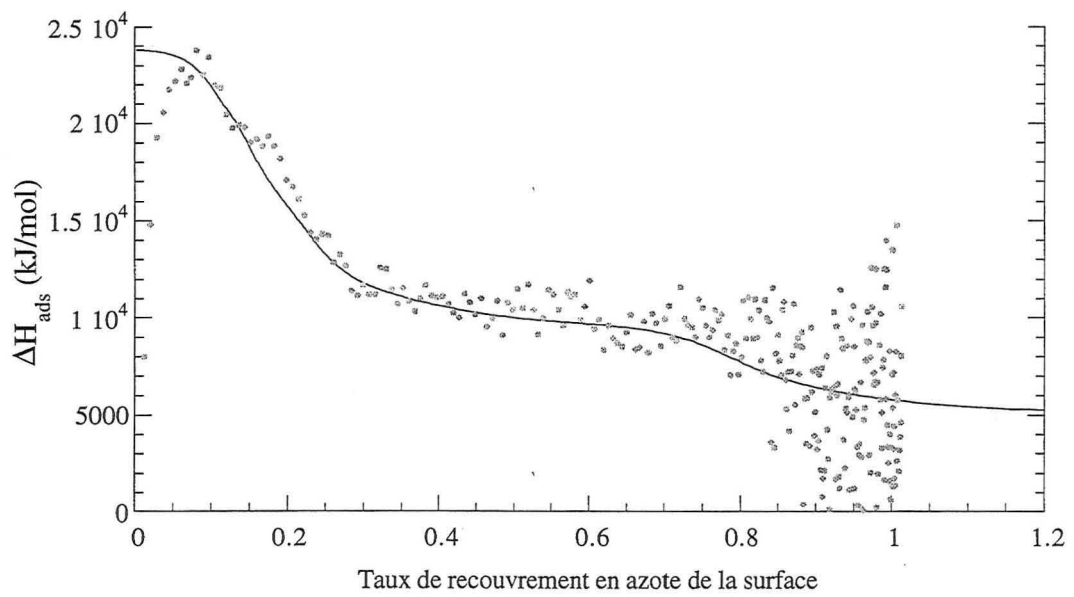
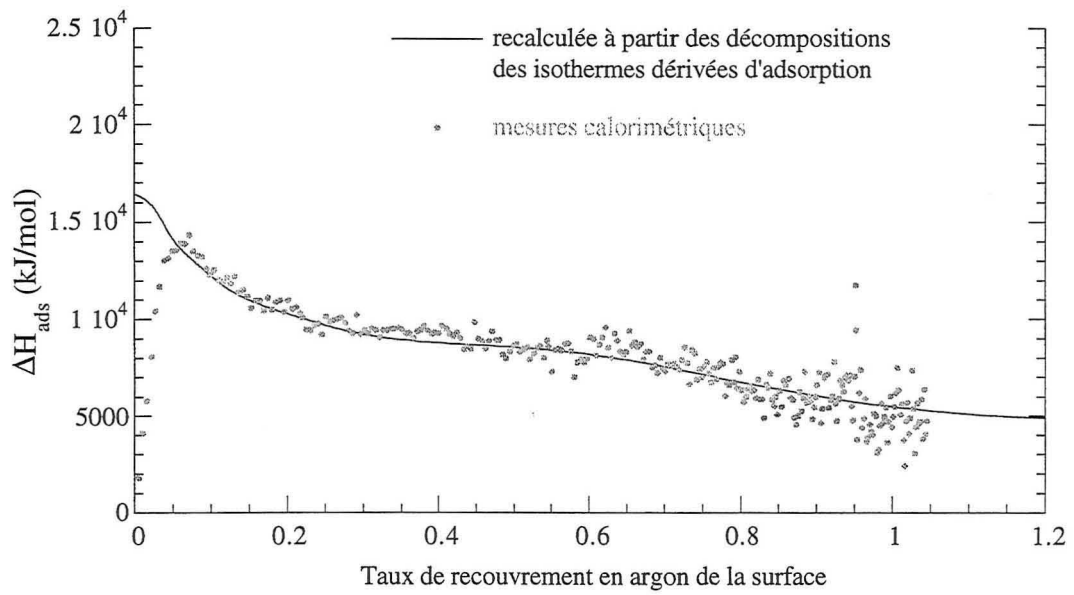
Illite-Mg



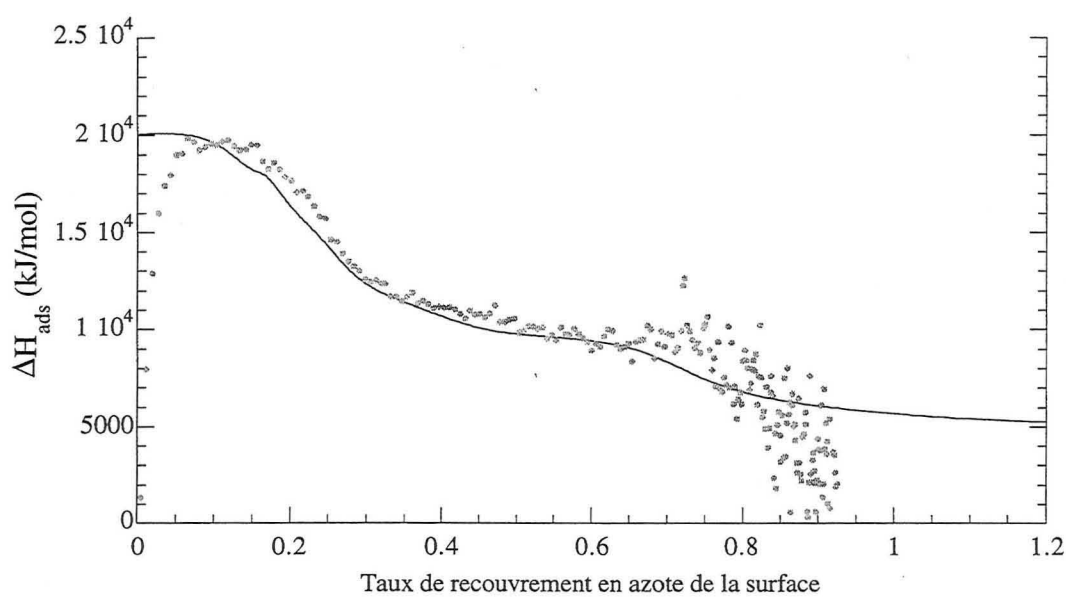
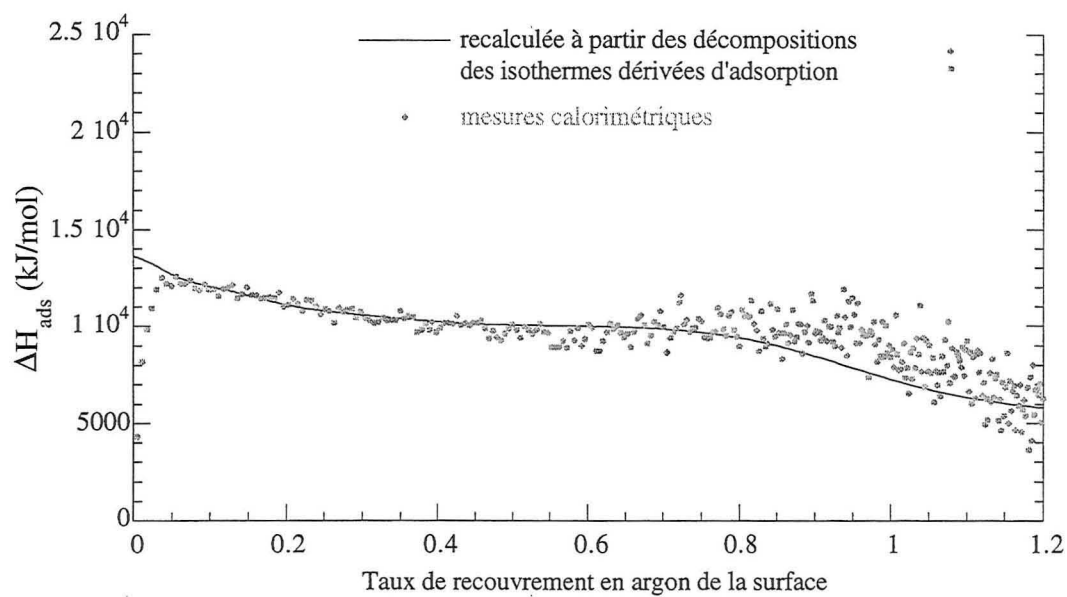
Illite-Sr



Illite-Ca

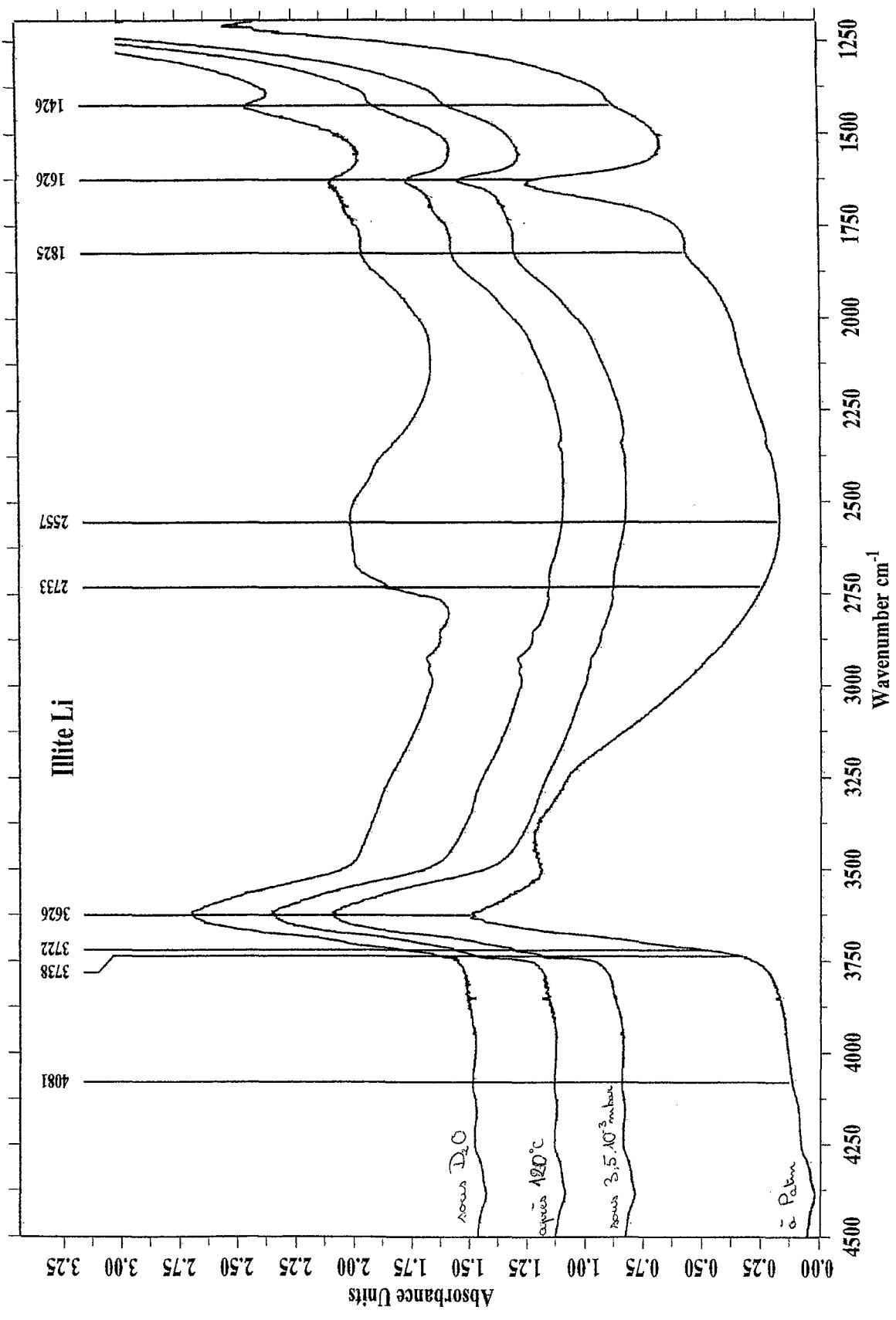


Illite-Ba

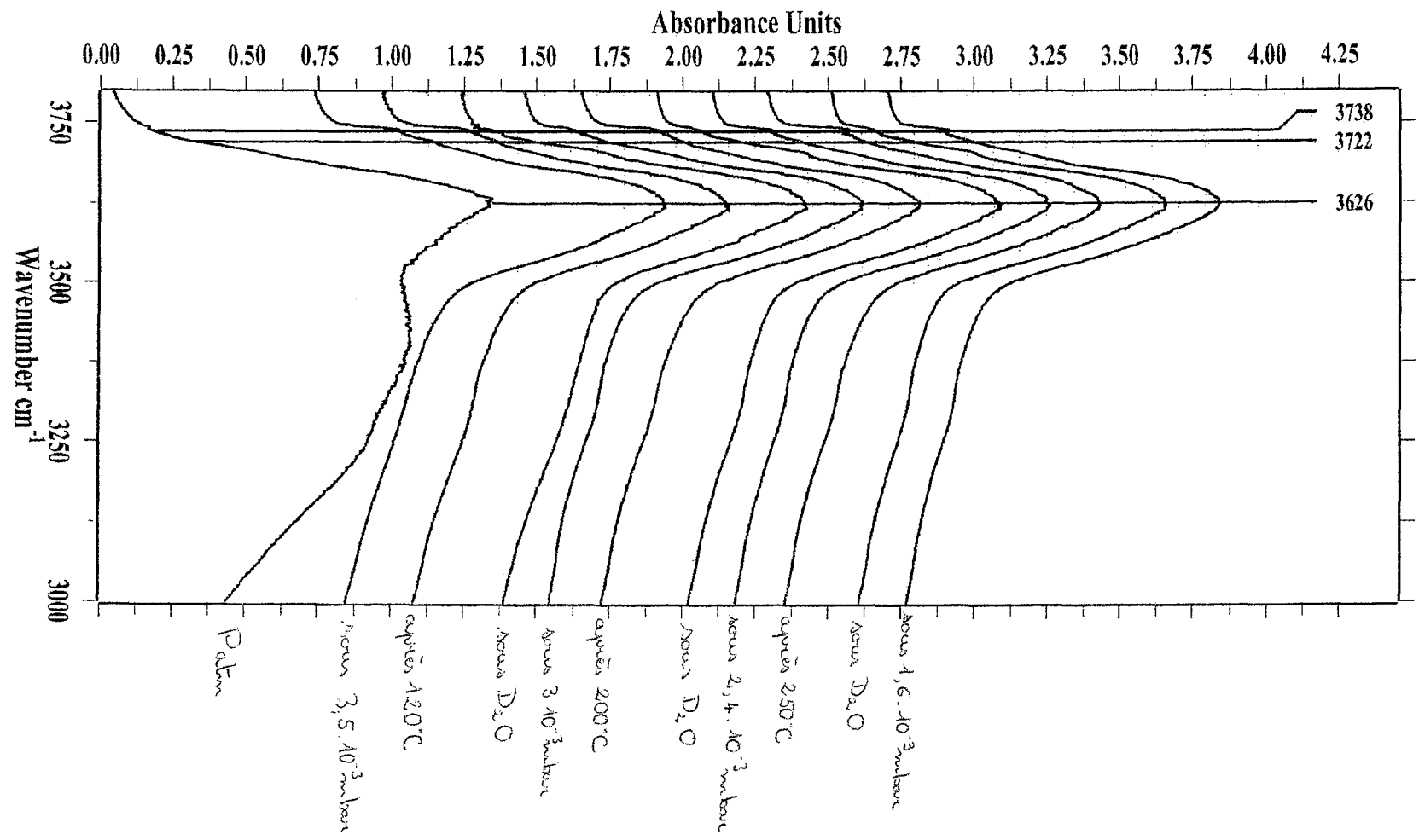


ANNEXE E

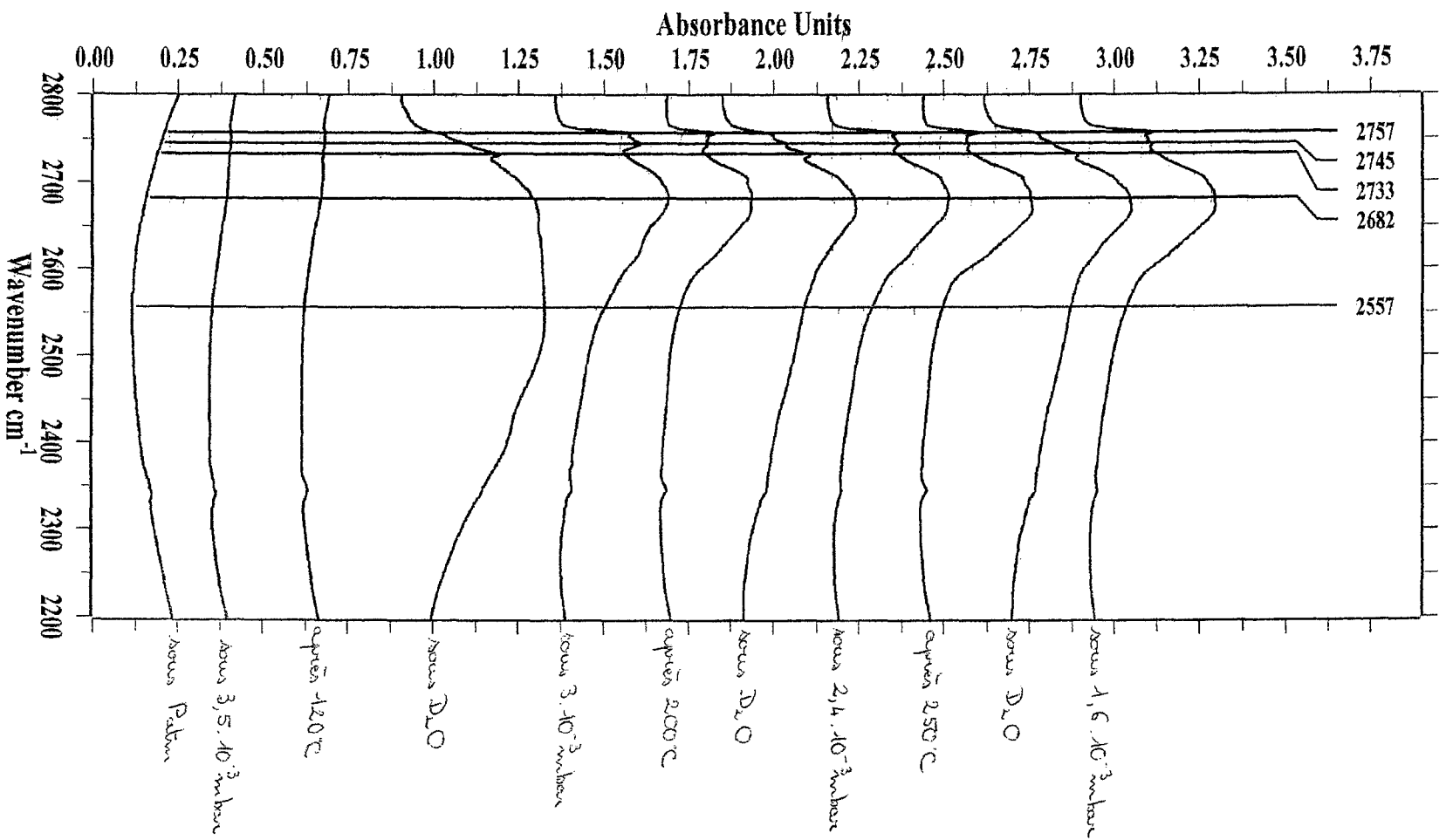
Spectroscopie infrarouge : résultats de la deutération

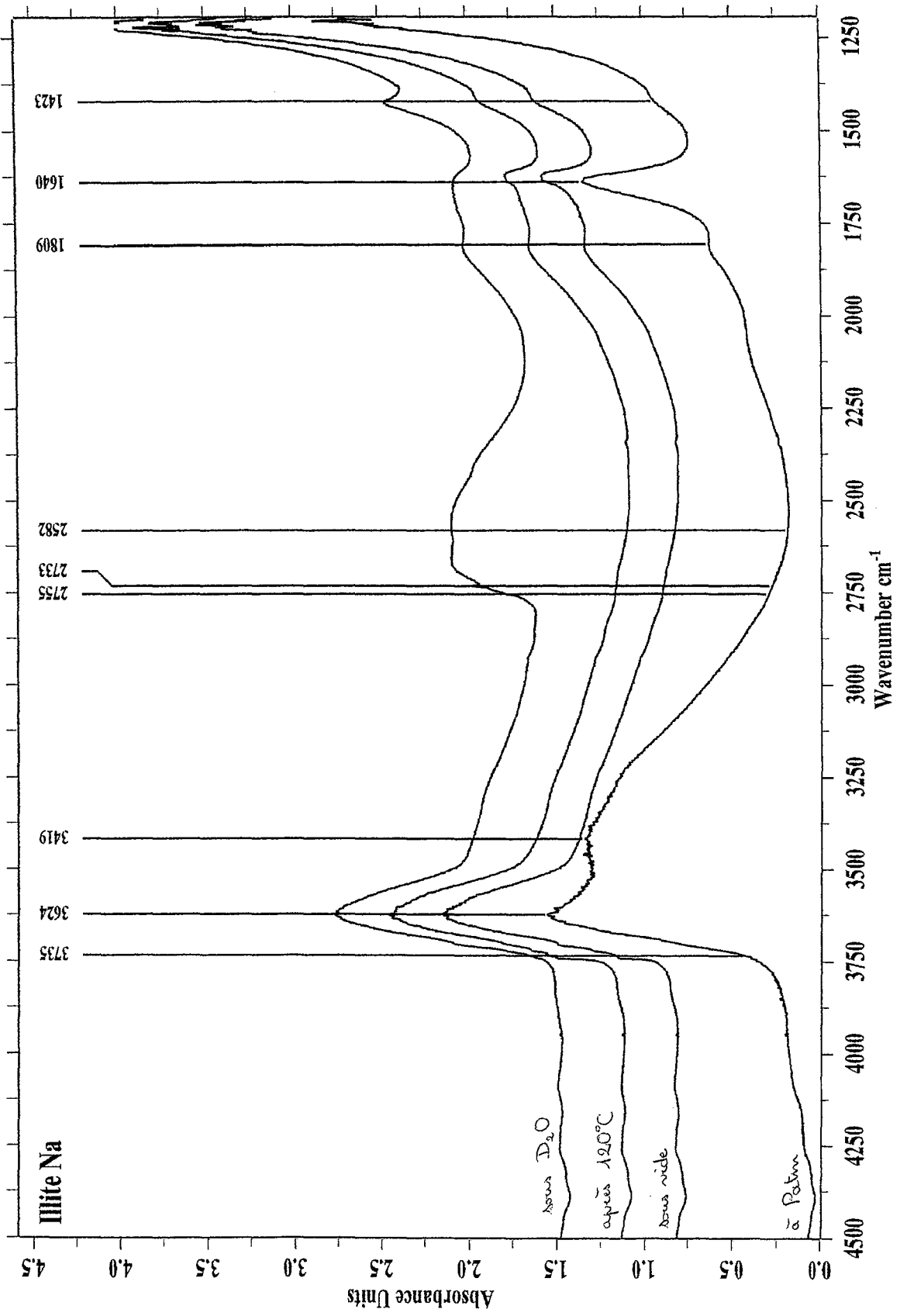


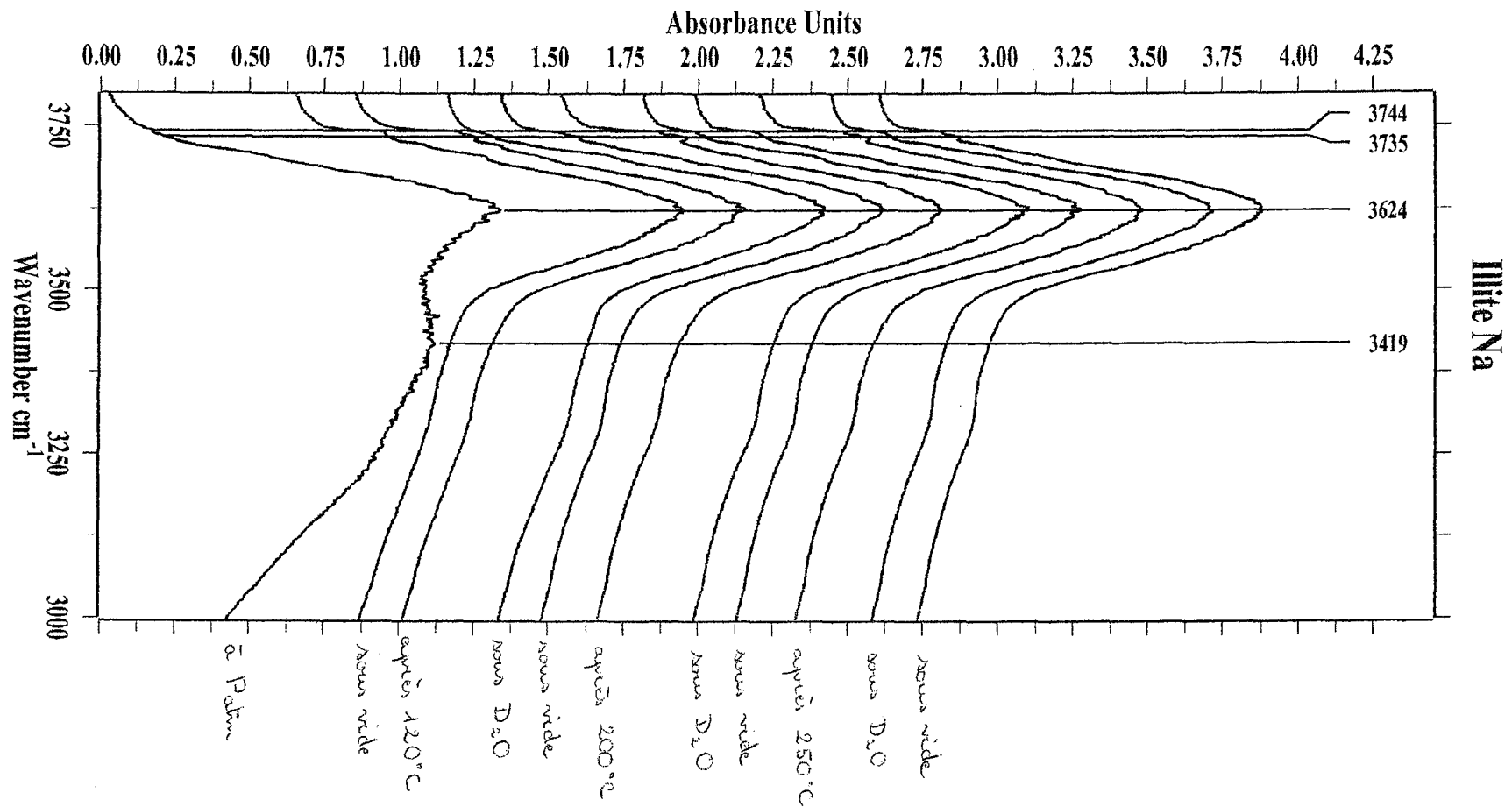
IIIc Li

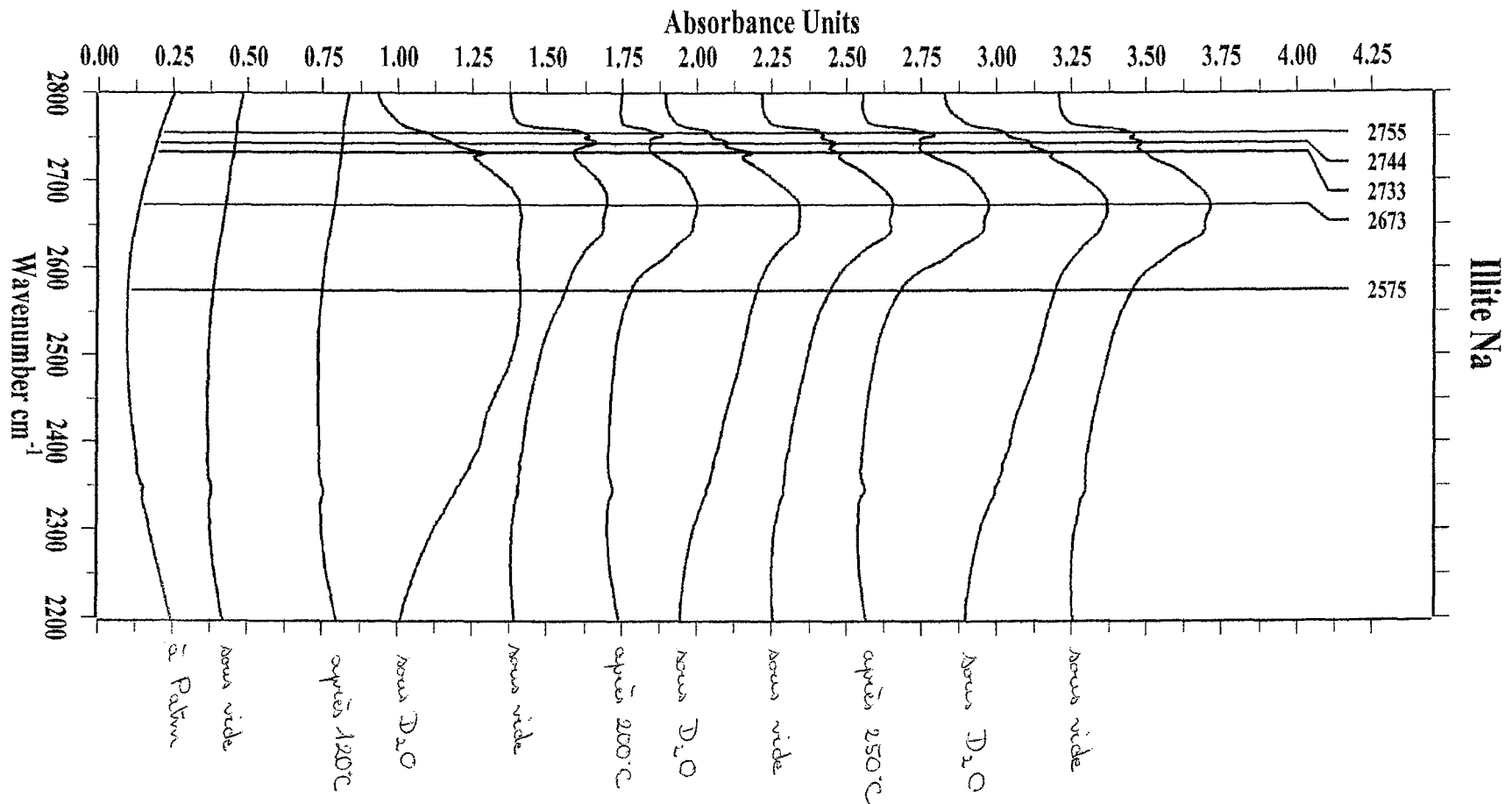


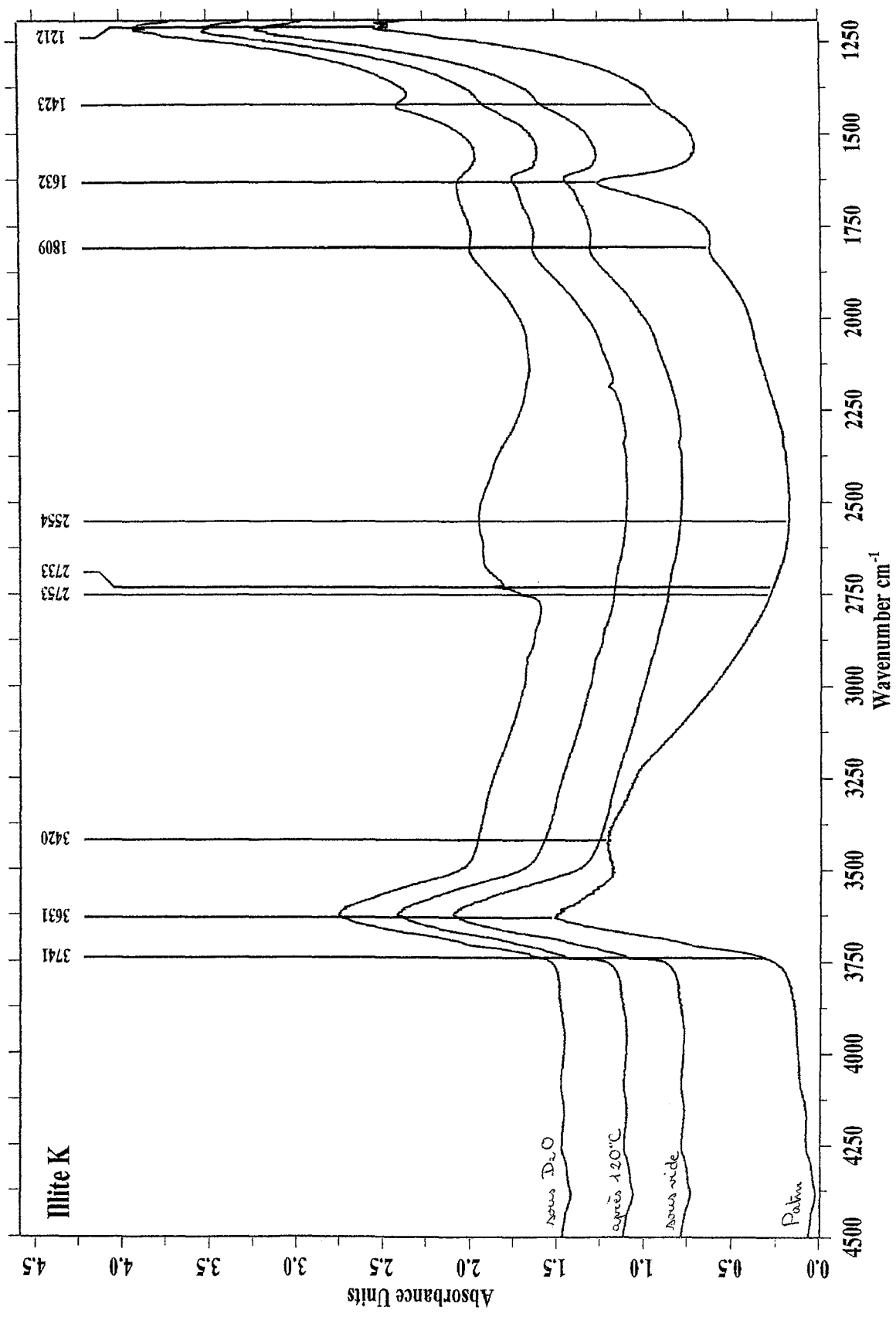
Mite Li

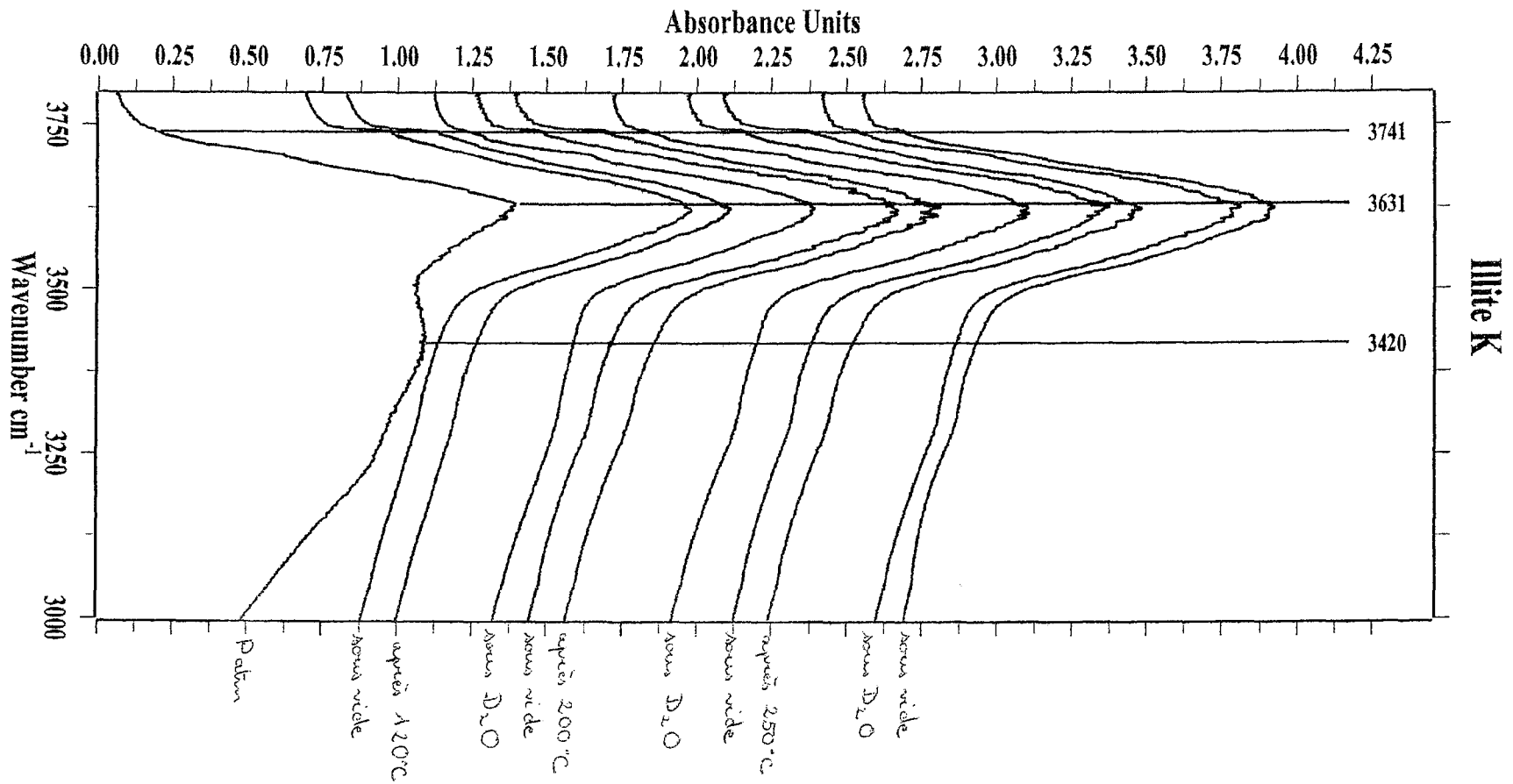


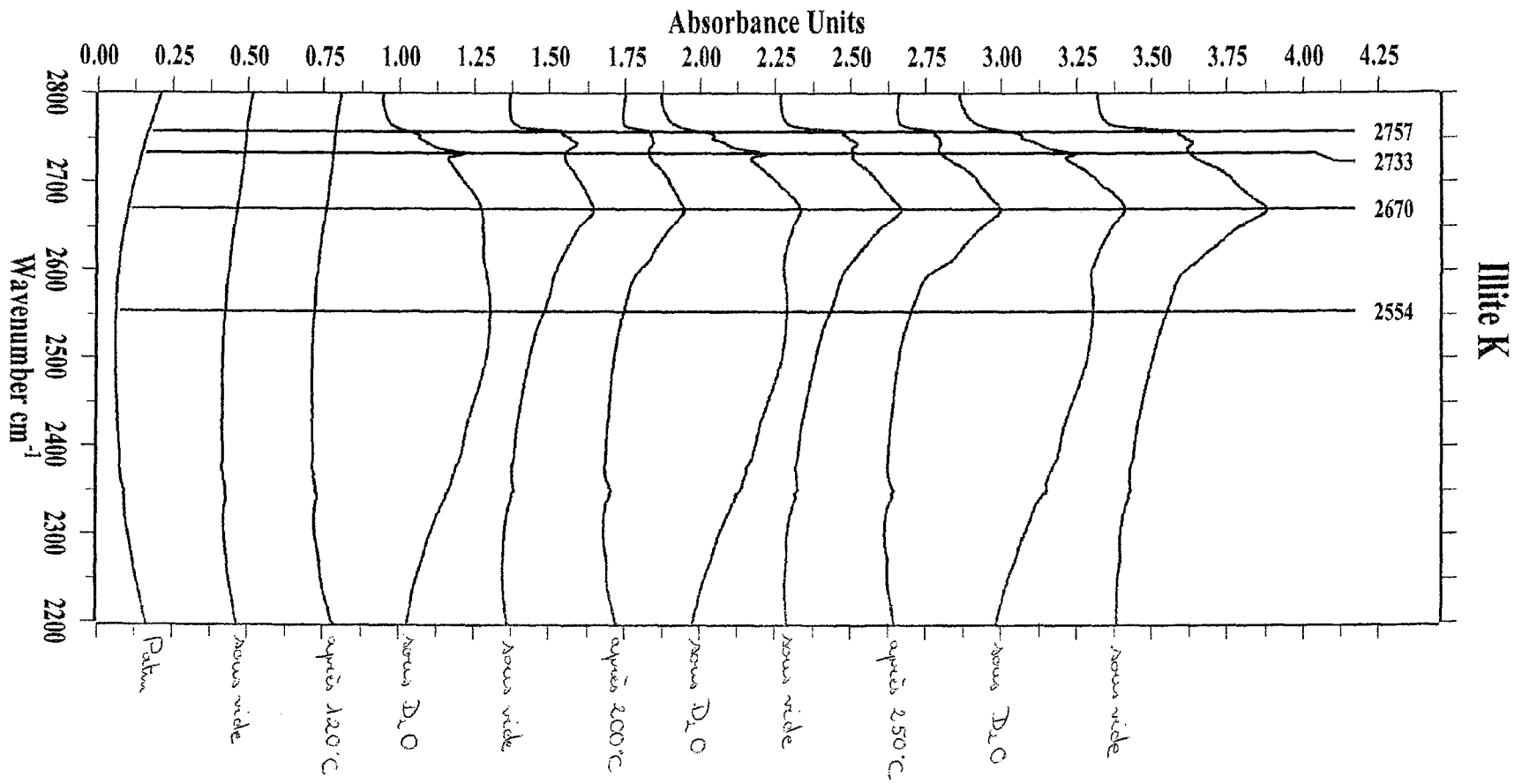


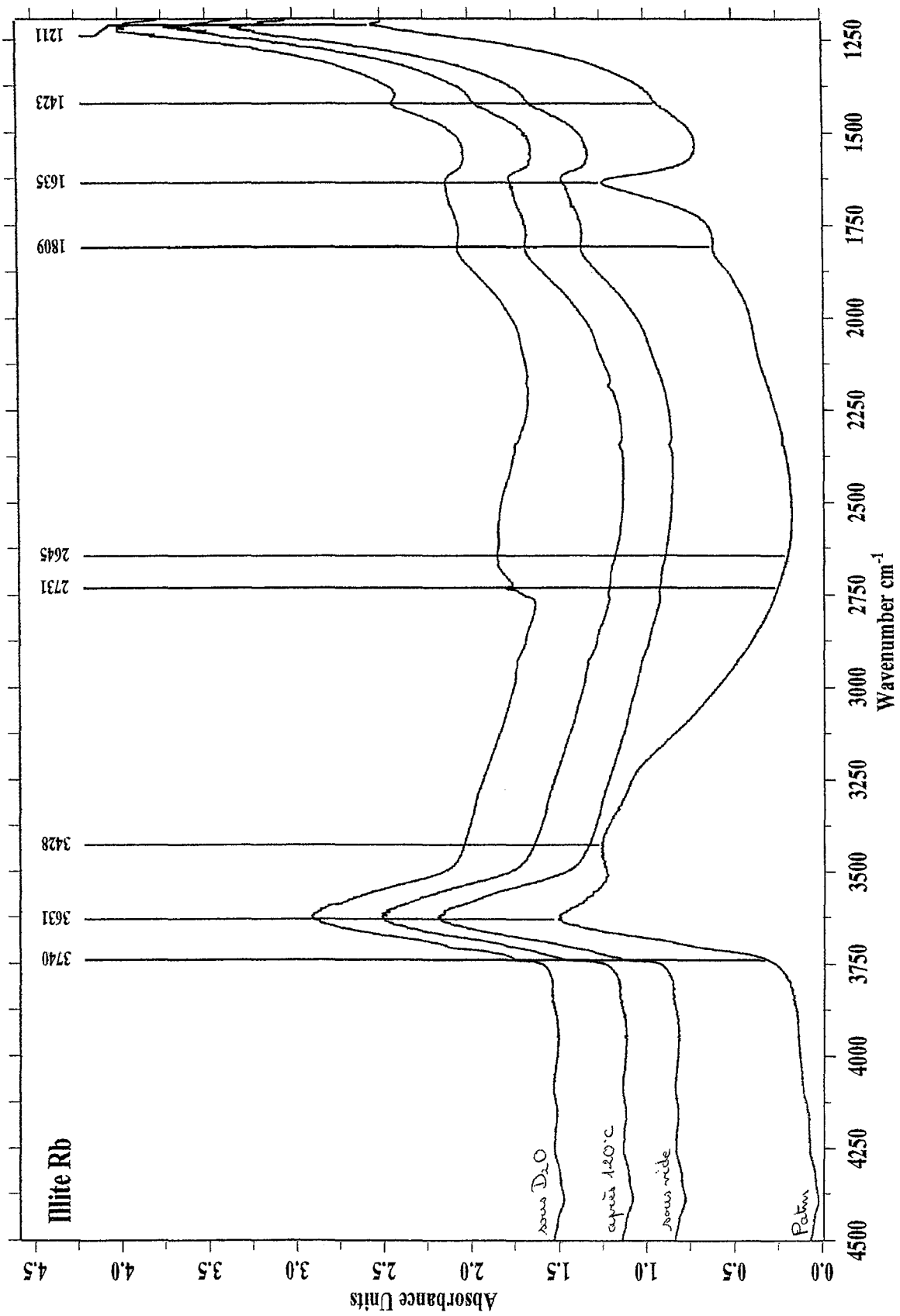


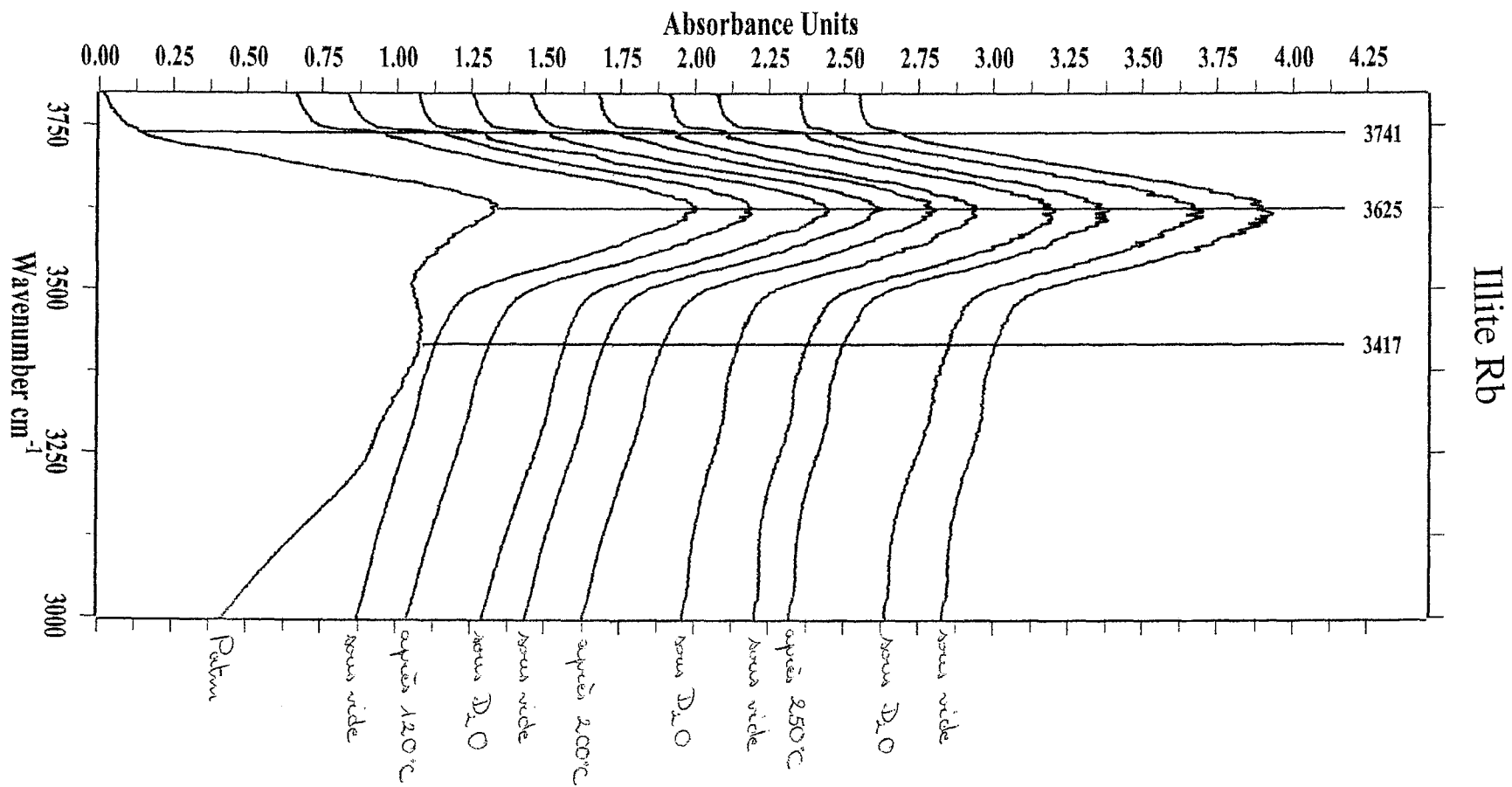


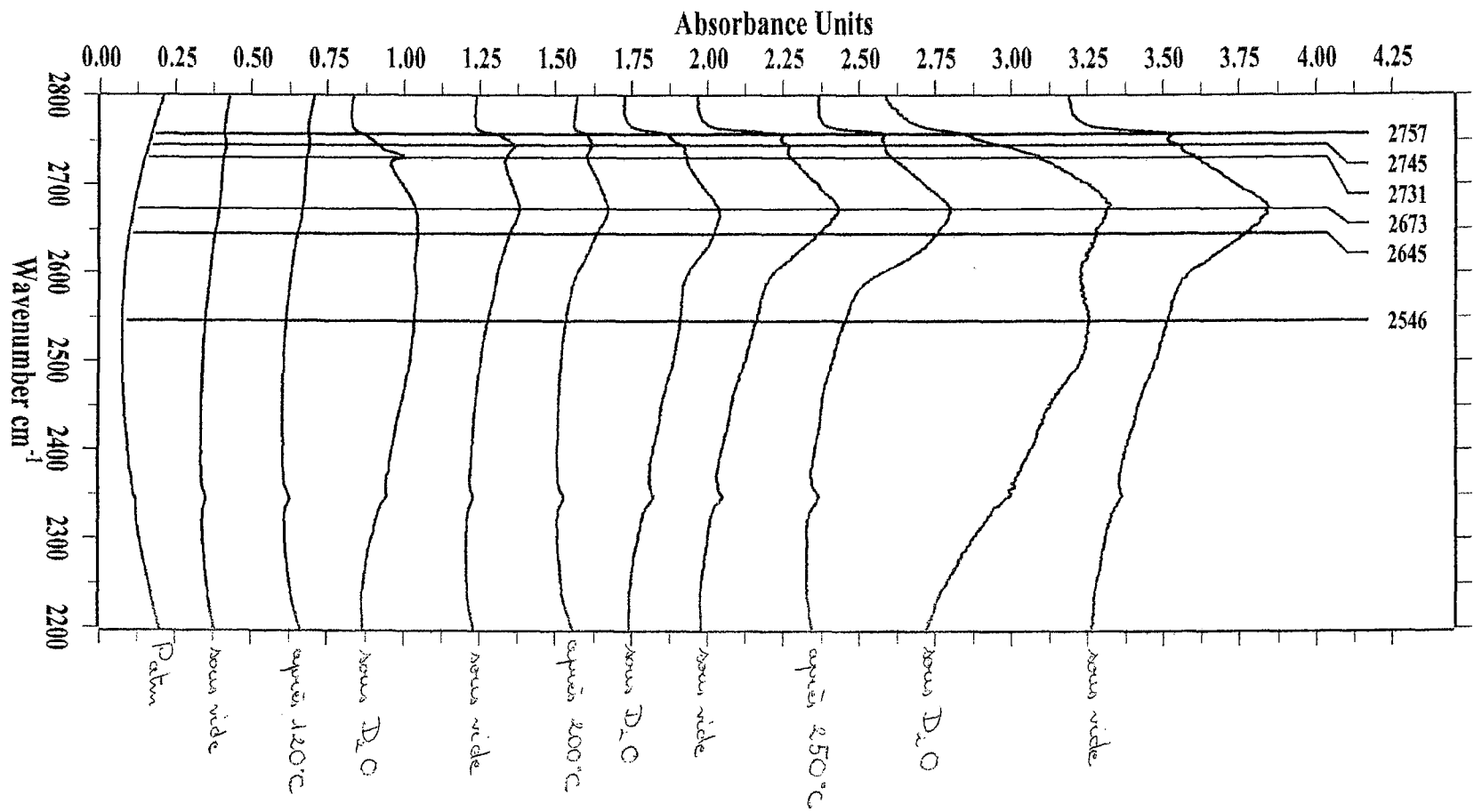




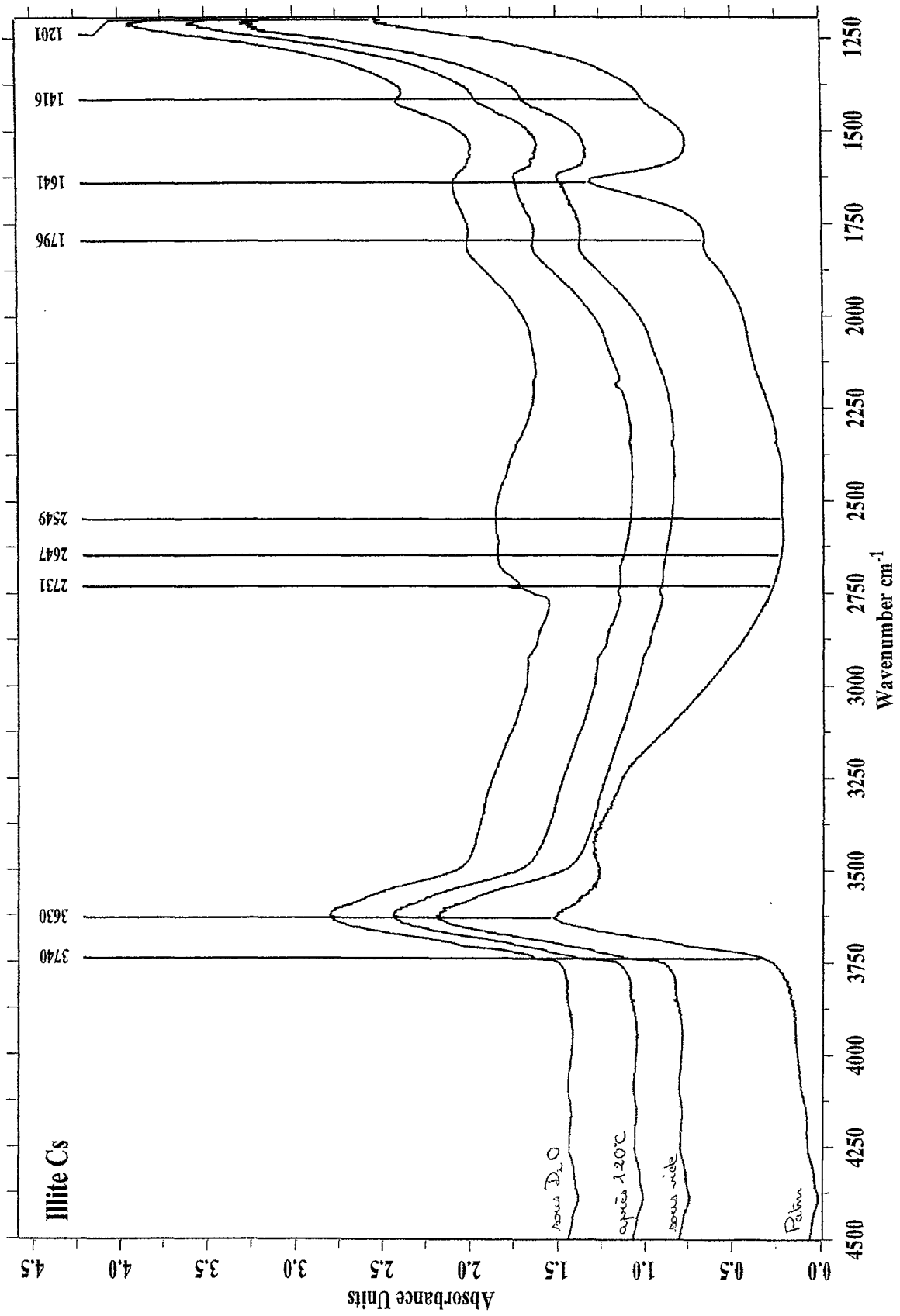


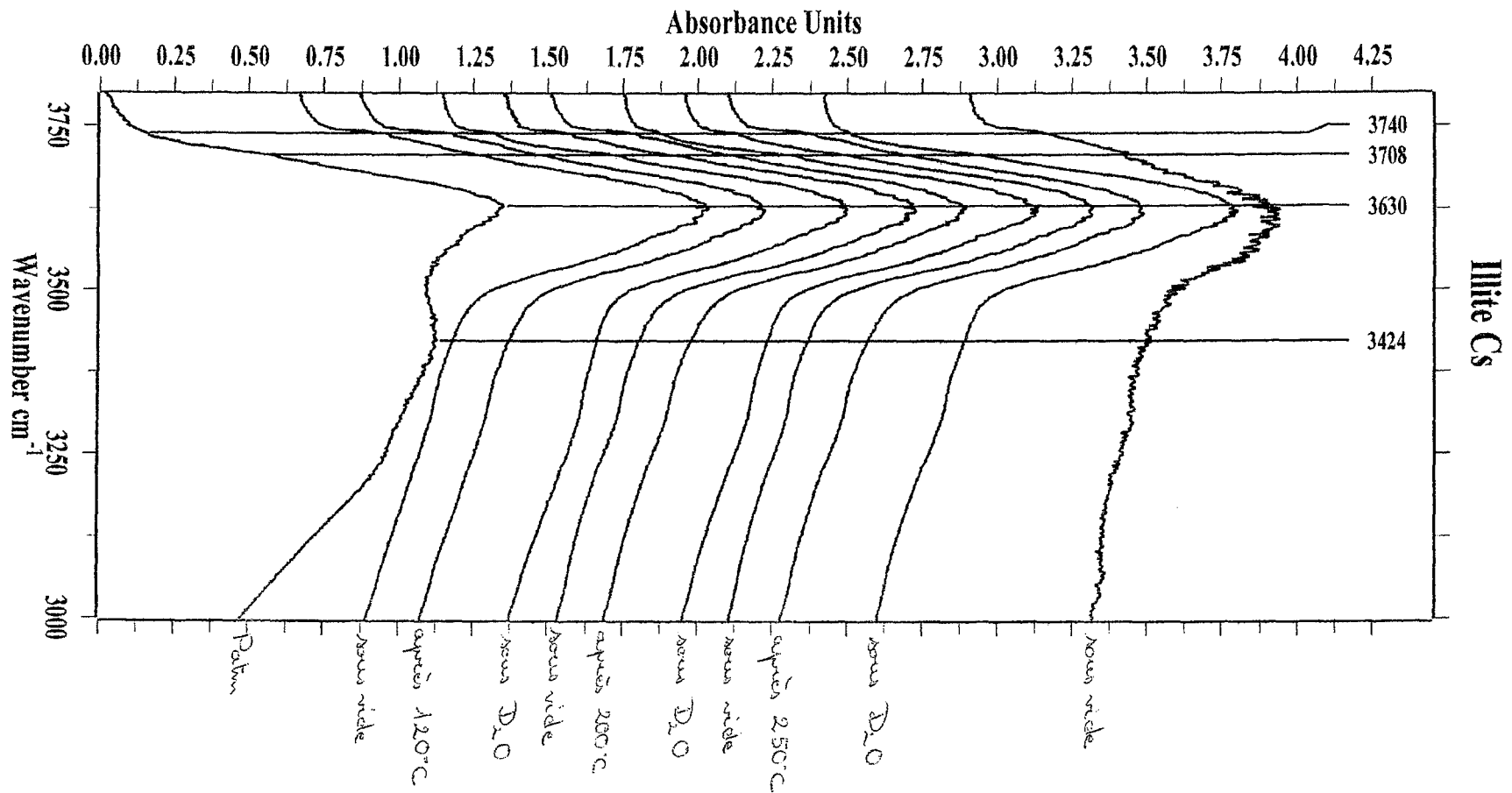


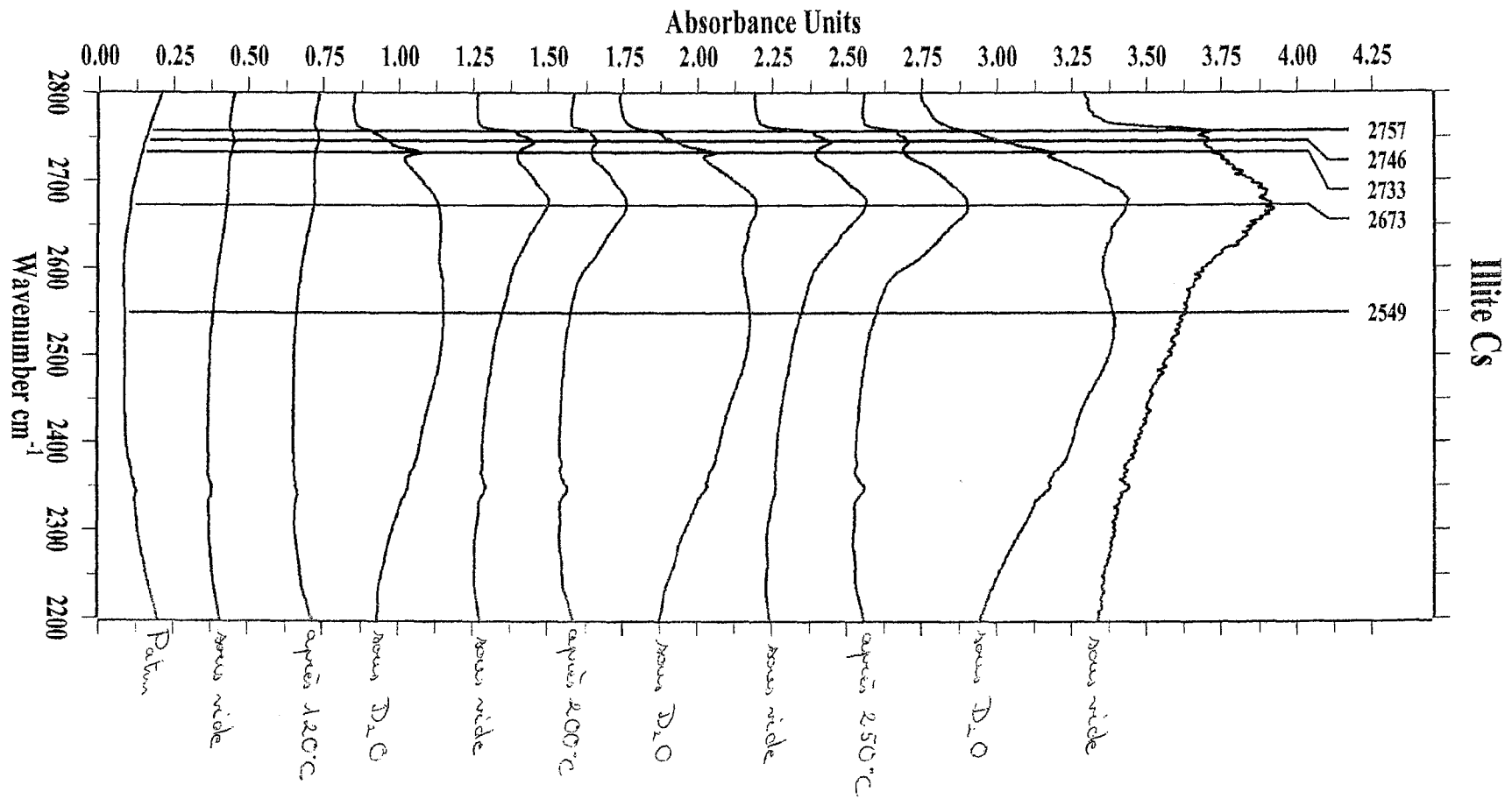


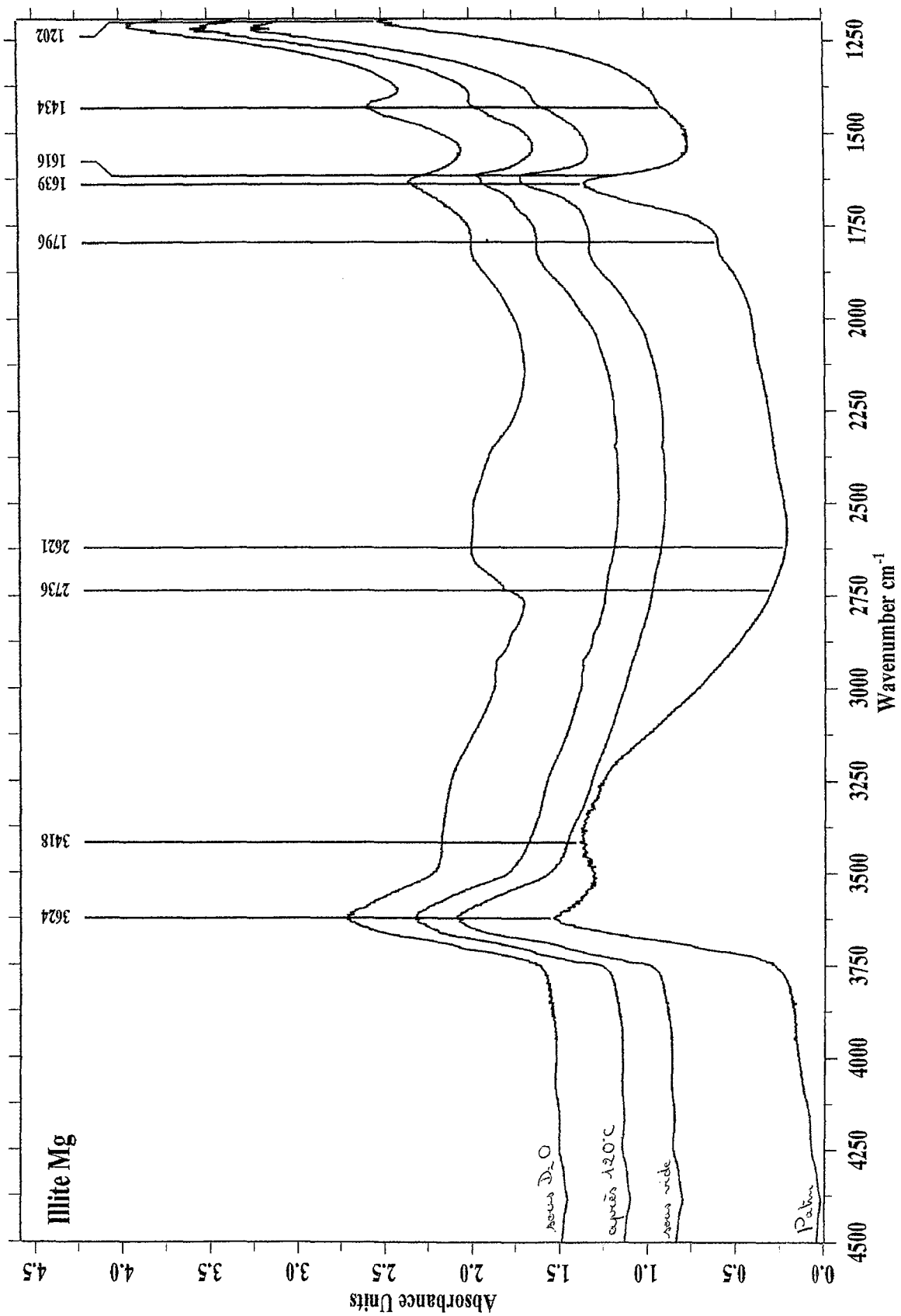


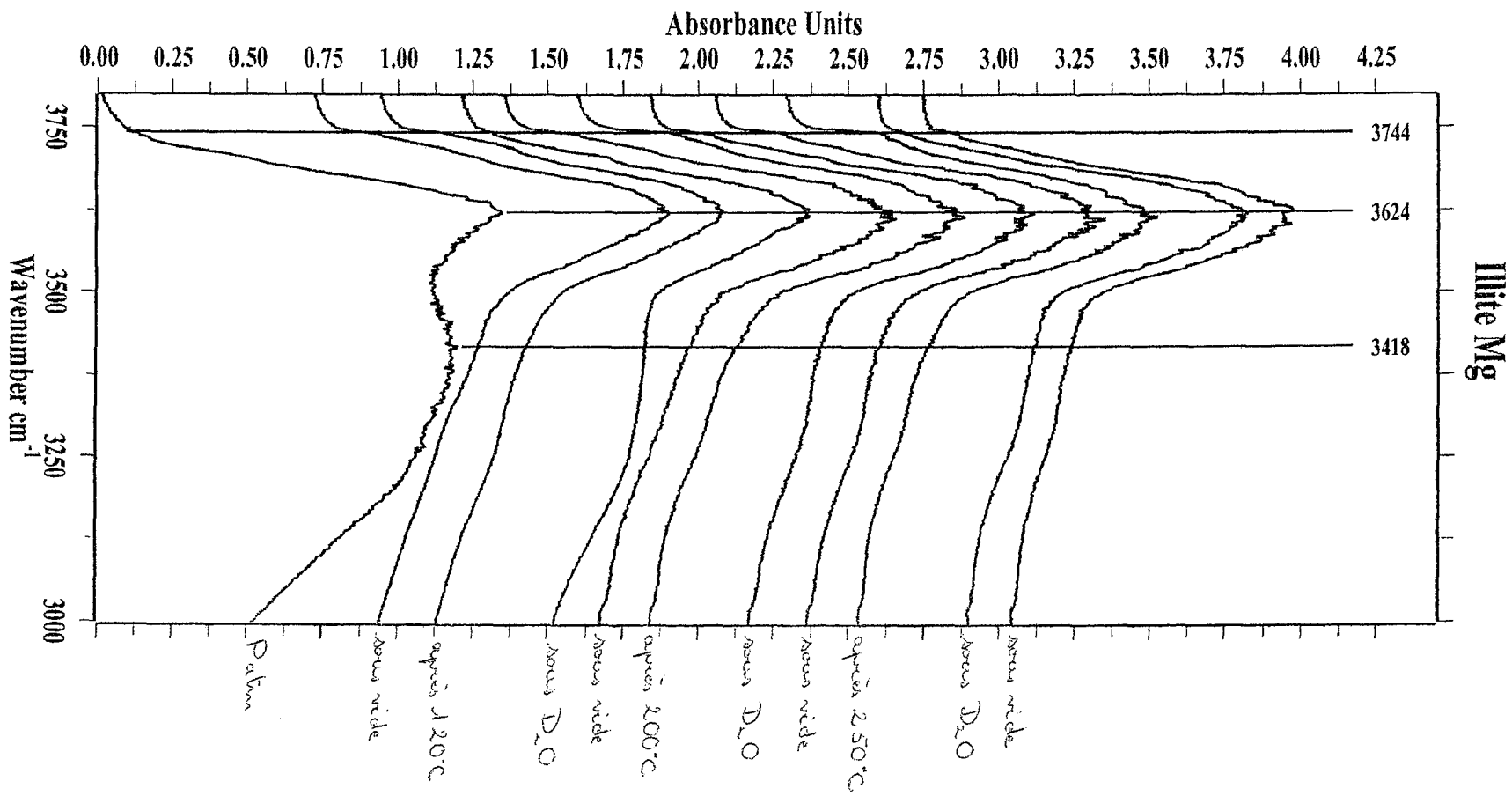
Mite Rb

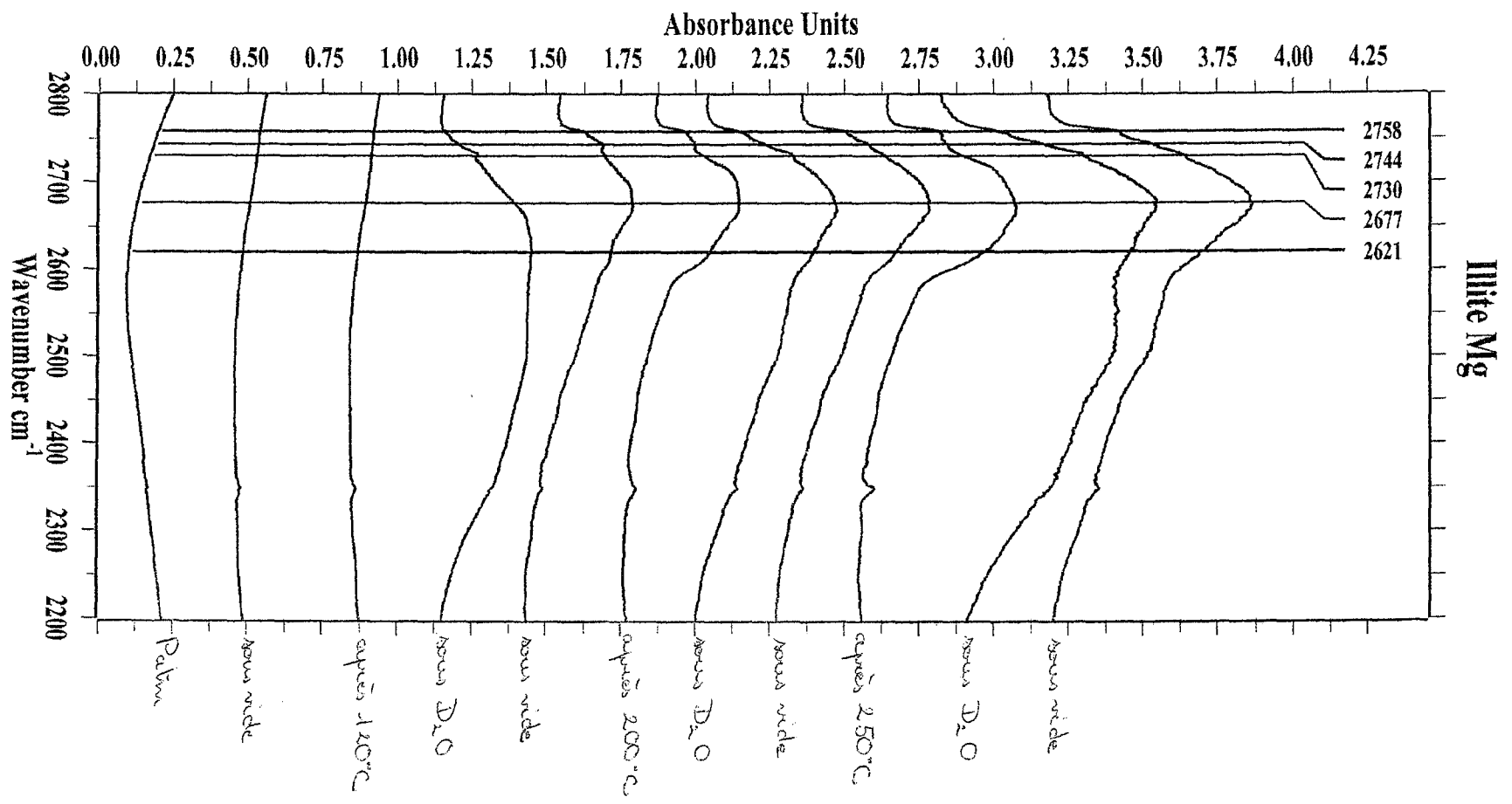


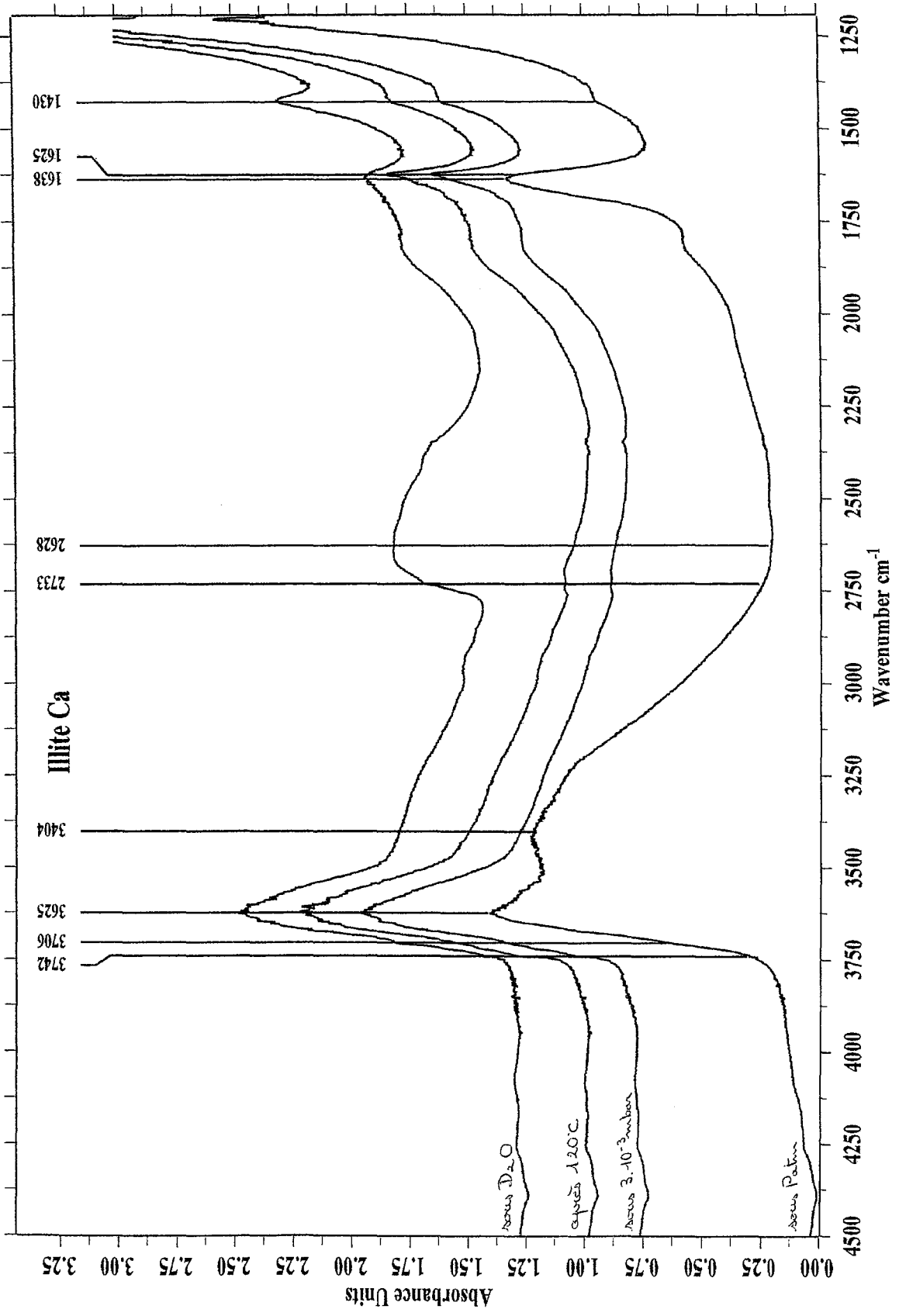




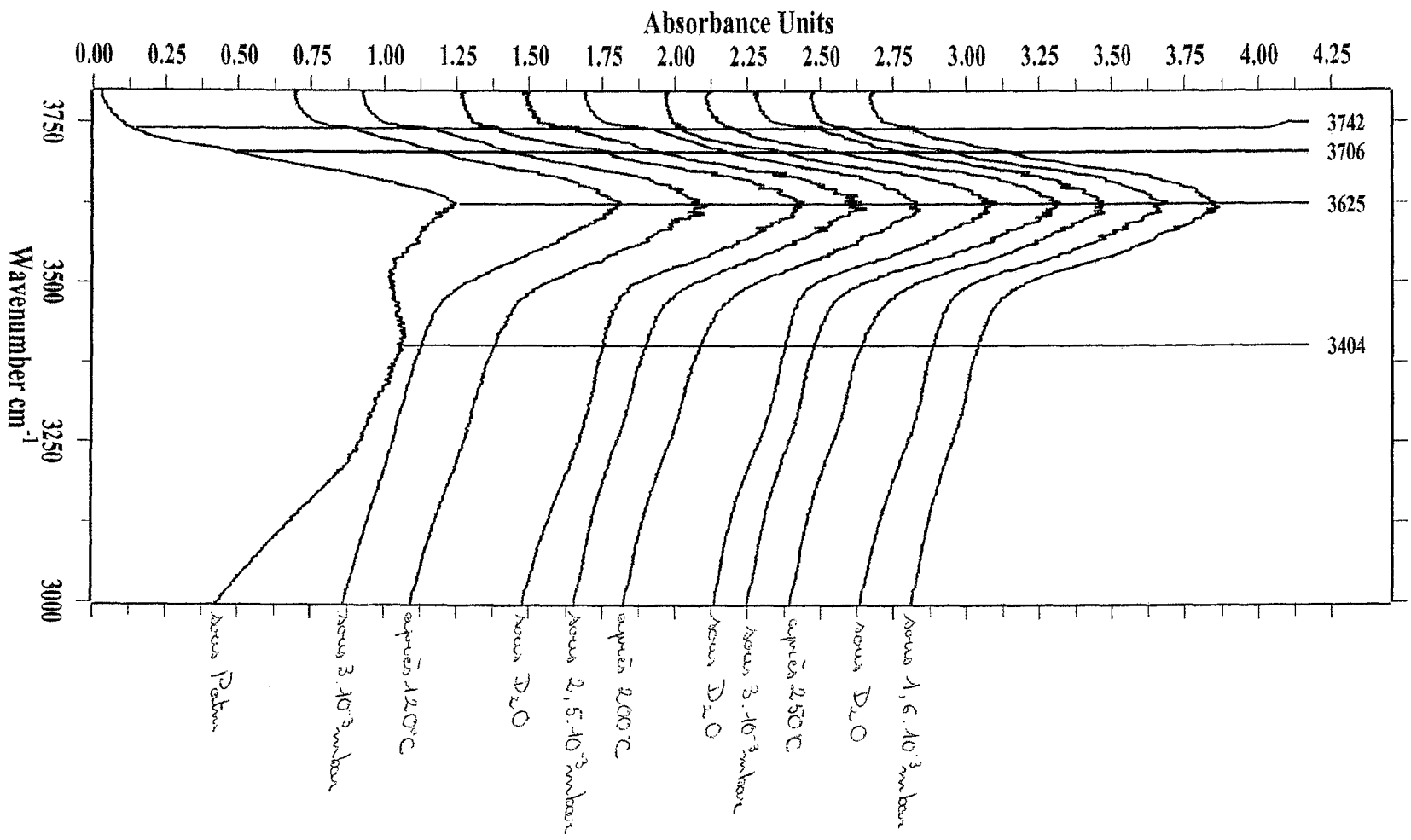




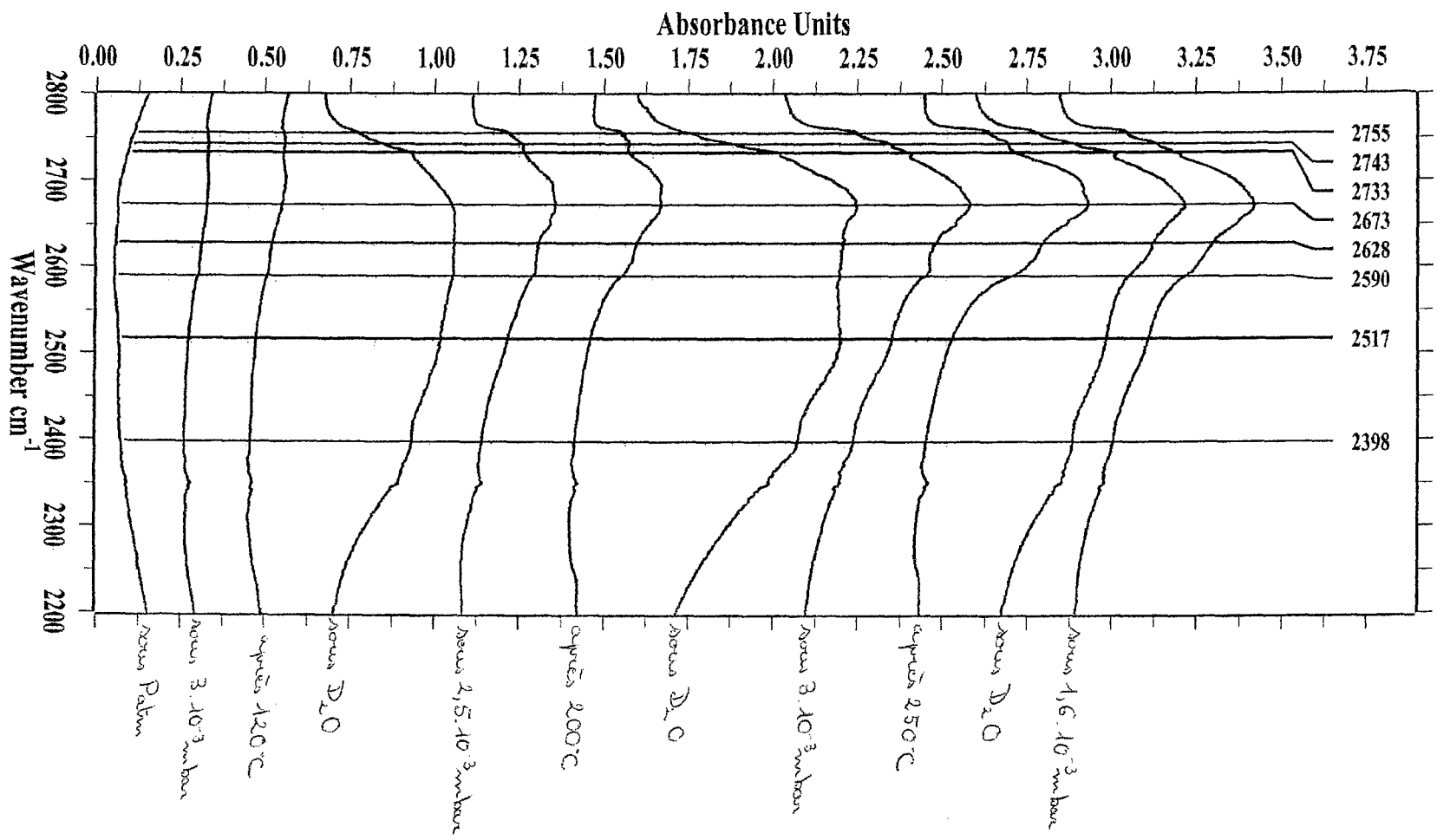


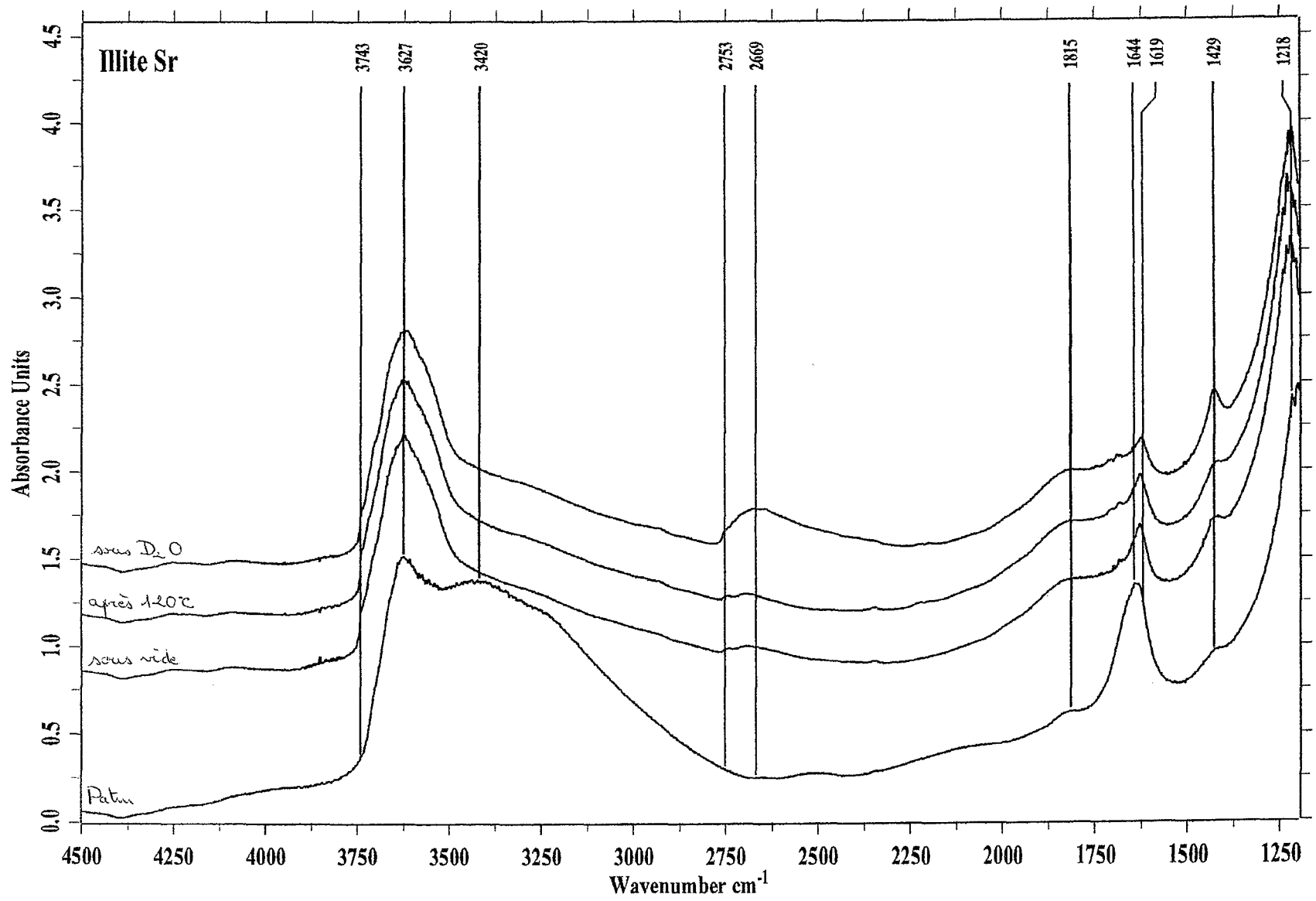


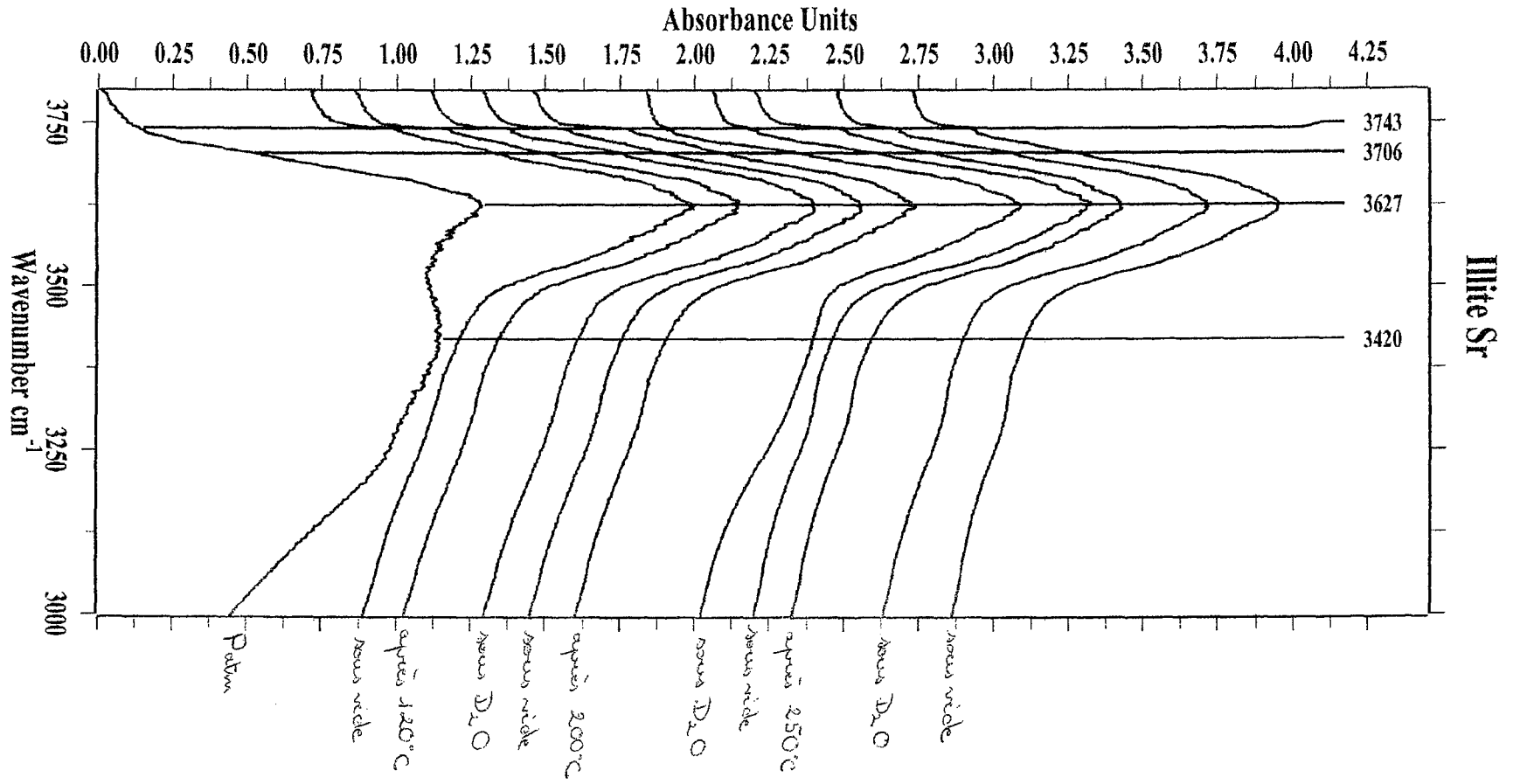
Mite Ca

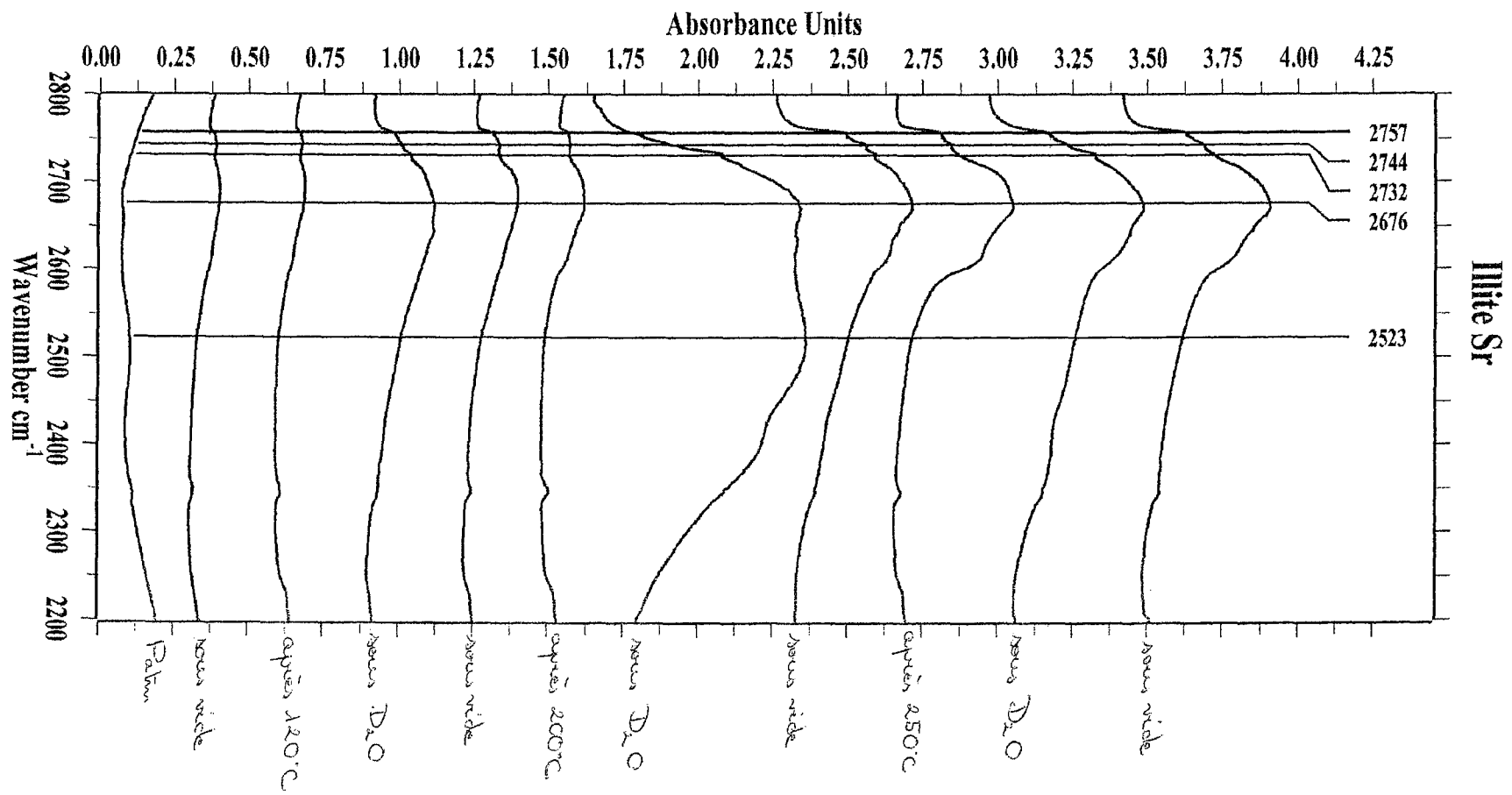


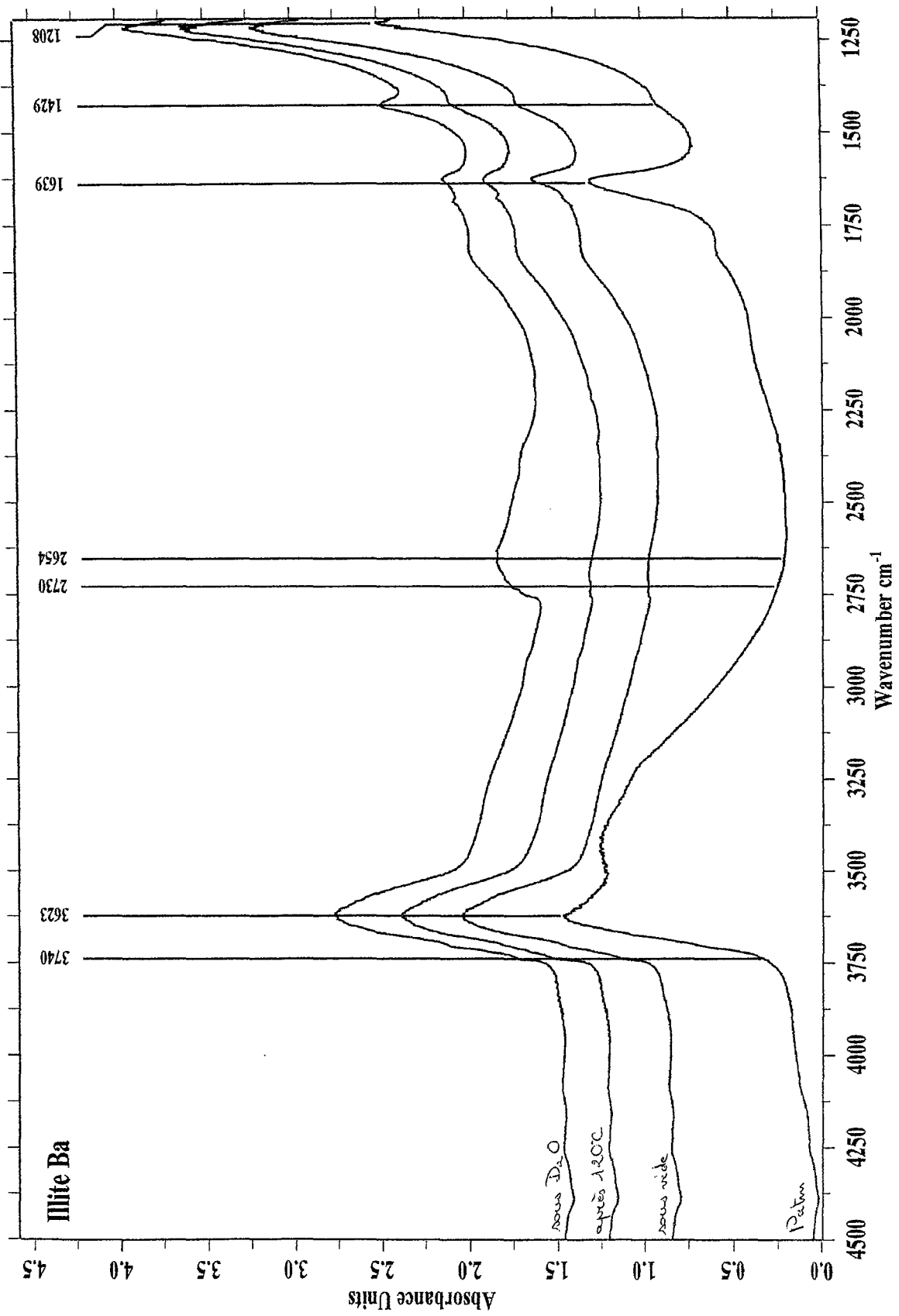
Mite Ca

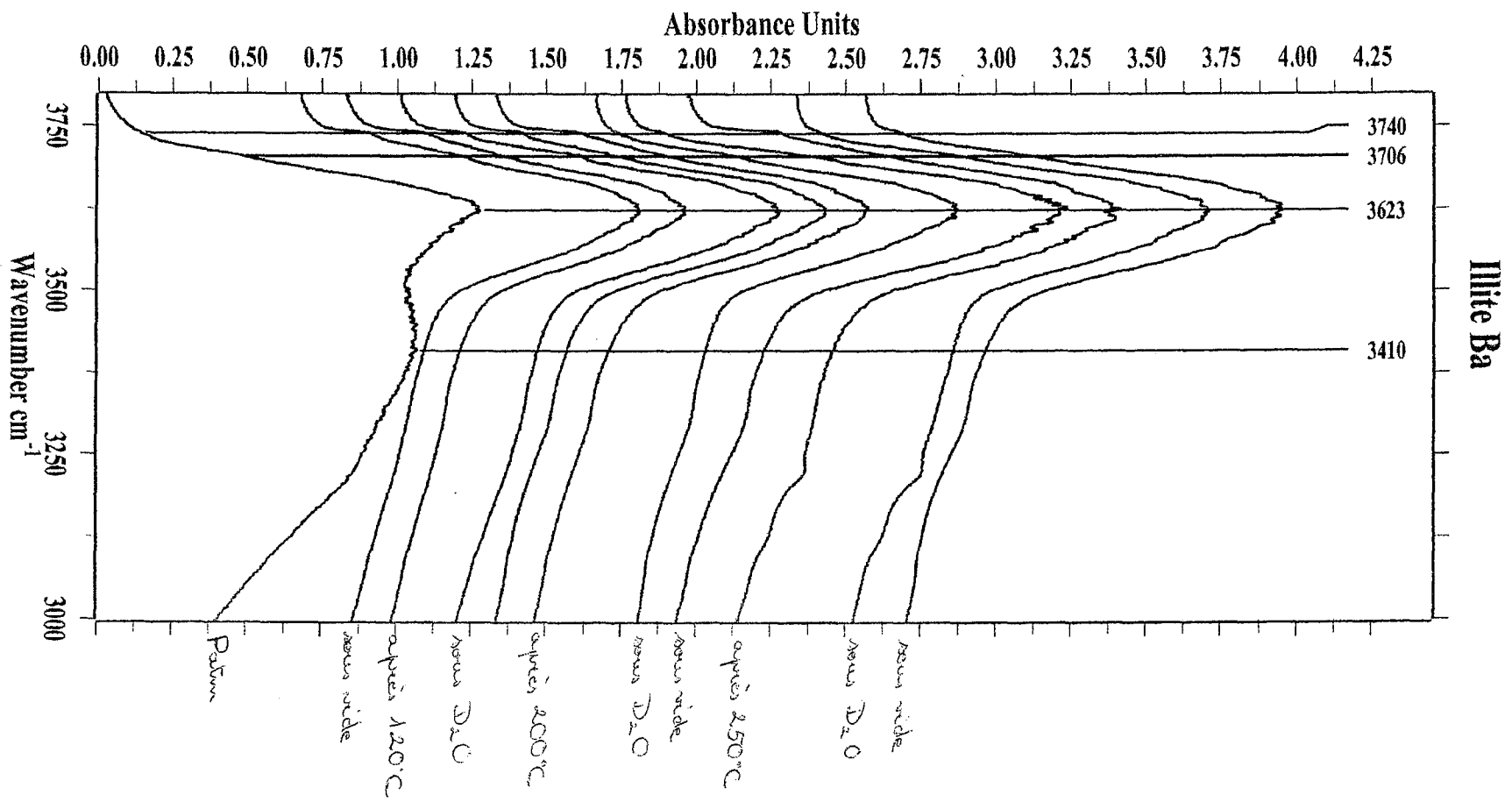












**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur TESSIER Daniel, Directeur de Recherches INRA, INRA Versailles,
Monsieur RUDZINSKI Wladislaw, Professeur, Université M.Curie-Sklodowska Lublin
(Pologne).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle BARDOT Frédérique

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : influence de la
nature des cations compensateurs superficiels de l'illite sur les
mécanismes d'adsorption de gaz"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "GÉOSCIENCES"

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, 27 Novembre 1998

Le Président de l'I.N.P.L.


J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Résumé

Cette étude contribue à la compréhension des mécanismes d'adsorption de gaz à la surface des minéraux argileux. Le solide utilisé est un phyllosilicate 2:1, l'illite du Puy. Après purification, neuf échantillons ont été préparés en échangeant les cations compensateurs superficiels avec Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} . Ces échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation préalable par analyses chimiques, thermiques et texturales. Les résultats obtenus montrent que les particules élémentaires sont formées de 5 à 6 feuillets, de surface spécifique de l'ordre de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ et organisées en agrégats dont la porosité est pratiquement indépendante de la nature du cation. Les propriétés énergétiques superficielles ont été analysées par adsorption d'azote et d'argon haute résolution et microcalorimétrie d'adsorption basse température à 77K . Le facteur de forme des particules élémentaires ne peut être déduit des isothermes d'adsorption d'argon que pour les échantillons monovalents. La modélisation des isothermes par la méthode DIS met en évidence le rôle des cations pour l'adsorption d'azote et d'argon. Des mécanismes ont alors été proposés en considérant deux familles de sites primaires sur lesquels s'adsorbent les premières molécules de gaz : sites primaires associés aux cations et sites primaires associés aux cages hexagonales vides du réseau tétraédrique. Le rôle de ces sites pour l'adsorption d'azote et d'argon est alors discuté. Les mécanismes d'interaction avec l'eau ont enfin été étudiés par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et microcalorimétrie d'immersion à 303K . Il apparaît que le moteur principal de l'adsorption d'eau est l'hydratation des cations superficiels accessibles. Les résultats ont aussi été analysés et comparés en terme de mouillabilité.

Surface heterogeneity of clay minerals: influence of surface compensating cations of illite on gas adsorption mechanisms

Abstract

The object of this study is to contribute to the understanding of gas adsorption mechanisms at the surface of clay minerals. The sample used is a 2:1 phyllosilicate, illite du Puy (France). After mineralogical purification, 9 homioic samples were synthesized by cationic exchange with Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} or Ba^{2+} . These samples were first characterized by chemical, thermal and textural analyses. The argon specific surface areas are around $170 \text{ m}^2/\text{g}$, crystallites are made of 5 to 6 layers and form aggregates which porosity is practically constant whatever the cation. Surface energetic properties were studied using argon and nitrogen high resolution adsorption volumetry and low temperature adsorption microcalorimetry at 77K . The aspect ratio of particles can be derived from argon adsorption isotherms only for samples having monovalent surface cations. Modelization of adsorption isotherms using the DIS method shows the influence of surface cations on argon and nitrogen adsorption. Adsorption mechanisms are then proposed, considering two kinds of primary adsorption sites on which the first gas molecules are adsorbed: sites associated i) to surface cations ii) to empty holes formed by the hexagonal rings of the tetrahedral network. The influence of these primary sites on argon and nitrogen adsorption is then discussed. The interactions with water were studied by combining water vapor adsorption gravimetry and immersion microcalorimetry at 303K . It was observed that driving forces for water adsorption is cation hydration. Wetting properties were also analysed from these results.

Mots clés : Adsorption de gaz, Hétérogénéité de surface, Illite, Cations superficiels, Azote, Argon, Eau

Laboratoire Environnement et Minéralurgie, ENSG et UMR CNRS 7569, Rue du Charmois, BP 40, 54 501 Vandoeuvre les Nancy Cedex.