



**HAL**  
open science

# Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz

Malak Sayed Hassan

► **To cite this version:**

Malak Sayed Hassan. Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL106N . tel-01752503

**HAL Id: tel-01752503**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752503>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources,  
Procédés, Produits et Environnement

Laboratoire Environnement et Minéralurgie UMR CNRS 7569

## Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

## Docteur de l'INPL

Géosciences – Physico-chimie des interfaces

par

**Malak SAYED HASSAN**

---

### ***ETUDE DES HÉTÉROGÉNÉITÉS MORPHOLOGIQUES ET ÉNERGÉTIQUES SUPERFICIELLES DES KAOLINITES PAR AFM ET ADSORPTION DE GAZ***

---

Soutenue publiquement le 06 Décembre 2005 devant la commission d'examen

Jacques YVON

Président du Jury

LEM, Nancy

Sabine PETIT

Rapporteur

HYDRASA, Poitiers

Renaud DENOYEL

Rapporteur

MADIREL, Marseille

Thierry ALLARD

Examineur

LMCP, Paris

Fabien GABORIAUD

Examineur

LCPME, Nancy

Frédéric VILLIERAS

Directeur de Thèse

LEM, Nancy

Maneesh SINGH

Invité

IMERYS, U.K.

*A mes parents*

*A mes sœurs, A mes frères*

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (UMR 7569), Groupe de Recherche sur l'Eau et les Solides Divisés.*

*Tout d'abord, je voudrais remercier Monsieur Jacques Yvon, directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie pour son accueil chaleureux, ainsi pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je mesure la chance que j'ai eu d'avoir pu profiter des ses connaissances et ses conseils.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Renaud Denoyel, Directeur de recherche au CNRS, MADIREL Marseille, et à Madame Sabine Petit, Chargée de recherche au CNRS, HYDRASA Poitiers, pour avoir accepté de rapporter mes travaux.*

*Je remercie également sincèrement Monsieur Thierry Allard, Chargé de recherche au CNRS au laboratoire LMCP Paris, d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur Mannesh Sing, Imerys U.K., d'avoir accepté de participer au jury de thèse.*

*J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Fabien Gaboriaud, Chargé de recherche au CNRS, LCPME Nancy, pour son enthousiasme, son dynamisme, son extrême disponibilité, et sa bonne humeur quotidienne qui m'ont permis de trouver de l'énergie pour réaliser la partie AFM de cette thèse.*

*Frederic Villieras, Directeur de recherche au CNRS, m'a guidé tout au long de cette étude, je l'en ai remercié vivement. Il a su me rassurer lorsque je doutais, m'encourager lorsque j'hésitais et m'assister lorsque je peinais. Plus encore que sa motivation quotidienne, j'admire sa conception de la recherche et du comportement à avoir dans cette activité. Il m'a montré*

*qu'honnêteté et sincérité devaient coexister avec efficacité et motivation. J'apprécie sa rigueur, et aussi son enthousiasme. Un immense MERCI !*

*Je remercie également Jaafar Ghanbaja (Service commun de Microscopie Electronique à Transmission), Alain Kohler (Service commun de Microscopie électronique à Balayage), Jacques Lambert (LCPME) pour leur aide précieuse.*

*J'aimerais exprimer ma gratitude à Angelina Razafitianamaharavo, Ingénieur de Recherche au LEM, qui a bien voulu mettre son sérieux et son savoir faire au service de cette étude, je n'oublie pas ses encouragements pour ces trois ans et ses conseils avisés.*

*C'est avec grand plaisir que je remercie Estelle Sorrenti et à Jamil Houhou (doctorants) pour ses amitiés et ses soutiens quotidiens (je leur souhaite bon courage pour la suite).*

*Un grand Merci à tous ceux qui ont contribué d'une manière symbolique ou significative, aux résultats expérimentaux de cette thèse. Je pense particulièrement à Manuel Pelletier pour son aide précise en gravimétrie d'adsorption d'eau et pour son bon accueil, à Odile pour son aide en spectroscopie infrarouge et pour son extrême gentillesse, à Karine Devineau pour ses discussions enrichissantes qui m'ont beaucoup apporté, à Guillaume Defontaine mon collègue du bureau pour m'avoir supporté pendant 2 ans, à Solange Maddi pour son humour quotidien. Je remercie également Fabien thomas, directeur adjoint du laboratoire, Nicole Magnabosco pour ses soutiens quotidiens.*

*Un grand merci à tous les membres du laboratoire, sans lesquels les trois années passées ici n'auraient pas été aussi agréables, et plus particulièrement Bruno Lartiges, Laurent Michot, Mukendi Kongolo, Sushree Tripathy, Antoine Al Samrani, Joseph Sielliechi, Cristelle Cailteau, Jie Dong, Edith Bouquet, Isabelle Bihannic, Tatiane Gorner, Elise Routureau, Guillaume Frappier, Philippe de Donato, Elisabeth Shouller, Yann Duval, Bernard EmoloKpangni, Amel Djordem, Jonas Andji, Delphine Martin, Alain Mailfert, Jerone*

*Labille, Yves Waldvogel, Jean Claude Woimbee, Jean Luc Bersillon, Jdid El Aïd, Gilles Gérard, Emanuelle Montargès Pelleteir, Marie Claude Rouillier, Gonzalo Montes Atenas, Christophe Garnier.*

*Je tien à remercier mes amis, qui directement ou indirectement ont su me soutenir dans les moments difficiles particulièrement Mohamad, Nadia, George, Houssein, Toufic, Ahlam.*

*Pour terminer, je voudrais exprimer ma plus profonde reconnaissance à ma famille et leur témoigner mon amour ; le mérite de ce travail leur revient en grande partie. Merci à ma sœur Rodaina et à mon frère Nadim, pour ses présences indispensables et qui n'ont pas cessé de me pousser d'aller plus loin. Comment exprimer cette reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenu ? Ils sont tout pour moi : amour, réconfort, conseils, protection,... Les écouter me rassure, les voir me ravie, les embrasser m'enchantent. C'est plus qu'un merci que je veux leur dire.*

# Table des Matières



# TABLE DES MATIÈRES

**INTRODUCTION.....1**

**CHAPITRE I.....6**

**I.1 Généralités sur la kaolinite.....6**

**I.2 Evaluation de la lamellarité par détermination de la taille des particules par diffraction des rayons X et granulométrie.....9**

**I.3 Détermination de la lamellarité par analyse d’images.....12**

**I.4 Adsorption à l’interface solide- liquide, CEC et morphologies de kaolinites.....14**

**I.5 Adsorption à l’interface solide- gaz et morphologies des kaolinites.....16**

**CHAPITRE II.....23**

**II.1 Résultats préliminaires.....24**

**II.2 ARTICLE.....26**

**AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates**

**ABSTRACT**

**INTRODUCTION**

**MATERIALS AND METHODS**

*Solid preparation*

*Electron microscopy*

*Low pressure argon adsorption at 77 K*

*Atomic force microscopy*

**RESULTS**

*SEM and TEM results*

*Low-pressure argon adsorption results*

*AFM results*

**DISCUSSION**

**CONCLUSION**

**REFERENCES**

II.3 Hétérogénéités morphologiques microscopiques des illites  $K^+$  (comparaison avec l'illite  $Na^+$ ).....49

II.4 CONCLUSION.....54

**CHAPITRE III.....55**

III.1 INTRODUCTION.....55

III.2 ARTICLE.....56

**The role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites**

**ABSTRACT**

**INTRODUCTION**

**MATERIALS AND METHODS**

*Solid preparation*

*Chemical analyses*

*X-ray diffraction*

*Nitrogen specific surface areas*

*Low pressure argon adsorption at 77 K*

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Chemical analyses**

**Nitrogen specific surface areas**

**Derivative argon adsorption isotherms**

**Energetic heterogeneity of kaolinite**

**Geometrical properties**

**CONCLUSIONS**

References

III.3 CONCLUSION.....78

**CHAPITRE IV.....79**

IV.1 INTRODUCTION.....79

**IV.2 ARTICLE.....80**

<b>The influence of the thermal treatment on the surface properties of kaolinites</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	
<b>MATERIALS AND METHODS</b>	
<i>Infrared spectroscopy</i>	
<i>XPS analysis</i>	
<i>Thermal Analysis: Controlled transformation rate thermal analysis</i>	
<i>Low pressure argon adsorption at 77 K</i>	
<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	
<i>Low pressure argon adsorption</i>	
<i>Geometrical properties</i>	
<i>Infrared spectroscopy</i>	
<i>XPS studies</i>	
<i>Thermal Analyses</i>	
<b>Concluding remarks</b>	

**IV.3 CONCLUSION.....109**

**CONCLUSION GÉNÉRALE.....110**

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....114**

**LISTE DES TABLEAUX.....125**

**LISTE DES FIGURES.....127**

**ANNEXES.....130**

**ANNEXE A.....130**

**A.1. Préparation des argiles.....130**

**A.2. Analyse chimique.....131**

**A.3. Analyses des propriétés structurales et minéralogiques.....131**

**A.4. Analyse granulométrique.....134**

**A.5. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....135**

**A.6. Analyse Microscopique.....135**

**A.7. Analyse des propriétés texturales.....137**

**ANNEXE B.....149**

**Annexe C.....155**

# Introduction

## **INTRODUCTION**

L'étude de la physico-chimie des surfaces de solides 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.

Dans le cas de solides pulvérulents, une des premières méthodes pour déterminer les propriétés superficielles repose sur l'étude de l'adsorption à l'interface solide-liquide de molécules tensio-actives convenablement choisies (Cases & Mustaftshiev, 1968). En effet, lorsque les liaisons latérales attractives entre molécules adsorbées sont fortes (en pratique, supérieures à  $4kT$ , avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue), l'adsorption est réalisée par condensation bidimensionnelle des adsorbats (hypothèse 0-1) et l'isotherme d'adsorption qui décrit la quantité adsorbée en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre donne directement accès aux fonctions de distribution des énergies d'adsorption. Dans ses travaux, Cases a ainsi montré que le plan  $(\theta, \ln(P/P_0))$  était l'un des plus judicieux pour l'étude de l'hétérogénéité superficielle des minéraux (Cases & Mutafschiev, 1968 ; Cases, 1979 ; Cases & Villieras, 1992). En effet, dans le cas de la condensation bidimensionnelle sur une surface hétérogène, l'axe des ordonnées porte la distribution des aires des différents domaines  $i$  homogènes de la surface et l'axe des abscisses porte la distribution des interactions normales adsorbat- adsorbant correspondantes.

Dans le cas de l'interface solide-gaz, l'analyse est plus compliquée car, à l'exception de quelques cas particuliers comme l'adsorption du krypton ou du méthane sur des surfaces homogènes de graphite exfolié ou de nitrure de bore, les intensités des liaisons latérales attractives sont inférieures à  $4kT$  si bien que la condensation bidimensionnelle n'est pas observée. Ainsi, les premiers résultats significatifs furent obtenus par calorimétrie d'adsorption (Rouquerol, 1972) par l'analyse de l'évolution des enthalpies d'adsorption en

fonction du degré de recouvrement de la surface par les molécules sonde. Le couplage de différentes techniques a par exemple permis d'étudier de manière fine les propriétés de minéraux argileux microporeux tels que la sépiolite (Grillet *et al.*, 1988) et l'attapulgite (Cases *et al.*, 1991), et d'obtenir des valeurs acceptables de facteur de forme des argiles non microporeux telle que la kaolinite (Cases *et al.*, 1986).

En raison de leur croissance essentiellement à deux dimensions, les minéraux argileux développent de grandes surfaces spécifiques. C'est pourquoi, les argiles portent généralement la plus grande partie de la surface spécifique des sols et par conséquent, ils commandent avec la matière organique en grande partie la réactivité du sol. En raison des valeurs élevées des surfaces spécifiques, les minéraux argileux jouent ainsi un rôle dans les sols comme réservoirs de l'eau, car contrairement à l'eau capillaire emprisonnée dans la porosité de sol, l'eau adsorbée sur la surface des argiles est libérée lentement de la surface. Cette propriété est aussi mise à profit dans le maintien de niveaux acceptables d'humidité dans des usines fonctionnant dans des conditions chaudes et sèches. Selon leur nature, les minéraux argileux portent une capacité d'échange variable pour les cations organiques et inorganiques. Ces propriétés jouent un rôle important dans la rétention de cations métalliques lourds. La capacité d'échange peut être limitée sur les surfaces externes pour des minéraux tels que la kaolinite et l'illite. Elle peut également se prolonger à l'espace interlamellaire quand les cations interlamellaires peuvent être hydratés ; ces argiles sont dites gonflantes. C'est le cas par exemple des smectites et vermiculite.

Du fait de leur état lamellaire naturel, les phyllosilicates développent une hétérogénéité énergétique superficielle en relation avec l'hétérogénéité morphologique. En raison de leurs propriétés cristallographiques, les minéraux argileux présentent deux grands types de faces : les faces basales qui correspondent au plan [a,b] et les faces latérales qui sont pratiquement perpendiculaires aux faces basales. Les propriétés superficielles dépendent donc de la dimension des particules dans le plan [ab] et la direction z. Par ailleurs, les dimensions des particules dépendent de leurs conditions de cristallisation et de croissance. Dans le cas des kaolinites, différents travaux ont ainsi été menés pour étudier les propriétés morphologiques et structurales des kaolinites (Cases & Sauret 1975 ; Liétard 1977 ; Cases *et al.*, 1982) pour tenter de mettre en évidence les relations entre un indice de cristallinité et la forme des particules (Grim *et al.*, 1968 ; Cases *et al.*, 1986). Les propriétés morphologiques des argiles

peuvent aussi contrôler les propriétés mécaniques des matériaux qui les contiennent. Ainsi, Michot *et al.* (1993) ont montré que les propriétés mécaniques du polypropylène chargé au talc sont directement liées aux caractères morphologiques des particules de talc. Dans de nombreux processus faisant intervenir des minéraux argileux, il est donc nécessaire de déterminer avec précision la distribution des différentes faces pour étudier dans de bonnes conditions les mécanismes mis en jeu et les propriétés qui en découlent. Différentes méthodes ont été proposées pour la détermination des différents paramètres de formes. Ces méthodes reposent essentiellement sur deux techniques. La première méthode s'appuie sur l'analyse de la taille des particules à l'aide de microscopies bidimensionnelles (MEB, MET) et tridimensionnelles (AFM) ou de distributions granulaires. La seconde méthode repose sur la détermination des surfaces de particules à l'aide de mesures par adsorption aux interfaces solide-liquide ou solide-gaz. Néanmoins, d'autres éléments à caractère morphométrique sont parfois accessibles par diffraction des rayons X pour la détermination de la distribution des tailles des petites particules (Eberl *et al.*, 1996) ou la variation de forme des particules lors d'opérations de comminution (Murtagh & holland, 1989 ; Sanchez-Soto *et al.*, 1997, Wiewióra *et al.*, 1997).

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. La réalisation de dispositifs de quasi-équilibre, fondée sur l'introduction en continu des gaz et sur des mesures très précises dès les très basses pressions, a permis d'accéder à des isothermes précises dans le domaine de pression relatif à l'adsorption de la première couche de gaz. En traçant la dérivée de la quantité adsorbée par rapport à  $\ln(P/P_0)$  il est alors possible de mettre en évidence des pics correspondant à des sites différents de la surface et de modéliser ces pics à partir d'isothermes dérivées théoriques (Méthode DIS, Villieras *et al.*, 1992 ; 1997). A la suite des travaux de Cases *et al.* en 1986, une interprétation physique a rapidement pu être donnée à la décomposition d'isothermes expérimentales d'adsorption d'argon obtenues sur des kaolinites (Villieras *et al.*, 1992 ; Delineau, 1994). L'isotherme dérivée expérimentale d'une kaolinite présente un pic généralement centré sur  $\ln(P/P_0) = -4,1$  et un épaulement dont le maximum est compris entre -8 et -7 (voir figure I.5. dans le chapitre I). 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 à celle sur les faces basales. Le pic de plus faible énergie doit donc être

caractéristique de l'adsorption d'argon sur les faces basales et l'épaulement à moyenne énergie associé à un pic de forte énergie à l'adsorption sur les faces latérales. 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 moyenne et forte énergies (Delineau, 1994 ; Villieras *et al.*, 1997a ; Cases *et al.*, 2000). 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 (Michot *et al.*, 1994) et a ensuite été étendue à de nombreux autres phyllosilicates tels que illite, muscovite, saponite, montmorillonite (Villieras *et al.*, 1997 ; 2002 ; Bardot *et al.*, 1998 ; Michot & Villieras, 2002 ; Tounassat *et al.*, 2003).

Ces dix dernières années, une nouvelle approche fut initiée par les travaux de Blum *et al.* (1994) en microscopie à force atomique (AFM) pour la détermination des épaisseurs des particules des minéraux argileux. Ces auteurs ont montré dans le cas de l'illite une bonne corrélation entre la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à transmission. En 1998, Zbick et Smart ont étudié la morphologie de deux kaolinites bien et mal cristallisées par microscopie électronique à balayage et par AFM et ont aussi observé une bonne corrélation entre les deux techniques. Mais l'AFM donne des informations supplémentaires sur les hauteurs et les orientations cristallographiques sur les faces basales et latérales des kaolinites. En effet, l'AFM couplée à des techniques d'analyse d'image, permet de réaliser une véritable étude granulométrique à 3 dimensions. Ainsi, des études récentes effectuées par Cadene *et al.* (2005), sur des montmorillonites naturelles et synthétiques ont montré une bonne corrélation entre la microscopie à force atomique pour des études de la distribution des tailles des particules en utilisant le mode non-contact (tapping mode) et la spectroscopie de corrélation de photon. Ils ont montré l'existence de deux familles de populations de particules dans les échantillons étudiés. Par ailleurs, Tournassat *et al.* (2003) ont montré dans le cas de la montmorillonite qu'il est possible d'accéder à des informations morphologiques cohérentes par adsorption d'argon et AFM.

Néanmoins, Maurice a montré en 1996 que l'image est le résultat d'une convolution compliquée entre la forme géométrique de la pointe de l'AFM et les surfaces en interaction avec cette pointe. L'analyse AFM devient dès lors compliquée et fastidieuse lorsqu'il s'agit d'analyser un grand nombre de particules pour acquérir une statistique représentative. Il



devient alors important de déterminer sous quelles conditions une analyse simplifiée des profils AFM permet de déduire des paramètres morphologiques pertinents.

Cette étude nous a amené à travailler sur une illite et plusieurs kaolinites pour comparer les résultats obtenus par AFM et adsorption d'argon. De manière classique, les échantillons sont préalablement échangés avec le sodium afin d'assurer, autant que possible, l'homoionité des surfaces étudiées. Les travaux réalisés au LEM sur l'illite du Puy avaient permis de fixer les conditions d'analyse des argiles présentant une forte densité de cations échangeables (Bardot *et al.*, 1998). Dans le cas des kaolinites, une telle étude n'a jamais été réalisée. Il est admis que la capacité d'échange des kaolinites est essentiellement portée par les surfaces latérales. Pour les illites, des variations de quantité de surfaces latérales (surfaces accessibles aux gaz) avaient été observées en fonction de la nature des cations. Qu'en est-il pour la détermination de la surface latérale des kaolinites ? Enfin, dans de nombreux cas, il a été observé que les propriétés énergétiques superficielles peuvent être fortement modifiées quand les températures de dégazage augmentent. Cela a entre autre été démontré pour le talc (Michot *et al.*, 1994), la muscovite (Villieras *et al.*, 1997a) et un phosphate de calcium, l'apatite (Villieras *et al.*, 1999). Des résultats anciens, non publiés semblaient indiquer que les surfaces de kaolinites présentent aussi une sensibilité importante à la température de dégazage. Une étude ciblée sur ce point a donc aussi été réalisée afin de déterminer les conditions les plus adaptées en terme de cation superficiel et de température de dégazage pour déterminer le plus précisément possible les grandeurs caractéristiques de la forme des kaolinites.

Ainsi, cette thèse sera présentée en quatre parties. La première dressera un bilan bibliographique quant à l'étude de la lamellarité des phyllosilicates, la deuxième partie sera consacrée à la comparaison AFM/adsorption d'argon tandis que les troisième et quatrième parties traiteront respectivement de l'influence de la nature des cations superficiels et de la température sur les propriétés morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites. Les parties 2 et 3 sont présentées sous la forme d'articles, Le premier sous presse dans *Journal of Colloid and Interface Science*, le second accepté à *Langmuir*. La quatrième partie est présentée sous la forme d'un projet d'article. Par ailleurs des annexes présenteront plus précisément les méthodes expérimentales mises en œuvre dans ce travail ainsi que des résultats complémentaires relatifs aux échantillons étudiés mais non intégrés dans le corps de la thèse.

# Chapitre I

Analyse Bibliographique :  
Détermination de la  
lamellarité des kaolinites

# **I. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE : DETERMINATION DE LA LAMELLARITE DES KAOLINITES**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes approches proposées pour déterminer les paramètres de forme des kaolinites. Une première partie décrit les éléments de cristallographie de base des kaolinites, phyllosilicates étudiés dans ce travail. Ensuite, les diverses méthodes seront envisagées en considérant celles fondées sur des techniques telles que la diffraction de rayon X et la granulométrie, les microscopies MEB, MET, AFM couplées à l'analyse d'image et enfin les techniques d'adsorption à l'interface solide-liquide ou solide-gaz.

## **I.1. Généralités sur la kaolinite**

Les minéraux argileux font partie du groupe des phyllosilicates. Les phyllosilicates sont composés de particules dont l'unité de base est le feuillet (Bailey, 1987 ; Caillère *et al.*, 1982 ; Decarreau, 1990 ; Newman & Brown, 1987). Ces feuillets sont constitués d'une ou plusieurs couches tétraédriques associées à une ou plusieurs couches octaédriques. Les tétraèdres sont liés dans un même plan basal (noté 001) par trois de leurs sommets, le quatrième sommet des tétraèdres reste libre, il est toujours dirigé dans la même direction et prend part à la constitution du sous réseau octaédrique. L'arrangement des tétraèdres forme un réseau hexagonal au centre duquel se trouve, à la même côte que les oxygènes apicaux, un groupement OH<sup>-</sup>, plus rarement F<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>.

Les cations tétraédriques sont essentiellement Si<sup>4+</sup>, souvent substitués par Al<sup>3+</sup> plus rarement par Fe<sup>3+</sup>. Les cations octaédriques sont généralement Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> plus rarement Li<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>. Deux taux d'occupation sont possibles pour les sites octaédriques. On distingue :

### *I. Analyse bibliographique : détermination de la lamellarité des kaolinites*

- Les phyllosilicates dioctaédriques pour lesquelles deux positions octaédriques sur trois sont normalement occupées par un cation trivalent ;
- Les phyllosilicates trioctaédriques pour lesquels toutes les positions octaédriques sont normalement occupées par un cation divalent.

Un feuillet élémentaire résulte de l'arrangement planaire de réseaux tétraédriques et octaédriques. Le type structural du feuillet élémentaire est ensuite défini selon le mode de succession des couches tétraédriques et octaédriques. Les deux principaux types structuraux sont :

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

Les particules élémentaires sont constituées de l'empilement de feuillets élémentaires (Bailey, 1987 ; Caillère *et al.*, 1982 ; Decarreau, 1990 ; Newman & Brown, 1987). La substitution d'un cation tétraédrique ou octaédrique de valence  $n$  par un cation de valence  $n-1$  se traduit par la présence d'une charge négative permanente du feuillet. Cette charge est compensée par des cations interfoliaires généralement monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ou divalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). En fonction de la densité de charge, ces cations interfoliaires peuvent ou non s'hydrater en présence d'eau, subdivisant en plus les phyllosilicates entre :

- Les minéraux non gonflants à l'eau, comme c'est le cas pour la kaolinite et le talc, sans charge permanente et sans cations interfoliaires, ou les micas, fortement substitués ;
- Les minéraux gonflants à l'eau, présentant des substitutions intermédiaires, comme c'est le cas pour les montmorillonites, vermiculites, saponites...

La kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique du groupe structural 1:1 et de formule structurale idéale  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Dans le cas de la kaolinite, les feuillets élémentaires d'épaisseur 0,71 nm sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (figure I.1). Les faces basales sont donc

## I. Analyse bibliographique : détermination de la lamellarité des kaolinites

de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La morphologie des cristaux est assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) et (020). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5  $\mu\text{m}$  et leur épaisseur entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent des groupes  $-\text{SiOH}$  ou  $-\text{AlOH}$ , susceptibles de dissociation amphotérique en fonction du pH.

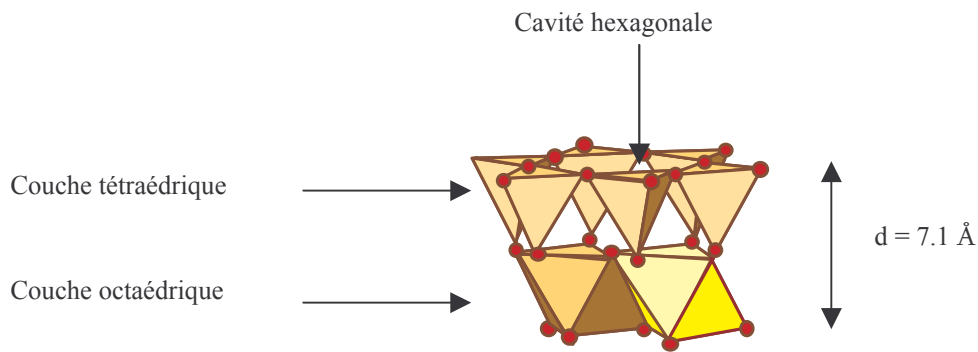


Figure I.1. : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite.

Dans la kaolinite, les tétraèdres sont occupés par  $\text{Si}^{4+}$ , les octaèdres par  $\text{Al}^{3+}$ . Les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent  $2/3$  des lacunes et sont liés à des hydroxyles ou à des oxygènes. Les paramètres cristallographiques sont les suivants :

$$a = 5.16 \text{ \AA} \quad b = 8.95 \text{ \AA} \quad c = 7.41 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91.7^\circ \quad \beta = 104.9^\circ \quad \gamma = 89.9^\circ$$

L'équidistance entre les feuillets est  $d = c (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta)^{1/2} = 7.157 \text{ \AA}$ .

En ce qui concerne la localisation de site d'échange cationique, plusieurs travaux ont tentés d'expliquer la localisation de plusieurs façons :

Par des liaisons chimiques insaturées résultant de la rupture de la maille au niveau des bordures (Grim, 1953) du fait de la présence des groupes amphotères sur les faces latérales (Caillère *et al.*, 1982). Par la présence de substitutions hétérovalentes dans le réseau cristallin, soit en couche tétraédrique (Jepson *et al.*, 1975), soit en couche octaédrique (Shofield *et al.*, 1954). Cependant d'autres travaux ont montrés que le fer se substitue à l'aluminium (Meads & Malden, 1975 ; Hall, 1980 ; Delineau, 1994), tandis que Weaver (1976) a montré que le titane pouvait se présenter sous forme d'amorphes de petite taille intimement associés à la

surface de kaolinite. La présence de chrome substitué à l'aluminium a été mise en évidence par Macksimovic *et al.* (1981) (par spectroscopie IR), puis par Mosser *et al.* (1993) par spectrométries RPE (spectre similaire à celui du fer en site octaédrique dans la kaolinite, mais légèrement décalé en énergie) et infrarouge (bande IR vers 3585 cm<sup>-1</sup> : élongation OH des liaisons Cr<sup>3+</sup> OH Al<sup>3+</sup>). Mosser *et al.* (1990) ont aussi montré la possible substitution octaédrique par des ions Cu<sup>2+</sup>. Enfin, l'ion vanadyle a souvent été mis en évidence par ses structures hyperfines en spectroscopie RPE, sans que son statut soit clairement établi (Muller & Calas 1993).

Enfin, il existe trois autres minéraux de même composition chimique appartenant à la famille de la kaolinite. La dickite se distingue cristallographiquement de la kaolinite par l'emplacement des sites octaédriques vacants dans ses feuillets successifs. La nacrite se différencie de la kaolinite, par la direction et l'importance du déplacement de ses feuillets dans les directions des trois axes cristallographiques. L'halloysite est composée d'un feuillet enroulé sur lui-même et comportant des molécules d'eau interfoliaire. Après chauffage à 300°C (méta halloysite) sa composition est proche de celle de la kaolinite, mais sa structure reste enroulée.

## **I.2. Evaluation de la lamellarité par détermination de la taille des particules par diffraction des rayons X et granulométrie**

L'utilisation de la diffraction des rayons X fournit des informations rapides sur la variation des hauteurs des particules après différents traitements tel que le broyage (Michot *et al.*, 1993 ; Sanchez-Soto *et al.*, 1997).

D'un point de vue géométrique, le facteur de forme des particules des argiles peut être exprimé soit en fonction de tailles des particules (une seule dimension) soit en fonction de surfaces basales et latérales (deux dimensions), pour une particule ces relations peuvent être exprimées par :

$$R_1 = \frac{D}{H} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{S_{\text{bas}}}{S_{\text{lat}}} \quad \text{où} \quad R'_2 = \frac{S_{\text{bas}}}{S_{\text{bas}} + S_{\text{lat}}} \quad (\text{I.1.})$$

Où D est la longueur selon le plan [ab], H est la hauteur,  $S_{bas}$  et  $S_{lat}$  sont les surfaces spécifiques relatives aux faces basales et latérales. En considérant que les particules sont hexagonales avec une face latérale qui correspond aux plans [110] et [010], la relation entre  $R_1$  et  $R_2$  (Ma & Eggleton 1999) est la suivante :

$$R_2 = \frac{\sqrt{3}}{4} R_1 \quad (\text{I.2.})$$

En diffraction des rayons X, il est possible de déterminer le domaine de diffusion cohérente selon une direction cristallographique. Appliqué aux raies basales des phyllosilicates, et à condition que l'échantillon analysé soit orienté et que le domaine de diffusion cohérente soit égal à l'épaisseur de la particule, cette mesure permet d'évaluer le paramètre H de l'équation I.1. Les travaux d'Eberl par l'utilisation de Mud Master Software (Eberl *et al.*, 1996) permet d'envisager une détermination plus précise qui tient compte de la distribution des différentes dimensions des particules. D'autres paramètres issus de la diffraction des rayons X, ont été proposés pour suivre des variations de forme de particule tel que la comparaison de l'intensité du pic basal et le pic [ab] (Muttagh & Holland 1989 ; Sanchez-Soto *et al.*, 1997 ; Wiewiòra *et al.*, 1997).

La connaissance du seul paramètre H ne permet pas de déterminer le facteur de forme. Il est donc nécessaire d'accéder à la détermination du paramètre D par une autre méthode comme par exemple la granulométrie en supposant que le diamètre moyen des particules D50 soit représentatif de la taille dans le plan [ab]. Ainsi, Ma et Eggleton (1999) ont utilisé les paramètres h et D50 pour dériver le facteur de forme, sans toutefois préciser la méthode utilisée pour mesurer D50. Par ailleurs, Sanchez-Soto *et al.* (1997) Wiewiòva *et al.* (1997) ont proposé l'utilisation de la surface spécifique pour dériver le diamètre D en considérant une forme sphérique d'une particule ce qui peut apparaître comme étant une grossière approximation pour des échantillons lamellaires.

D'autres méthodes, uniquement fondées sur la détermination de distribution des tailles des particules (DTP) par des techniques de sédimentation ont été proposées pour l'estimation de surface basale et latérale des minéraux argileux (Cases *et al.*, 1986 ; Liétard *et al.*, 1980) :

$$S_l = \frac{8}{\sqrt{3} \times d \times D} \quad (\text{I.3.})$$

$$S_b = \frac{2}{d \times h} \quad (\text{I.4.})$$

où  $h$  barre et  $D$  barre sont respectivement les moyennes harmoniques des épaisseurs et des diamètres pondérées par les masses. Pour obtenir des résultats raisonnables il est nécessaire de déterminer la distribution complète des tailles de particules et d'assurer la dispersion totale des particules élémentaires. Dans leurs comparaisons de différentes méthodes utilisées pour la détermination de forme des kaolinites, Cases *et al.* (1986) ont trouvé 30% de surface latérale pour une kaolinite bien cristallisée et 55% de surface latérale pour une kaolinite qui possède une faible cristallinité. Ces valeurs de surfaces latérales sont surestimées et la conclusion des auteurs était que cette méthode n'est pas applicable quand les échantillons étudiés contiennent des particules de diamètre inférieur à  $1\mu\text{m}$  car le processus de mouvement Brownien est favorisé par rapport au processus de sédimentation. Cette méthode n'est pas recommandée dans le cas des kaolinites mais est applicable à des minéraux plus grossiers comme le talc, la chlorite et les micas.

Les développements récents utilisant la diffraction laser comme technique rapide pour la détermination de la distribution en taille des particules suggèrent qu'il serait possible de déterminer le facteur de forme en utilisant une seule technique. En effet il existe une relation entre la taille, la forme des particules et l'intensité diffractée en fonction de l'angle diffracté (Allen, 1990). Le principal problème réside dans le calcul de la fonction inverse qui n'est pas évident dans le cas des particules anisotropes. Des ajustements des paramètres mathématiques de cette technique sont proposés pour la détermination du facteur de forme des données de diffractions (Mühlenweg *et al.*, 1998) mais cette approche reste encore confidentielle à l'heure actuelle.

De la même manière, la comparaison des distributions obtenues à partir de différentes techniques granulométriques peut fournir une estimation acceptable du facteur de forme (Bowen, 2002). En effet, toutes ses méthodes reposent sur un modèle sphérique si bien que n'importe quelle déviation à la sphéricité modifiera selon la technique expérimentale employée pour déterminer la DTP, la forme de la distribution en taille des particules. Ces méthodes de comparaison, très performantes dans le cas de particules monodisperses sont très limitées dans le cas des argiles du fait de la polydispersité naturelle de ces matériaux.



### I.3. Détermination de la lamellarité par analyse d'images

Les microscopies photonique, électronique à balayage et électronique à transmission sont des moyens très utilisés pour l'analyse de la forme des particules. La forme hexagonale des kaolinites, présentant des faces basales perpendiculaire à la direction (001) et des faces latérales perpendiculaires aux directions (110) et (010) a été rapidement observée (Grim, 1968). Au début, la microscopie électronique à balayage a été principalement mise en œuvre pour décrire la morphologie des particules et des agrégats (Gard, 1971). Avec l'amélioration de la résolution, jusqu'à plusieurs nanomètres, il est possible d'atteindre des niveaux de détails de la surface des kaolinites tels que des dimensions précises peuvent être obtenues (Zbick & Smart, 1998).

Mais la difficulté de ces techniques réside dans la préparation de l'échantillon. Ainsi Thomson *et al.* (1981) ont montré lors d'une étude réalisée sur des kaolinites que l'usage de répliques sur support de carbone métallisé à l'or peut fausser le résultat en raison de la nucléation non homogène de gouttelettes d'or le long de marches de cristallisations à la surface des particules minérales. Ainsi, même si maintenant les conditions de préparations modernes permettent de limiter de tels artefacts, la microscopie bidimensionnelle et la faible résolution par rapport aux épaisseurs limitent l'exactitude dans la détermination de la longueur basale comme de hauteur pour une particule. Enfin, la représentativité de la fraction réellement mesurée et le mode pondération (masse, nombre, surface développée...) posent des problèmes de passage au quantitatif sans réelle solution pratique réaliste.

Actuellement l'analyse de topographie de surface des particules argileuses selon les trois dimensions de l'espace est de plus en plus réalisée en utilisant la microscopie à force atomique développée par Binnig *et al.* (1986). La surface de l'échantillon peut être étudiée à l'air, sous vide ou en solution et selon différents modes d'analyse, de l'échelle des particules jusqu'à l'échelle atomique. Cette méthode est donc de plus en plus mise en œuvre produisant des images plus ou moins résolues des surfaces d'argiles (Hartmann *et al.*, 1990 ; Lindgreen *et al.*, 1991 ; Wicks *et al.*, 1992 ; Wrdoljak *et al.*, 1994 ; Kumai *et al.*, 1995 ; Brady *et al.*, 1996, Kuwahara *et al.*, 1998 ; Zbick & Smart, 1998). Néanmoins, il a été rapidement observé que cette méthode n'est pas exempte d'artefacts. Darke *et al.* (1989) ; Eggleston *et al.* (1994) ont mis en évidence l'effet causé par la force de friction entre la surface du solide et la pointe en travaillant en mode contact dans l'air. D'autres limites sont liées à la forme de la pointe qui

peut créer des artefacts par effet d'ombrage. Cependant cette méthode trouve des développements et des améliorations très rapides. Par exemple dans le cas de la kaolinite des améliorations en résolution et en netteté de la surface ont été obtenues en utilisant le mode non contact (Zbick & Smart 1998).

De nombreux auteurs se sont essentiellement intéressés à l'étude des surfaces des particules argileuses et dans certains cas, il est possible d'en déduire des informations sur les facteurs de forme des minéraux argileux. Ainsi Kuwahara *et al.* (1998) ont étudié les surfaces basales et les conditions de croissance de l'illite, et en se référant aux dimensions élémentaires d'une particule, le pourcentage de surface latérale peut être estimé à 35%. D'autres auteurs ont déterminé le facteur de forme des kaolinites en utilisant l'AFM et ont estimé le pourcentage de surface latérale entre 25 et 35% (Zbick & Smart 1998 ; Zbick & Smart 1997). Zbick and Smart ont obtenu des dimensions de particules similaires par l'utilisation du MEB et de l'AFM, l'AFM apportant des informations additionnelles sur la nano morphologie de surface principalement sur l'épaisseur du feuillet élémentaire qui peut être déterminé en haute résolution.

Pour obtenir des informations statistiques sur les dimensions des particules, un grand nombre d'images devrait alors être analysé. Les premières tentatives d'analyse de forme ont été proposées par Ehlich et Weinberg au début des années 70 en utilisant l'analyse de forme de Fourier. D'autres travaux ont depuis été réalisés à partir de cette méthode, (Beddow *et al.*, 1975 ; Durney *et al.*, 1986) principalement pour décrire la forme des particules mais pas pour dériver le rapport de forme R1. Néanmoins, l'analyse d'image est l'approche la plus adaptée pour caractériser des échantillons hétérogènes contenant des mélanges de particules avec différentes formes (Liétard *et al.*, 1980 ; Durney *et al.*, 1986 ; Pons *et al.*, 1999). Cases *et al.* (1986) ont essayé de déterminer la surface spécifique basale et latérale de kaolinite par microscopie électronique. Les surfaces latérales obtenues varient entre 10 et 20 % de la surface totale. Bien qu'ils aient examiné entre 400 et 700 particules aléatoirement choisies, ces auteurs ont considéré que les valeurs obtenues ne sont pas assez précises dans le cas d'un échantillon trop dispersé parce qu'elle favorise l'analyse des petites particules et donc sur-estime la quantité de surface latérale.

En 2002, Bickmore *et al.*, ont analysé entre 30 et 80 particules des kaolinites de Georgie (Kga1, Kga1-b et Kga2) par AFM et ont comparé les surfaces spécifiques avec celles obtenues par BET. Ils ont montré que les surfaces latérales varient entre 18.2 -30% de la surface totale et dépend du type de kaolinite (figure I.2.). D'autres travaux ont été réalisés sur

des argiles chargées telles que la montmorillonite déshydratée ou en suspension pour l'estimation de surface latérale (Tournassat *et al.*, 2003) par AFM. Après analyse entre 20 et 30 particules secs ou en solution, ils ont montré une bonne corrélation entre la mesure effectuée par AFM et l'adsorption de gaz avec une surface latérale estimée à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Par les deux méthodes, l'analyse statistique de 72 particules de gibbsite (Jodin *et al.*, 2004) a aussi montré la bonne corrélation entre l'AFM et l'adsorption de gaz dans l'estimation des différentes surfaces latérales basales et totales.

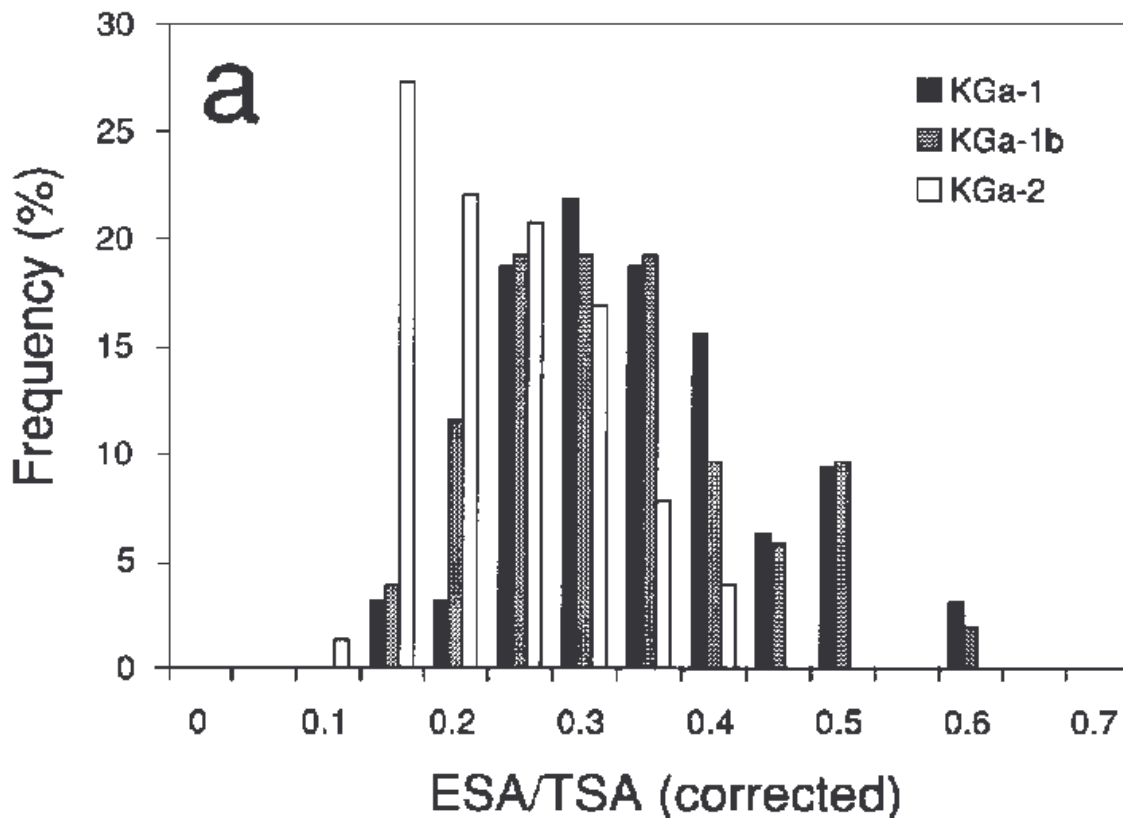


Figure I.2. : Histogramme en fréquence, des kaolinites (KGa-1, KGa-1b, KGa-2), de rapport surface latérale/surface totale ESA/TSA après correction (Bickmore *et al.*, 2002).

#### I.4 Adsorption à l'interface solide-liquide, CEC et morphologies de kaolinites

Les techniques d'adsorption à l'interface solide-liquide ou solide-gaz sont largement répandues pour la détermination du facteur de forme. Toutes ces techniques reposent sur le même principe. Comme les minéraux argileux présentent deux types des faces (basale et latérale), le processus d'adsorption des molécules relatif au dépôt de la première couche

commence par le remplissage des sites pour lesquelles elles ont le plus d'affinité (forte énergie), et les molécules suivantes occupent les sites pour lesquelles les affinités sont décroissantes (faible énergie).

En considérant que la kaolinite est un minéral non chargé sur ses faces basales, et qui possède des sites amphotères sur les faces latérales selon une densité constante, la capacité d'échange cationique est une évaluation de la surface latérale. Par titrage potentiométrique, Liétard (1977) a estimé cette densité à une charge pour  $12.44 \text{ \AA}^2$ , ce qui correspond à 3 sites par maille latérale (définie d'après les paramètres de maille par  $a.c.\sin\beta$  dans le modèle développé par Ma et Eggleston, (1999), ce qui est du même ordre, mais plus dense que la valeur proposée par Eggleston et Ma, (2 sites par maille latérale) à partir de la détermination de la CEC et de l'estimation des tailles de particules par granulométrie et DRX.

Ainsi il est possible de tirer partie de la présence de sites négatifs sur les surfaces latérales pour tenter de remonter à la surface spécifique latérale par adsorption de tensioactifs cationiques (Cases *et al.*, 1986). Cette méthode est basée sur l'application de la théorie de la condensation bidimensionnelle proposée par Cases (Cases & Mutaftschiev, 1968 ; Cases & Villieras. 1992) pour étudier l'hétérogénéité de surface par adsorption de tensioactifs de longue chaîne aliphatique. Ainsi, l'isotherme d'adsorption de tensioactifs cationiques (figure I.3.), de type alkylammonium avec plus de huit groupes méthyle dans la chaîne aliphatique, permet d'observer les différentes étapes de condensation à la surface des kaolinites. La première étape correspond à l'adsorption sur les faces latérales et en tenant compte de l'encombrement de la molécule adsorbée, il est possible d'estimer la surface latérale sans faire d'hypothèse sur la CEC (Cases *et al.*, 1986 ; Poirier & Cases, 1991). Dans tous le cas, une bonne corrélation a été observée entre la surface latérale dérivée de l'adsorption de tensioactifs et la CEC, confirmant la densité de charge proposée par Liétard (Cases *et al.*, 1986 ; Poirier & Cases, 1991). Du fait de cette CEC essentiellement latérale, il est maintenant possible, connaissant la densité de sites, de remonter à une estimation réaliste de la surface spécifique latérale (Cases *et al.*, 2000).

En conclusion, les méthodes basées sur la mesure de la CEC ou la réalisation d'isothermes d'adsorption des tensioactifs permettent de déterminer le facteur de forme dans le cas des minéraux non chargés tel que la kaolinite, lizardite, talc et pyrophyllite. Ces méthodes ne sont cependant pas applicables pour minéraux présentant de fortes substitutions hétérovalentes compensées par des cations sur les faces basales.

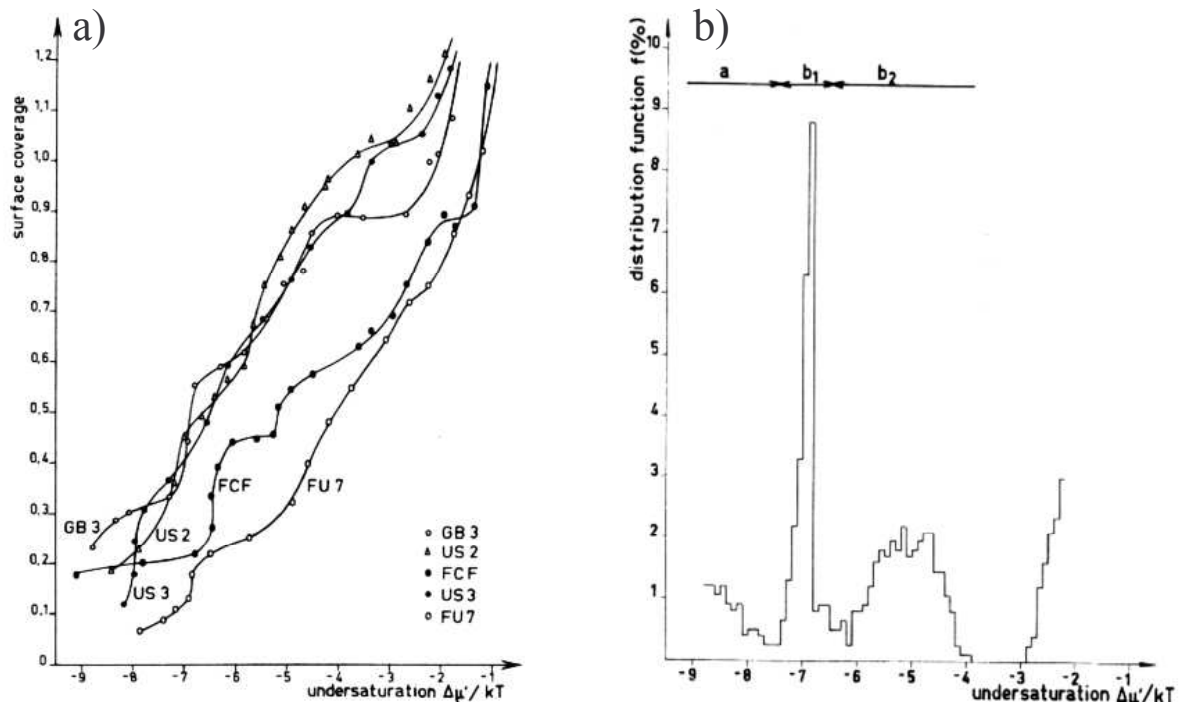


Figure 1.3. : a) Isotherme d'adsorption de tensioactif alkylododecylammonium sur différents échantillons des kaolinites à 25°C. b) Courbe de distribution des énergies d'adsorption d'alkylododecylammonium sur la kaolinite GB3 (Cunin 1977 ; Cases et al., 1986).

## I.5. Adsorption à l'interface solide- gaz et morphologies des kaolinites

Différentes méthodes ont été proposées pour déterminer les facteurs de forme des phyllosilicates à partir de l'étude des phénomènes d'adsorption à l'interface solide/gaz. Elles reposent essentiellement sur l'analyse des phénomènes d'adsorption d'argon à 77 K, dans le domaine des faibles pressions relatives, c'est à dire lors de l'adsorption de la première couche de gaz sur les surfaces. La première méthode mise en œuvre pour l'analyse des hétérogénéités de surface repose sur la mesure des effets thermiques de l'adsorption de gaz sur une surface hétérogène. En effet, l'adsorption étant un phénomène exothermique, la chaleur produite par l'adsorption sur un site donné sera d'autant plus importante que l'interaction entre la molécule sonde et le site de surface sera forte. L'enregistrement de l'évolution du flux de chaleur en fonction de la quantité adsorbée permet ainsi de décrire indirectement l'hétérogénéité de surface (Rouquerol *et al.*, 1972 ; Rouquerol *et al.*, 1988). Plusieurs travaux ont été publiés en utilisant cette technique et l'argon comme une molécule sonde (Cases *et al.*,

1986, Michot *et al.*, 1994, Poirier & Cases, 1991) sur des minéraux tels que le talc, kaolinite et muscovite. L'enthalpie d'adsorption en fonction de recouvrement en argon (exemple sur une kaolinite figure I.4.) est divisée en deux parties : la première, à faible taux de recouvrement, montre une diminution rapide et relativement linéaire de l'enthalpie d'adsorption et est interprétée comme correspondant à un phénomène d'adsorption sur les faces latérales hétérogènes. La seconde partie observée à plus fort taux de recouvrement, est quasi stable (horizontal) et correspond au remplissage des surfaces basales relativement homogènes. L'intersection entre les branches de forte énergie et de basse énergie permet d'accéder à l'estimation de la quantité adsorbée sur les faces latérales. Les résultats obtenus pour différentes kaolinites donnent un pourcentage de surface latérale variant entre 12 et 35% de la surface totale (Cases *et al.*, 1986 ; Poirier *et al.*, 1991).

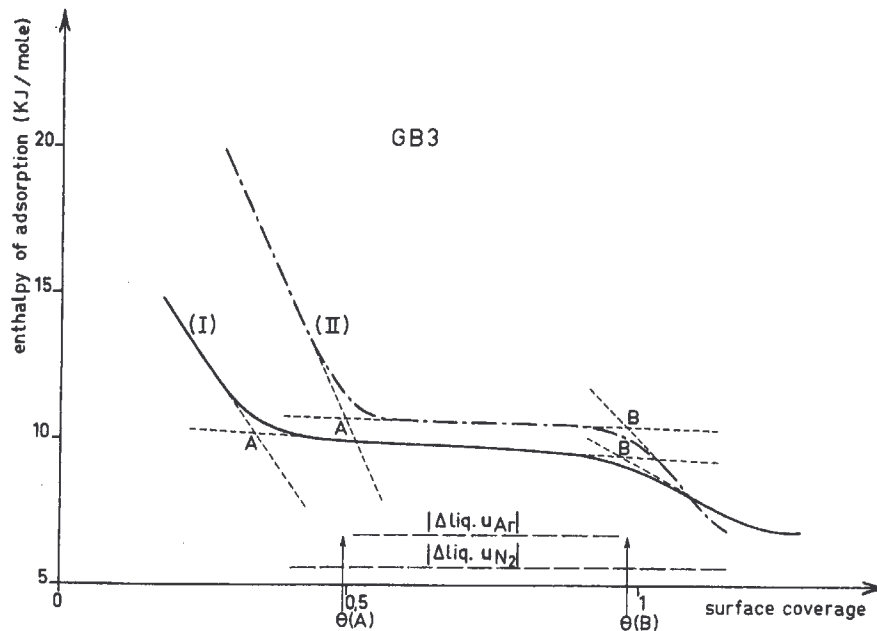


Figure I.4. : Enthalpie d'adsorption d'argon (I) et  $N_2$  (II) à 77K en fonction du taux de recouvrement de la surface de la kaolinite GB3 (Cases *et al.*, 1986).

Michot *et al.* (1993) ont utilisé cette méthode pour suivre la lamellarité de talc broyé. Cependant, des études ont montré ultérieurement que pour ce minéral, il existe des phénomènes d'adsorption spécifique d'argon dans les cavités hexagonales (formées par les tétraèdres) des faces basales, à une énergie plus élevée que celle des faces latérales si bien que ces dernières peuvent être surestimées (Michot *et al.*, 1994). Néanmoins des analyses statistiques des résultats montrent une bonne corrélation entre la surface latérale déterminée par cette méthode et l'épaisseur estimée par diffraction des rayons X. Il faut ajouter que pour

des kaolinites, des essais de détermination de lamellarité ont été également réalisés en utilisant l'azote (Cases *et al.*, 1986) mais les conclusions montrent que cette méthode ne peut être appliquée avec cette sonde qui interagit de manière spécifique en raison du moment quadripolaire inductible de l'azote (Frohnsdorff & Kington, 1959 ; Villieras *et al.*, 1999).

Les autres techniques utilisées pour analyser les hétérogénéités superficielles, reposent sur l'analyse des isothermes d'adsorption en utilisant des techniques de volumétrie de haute résolution ou la chromatographie gazeuse inverse. Pour les deux techniques, les isothermes d'adsorption sont analysées en terme d'hétérogénéité de surface. Dans le cas des minéraux argileux, l'isotherme d'adsorption peut être exprimée en deux parties qui correspondent à l'adsorption sur les faces basales et latérales :

$$N \text{ totale } (P) = N \text{ basale } (P) + N \text{ latérale } (P) \quad \textbf{(I.5.)}$$

avec  $N(P)$  la quantité adsorbée à la pression  $P$ . Balard *et al.* (1997a), ont tiré avantage du fait que, après correction de la contribution de l'adsorption multicouche, le signal enregistré à partir de la chromatographie inverse en phase gazeuse à dilution finie correspond à la dérivée première de l'isotherme d'adsorption. Ainsi, sans traitement mathématique supplémentaire, cette technique donne accès à la fonction de distribution des énergies de condensation, telle que définie selon l'hypothèse 0-1 proposée par Rudzinski et ses collaborateurs dans sa méthodologie d'analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle par adsorption de gaz (Rudzinski & Everett, 1991 ; Balard *et al.*, 1997a, Villieras *et al.*, 1997a). Balard *et al.* ont utilisé cette technique pour suivre la lamellarité de la muscovite après broyage et ils ont obtenu des valeurs qui varient entre 17.5 et 22.5 % de surface latérale (Balard *et al.*, 1997a).

Dans le cas de la volumétrie d'adsorption, le développement de techniques à introduction continue des molécules sonde (Grillet *et al.*, 1977 ; Rouquerol *et al.*, 1988) et de capteurs de haute précision a permis d'augmenter considérablement la résolution des instruments dans le domaine des basses pressions (Michot *et al.*, 1990 ; Villieras *et al.*, 1992 ; 1997 a et b). Ainsi, la volumétrie de quasi-équilibre très basse pression permet d'acquérir, par voie informatique, un très grand nombre de points expérimentaux dans le domaine d'adsorption de la première couche de gaz, en pratique 2000 à 3000, si bien qu'il est possible de traiter la quantité adsorbée comme une fonction continue de la pression relative et donc de

déduire la dérivée expérimentale de l'isotherme par rapport au logarithme de la pression (Villieras *et al.*, 1992 ; 1997b). De telles courbes font alors apparaître des pics et des vallées (figure I.5.) et peuvent être considérées comme les empreintes énergétiques correspondant aux couples (solide-sonde) étudiés. La qualité des informations obtenues permet d'envisager la modélisation et l'analyse quantitative dans de bonnes conditions.

De manière générale, l'isotherme d'adsorption d'une sonde donnée sur surface une hétérogène peut être décrite selon l'équation suivante (Jaroniec & Madey, 1988 ; Rudzinski & Everett, 1991):

$$\theta_t = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{I.6.})$$

avec  $\theta_t$  le taux de recouvrement de la surface,  $\theta_i(\varepsilon)$  l'isotherme locale décrivant l'adsorption sur surface homogène,  $\chi_i(\varepsilon)$  la dispersion des énergies d'adsorption sur le domaine d'énergies à considérer,  $\Omega$ . L'inversion de l'équation I.6. pour déterminer la fonction de distribution des énergies d'adsorption  $\chi_i(\varepsilon)$ , implique de choisir l'isotherme locale  $\theta_i(\varepsilon)$ .

Très généralement, l'isotherme locale choisie est celle décrite par l'équation de Langmuir, correspondant à l'adsorption localisée et avec des liaisons latérales nulles. Cette équation présente un double avantage car elle est numériquement simple d'emploi et permet d'éviter toute hypothèse sur le mode de distribution des sites d'adsorption. En effet, ce mode de distribution, aléatoire ou en domaines homogènes, n'influence le résultat de l'inversion de l'équation 6 que lorsque les interactions latérales entre les molécules adsorbées ne sont pas nulles. Dans le cas de minéraux cristallins, exprimant différentes faces cristallines, le problème devient plus complexe dans la mesure où l'équation I.6. doit en principe être appliquée pour chaque face. L'isotherme totale  $\theta_t$  devient alors (Villieras *et al.*, 1997b ; 2002) :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^{i=n} X_i \cdot \theta_i \quad (\text{I.7.})$$

avec  $\theta_t$  l'isotherme totale de la face  $i$  et  $X_i$  sa contribution à  $\theta_t$ . L'inversion de l'équation I.6. est mathématiquement un problème mal posé (Fredholm d'ordre 2) si bien qu'il est toujours possible d'extraire une solution acceptable, quelle que soit l'isotherme locale, le mode de



distribution des sites d'adsorption et l'intensité des liaisons latérales (Mamleev *et al.*, 2002). Les résultats de l'inversion de l'équation **I.7.** sont de ce fait encore plus aléatoires lorsque les méthodes d'inversion classiques sont mises en œuvre.

L'utilisation de techniques expérimentales en quasi-équilibre permet d'accéder à une courbe continue dont la dérivée par rapport au potentiel chimique donne, sans aucune hypothèse, accès à la distribution des énergies potentielles d'adsorption. Les isothermes dérivées permettent de contraindre plus fortement les conditions de régularisation (inversion de l'équation **I.6.**) lorsque les méthodes de calcul classiques sont employées. L'analyse de ces contraintes dans le cas de l'adsorption d'argon sur une muscovite (Mamleev *et al.*, 2002) montre qu'une même distribution des énergies d'adsorption peut être obtenue, que l'on applique un modèle de distribution discrète (équation 7 avec  $\theta_{it}$  correspondant à une isotherme d'adsorption sur surface homogène) ou continue (équation **I.6.**). En considérant que les minéraux cristallins présentent un nombre fini de faces cristallines, il est alors possible de décrire l'isotherme d'adsorption sur surface hétérogène comme une somme d'isothermes indépendantes (équation **I.7.**) sur surfaces homogènes (équations de Lanmuir/Temkin, Villiéras *et al.*, 1992) ou hétérogènes (équation de Dubinin-Astakov, Villiéras *et al.*, 1997a, équation de Freundlich généralisée, Bersillon *et al.*, 2001). La méthode de simulation DIS (Derivative Isotherm Summation) se rapproche ainsi des méthodes de décomposition de pics telles qu'elles sont appliquées pour de nombreuses méthodes spectroscopiques. Les courbes locales obtenues sont caractérisées par trois paramètres principaux :

- la surface du pic, correspondant à la quantité de molécules adsorbées sur la surface considérée, encore appelée quantité à la monocouche ;
- la position du pic, représentative de l'énergie d'interaction normale entre la sonde et la surface ;
- un paramètre permettant de régler la largeur à mi-hauteur. Ce dernier est fonction des interactions latérales entre molécules adsorbées et de la dispersion des énergies d'interaction normale (Villiéras *et al.*, 1997b).

Un exemple de modélisation est donné (figure **I.5.**). La validité de la modélisation peut être vérifiée en comparant les résultats obtenus de manière indépendante par microcalorimétrie d'adsorption basse température avec les courbes calculées à partir des paramètres de modélisation (Villiéras *et al.*, 1992 ; 1997b ; Bardot, 1998 ; Michot *et al.*, 1998).

L'utilisation des isothermes d'adsorption d'argon pour déterminer la lamellarité des kaolinites a été largement discutée (Cases *et al.*, 1986 ; Cases *et al.*, 2000 ; Villiéras *et al.*, 1992 ; Villiéras *et al.*, 1997a ; 1997b). De manière générale, les isothermes dérivées obtenues sur les phyllosilicates (figure **I.5.**) présentent la même forme, avec un pic de faible énergie, correspondant à l'adsorption sur les faces basales, et un épaulement à moyenne pression, correspondant aux faces latérales (Villiéras *et al.*, 1992 ; 1997b). Ainsi, l'approche quantitative a pu être étendue à d'autres minéraux, tels que le talc (Michot *et al.*, 1994), l'illite et les micas (Bardot, 1998, Bardot *et al.*, 1998, Villiéras *et al.*, 1997b), les saponites (Michot & Villiéras, 2002). Dans le cas des phyllosilicates chargés tels que muscovite et illite il a été observé que la présence de cations sur les faces basales influence le mécanisme d'adsorption de gaz. De plus, les travaux de F. Bardot sur l'illite du Puy avaient montré que la nature du cation joue un rôle important sur les faces basales comme latérales, l'énergie d'adsorption augmentant avec la taille et l'électronégativité du cation. Par ailleurs, il avait été démontré que pour déterminer la forme moyenne des particules, il est nécessaire de vérifier que les cations superficiels sont avant tout monovalents, car en présence de cations divalents, la neutralisation des charges est délocalisée si bien qu'il apparaît des sites d'interactions spécifiques à haute énergie pour l'argon. Dans le cas des argiles qui présentent des faibles charges structurales comme c'est le cas pour les smectites, Michot et Villiéras (2002) ont montré sur une série de saponites synthétiques que la charge du feuillet influence peu l'énergie d'adsorption sur les faces basales. Ainsi, la présence de cations sur les surfaces basales permet de structurer le film, via l'interaction combinée entre l'argon et a) les oxygènes des plans basaux et b) les cations compensateurs superficiels. Par ailleurs, la mesure par adsorption d'argon des propriétés morphologiques des argiles gonflantes est critiquable dans la mesure où la déshydratation modifie fortement la texture initiale. Néanmoins, une analyse couplée par adsorption d'argon et AFM (Tournassat *et al.*, 2003) a montré que pour une smectite sodique lyophilisée les paramètres obtenus par adsorption de gaz, en termes de taille de particule dans le plan [ab] et de surface spécifique latérale sont concordants avec ceux de l'AFM.

Enfin, la distribution des faces cristallines de minéraux non lamellaires tels que la calcite (Chamerois, 2000 ; Chamerois *et al.*, 1999 ; Legens *et al.*, 1997 ; Villiéras *et al.*, 1992 ; 1999), la goethite et TiO<sub>2</sub> (Prélot, 2001 ; Prélot *et al.*, 2003) semble accessible par cette méthode.

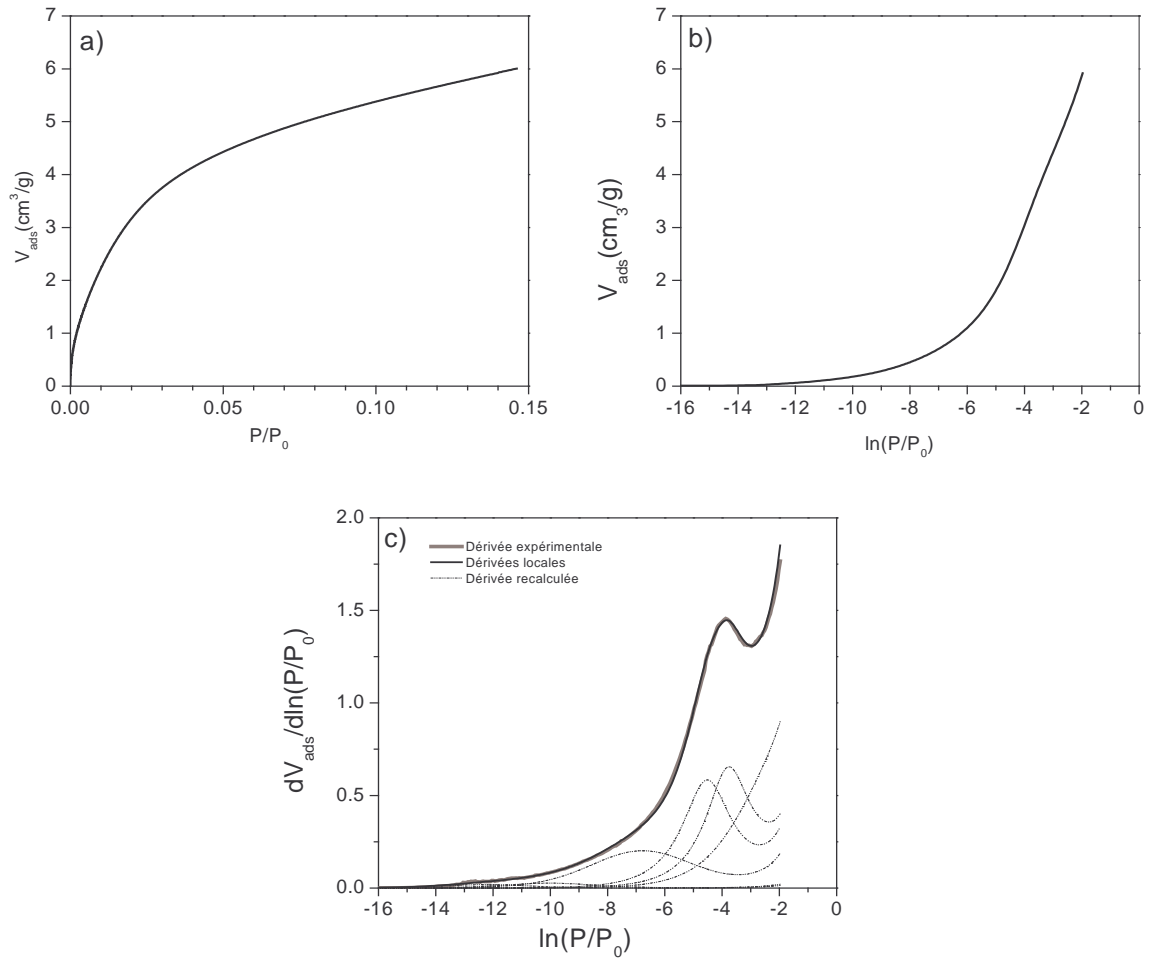


Figure I.5. : Adsorption d'argon à 77 K sur un échantillon de kaolinite CHA 0-5 $\mu\text{m}$  (Delineau, 1994)-  
a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative et c) Décomposition de l'isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative.

## Chapitre II

Etude de l'hétérogénéité  
morphologique

## **II. ETUDE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ MORPHOLOGIQUE**

Afin de mieux comprendre les processus physico-chimiques à l'interface argile-gaz, il est nécessaire de caractériser et quantifier le plus précisément possible les différents types de face du solide utilisés.

Dans le cas d'un échantillon parfaitement homogène la mesure de l'aire spécifique moyenne, particules de même dimension et de même forme, peut suffire à estimer la proportion de chaque type de face ainsi que la surface totale développée par l'échantillon. En revanche dans le cas d'un échantillon présentant une hétérogénéité cristalline ou une distribution irrégulière en taille et en forme, les mesures moyennes ne donnent aucun renseignement sur d'éventuelles hétérogénéités de ce type. Cette information ne pourra être obtenue que par l'accumulation de mesures individuelles des différentes dimensions sur un nombre suffisant de particules pour être représentatif de l'échantillon d'un point de vue statistique. Les mesures des dimensions individuelles de chacune des particules donnent accès à la distribution de l'ensemble des paramètres permettant la description de la forme des particules dans l'échantillon.

Afin de répondre aux interrogations relatives à la morphologie prédominante dans l'échantillon (: Le rapport entre les aires latérales et basales est-il dépendant de la taille des particules ou dépend-il plutôt d'une répartition entre plusieurs types de particules de morphologies différentes?), une étude par microscopie à force atomique a été réalisée sur l'illite du Puy étudiée par Bardot (1998) et deux kaolinites Kga2 et Khg.

1) Ce chapitre décrit dans une première partie des calculs préliminaires qui ont servi de base au travail ayant fait l'objet d'une publication dans *Journal of Colloid and Interface Science*. Après présentation de cet article en deuxième partie, une troisième partie décrira quelques résultats complémentaires obtenus sur l'illite du Puy.

2) Depuis de nombreuses années, le LEM détermine des valeurs moyennes de surface basale et latérale à partir de la modélisation des isothermes d'adsorption d'argon. Les résultats d'AFM seront discutés à la lumière de ceux obtenus par adsorption de gaz.

Dans un premier temps nous avons déterminé les propriétés structurales et granulométriques des échantillons (Annexe B) puisque l'interprétation des propriétés énergétiques superficielles des solides nécessite outre des échantillons purs, une connaissance précise des propriétés structurales des solides. Cependant la pureté du solide a été également testée par analyse chimique.

## II.1. Résultats préliminaires

### Procédures utilisées pour le calcul des surfaces basales et latérales spécifiques

#### Etude de la kaolinite Kga2Na

Plusieurs méthodes de calculs sont testées successivement, en partant des hypothèses les plus simples puis en prenant en compte progressivement des paramètres plus complexes afin de présenter aux mieux les hétérogénéités morphologiques de l'échantillon. Par la suite quelque soit la méthode utilisée, les aires spécifiques latérales, basales et totales de l'échantillon sont calculées à partir des dimensions individuelles des particules déterminées à partir images en AFM.

#### Méthode 1

Dans ce cas, aucune hypothèse n'est faite quant à la géométrie de la surface occupée sur l'image de la particule de périmètre  $P_i$  et de hauteur  $Z_{\max}$ . On calcule alors les aires spécifiques basale (ASB) et latérale (ASL) de l'échantillon à partir des équations **II.1.** et **II.2.** :

$$ASL = \frac{\sum_i^n A_{latérale}^i}{\sum_i^n m^i} \quad \text{et} \quad ASB = \frac{\sum_i^n A_{basale}^i}{\sum_i^n m^i} \quad \text{Equation II.1.}$$

$$\text{avec } m^i = \rho \times \text{volume} = \rho \times A_{basale}^i \times Z_{\max}^i \quad \text{Equation II.2.}$$

ASL est l'aire latérale spécifique, ASB est l'aire basale spécifique,  $\rho$  est la masse volumique de la kaolinite et de l'illite est égale à  $2.62\text{g/cm}^3$  (Bickmore *et al.*, 2002).

A l'aide de ces équations et d'après le tableau II.1., on calcule des aires spécifiques basales et latérales qui sont par la suite comparées aux valeurs obtenues par les isothermes d'adsorption d'argon. L'apparente sous-estimation de la surface spécifique réside dans les effets liés à la pointe qui génèrent une enveloppe qui masque la forme réelle de la particule. De ce fait cette méthode surestime le facteur de forme par rapport à la valeur déterminée à partir des isothermes d'adsorption d'argon.

	ABS $\text{m}^2/\text{g}$	ALS $\text{m}^2/\text{g}$	ATS $\text{m}^2/\text{g}$	ABS/ALS
Adsorption d'argon	17.7	3.0	20.7	15%
Méthode AFM	8.1	2.1	10.2	20%

Tableau II.1. : Valeurs des surfaces basales, latérales et totales spécifiques en  $\text{m}^2/\text{g}$  pour Kga2 Na obtenus par AFM (293 particules) et par adsorption d'argon.

Etant donné que cette méthode est inadéquate pour le calcul des paramètres morphométriques, afin de diminuer les erreurs dans le calcul des paramètres géométriques, les échantillons Kga2, Khg, illite Na et illite K sont étudiés selon deux méthodes qui tiennent compte d'une éventuelle microtopographie sur les faces basales et latérales (notée w et h pour totalité et demi particule).

Ces deux méthodes sont décrites par Bickmore *et al.* (2002). Dans cette étude la moitié inférieure de la particule est considérée comme l'image dans un miroir de la moitié supérieure. Contrairement à Bickmore, la déconvolution n'a pas été effectuée sur les mesures des paramètres des particules. Les méthodes de calculs et les résultats obtenus pour les kaolinites et l'illite Na sont décrits dans l'article présenté dans la partie suivante ; ceux issus des mesures sur l'illite K sont présentés en complément dans une 3<sup>ème</sup> partie.

## **II.2. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates**

Malak Sayed Hassan<sup>1,\*</sup>, Frédéric Villieras<sup>1</sup>, Fabien Gaboriaud<sup>2</sup>, Angelina Razafitianamaharavo<sup>1</sup>

1: LEM: Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 INPL&CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

2: LCPME: Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS&Université Henri Poincaré-Nancy 1, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France

**\* Corresponding author**

**E-mail: malak.sayed-hassan@ensg.inpl-nancy.fr**



**ABSTRACT**

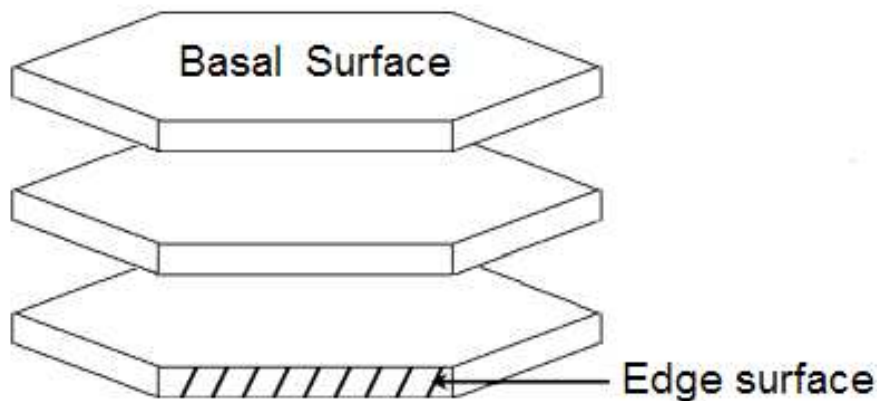
The distribution of edge and basal surface areas of phyllosilicate particles is an essential parameter for understanding the interaction mechanisms at solid/gas or solid/liquid interfaces. Among the techniques proposed to determine the geometrical heterogeneities of flat solids, low pressure argon adsorption and AFM analysis are the most promising ones to derive the weight-averaged values of specific surface areas. A series of publications [1,2] have been recently dedicated to the combination of both methods showing the correlation between the two approaches. As the obtention of a large set of high resolution AFM images is time consuming it is necessary to test the ability of AFM routine analysis to derive systematically and statistically surface areas and aspect ratio, with all possible experimental and instrumental artefacts.

In the present study, the expected agreement was found between AFM and argon adsorption determination for total, basal and edge specific surface areas of non swelling clay minerals, except for one kaolinite, which is very heterogeneous in sizes. In addition, it was observed that for a given sample, individual particles present similar shapes, whatever their size, making it possible to derive a statistical relationship between AFM basal and total surface areas. On the basis of the obtained results, recommendations are given to derive accurate edge, basal and total specific surface areas of phyllosilicates by combining conventional gas adsorption (nitrogen BET) and routine AFM techniques.

**Keywords:** AFM, gas adsorption, surface heterogeneity, specific surface area, clay minerals

## INTRODUCTION

The particle shape is a fundamental feature of phyllosilicates, which depends on the physicochemical conditions of crystallization growth transport and deposition. In the case of kaolinites, a close relationship was established by Cases and coworkers between crystallinity, size and shape [3,4]. Phyllosilicates should then be considered as heterogeneous minerals with two types of surfaces, basal and edge (or lateral) surfaces (figure 1), having different surface chemistry and properties. Considering particle sizes, many phyllosilicates are naturally found as finely divided particles (clay minerals) with non-negligible specific surface areas. As a consequence, surface properties of phyllosilicates can control porosity, permeability and exchange of contaminants and nutrients in soils and porous rocks. In addition, these minerals find numerous applications, taking advantage of their composition, specific surface area and/or lamellar particle shape. To determine the reactive surfaces of phyllosilicates [5] and understand interaction mechanisms at a molecular level, the distribution between basal and edge faces should then be determined.



*Fig.1. Cartoon of stacked phyllosilicate layers.*

Among the several techniques proposed for quantifying dimensions of particles, electron microscopy, such as Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), is the most widely used technique. These methods based on electron micrographs provide two-dimensional projection that can be further used to derive size, shape and morphological information of the basal faces. It is however sometime impossible to clearly differentiate between agglomerated particles and grains and sample

preparation is sometimes very difficult and tedious [6]. Moreover, the determination of particle thickness is limited to the orientation of particles on SEM images and the accurate determination of the complete geometrical features for one particle is prevented from the bidimensional nature of these methods.

Recently, the atomic force microscopy (AFM) has brought an alternative approach to characterize the morphology and the atomic surface or lattice structure of numerous minerals like oxides [2,7-10] or clay particles [1,11-13]. The great advantage of the AFM technique lies in the potentiality to assess the geometrical features of individual particles from the three dimensional AFM images. Unfortunately, this method requires important running time to obtain high resolution AFM images. Derivation of faces' surface areas and particle volumes become then a priori simple and particle shape analysis of phyllosilicates such as kaolinites was obtained by several authors. Recently, Zbick et al. [14] developed and discussed the AFM method to estimate the aspect ratio of kaolinite particles and compared his results with SEM estimations. Although the AFM approach appears promising for the quantification of basal and edge surface areas, literature results appear scattered, probably because of the distribution of the particle sizes and the low amount of analyzed particles. By using shadowed transmission electron microscopy, Lietard et al. [15] obtained accurate data on particle shape of kaolinite after the analysis of more than 4000 particles. When less particles are taken into account (between 400 and 700, [3]) the determination of geometrical properties from images is not accurate as this method favors the sampling of the smallest particles in the case of broad particle size distributions. An independent determination technique, less sensitive to the distribution of particle sizes, appears necessary to confirm AFM experimental and interpretation conditions that should be implemented to derive reliable information on geometrical properties of phyllosilicate particles.

Among the other experimental approaches that can be used to determine particle shape of phyllosilicates, Cases and coworkers proposed to take advantage of molecular interactions at solid/gas or solid/liquid interfaces [3,4,16-18]. In this case, the interaction between the surface and the molecules of the first monolayer depends on the adsorption energy of the different surface sites. It was then established by Cases et al. in 1986 [3] that the molecular probe technique is able to distinguish between adsorption on basal and edge faces by using cationic surfactants at the solid/liquid interface or argon at the solid/gas interface. In the case of argon adsorption at 77K, relevant information on particle shape were obtained for many

phyllosilicates such as kaolinite, illite, saponite, montmorillonite and lamellar silica and oxyhydroxides of iron and Mn [1,3,10,19,20,21,22,23]. In addition, it was demonstrated that N<sub>2</sub> probe cannot be used for the determination of basal and edge surface areas due to the polarizability (inducible quadrupolar momentum) of nitrogen molecules in the presence polar groups (mainly OH) at the mineral surfaces [3,18,19].

In the present study, we investigated the capability of AFM analysis to derive statistically the specific surface areas of clay minerals from routinely AFM measurements. Recent works suggest that the analysis of specific surface areas from AFM is not perturbed by the quality of the recorded images [2,10]. It is then interesting to record rapidly a large set of particle profiles by routine AFM experiments and to check for the accuracy of derived geometrical information based on results obtained by low pressure argon adsorption and DIS analysis of experimental data. Two non-swelling phyllosilicates were used: illite and kaolinite. Illite and kaolinite are common phyllosilicates that occur classically in sedimentary rocks as pure microcrystals or in interstratifications. In the case of kaolinite, reactive surfaces are mainly located on the edge faces due to the presence of hydrolysable Si-OH and Al-OH sites [24]. For illite, additional sites are present on basal surfaces, which correspond to the cations compensating structural charge defects. The use of one illite and two kaolinites allows then to check for the influence of surface chemistry and particle size distribution when deriving information on geometrical properties.

## **MATERIALS AND METHODS**

### **Solid preparation**

Illite was obtained from Le Puy orebody (France) and was previously studied by Bardot [19,20]. In the present study, Bardot's results are used and described again to give interpretation keys for Na-illite sample. Kaolinite Kga2 was obtained from the Source Clays Repository of the Clays Minerals Society [25] and kaolinite Khg (High Gloss) is an industrial sample.

In the case of charged clay minerals, such as illite, it was demonstrated that in presence of big cations on the surface, measured basal and edge surface areas can be lowered by up to 25% [18,19,20]. Cation influence on measured specific surface areas was explained

by their participation to the first layer of adsorbed argon. To derive accurate argon specific surface area and aspect ratio, it was then recommended to exchange the surface cations of charged clays by sodium or lithium. In the case of kaolinite, samples are generally purified and exchange to sodium before adsorption experiments [26]. In addition a similar surface crowding effect has been evidenced for argon adsorption on edge faces [27]. As a consequence all samples were purified and exchanged to Na by sedimentation of coarse particles, carbonate dissolution at pH 5, 80°C (sodium acetate - acetic acid buffer), 3 exchanges in NaCl 1M followed by several washing and centrifugation cycles to remove excess ions.

The studied samples can be considered as not microporous as t-plot analysis performed on step-by step N<sub>2</sub> adsorption isotherms shows that the samples do not present of significant amounts of micropores.

For microscopy experiments, samples were prepared as follows: 0.2 mg sample material was mixed with 6 ml water and a drop of 0.1 M NaOH and subsequently sonicated for 2 minutes to disperse the clay. The suspension drop was deposited on a glass slide and dried at 50 °C for SEM, AFM and on a copper grid for TEM.

### **Electron microscopy**

The particle morphologies were investigated through scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) to check for the characteristic clay morphology. SEM images were obtained using a Hitachi S-2500 microscope equipped with a LaB<sub>6</sub> electron source and TEM images were obtained with a Philips CM20 microscope operating at 200 KV.

### **Low pressure argon adsorption at 77 K**

Low-pressure isotherms of argon adsorption at 77K were recorded on a lab-built automatic quasi-equilibrium volumetric set-up [16,17,28,29]. High purity argon (> 99.995%) was provided by Alphagaz (France). Around 1 g of sample was outgassed overnight at 110°C for kaolinite and 200°C for illite under a residual pressure of 10<sup>-4</sup> Pa. After outgassing, a slow, constant, and continuous flow of adsorbate was introduced into the adsorption cell through a micro-leak. The flow rate is constant, at least up to the BET domain, and can be

adjusted by the pressure imposed before the leak. If the introduction rate is low enough, the measured pressures can be considered as quasi-equilibrium pressures (in the range of  $10^{-3}$ ,  $3.10^4$  Pa) [28,29]. From the recording of quasi-equilibrium pressure as a function of time, high-resolution adsorption isotherms were obtained with more than 2000 data points for the filling of the first monolayer. Due to the large number of experimental data points, the experimental derivative of the adsorbed quantity can be calculated as a function of the logarithm of relative pressure,  $\ln(P/P_0)$ , which corresponds to the free energy adsorption energy expressed in kT or RT units [16,17,29]. The derivative adsorption isotherm can then be considered as a fingerprint of the adsorption energy distribution for the considered gaseous probe.

The total derivative adsorption isotherm on a heterogeneous surface can be simulated by using concepts describing adsorption phenomena on heterogeneous surfaces [16-18]. The adsorption isotherm on a heterogeneous surface formed with different crystal faces can be written as:

$$\theta_t = \sum_i X_i \theta_{it} \quad (1)$$

where  $\theta_t$  is the total adsorption isotherm, and  $\theta_{it}$ , are the adsorption isotherms on the different faces of the particle and  $X_i$  its contribution to  $\theta_t$ . Each crystal face should be considered as heterogeneous and  $\theta_{it}$  writes:

$$\theta_{it} = \int_{\Omega} \theta_i(\mathcal{E}) \chi_i(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (2)$$

Where  $\mathcal{E}$  is the adsorption energy,  $\Omega$  is the physical domain of  $\mathcal{E}$ ,  $\theta_i(\mathcal{E})$  a 'local' theoretical adsorption isotherm and  $\chi_i(\mathcal{E})$  the dispersion of  $\mathcal{E}$  on the  $i^{\text{th}}$  face or adsorption domain. It was shown by Villieras et al. [16,17] that derivative forms of equations (1) and (2) can be used to model experimental derivative curves (derivative isotherm summation (DIS) procedure) by using theoretical local isotherms derived from the Langmuir (with Temkin improvement to take into account lateral interactions), BET (with Hill improvement to take into account lateral interactions) [16] and Dubinin-Astakhov [17] formalisms. In the present case, the BET-Hill derived formalism was used as the local  $\theta_{it}$  isotherm in equation (1). For each local isotherm, the following parameters are obtained:  $\omega$ , the lateral interactions between two neighboring adsorbed molecules,  $\ln(P/P_0)$ , the position of the peak and  $V_m$ , the monolayer capacity.

### Atomic force microscopy

AFM images were taken at ambient conditions in air using a commercial microscope (Thermomicroscope Explorer Ecu+, Veeco instrument S.A.S). To adhere single clay particles onto a glass substrate, the suspension drop was deposited on pre-heated clean glass slides and subsequently dried (50°C, 1 h.). Different operation modes were used to achieve the AFM images of the different clay samples. For the illite and High Gloss clays, contact mode was used by using V-shaped cantilever (Ref MLCT-EXMT-BF, Veeco Instruments S.A.S). For the Kga2 sample, the images were collected by using non contact mode with etched microfabricated silicon tips (Ref 1650-00, Veeco Instruments S.A.S) at a resonance frequency of 245 kHz. AFM images were processed with the Scanning Probe Image Processor program (SPIP Version 2.3208, Image Metrology, Denmark) to correct baseline by using a fitted least mean square plane (Degree 1), to define the zero level from the height histogram and then to detect particles onto the three dimensional images.

The specific surface areas were calculated by using the procedure developed initially by Bickmore et al. [12] and recently extended by Jodin et al. [2]. Both methods cutout the particle in different horizontal slices with constant thickness and measured the corresponding perimeter  $P_z$  [30], the area  $A_z$ , at the  $z_j$  height level. From these results, two calculation methods were tested which consider either the whole particle or the top half of the particle. In the case of the whole particle (denoted  $w$ ), the following equations were used to quantify the basal specific area BSA and edge specific area ESA of each  $i$  particle:

$$ESA_i^w = \frac{\sum_{j=Z_0}^{Z_{top}} ((Z_{j+1} - Z_j) \times P_j)}{\sum_{j=Z_0}^{Z_{top}} ((Z_{j+1} - Z_j) \times A_j \times \rho)} \quad (3)$$

$$BSA_i^w = \frac{A_{z_0}}{\sum_{j=Z_0}^{Z_{top}} ((Z_{j+1} - Z_j) \times A_j \times \rho)} \quad (4)$$

where  $z_{top}$  is the maximum height measured,  $z_0$  the background level, and  $\rho$  the density of clay ( $\rho = 2.62 \text{ g/cm}^3$ ). In the case of the half particle method (denoted  $h$ ), the specific surface areas were calculated according to:

$$ESA_i^h = \frac{\sum_{j=Z_{top}/2}^{Z_{top}} ((Z_{j+1} - Z_j) \times P_j)}{\sum_{j=Z_{top}/2}^{Z_{top}} ((Z_{j+1} - Z_j) \times A_j \times \rho)} \quad (5)$$

$$BSA_i^h = \frac{A_{Z_{top}/2}}{\sum_{j=Z_{top}/2}^{Z_{top}} ((Z_{j+1} - Z_j) \times A_j \times \rho)} \quad (6)$$

At last, weight-averaged edge <ESA> and basal <BSA> specific surface areas were also calculated according to:

$$\langle ESA \rangle = \frac{\sum_i^N A_{edg}^i}{\sum_i^N m^i} \quad (7)$$

$$\langle BSA \rangle = \frac{\sum_i^N A_{bas}^i}{\sum_i^N m^i} \quad (8)$$

where  $A_{edg}^i$  and  $A_{bas}^i$  are the edge and basal area for each  $i$  particle that corresponds to the equations (3) or (5), and (4) or (6), respectively.  $m^i$  corresponds to the mass of an individual particle that corresponds to the mass of the bottom of the same equations.

## RESULTS

### SEM and TEM results

Illite SEM images (figure 2a, left) show that particles are arranged in spherical agglomerates. This arrangement results probably from water evaporation during the drying process. As a consequence, it was difficult to determine the size of the small particles of illite by SEM. On the contrary TEM images show, that particle sizes are homogenous around 40 nm, with regular hexagonal basements (figure 2a, right) as expected for well-crystallized illites.

Typical morphologies of kaolinite particles are shown in figure 2b and 2c, which clearly evidence the heterogeneity in particle sizes. As for illite pseudo hexagonal basements are



obtained and this is also the expected shape for crystallized kaolinites [31].

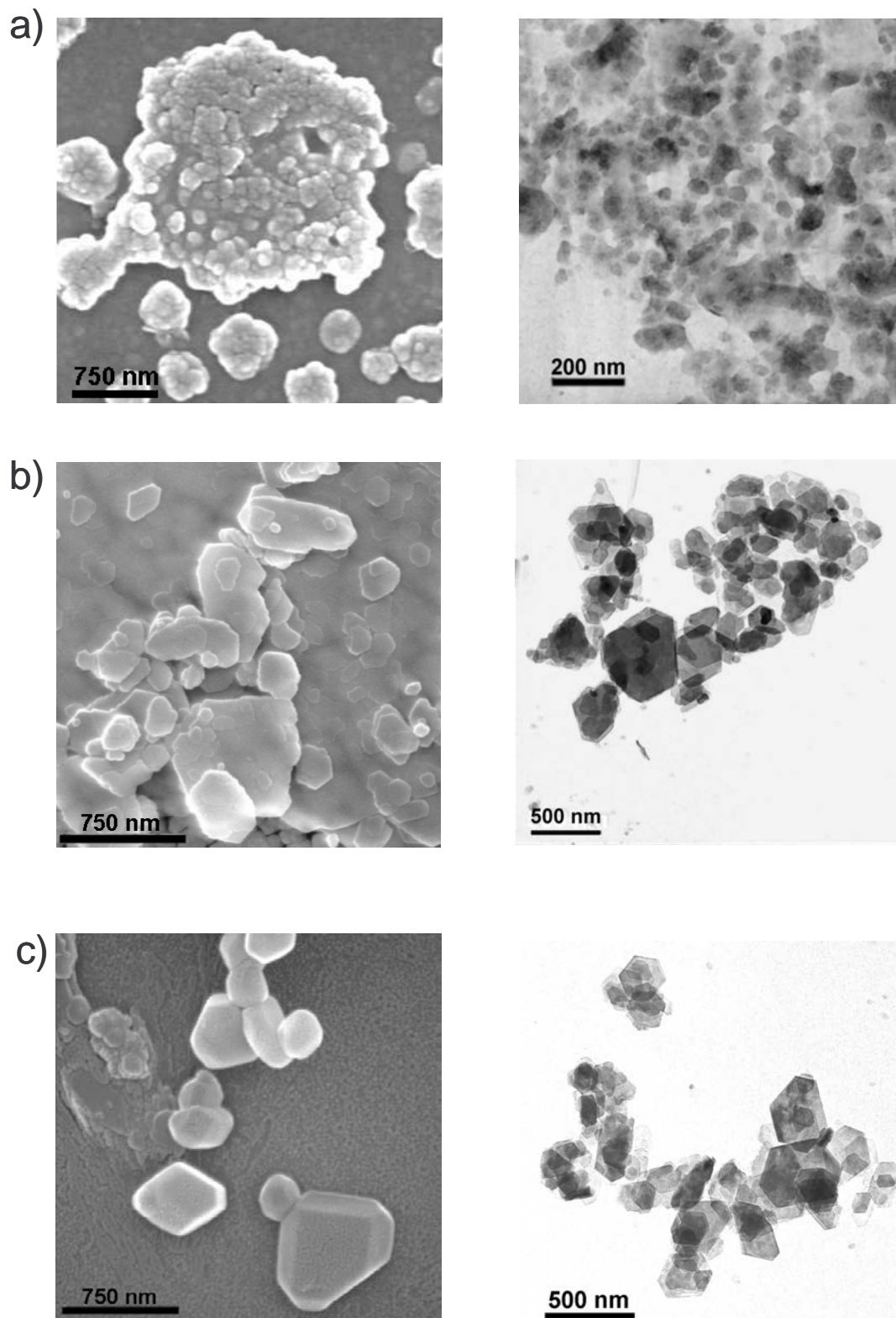


Fig.2. Morphology of (a) Illite, (b) Kga2 and (c) Khg samples studied from SEM: left and TEM: right micrographs.

Typical particle sizes can be estimated from SEM and TEM images and are given there only for indication because of the size heterogeneity and the low number of measured particles. Sizes measured from SEM range between 500 and 350 nm for Kga2 and between 620 and 480 nm for Khg. Indicative averaged lengths, obtained from TEM on 10 particles, are very similar for the two samples, around 435 nm.

### **Low-pressure argon adsorption results**

Figure 3 shows the derivatives of argon adsorption isotherms with their DIS decomposition. DIS modeling parameters are collected in table 1.

As usually observed for argon adsorption on phyllosilicates, the three derivative curves present common features [4,16,19,32]: a peak at medium energy, corresponding to the adsorption on basal faces, a shoulder and a tail at high energy (left hand side of the derivatives) assigned to the adsorption on edge faces and an exponential increase at low energy corresponding to low energy adsorption sites and multilayer adsorption. The decomposition of the derivative adsorption isotherms reveals the following trends:

For illite, 5 adsorption domains are required to model the experimental curve [18,19,20]. The three high energy domains, with a major peak located at  $\ln(P/P_0)$  around -6.95, are assigned to the adsorption on edge faces. The two low energy domains with a major peak located at  $\ln(P/P_0)$  values around -4.3 correspond to the adsorption on basal faces [19,20]. Taking into account a  $13.8 \text{ \AA}^2$  cross sectional area [33] for adsorbed argon, the surface areas derived from adsorbed amounts on corresponding domains are 38 and  $133 \text{ m}^2/\text{g}$  for edge and basal faces, respectively.

The derivatives obtained for kaolinite samples exhibit the same features: the broad peak corresponding to the adsorption on basal faces is centered on -3.90 and is modeled with two domains (1 and 2). The basal specific surface areas derived from the two domains are  $17.7$  and  $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$  for Kga2 and Khg, respectively. The high-energy part, corresponding to the adsorption on edge faces, is modeled with 3 domains (domain 3 to 5) and calculated surface areas are  $3.0$  and  $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$  for Kga2 and Khg, respectively.

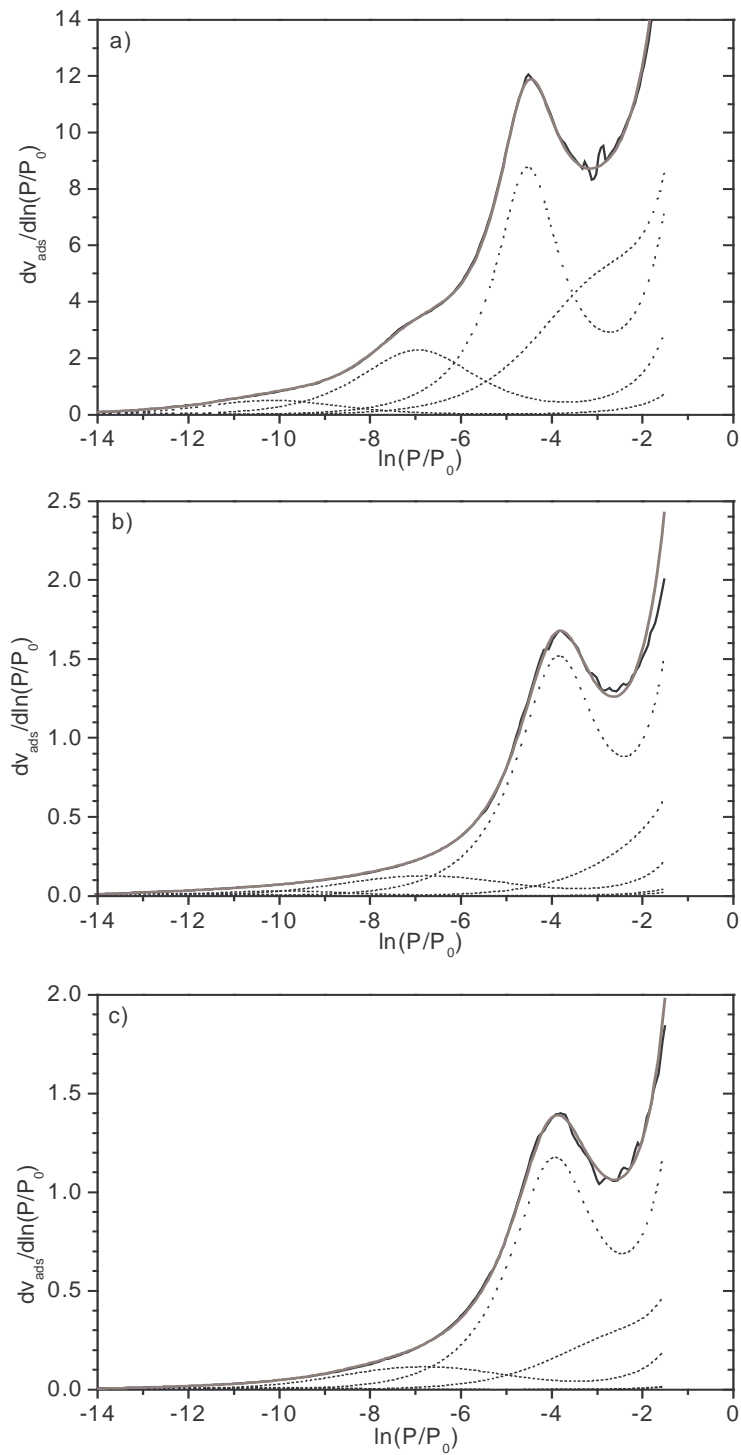


Fig. 3. Experimental derivative Ar adsorption obtained at 77 K on Na-clays: a) Illite [20, 21], b) Kga2 and c) Khg, with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation (DIS) method and BET-Hill model.

		Illite	Kga2	Khg
Domain 1	ln(P/P <sub>0</sub> )	-2.66	-2.16	-2.55
	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	16.55	1.02	0.88
	w/kt	0	0	0
	TSA (m <sup>2</sup> /g)	61.4	3.8	3.3
Domain 2	ln(P/P <sub>0</sub> )	-4.53	-3.84	-3.93
	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	19.19	3.74	3.03
	w/kt	1.7	1.3	1.2
	TSA (m <sup>2</sup> /g)	71.2	13.9	11.2
Domain 3	ln(P/P <sub>0</sub> )	-6.95	-6.78	-6.81
	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	8.00	0.61	0.55
	w/kt	0.5	-0.8	-0.8
	TSA (m <sup>2</sup> /g)	29.7	2.3	2.1
Domain 4	ln(P/P <sub>0</sub> )	-10.15	-9.93	-9.90
	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	2.03	0.13	0.04
	w/kt	0	0	0
	TSA (m <sup>2</sup> /g)	7.5	0.5	0.2
Domain 5	ln(P/P <sub>0</sub> )	-13.03	-12.16	-11.88
	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.21	0.07	0.04
	w/kt	0.5	0	0
	TSA (m <sup>2</sup> /g)	0.7	0.3	0.1

Table 1. Main parameters obtained from the application of the DIS method (BET-Hill model) to Ar adsorption at 77 K on Na-clays: illite [20, 21], Kga2 and Khg.

To estimate the mean particle dimensions of illite and kaolinite, the particles were modeled as perfect regular plates with hexagonal basements. Using particle density  $\rho$  and the basal and edge surface areas, the thickness (h) and length (l) of the particles were calculated using the following equations:

$$h = 2 / \rho \cdot BSA \quad (9)$$

$$l = 8 / \sqrt{3} \cdot \rho \cdot ESA \quad (10)$$

The calculated thickness are small for illite particles, 6 nm, and large for kaolinite particles, 43 and 53 nm for Kga2 and Khg, respectively. Mean lengths are 40, 508 and 636 nm for illite, Kga2 and Khg, respectively and are in good agreement with the information derived from SEM and TEM micrographs.

## **AFM results**

Previous studies demonstrated the relevance of the AFM investigation to quantify the geometrical features of individual particles. From the AFM images, the geometrical features of each particle could be extracted by using the two methods described below (see materials and methods). 147, 257 and 154 particle profiles were analyzed for illite, Kga2 and Kgh, respectively (figure 4), without deconvolution procedure to remove tip-sample interaction artifacts in order to minimize the number of calculation steps [2] and to check for the feasibility to derive specific surface areas from raw AFM data. In addition, no particle selection was performed to respect as soon as possible the statistical particle size distribution of the sample.

The respective histograms for individual particles of total specific surface area (figure 5) for the two calculation methods demonstrated slight differences following the consideration of whole or half of the particle. The three histograms present relatively narrow lognormal distributions for the three samples (figure 5). The comparison of maximum modes observed on these distributions with the weight-averaged total specific surface area indicated on the figure by open and filled circles revealed the heterogeneity in sizes of the analyzed particles. This comparison shows that Kgh sample is the most heterogeneous one. In fact, such variation is induced by the sensitivity of the method in the number of slice considered in the calculation; in our case approximately ten slices were considered.

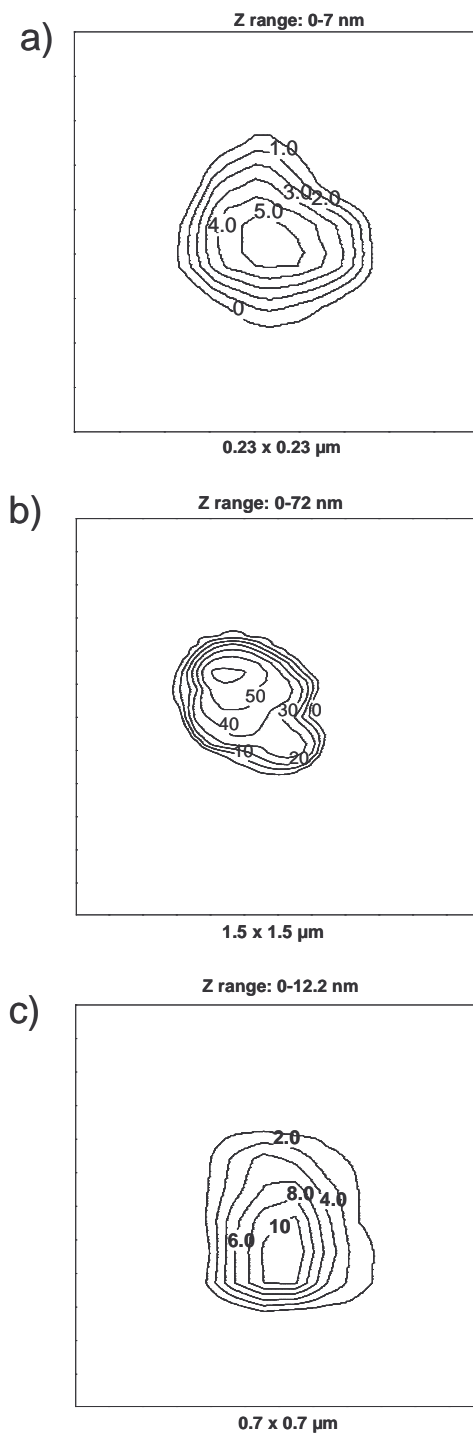


Fig. 4. Selected AFM particles cutout in different slices along the Z- profiles of: a) illite b) Kga2 and c) Khg.

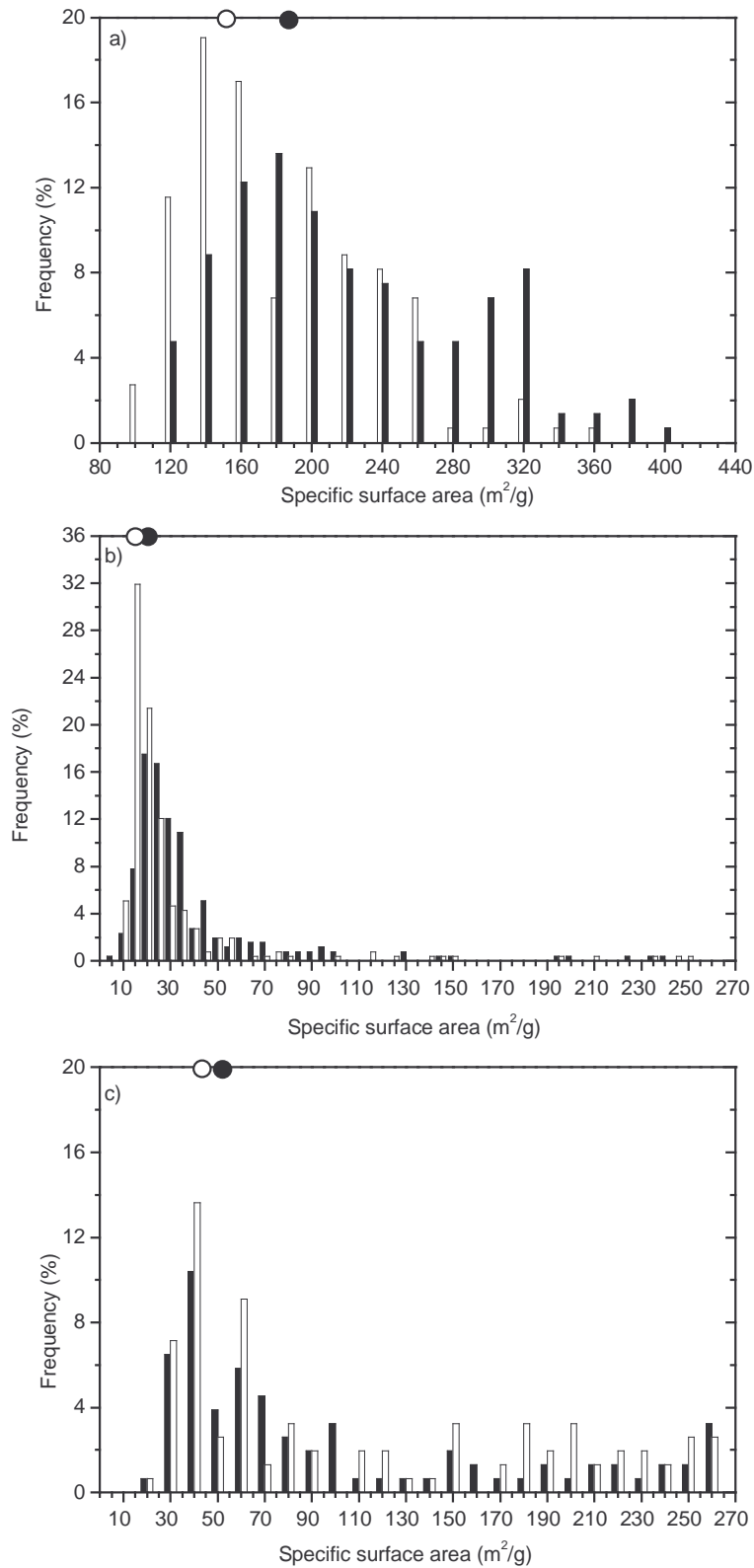


Fig. 5. Frequency histograms for specific surface area of a) illite, b) Kga2 and c) Khg. White bars: half particle calculation method, Black bars: whole particle calculation method. Circles correspond to weight averaged specific surface areas.

## DISCUSSION

The use of argon as molecular probe allows to determine adsorption energy distributions which can be used to derive geometrical properties, specific surface area and main face distribution, of crystallized solids [19,20,21]. In the case of Khg, AFM TSA derived from half or whole particle calculation methods are systematically overestimated when compared to argon (table 2). As observed by TEM and SEM this probably results from the broad particle size distribution of this sample, which prevents AFM imaging in the whole size range as suggested by the AFM surface area distribution of figure 5. In the present case the imaging technique was in favor of small particles, and thus of high specific surface areas. As a consequence, mean particles sizes derived from the two techniques are also different (table 3).

	No. particles		Ar Adsorption	AFM total particle	AFM half particle
Illite	147	ESA	38 (22%)	20.6 (11%)	29.9 (20%)
		ESA*		11 %	19 %
		BSA	133	165	120.7
		TSA	171.0	185.6	150.6
Kga2	257	ESA	3.0 (15%)	2.3 (14%)	2.3 (28%)
		ESA*		13 %	26 %
		BSA	17.7	14.2	9.8
		TSA	20.6	16.5	13.6
Khg	154	ESA	2.4 (14%)	7.3 (14%)	9.2 (22%)
		ESA*		17 %	24 (%)
		BSA	14.5	43	32.6
		TSA	16.9	50.3	41.8

Table 2. Morphological parameters of the clays obtained by low pressure argon Adsorption and AFM.

\*ESA =  $100 \times (1 - a)$  with  $a$ : slope of the linear distribution between basal surface and total surface.

		Illite	Kga2	Khg
AFM mean	Height (nm)	$6 \pm 5$	$36 \pm 54$	$11 \pm 24$
	Average Length (nm)	$55 \pm 27$	$504 \pm 484$	$155 \pm 169$
Ar Adsorption	Height (nm)	5.7	43.1	52.7
	Basal Length (nm)	46.4	587.7	734.7

Table 3. Height and basal length of clay particles obtained by Argon Adsorption and microscopy measurements AFM.

The AFM results for illite and Kga2 compare much better with argon adsorption results (table 2) whatever the calculation method (half or whole particle). Argon TSA of illite, ranges between half and whole particle AFM total surface areas. For Kga2 the AFM results



are only slightly lower than argon result. For these two samples, mean sizes derived from both techniques are also in good agreement (table 3). As already demonstrated for kaolinites, this shows that AFM can be used to estimate specific surface areas of very small clay particles as it is the case for illite.

However, calculated specific surface areas do not allow choosing for the appropriate AFM calculation method. The comparison of geometrical indexes can be used for that purpose. Indeed, for the illite and Kga2 it is possible to obtain AFM ESA/TSA ratios consistent with the values measured by argon adsorption. In that case, the reliable calculation method is determined without ambiguity: half particle method for illite and total particle procedure for the kaolinite. It can be pointed out that in the case of Kga2, the best calculation method to derive ESA/TSA gives also the closest argon and AFM TSA. In addition, the obtained 0.14 ratio is also in good agreement with the results of Sutheimer et al. [31], Zhou et al. [34] and Bickmore et al. [12] who measured 170, 170 and 77 Kga2 particles, respectively. In the three cases, reported ESA/TSA were 0.18, calculated with whole particle method without tip deconvolution by Sutheimer et al. [31] and Zhou et al. [34] and the half particle method with tip deconvolution by Bickmore et al. [12]. The mean height of Kga2 determined to 41nm by Sutheimer et al. [31] and Zhou et al. [34] is also in good agreement with our results obtained with argon and AFM whole particle method (table 3). Although the total specific surface area of Khg was overestimated, its ESA/TSA ratio was interestingly reliable by using, as for Kga2, the whole particle method.

The fact that comparable ESA/TSA can be obtained from argon and AFM for Khg suggests that particle shape does not depend so much on particle size distribution, i.e. that the shape of big Khg particles, not analyzed by AFM, is close to the shape of the small Khg particles. The independence between particle size and particle shape was analyzed for the three samples by plotting basal surface area of each particle as a function of its total surface area, by considering geometrical surface areas which favors big particles (figure 6 left) and specific surface areas which favors small particles (figure 6 right). On the obtained figures, linear relationships are obtained in each case. For illite and Kga2, calculated slopes corresponding to BSA/TSA are identical when big or small particles are favored.

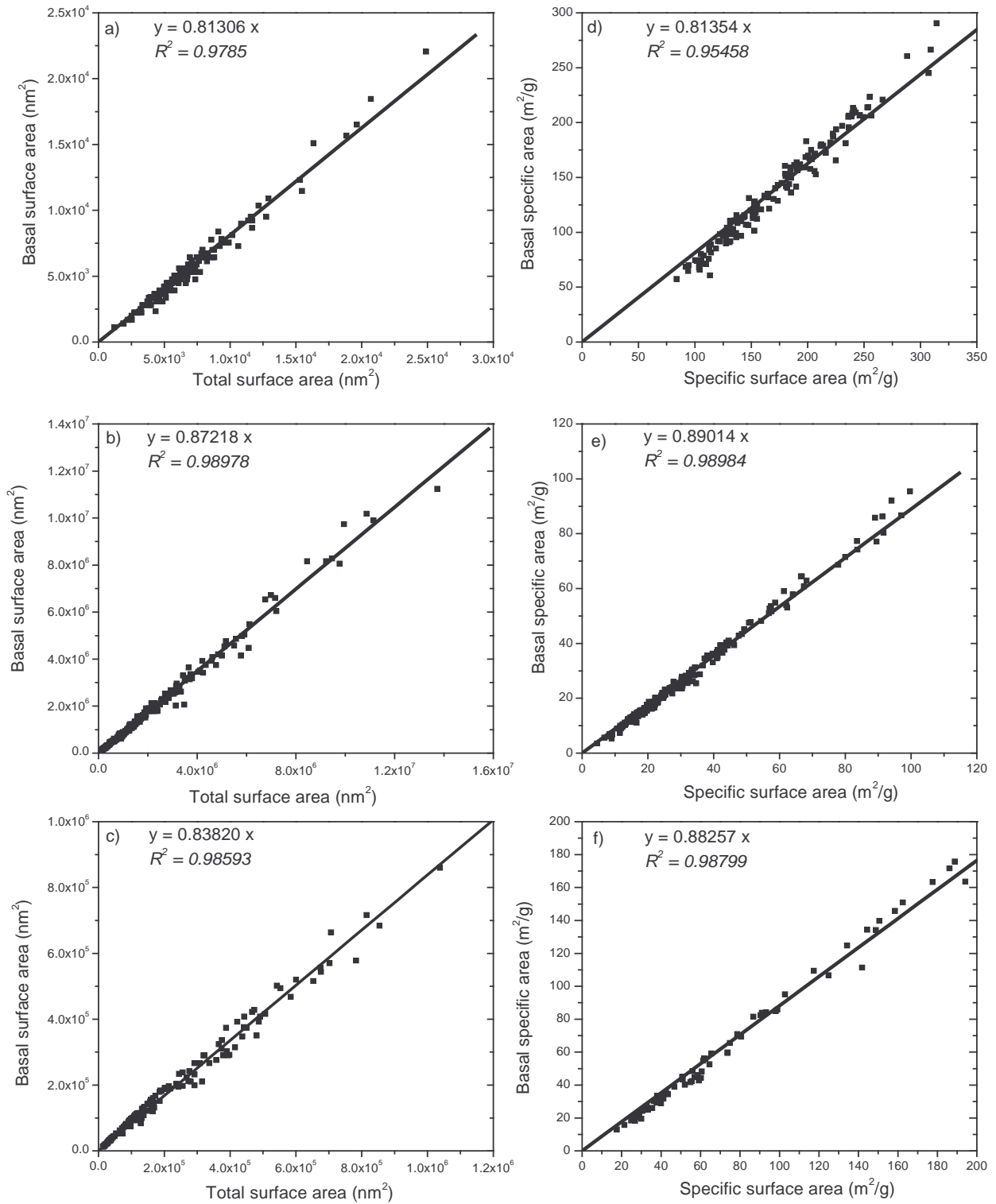


Fig. 6. Comparison between basal and total surface areas of illite (a and d), Kga2 (b and e) and Khg (c and f), expressed in terms of particle geometrical areas (a, b and c) or particle specific surface areas (d, e and f) by using half particle calculation method (illite) and whole particle calculation method (kaolinites).

This means that for these two samples, particle shape can be considered as constant, whatever the particle size. This is not the case for Khg as different slopes are obtained for small and big particles. The mean AFM BSA/TSA and argon adsorption BSA/TSA range between the two calculated Khg slopes of figure 6. It can be concluded that ESA/TSA of big particles, not analyzed by AFM, is probably higher than 0.17 (as derived from the slope on fig 6c). As similar BSA/TSA (or ESA/TSA) argon and AFM values are obtained for this sample, big Khg particles contribute significantly to the sample mass but only slightly to edge and basal surface areas.

## CONCLUSION

The present study shows that excellent agreement can be obtained between the routine AFM and argon adsorption determination of total, basal and edge surface areas of non swelling clay minerals. For samples having broad particle size distribution argon adsorption is more accurate than AFM because of the huge amount of particles in the adsorption system: in the present study, around  $1.9 \cdot 10^{15}$  and  $1.2 \cdot 10^{13}$  and  $2.5 \cdot 10^{14}$  particles for illite, Kga2 and Khg, respectively. The advantage of AFM is that it enables to obtain distributions of surface areas and other parameters and informs on particle size and surface heterogeneities. In addition, AFM is more popular and accessible than low pressure gas adsorption. It seems then useful to propose guidelines for usable and accurate implementation of the AFM approach to derive geometrical properties of clay minerals. Concerning the calculation method, the present study confirms that tip deconvolution that is time consuming is not obligatory. The main question concerns the choice between half and whole particle calculation methods. It seems that whole particle method should be used for big particles as it is the case in other studies with kaolinite. For small particles such as the studied illite half method is the recommended method. Whatever the particle size heterogeneity, accurate AFM TSA is not critical to derive accurate aspect ratio. This aspect ratio can be estimated by considering the slope between total and basal surface area (as in figure 6a, b, c). The comparison with total and basal specific surface areas (figure 6d, e, f) provide also a good indication on the dependence between particle size and particle shape. The AFM specific surface area can be independently validated and precised by using conventional gas adsorption setups (nitrogen BET) which are much more popular and easy to find than low pressure quasi-equilibrium gas adsorption devices.

**Acknowledgment:** the authors thank INTAS European program (00-505 project) and GDR PARIS for financial support.

## REFERENCES

- [1] C. Tournassat, A. Neaman, F. Villieras, D. Bosbach, L. Charlet, *Amer. Mineral.* 88 (2003) 1989.
- [2] M.C. Jodin, F. Gaboriaud, B. Humbert, *Am. Mineral.* 89 (2004) 1456.
- [3] J.M. Cases, P. Cunin, Y. Grillet, C. Poinsignon, J. Yvon, *Clay Miner.* 21 (1986) 55.
- [4] J.M. Cases, F. Villieras, L. J. Michot, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sci. Terre Plan.* 331 (2000) 763.
- [5] K.L. Nagy, in: K.L. Nagy, A.E. Blum (Eds.), *Scanning probe microscopy of clay minerals*, The Clay Mineral Society, Boulder CO, 1994, p. 204.
- [6] G. Kollensperger, G. Friedbacher, A. Krammer, *Fresen. J. Anal. Chem.* 363 (1999) 323.
- [7] C.M. Eggleston, in: K.L. Nagy, A.E. Blum (Eds.), *Scanning probe microscopy of clay minerals*, The Clay Mineral Society, vol. 7, Boulder CO, 1994, p. 1.
- [8] C.M. Eggleston, G. Jordan, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 1919.
- [9] F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 967.
- [10] B. Prelot, F. Villieras, M. Pelletier, G. Gerard, F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, J. Perrone, M. Fedoroff, J. Jeanjean, G. Lefevre, L. Mazerolles, J.L. Pastol, J.C. Rouchaud, C. Lindecker, *J. Colloid Interface Sci.* 261 (2003) 244.
- [11] M. Zbick, R.S.C. Smart, in: H. Kodama, A. Mermut, J. Torrance (Eds.), *Clays for our Future. Proceedings of the International Clay Conference, Ottawa, Canada, 1997*, p. 361.
- [12] B.R. Bickmore, K.L. Nagy, P.E. Sandlin, T.S. Crater, *Am. Mineral.* 87 (2002) 780.
- [13] E. Balnois, S. Durand-Vidal, P. Levitz, *Langmuir* 19 (2003) 6633.
- [14] M. Zbik, R.S.C. Smart, *Clays Clay Miner.* 46 (1998) 153.

- [15] O. Lietard, J. Yvon, J.F. Delon, R. Mercier, J.M. Cases, In: P. Somasundaran (eds.), in: Fin particles Processing, vol. 1, New York, 1980, p. 558.
- [16] F. Villiéras, J.M. Cases, M. François, L.J. Michot, F. Thomas, *Langmuir* 8 (1992) 1789.
- [17] F. Villiéras, L.J. Michot, F. Bardot, J.M. Cases, M. François, W. Rudzinski, *Langmuir* 13 (1997) 1104.
- [18] F. Villiéras, L.J. Michot, F. Bardot, M. Chamerois, C. Eypert-Blaison, M. François, G. Gérard, J.M. Cases, *C. R. Geosciences* 334 (2002) 597-609.
- [19] F. 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, Thèse de Doctroat en Géosciences, Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy, 1998.
- [20] F. Bardot, F. Villiéras, L.J. Michot, M. François, G. Gérard, J.M. Cases, *J. Dispersion Sci. Technol.* 19 (1998) 739.
- [21] L.J. Michot, F. Villiéras, *Clay Miner.* 37 (2002) 39.
- [22] C. Eypert-Blaison, F. Villiéras L.J. Michot, M. Pelletier, B. Humbert, J. Ghanbaja, J. Yvon, *Clay Miner.* 37 (2002) 531.
- [23] B. Prélot, F. Villiéras, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo, F. Thomas, C. Poinsignon, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003)343.
- [24] Z. Zhou, W.D. Gunter, *Clays Clay Miner.* 40 (1992) 365.
- [25] P.M. Costanzo, S. Guggenheim, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 371.
- [26] T. Delineau, Les argiles kaoliniques du bassin des charentes (france) : Analyses typologique, cristalochimique, spéciation du fer et applications. Thèse de Doctroat en Géosciences, Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy, 1994.
- [27] M. Sayed Hassan, F. Villiéras, A. Razafitianamaharavo, L. J. Michot, Submitted to *Langmuir* (2005).
- [28] L.J. Michot, M. François, J.M. Cases, *Langmuir* 6 (1990) 677.

- [29] F. Villieras, L.J. Michot, J.M. Cases, I. Berend, F. Bardot, M. François, G. G., J.Yvon, in: W. Rudzinski, w.A. Steele and g. Zgrablich (Eds.), Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces, in: Studies Surface in Surface Science and Catalysis, vol. 104, Elsevier Science, Amesterdam, 1997, p. 573.
- [30] B.R. Bickmore, E. Rufe, S. Barrett, M.F.J. Hochella, Am. Mineral. 88 (2003) 709.
- [31] S.H. Sutheimer, P.A. Maurice, Q. Zhou, Am. Mineral. 84 (1999) 620.
- [32] L.J. Michot, F. Villieras, M. François, J. Yvon, R. Le Dred, J.M. Cases, Langmuir 10 (1994) 3765.
- [33] A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci. 23 (1967) 577.
- [34] Q. Zhou, Surface characteristics and dissolution kinetics of two standard kaolinites, Master's, Kent State University, 1996.

### II.3. Hétérogénéités morphologiques microscopiques des illites $K^+$ (comparaison avec l'illite $Na^+$ )

Cette partie traite de l'hétérogénéité morphologique de l'illite K afin d'étudier l'influence de la nature du cation superficiel compensateur sur les hétérogénéités morphologiques. Après dispersion selon le même protocole utilisé pour l'illite sodique, l'échantillon est analysé par mode non contact.

#### Surfaces spécifiques selon les deux méthodes

Les aires spécifiques latérales, basales, et totales sont calculées à partir des dimensions individuelles des particules selon les deux méthodes décrites dans l'article.

La distribution des surfaces spécifiques de 198 particules de l'illite potassique montre que les particules analysées sont très dispersées en tailles allant de 80 à 360  $m^2/g$ . Le mode de la surface spécifique est à peu près identique dans les deux cas, que la surface soit calculée à partir de la méthode w (totale) ou h (moitié).

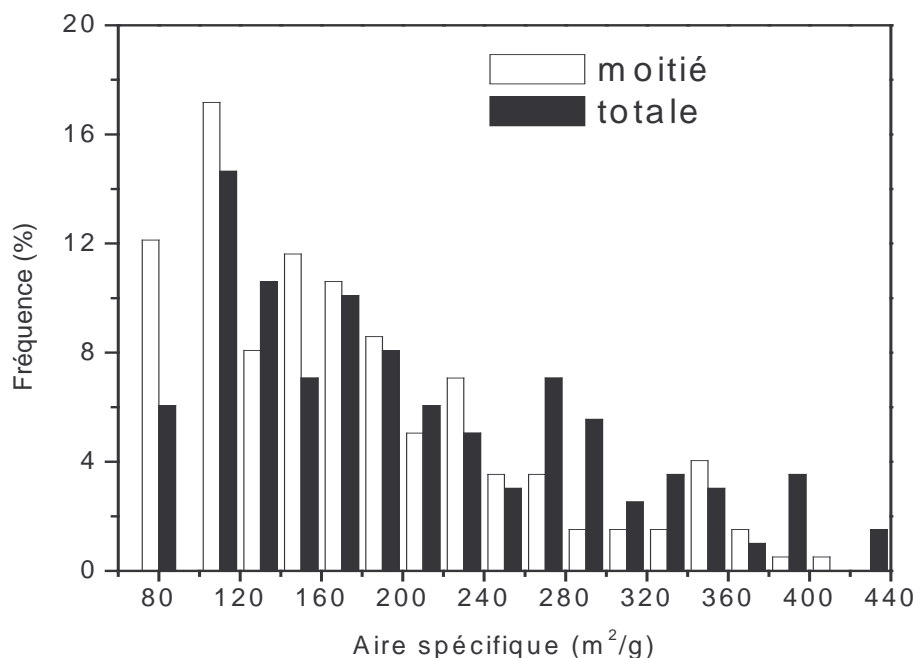


Figure II.1. : Histogramme en fréquence des aires spécifiques totales individuelles de l'illite potassique d'après l'analyse des images AFM, selon les deux méthodes (w et h) de calcul.

Puisque l'échantillon est trop dispersé en taille, il est nécessaire de valider l'approche de calcul pour l'illite K, les résultats obtenus sont comparés aux valeurs moyennes d'adsorption d'argon, ces résultats montre que la surface spécifique et le facteur de forme sont sousestimés par rapport aux mesures d'adsorption d'argon mais celles obtenues par la moitié des particules sont en accord avec celles de gaz. Ceci montre que la méthode de calcul la plus adéquate est celle basée sur la prise en compte de la moitié de la particule.

	Adsorption d'argon	AFM (w)	AFM (h)
ASB	123	117.4	95.6
ASL	37	12.3	16.9
AST	160	129.7	112.5
ASL*	-	10%	15%
(ASL/ AST) x 100	23 %	10%	15%

Tableau II.2.: Valeurs des aires spécifiques basales ASB et latérales ASL et totales AST de l'illite potassique obtenus par adsorption d'argon (Bardot 1998) et par AFM selon les deux méthodes (paragraphe 1). ASL\* : pente de la droite de distribution surface totale et basale ( $\text{nm}^2$ ) x 100.

Ces résultats sont accord avec ceux obtenus pour l'illite Na qui supposent que la méthode h est le plus performante dans le cas de l'illite.

### Dimensions des particules

Dans la suite de l'étude, la méthode h est utilisée dans la détermination des paramètres géométriques. L'analyse globale montre que les particules d'illite K sont plus dispersées que celles des particules sodiques, variant de 3 à 16 nm pour le potassium et de 4 à 11 nm pour le sodium. La différence des valeurs entre les deux cations est liée aux fait que les particules potassiques analysées sont plus petites que les sodiques.



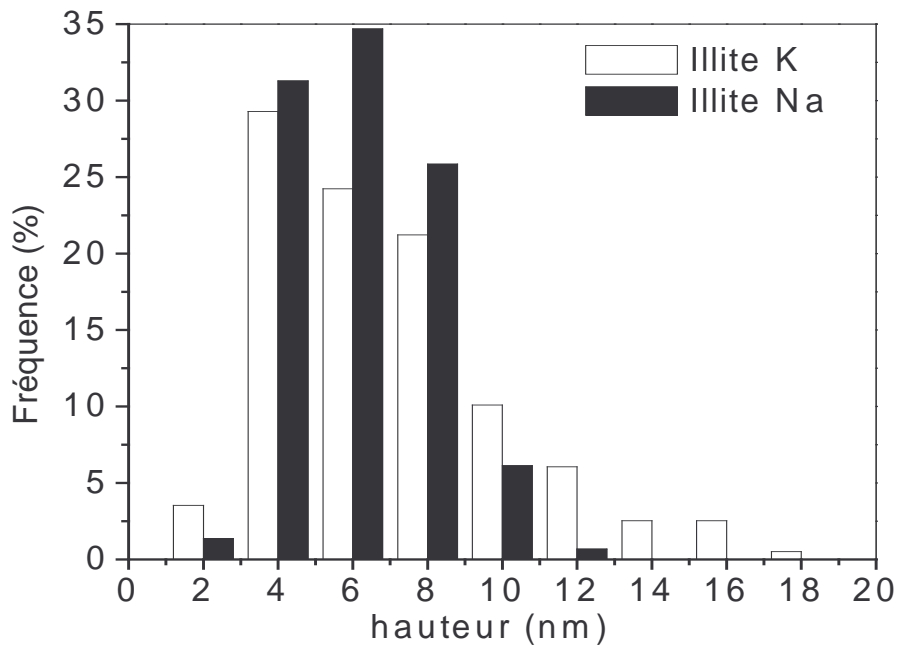
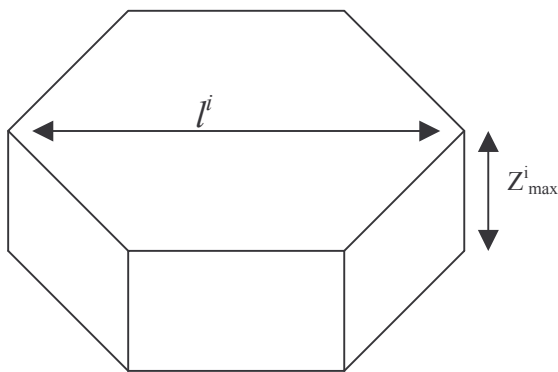


Figure II.2. : Histogramme en fréquence des hauteurs des particules individuelles de 198 et 147 d'illite Na et d'illite K respectivement d'après l'analyse des images AFM, selon la méthode h.

Afin de mieux déterminer l'influence des cations sur les propriétés géométriques, on suppose que les particules sont parfaitement hexagonales, la longueur et la hauteur moyenne sont calculées à partir des expressions suivantes :



$$S_{\text{basale}} = 3\sqrt{3} \times (l^i)^2$$

$$S_{\text{latérale}} = 6 \times l^i \times Z_{\max}^i$$

$$m = \frac{3\sqrt{3}}{2} \times (l^i)^2 \times \rho \times Z_{\max}^i$$

Figure II.3. : Représentation d'une particule d'argile parfaitement hexagonale.

La figure II.3. représente une particule d'illite ou de kaolinite parfaitement hexagonale et de hauteur  $Z_{max}$  et de longueur  $l$ , la masse de la particule est déduite des paramètres géométriques et de la masse volumique de la kaolinite et de l'illite ( $2.62 \text{ g/cm}^3$ ).

Le tableau II.3. présente la comparaison des paramètres obtenus par adsorption d'argon et par AFM (méthode h). Malgré cette dispersion sur les hauteurs, le mode est proche de celui en adsorption de gaz.

	Adsorption d'argon	AFM méthode (h)
Hauteur (nm)	6.2	$7 \pm 4$
Longueur (nm)	47.6	$77 \pm 22$

Tableau II.3. : Hauteur et longueur moyennes des particules d'illite potassique obtenues par adsorption d'argon et par AFM.

Par ailleurs et par rapport à l'argon, l'AFM surestime la valeur de la longueur, tandis que la hauteur obtenue a une bonne corrélation avec celles de gaz. Les résultats obtenus par AFM pour l'illite potassique sont en accord avec ceux de l'illite sodique.

### Effet de la taille sur le facteur des formes des particules

Pour étudier l'effet des tailles élémentaires sur les facteurs de forme, la distribution des surfaces basales en fonction des surfaces totales a été comparée à celle des surfaces spécifiques (figure II.4.). La distribution linéaire obtenue dans le 2 cas montre que les tailles des particules influence le rapport ASB/AST, les facteurs de forme sont différents pour les grosses particules (15 %) et les petites particules (11%). Les particules les plus grosses sont moins dispersées sur la lame que les petites ce qui empêche la mesure précise des surfaces.

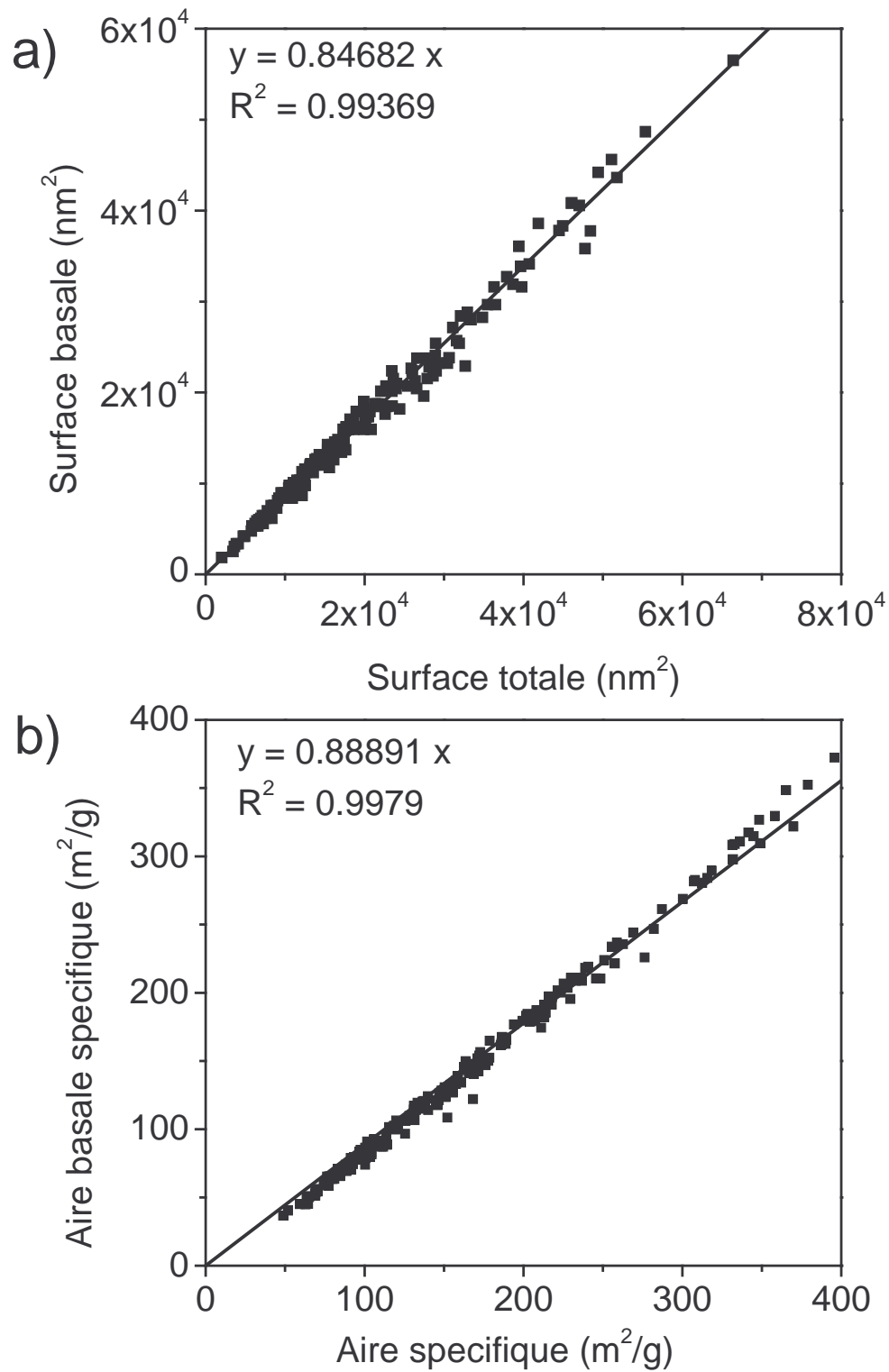


Figure II.4. : Distribution de la surface basale en fonction de la surface totale, exprimée en terme de surface (a) ou en terme de surface spécifique (b).

En conclusion même si l'échantillon potassique est moins dispersé (agrégation), les résultats obtenus par la méthode de la demi- particule sont également très proches des valeurs globales d'adsorption d'argon comparés aux valeurs obtenues par la méthode de la particule entière.

## **II.4. CONCLUSION**

On peut conclure qu'une étude de routine par microscopie à force atomique, qui est populairement plus accessible, que l'adsorption d'argon, permet d'évaluer quantitativement les hétérogénéités morphologiques des solides.

Une analyse aléatoire des particules de différentes tailles, à partir d'images obtenues, par microscopie à force atomique, calibrée sur des mesures moyennes faites par adsorption d'argon, s'est révélée être une technique tout à fait adaptée pour décrire les hétérogénéités morphologiques.

Une limitation de l'AFM réside encore dans le choix entre les deux méthodes de calcul (w et h) lorsque les mesures par adsorption de gaz ne sont pas disponibles.

Par ailleurs, ce travail a permis de mettre en évidence que pour les solides analysés, l'hétérogénéité morphologique et donc le facteur de forme, est globalement indépendante de la taille des particules.

## Chapitre III

Etude de l'hétérogénéité  
énergétique superficielle

## III. ETUDE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ ÉNERGÉTIQUE SUPERFICIELLE

### III.1. INTRODUCTION

Comme cela a été discuté dans l'introduction, l'adsorption d'argon sur les surfaces de phyllosilicates chargés a permis de mettre en évidence que cette molécule s'adsorbe sur les faces basales via une double interaction avec a) les oxygènes des plans basaux et b) les cations compensateurs superficiels.

Dans le cas des kaolinites, les cations compensateurs sont essentiellement portés par les faces latérales mais, du fait de substitutions possibles du silicium par l'aluminium dans les tétraèdres et de l'aluminium par des cations divalents ( $\text{Fe}^{2+}$  essentiellement) dans les octaèdres, la présence de cations sur les faces basales n'est pas exclue. L'étude des isothermes d'adsorption basse pression après échanges des cations superficiels avec des cations monovalents tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , devrait permettre :

- De déterminer l'évolution du profil de pic d'adsorption d'argon sur les faces basales et latérales en fonction de la nature des cations superficiels.
- De déterminer s'il existe des sites chargés sur la surface basale des kaolinites.
- De déterminer l'influence de la nature des cations sur les propriétés géométriques des faces basales et latérales.

Dans cette partie les échantillons étudiés sont des kaolinites de référence de la Clay Mineral Society KGa1, KGa2, une kaolinite industrielle (High Gloss) et une kaolinite de Decazeville (Devidal et *al.*, 1996 ; 1997) .

### **III.2. The role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites**

M. Sayed Hassan, F. Villieras,\* A. Razafitianamaharavo, L. J. Michot

*Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 INPL&CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France*

**\* Corresponding author**

E-mail: [Frederic.Villieras@ensg.inpl-nancy.fr](mailto:Frederic.Villieras@ensg.inpl-nancy.fr)

## **ABSTRACT**

Textural and energetic properties of kaolinite were studied by low-pressure argon adsorption at 77 K. The heterogeneity of four kaolinites (two low-defect and two high-defect samples) modified on their surface by cation exchange with  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , or  $\text{K}^+$  was studied by DIS analysis of the derivative argon adsorption isotherms. The comparison between the derivative adsorption isotherms shows that the nature of the surface cation influences the adsorption phenomena on edge and basal faces. In the case of basal faces, two adsorption domains are observed: for the first one, argon adsorption is slightly sensitive to the nature of the surface cation; for the second one, argon adsorption energy depends on the nature of surface cation suggesting their presence on theoretically uncharged basal faces.

This study also shows that the shape of elementary particles, as derived from basal and edge surface areas, changes with the nature of cation. This anomalous result is due to the decrease of edge surface area with increasing the size of the cation. This surface cation dependence can be accounted for the area occupied by the edge surface cations in the first argon monolayer.

**Key words:** Kaolinite, Surface cations, Adsorption, Argon, Heterogeneity, Basal surface area, Edge surface area.



## **INTRODUCTION**

Clay minerals play an important role in soils and sediments due to large specific surface area, negative surface charges, and reactive surface hydroxyl groups which are involved in cations exchanged and sorption phenomena. For kaolinite, it has been reported that wettability, aggregation, dispersion, and flotation are affected by its crystal structure and surface properties.<sup>1-7</sup> To understand the various mechanisms involved the surface properties of kaolinite materials should be determined precisely. The surface of kaolinite particles can be considered as heterogeneous as crystallites present at least two different types of faces, basal and edge faces, with different surface chemistry and exchange properties. Therefore, several works have been devoted to the study of the chemical properties<sup>8</sup> and geometrical heterogeneities of kaolinites by using adsorption techniques<sup>9-14</sup> and microscopies such as scanning electron, transmission electron and atomic force microscopies coupled to image analysis.<sup>15-19</sup>

Despite the increasing number of studies devoted to the analysis of kaolinite surface properties, the location of surface sites concerned in the cation exchange reaction is still under debate. It is generally admitted that these reactive surface sites are mainly located on the edge faces.<sup>14</sup> However, some Al<sup>3+</sup> for Si<sup>4+</sup> and Mg<sup>2+</sup> for Al<sup>3+</sup> substitutions can take place in the kaolinite structure generating permanent negative charges on basal faces compensated by interlayer or surface cations. In addition, Grim<sup>20</sup> proposed that exchanged cations are also found on basal faces, associated to Al–OH hydroxyls. This was also suggested by Zhou et al.<sup>21</sup> and Bersillon et al.<sup>22</sup> to account for the ionization magnitude of kaolinite and cation adsorption with pH. In their study, Ma et al.<sup>23</sup> concluded also that exchangeable cations occur mostly on the edges and on the basal surfaces.

The presence of surface cations can be indirectly assessed by using low-pressure gas adsorption techniques. Indeed, it was demonstrated by Bardot et al.<sup>24</sup> that argon adsorption energy distributions are very sensitive to the charge and the size of surface cations of illites. Low-pressure adsorption techniques can also be used to distinguish between adsorption on basal and edge faces of clay minerals by taking advantage of different chemical and physical properties of these two faces.<sup>9,12,14,25-28</sup> A low-pressure technique can then be used to study the influence of surface exchanged cation on energetic properties and heterogeneities of basal

and edge faces of kaolinite samples. For that purpose, two low-defect and two high-defect kaolinites were exchanged with  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$  and further analyzed by Ar adsorption at 77 K.

## **MATERIALS AND METHODS**

### **Solid Preparation**

Four pure kaolinites were used. Kaolinites Kga1 (low-defect kaolinite) and Kga2 (high-defect kaolinite) were obtained from the Source Clay Repository of the Clay Minerals Society;<sup>29</sup> kaolinite Khg (High Gloss) is an industrial sample and Kdec (Decazeville kaolinite) was obtained on Decazeville area (France). Mean crystallinities derived from the R1 infrared test show that Kga1 and Kdec are well crystallized, whereas Kga2 and Khg are less ordered samples. Prior to experiments, kaolinite samples were purified and exchanged to  $\text{X}^+$  ( $\text{X}^+ = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , or  $\text{K}^+$ ) by sedimentation of coarse particles, carbonate dissolution at pH 5, 80 °C in sodium acetate-acetic acid buffer, three exchanges in  $\text{XCl}$  1 M followed by several washing and centrifugation cycles to remove excess ions. In the case of the Decazeville sample, the possessed amount is very low and exchanges were performed on the same sample, prior to adsorption experiments; chemical analyses were not possible for this sample.

### **Chemical Analyses**

Chemical analyses were obtained at the “Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques” (Nancy, France) by emission spectrometry using inductively coupled plasma source and an atomic emission source (ICP-AES). Relative analytical uncertainties are estimated at 1–2% except for  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5%).

### **X-ray Diffraction**

Powder X-ray diffraction patterns (XRD) were recorded using a D8 Bruker diffractometer with monochromated  $\text{Co-K}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$ ) and operating at 35 kV and 45 mA. Spectra were recorded on unoriented samples. The scattering coherent length  $l_{001}$  was determined using Scherrer<sup>30</sup> equation and half-height width of 001 diffraction band.

### Nitrogen Specific Surface Areas

Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K were recorded on a step by step automatic home-built setup. Pressures were measured by using a 0-1000 Pa and a 0-100000 Pa Baratron type pressure sensors provided by Edwards. The nitrogen saturation pressure was recorded in situ by using an independent 0–100000 Pa Baratron type pressure sensor provided by Edwards. Prior to adsorption, the samples were outgassed overnight at 120°C and under a residual pressure of 0.01 Pa. Nitrogen N55 (purity > 99.9995%) used for experiments was provided by Alphagaz (France).

Specific surfaces areas (SSA) were determined from adsorption data by applying the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation<sup>31</sup> and by using 16.3 Å<sup>2</sup> for the cross sectional area of nitrogen.<sup>32</sup> In the present study, the error in the determination of the SSA was estimated as ±1 m<sup>2</sup>/g. Micropores volumes and nonmicroporous surface areas were obtained using the *t*-plot method proposed by De Boer et al.<sup>33</sup>

### Low-Pressure Argon Adsorption at 77 K

Low-pressure isotherms of argon adsorption at 77K were recorded on a lab-built automatic quasi-equilibrium volumetric setup.<sup>9,12,34,35</sup> High purity argon (> 99.995%) was provided by Alphagaz (France). Around 1 g of sample was outgassed overnight at 110 °C for kaolinite under a residual pressure of 10<sup>-4</sup> Pa. The quasi-equilibrium technique provides more than 2000 experimental data points which are plotted as the first derivative of the adsorbed quantity as a function of the logarithm of relative pressure, ln(P/Po), which corresponds to the free energy adsorption expressed in kT or RT units. The derivative adsorption isotherm can then be considered as a fingerprint of the adsorption energy distribution for the considered gaseous probe.

The total derivative adsorption isotherm on a heterogeneous surface can be simulated by using concepts describing adsorption phenomena on heterogeneous surfaces.<sup>9,12,28</sup> The adsorption isotherm on a heterogeneous surface formed with different crystal faces can be written as:

$$\theta_t = \sum_i X_i \theta_{it} \quad (1)$$

Where  $\theta_t$  is the total adsorption isotherm, and  $\theta_{it}$ , are the adsorption isotherms on the different faces of the particle and  $X_i$  its contribution to  $\theta_t$ . Each crystal face should be considered as heterogeneous and  $\theta_{it}$  writes:

$$\theta_{it} = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

Where  $\mathcal{E}$  is the adsorption energy,  $\Omega$  is the physical domain of  $\varepsilon$ ,  $\theta_i(\varepsilon)$  is a 'local' theoretical adsorption isotherm, and  $\chi_i(\varepsilon)$  is the dispersion of  $\mathcal{E}$  on the  $i^{\text{th}}$  face or adsorption domain. It was shown by Villieras et al.<sup>9,12</sup> that derivative forms of equations (1) and (2) can be used to model experimental derivative curves by using theoretical local isotherms derived from the BET and Dubinin-Astakhov formalisms (derivative isotherm summation (DIS) procedure). In the present case, the BET derived formalism was used as local  $\theta_{it}$  isotherm in eq. 1. For each local isotherm, the following parameters are obtained:  $\omega$ , the lateral interactions between two neighboring adsorbed molecules,  $\ln(P/P_0)$ , the position of the peak, the normal interaction (C) between the surface, and an adsorbed molecule and the monolayer capacity (amount of gas adsorbed) (Vm). The intensity of lateral interactions must be considered as the best-fit parameter enclosing further information about the heterogeneity of the considered adsorption domain as  $\omega$  decreases with the spreading of normal adsorption energies.<sup>35</sup> Total DIS specific surface area is obtained from the total monolayer capacity by the summation of local monolayer capacities and by taking into account a cross sectional area of  $13.8 \text{ \AA}^2$ .<sup>36</sup>

## Results and Discussion

### Chemical Analyses

Table 1 shows that chemical analyses obtained on Kga1, Kga2, and Khg correspond well to kaolinite clay minerals. It can be observed that surface cation concentrations are obtained for all samples in the case of potassium but not in the case of sodium except for Kga1. For this later, lithium was also analyzed, and its concentration in the sample was also not negligible. Kga1 and Kga2 samples contain also iron, and magnesium is observed only for Kga1. It can be noticed that samples composition with the surface cation can be considered constant, within the experimental error of the chemical analyses. Other elements generally

associated to kaolinites such as TiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are also present in constant amounts suggesting that they are probably associated to kaolinite particles as generally considered.

The cations exchangeable capacity derived from surface exchanged cations are 10.4, 1.5 and 2.3 meq/ 100 g for Kga1, Kga2, and Khg, respectively. They appear rather high for Kga1. For this sample, the high exchange cationic capacity can be assigned to the presence of some charged 2:1 clay layers, as suggested by the presence of magnesium and already observed by other authors.<sup>37</sup>

	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	P.F.	Li <sub>2</sub> O
Kga1 Li	45.52	37.8	0.38	0.2	< L.D.	< L.D.	1.67	0.12	14.09	0.07
Kga1 Na	45.35	37.85	0.37	0.19	0.25	< L.D.	1.81	0.12	13.86	-
Kga1 K	45.72	37.55	0.43	0.27	< L.D.	0.49	1.62	0.12	13.6	-
Kga2 Li	43.68	37.75	1.05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2.09	0.1	14.15	0.02
Kga2 Na	43.78	37.86	1.1	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2.12	0.12	14.22	-
Kga2 K	44.39	37.94	1.12	< L.D.	< L.D.	0.07	2.12	0.1	14.22	-
Khg Li	46.37	38.85	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.41	0.23	14.62	0.01
Khg Na	46.13	38.59	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.38	0.23	14.47	-
Khg K	45.31	38.79	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.11	0.45	0.11	14.79	-

Table 1. Chemical analyses obtained by ICP-AES of exchanged Kga1, Kga2 and Khg samples.

### Nitrogen Specific Surface Areas

Adsorption–desorption isotherms obtained from N<sub>2</sub> at 77 K are displayed on figure 1 for Kga2. Similar features are obtained for the isotherms recorded for each sample (type III isotherms), with a very low hysteresis between adsorption and desorption. Such a low hysteresis is classically observed in the case of kaolinites<sup>38,39</sup> and is assigned to bevelled shape mesopores.

BET specific surface areas are collected in table 2. T-plots did not show the presence of significant amounts of micropores, as also suggested by the features of adsorption isotherms.

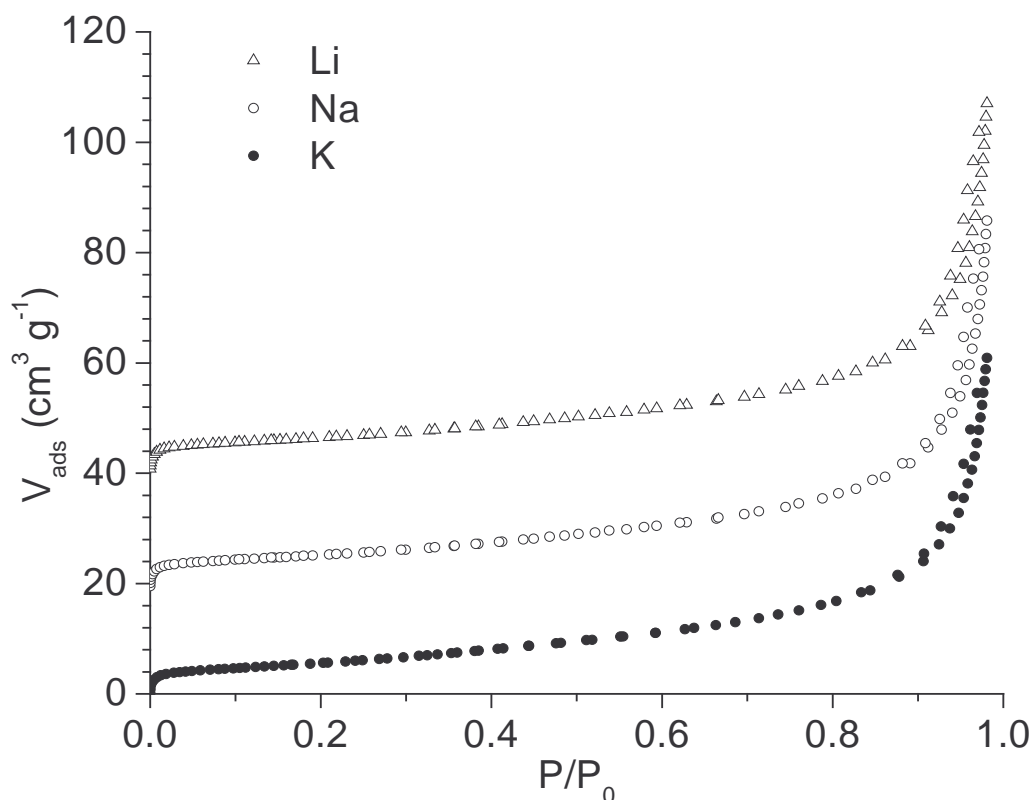


Figure 1. Adsorption-desorption isotherms of  $N_2$  at 77 K on kaolinite Kga2 exchanged with monovalent cations. For clarity reasons, adsorbed quantities are shift for 1 and 2  $cm^3/g$  of Na and Li samples, respectively.

	Kga1	Kga2	Khg	Kdec
$Li^+$	16	21	20	48
$Na^+$	15	22	19	53
$K^+$	22	22	19	52

Table 2. Specific surface area  $\pm 1 m^2/g$  deducted from BET analysis of  $N_2$  adsorption isotherms at 77 K on exchanged kaolinite samples.

The obtained results show that only Kga1 present variable specific surface areas. As shown in figure 2 the specific surface area depends linearly of MgO content which confirms the influence of smectite layers in Kga1 as already evoked for chemical analyses.

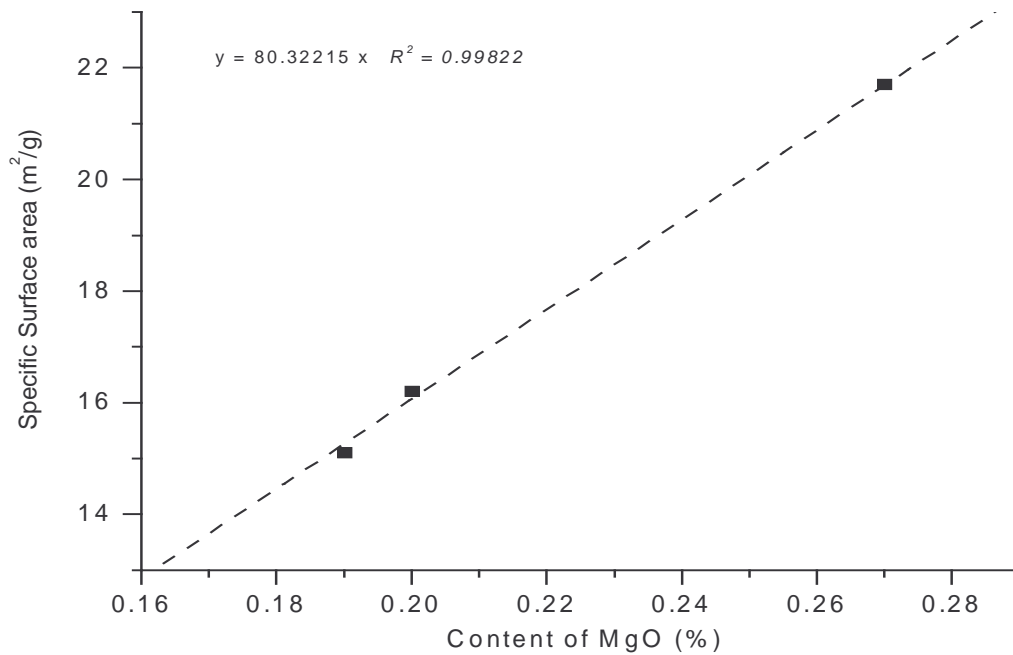


Figure 2. Evolution of N<sub>2</sub> BET surface areas of exchanged Kga1 with the content in MgO.

### Derivative argon adsorption isotherms

Figure 3 show the derivative argon adsorption isotherms of the monovalent kaolinites. As usually observed for phyllosilicates, the derivative isotherms exhibit the same features<sup>9,14,24,26</sup> with a major peak at medium-energy, corresponding to the adsorption on basal faces and a tail at higher energy corresponding to the adsorption on edges faces.

For each sample, the shape of the derivative adsorption curves differ depending on the nature of surface cations (Figure 3) with basal peak positions ranging between  $-3.4$  and  $-5$  kT. The shape variation with surface cation is different for the four samples, Kga1 and Khg showing greater sensitivity to the surface cation than Kga2 and Kdec. The fact that location of basal peak changes with surface cation was not expected. Such a result was obtained with illite which contains compensation surface cations on basal surfaces.<sup>24,40</sup> The variation of the basal peak position observed for kaolinite suggests the presence of cation on basal surfaces of this mineral.

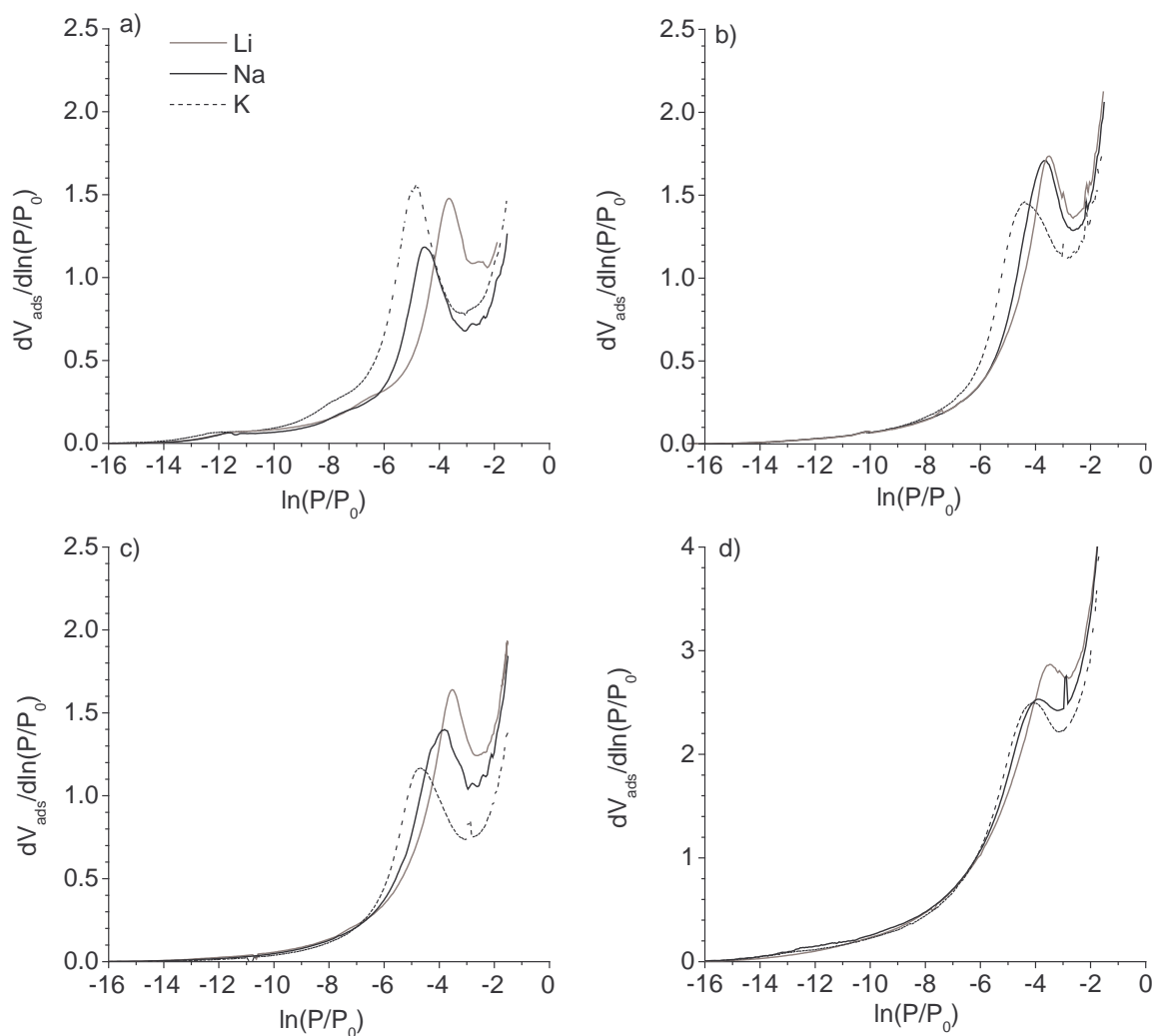


Figure 3. Experimental derivative argon adsorption isotherms at 77 K on: a) Kga1, b) Kga2 c) Khg and d) Kdec kaolinities.

In previous works,<sup>9,12,14,28,39</sup> the peak corresponding to the adsorption on basal faces was successfully modeled using the DIS method<sup>12</sup> with a major peak and sometime a satellite at very low energy. In the present case, a better modeling was obtained by 3 or 4 domains. The derivative adsorption isotherms of the monovalent kaolinities were then modeled with a sum of five to seven local derivative adsorption isotherms (figure 4 and table 3). For all samples, two or three local isotherms were used to describe adsorption on lateral faces (domains 1–3). In the case of basal faces, three local isotherms were used to model the derivative (domains 4–6) except for the Na and K exchanged Kga1 samples for which an additional local derivative was needed (domain 7).



### Energetic Heterogeneity of Kaolinite

Table 3 presents the modeling parameters corresponding to the various domains obtained from the decomposition. In the modeling strategy, the lateral interaction parameter  $\omega$  was kept constant for domains 4 and 5, except in a few cases. For the other domains, this parameter was adjusted and used as a best fit parameter. For basal faces, the evolution of the derivative adsorption isotherms with the nature cations reveals the following trends:

(1) One domain at low energy (domain 6, between  $-2.1$  and  $-2.5$  kT), always observed for phyllosilicates, corresponds to the adsorption on basal low energy sites and will not be further discussed.

(2) One peak (domain 5 table 2) which slightly depends on the nature of surface cations is obtained for each sample. This peak is located at  $\ln(P/P_0)$  ranging between  $-3.5$  and  $-3.9$ , with lower values for Li samples and higher values for K samples. The differences in peak locations observed between the four samples can probably be assigned to the difference in crystallinity. Indeed, higher adsorption energies are observed for the well crystallized Kgal and Kdec samples.

(3) A second peak (Domain 4 table 3) presents greater position variations with surface cation. For this peak, adsorption energy increases with cation size. The peak position is around  $-3.8$  for Li samples and shifts towards  $-4.6$  to  $-4.8$  for K samples. In the case of illite exchanged with the same surface cations, a linear relationship was obtained by Bardot<sup>24,40</sup> between peak position and cation electronegativity. The corresponding plot is presented Figure 5a for basal faces of kaolinites. A very similar trend is observed, with the same slope as for illite, confirming the presence of cations interacting with argon on basal faces. In the present case, adsorption peaks are less shifted than for illite, suggesting that the cation amount on basal surfaces is very low. Indeed, for medium to high layer charges (0.7–1.6 charge per unit formula), it was demonstrated that basal peak position on synthetic saponites depends only slightly on layer charge<sup>27</sup> compared to the effect of the cation electronegativity observed on illite.<sup>24</sup> According to the results obtained on saponites, it can be deduced that cation density on this domain is less than 1 per  $140 \text{ \AA}^2$ . Taking into account adsorbed argon amounts it is difficult to assign precisely the crystallo-chemical nature of the kaolinite surface sites bearing

these cations: they can correspond to slightly negatively charged sites of Si–O–Si faces,<sup>41</sup> to locally hydrolyzed Al–O<sup>−</sup> sites on Al–OH faces or to precipitated or adsorbed species.

(4) For Kga1, the peak position of the additional domain, obtain for the Na and K samples, also changes with the nature surface cations (Domain 7 table 3). As shown on Figure 4b, the corresponding peak positions are very similar to illite ones. One can then suppose that this additional adsorption domain corresponds to charged basal surfaces, i.e., smectite or illite like layers evoked for chemical analyses and N<sub>2</sub> BET surface areas. Concerning the Li sample, the additional peak is not observed as it probably superimposes with the corresponding kaolinite site located at −3.85.

On edge faces, the highest-energy peak (mainly domain 3 table 3) located approximately at  $-6 \ln(P/P_0)$  changes in position and shifts toward higher energy with increasing cation sizes. The comparison of the peak location with electronegativity (figure 5c) shows that, as for charged layers, peak positions on edge faces compare very well with illite, confirming the charged nature of this surface and the presence of the corresponding cations. The two other derivative isotherms (domain 1 and 2 table 3) correspond to high energy adsorption sites of these highly heterogeneous edge surfaces.<sup>9</sup>

### III. Etude de l'hétérogénéité énergétique superficielle

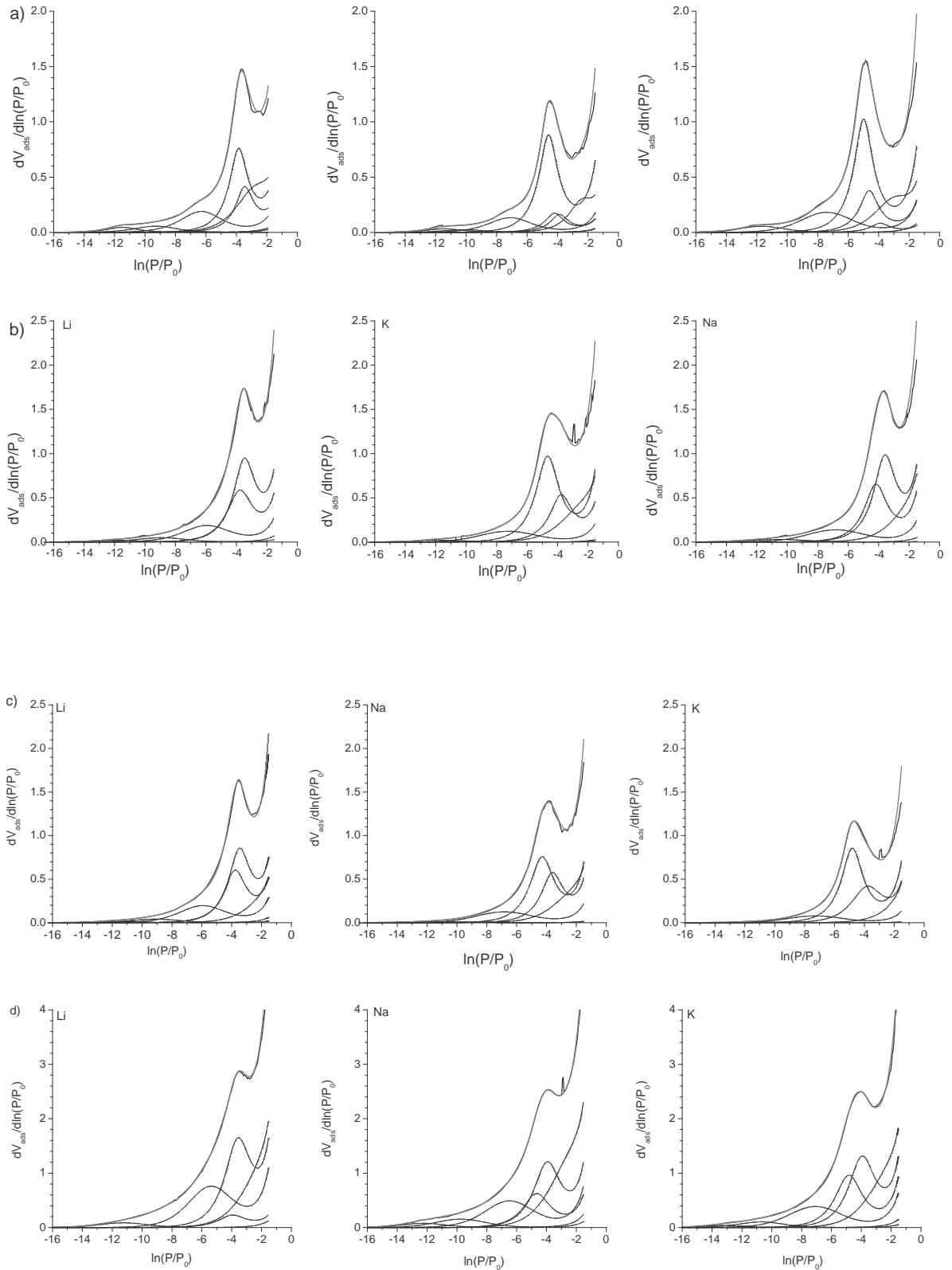


Figure 4. Decomposition of derivative argon isotherms by Derivative Isotherm Summation (DIS) method on: a) Kga1, b) Kga2, c) Khg and d) Kdec kaolinites.

*III. Etude de l'hétérogénéité énergétique superficielle*

$X^+$		Kga1			Kga2		
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Domain 1	ln(P/P <sub>0</sub> )	-11.49	-11.46	-11.71	-11.86	-12.44	-11.85
	V <sub>m</sub>	0.13	0.11	0.22	0.08	0.02	0.08
	w/kt	1.10	0.70	0	0	0.20	0.40
Domain 2	ln(P/P <sub>0</sub> )	-9.30	-10.11	-	-8.91	-10.58	-10.08
	V <sub>m</sub>	0.21	0.09	-	0.20	0.13	0.04
	w/kt	0.30	0.40	-	-0.20	-0.60	1.1
Domain 3	ln(P/P <sub>0</sub> )	-6.30	-7.11	-7.42	-5.94	-6.81	-7.23
	V <sub>m</sub>	0.69	0.5	0.80	0.76	0.66	0.57
	w/kt	0.30	0.2	-0.40	-0.1	-0.80	-0.80
Domain 4	ln(P/P <sub>0</sub> )	-3.85	-4.20	-4.62	-3.75	-4.17	-4.68
	V <sub>m</sub>	1.44	0.34	0.75	1.38	1.47	2.24
	w/kt	1.90	1.90	1.90	1.40	1.60	1.60
Domain 5	ln(P/P <sub>0</sub> )	-3.45	-3.87	-3.90	-3.45	-3.57	-3.75
	V <sub>m</sub>	0.75	0.31	0.16	1.97	2.08	1.2
	w/kt	1.90	1.90	0.50	1.60	1.60	1.60
Domain 6	ln(P/P <sub>0</sub> )	-2.42	-2.13	-2.55	-2.13	-2.19	-2.43
	V <sub>m</sub>	1.15	0.57	0.91	1.08	1.25	1.30
	w/kt	0.50	1.2	0.50	0	0	0
Domain 7	ln(P/P <sub>0</sub> )	-	-4.59	-4.99	-	-	-
	V <sub>m</sub>	-	1.76	2.08	-	-	-
	w/kt	-	1.9	1.90	-	-	-

$X^+$		Khg			Kdec		
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Domain 1	ln(P/P <sub>0</sub> )	-11.55	-11.88	-11.40	-11.25	-12.24	-13.32
	V <sub>m</sub>	0.05	0.04	0.03	0.37	0.31	0.15
	w/kt	0	0	0.60	-0.30	0	0
Domain 2	ln(P/P <sub>0</sub> )	-9.09	-9.90	-	-8.40	-9.75	-10.71
	V <sub>m</sub>	0.17	0.03	-	0.87	0.68	0.42
	w/kt	-0.20	0.70	-	0	-0.40	0
Domain 3	ln(P/P <sub>0</sub> )	-5.94	-6.84	-7.29	-5.37	-6.48	-7.08
	V <sub>m</sub>	0.79	0.59	0.37	2.99	2.10	1.77
	w/kt	-0.10	-0.80	-0.80	0	-0.30	-0.60
Domain 4	ln(P/P <sub>0</sub> )	-3.75	-4.29	-4.81	-3.93	-4.65	-4.83
	V <sub>m</sub>	1.30	1.78	1.89	0.59	1.62	2.51
	w/kt	1.60	1.50	1.70	1.20	1.30	1.30
Domain 5	ln(P/P <sub>0</sub> )	-3.45	-3.60	-3.75	-3.54	-3.93	-3.93
	V <sub>m</sub>	1.78	1.22	1.14	3.94	3.00	3.26
	w/kt	1.60	1.60	1.00	1.30	1.30	1.30
Domain 6	ln(P/P <sub>0</sub> )	-2.13	-2.37	-1.92	-2.28	-2.46	-2.37
	V <sub>m</sub>	0.87	1.07	0.81	3.30	4.07	3.13
	w/kt	0	0	0	0	0	0

*Table 3. Main parameters obtained from the application of the DIS method to Ar adsorption at 77 K on exchanged kaolinites.*

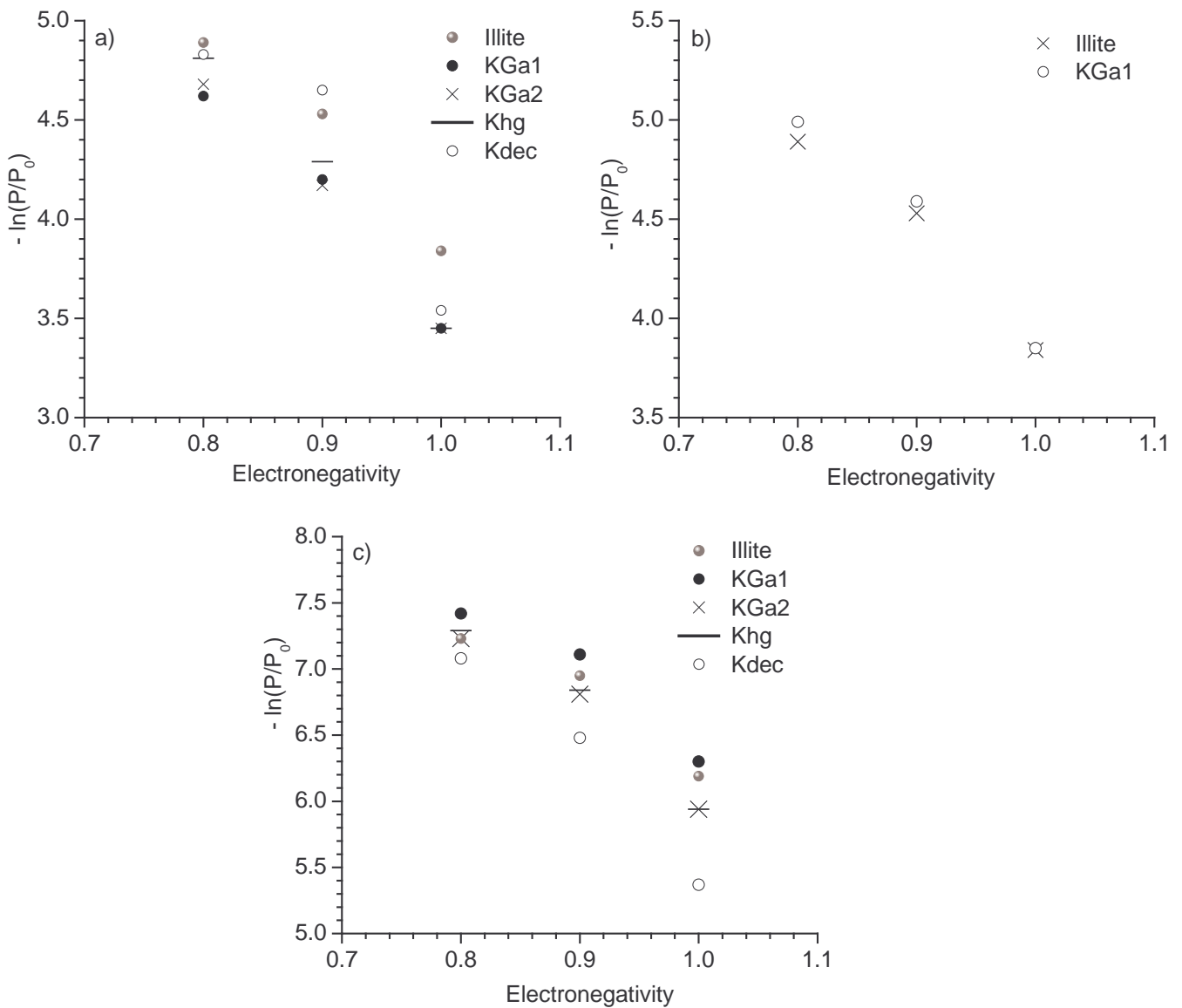


Figure 5. Relation between the argon adsorption energies on the different kaolinites with the electronegativity of their surface cation a) basal face (Domain4) b) basal face of KGa1 (Domain 7) and illite c) edge face.

### Geometrical Properties

The total basal and edge surface areas are presented in table 4. The total specific surface areas are not constant with the nature of surface cation as it was observed for nitrogen with Kga2, Kdec, and Khg (table 2). The nitrogen values are higher than argon ones, as often observed when nitrogen exhibits stronger interactions than argon with adsorption sites.<sup>24,25,28,42</sup>

It can be observed that, except in the case of Kga1, the basal surface area is reasonably independent of surface cation. The presence of some surface cations on basal surfaces as shown for domain 4 does then not influence determination of basal surface area. In the case of edge faces, a different situation is obtained as their estimated surface areas decrease with increasing cation sizes. This is particularly the case for Khg and Kdec for which the edge surface areas are divided by two from Li to K samples. As a consequence, the lamellarity index which corresponds to the % of basal surfaces increases with increasing cation sizes (table 4). Another way to illustrate the influence of surface areas variations with cations is to estimate the mean particle shapes. By considering a perfect monodisperse regular hexagon basement, the thickness and length were calculated using the following equations:

$$h = 2 / \rho \cdot BSA \quad (3)$$

$$l = 8 / \sqrt{3} \cdot \rho \cdot ESA \quad (4)$$

With  $\rho$ , the kaolinite density taken at 2.62 g/cm<sup>3</sup>. As shown in (table 4) the thickness of the kaolinites remains roughly constant with the surface cations. This is not surprising as the thickness depends only on the basal surface area. It can be pointed out that the calculated thickness are very close to XRD scattering coherent lengths obtained for well crystallized Kga1 and Kdec samples (table 4).

This a priori not trivial result reinforces the validity of the decomposition of experimental derivative isotherms and corresponding peaks assignment for the heterogeneous Kga1 sample.

On the contrary, the calculated particle lengths are not constant and vary with the nature of the surface cation. This result is expected as calculated edge surface areas decrease with increasing cation sizes but is not physically meaningful. The results obtained for illite samples<sup>24</sup> also revealed that the total surface area depends on cation size. This was tentatively explained by considering the area occupied by the cations on basal and edge surfaces but quantitative analyses failed for exchanged illites.

In the case of kaolinite it was shown that the distance between exchange sites on edge faces is similar to the diameter of Cs<sup>+</sup> cations<sup>43</sup> generating exclusion effect during exchange. It can be expected that the presence of surface cations with different sizes generates microrelief affecting the adsorption energy and the geometry of argon monolayer on edge faces. To check for the cation crowding effect on edge faces of kaolinites, the surface areas occupied by these cations (Sc in table 3) were estimated as follows: due to low cation content

in the samples, CEC cannot be derived accurately from chemical analyses. As a consequence, we have used the numerical relationship established Cases et al.<sup>14</sup> between the CEC and the edge surface area, obtained with samples exchanged with lithium:

$$CEC = 0.24396 + 1.3664 S_{edge} \quad (5)$$

Knowing the CEC, it is possible to calculate the numbers of cations and, by taking into account the corresponding ionic diameters, to derive the occupied surface area. The values of surface obtained for Kga2, Khg and Kdec (table 4) revealed that the calculated surface variation between Li and K samples are in the same range as the corresponding experimental variations. These calculations confirm that the surface cations generate microroughness in such a way that the adsorbed first layer on edge faces is formed by surface cations surrounded by argon atoms. On the quantitative point of view, it is possible to go a little bit further by considering that this assumption is valid for the biggest cations, i.e., Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, whereas it may not be the case for the smallest one, i.e., Li<sup>+</sup>. Edge surface area determined for Li samples can then be considered as the closest to real edge surface areas. In such a case, Sc can be considered as equal to 0 for Li samples and the edge surface area variations calculated between Li and K samples are 1.9, 1.8, and 7.3 m<sup>2</sup>/g which correspond fairly to experimental variations, i.e., 1.4, 2.3, 7.1 m<sup>2</sup>/g, for Kga2, Khg, and Kdec, respectively.

In addition, the increase of the occupied surfaces with the size of cation is accompanied by a decrease of the lateral interaction parameter,  $\omega$  (Domain 3 table 3). This means that for argon the K samples edge surfaces appear more heterogeneous than Na, Li ones.<sup>35,40</sup> A similar phenomenon was observed in the case of illite by Bardot et al.<sup>24,40</sup> and confirms that big surface cations break the local two-dimensional order of the first adsorbed layer.

Coming back to the two types of basal surfaces described in the previous section, the fact that total basal surface area is not significantly influenced by the size of cation as discussed above for edge surfaces. That indicates, on the contrary to what was observed for illite,<sup>24,40</sup> cation participation to the first argon adsorbed layer on basal surfaces is negligible. This confirms that cation density on basal faces is rather low.

### III. Etude de l'hétérogénéité énergétique superficielle

X <sup>+</sup>	Kga1			Kga2			Khg			Kdec		
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
S <sub>DIS</sub> (m <sup>2</sup> /g)	16.2	13.7	18.3	20.3	20.8	20.1	18.5	17.6	15.8	44.9	43.7	41.7
Basal surface area (m <sup>2</sup> /g)	12.4	11.1	14.5	16.4	17.8	17.6	14.7	15.1	14.3	29.1	32.2	33.0
Edge surface area (m <sup>2</sup> /g)	3.8	2.6	3.8	3.9	3	2.5	3.8	2.5	1.5	15.8	11.5	8.7
Lamellarity index %	76	81	79	81	86	87	80	86	91	65	74	79
Length (nm)	464	678	464	452	588	705	464	705	1175	111	153	203
Thickness (nm)	62	69	53	47	43	43	52	51	53	26	24	23
l <sub>hkl</sub> (nm)	47	48	51	18	18	18	19	19	18	28	28	23
Sc* (m <sup>2</sup> /g)	-	-	-	0.5	1	1.9	0.5	1.0	1.8	1.9	3.9	7.3

Table 4. Geometrical and structural parameters deducted from application of the DIS to Ar adsorption at 77 K on exchanged kaolinites. \* Surface area occupied by the cations.

## CONCLUSIONS

The main conclusion of this work is that the presence of cations located on the basal faces and especially on edges faces of kaolinite particles affect primarily the geometrical microrelief of the surface and therefore determine the energetic of the interactions between argon and the adsorbents. Such interactions can be evidenced by plotting adsorption peak position as the function of surface cation electronegativity.

For all studied kaolinites, the presence of monovalent cations on basal surfaces is first suggested by the shift in energy of the corresponding peak position with the nature of the surface cation. This peak can be split into two main surface domains: the first one at low energy, without cations and the second one at high energy, containing some cations. The chemical nature and crystallographic location of the adsorption sites associated to surface basal cations are not exactly determined at present and may be due to the presence of local charge defects, i.e., Mg<sup>2+</sup> Al<sup>3+</sup> substitution in octahedral sheet, or to some local partial charges on Si-O-Si surfaces.



### *III. Etude de l'hétérogénéité énergétique superficielle*

Concerning edge faces, it was demonstrated that the exchangeable cations takes part to the first argon monolayer. As a consequence, the measured edge specific surface area depends on the size of surface cations, i.e., on the extend of the generated microroughness.

In addition, low-pressure quasi-equilibrium argon adsorption appears a very sensitive tool for studying the surface heterogeneity of kaolinite and detecting the presence of charged 2:1 surfaces as it is the case for Kga1 sample.

**Acknowledgment:** the authors thank INTAS European program (00-505 project) and GDR PARIS for financial support. Decazeville sample was kindly provided by J.L. Dandurand (LTMTG, Paul Sebastien University, Toulouse, France).

REFERENCES

- (1) Schrader, M. E.; Yariv, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 136, 85– 94.
- (2) Herrington, T. M.; Clarke, A. Q.; Watts, J. C. *Colloids and Surfaces A* **1992**, 68, 161–169.
- (3) Wieland, E.; Summ, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, 56, 3339– 3355.
- (4) Bantingies, J.-L.; Moulin, C. C. D.; Dexpert, H. *Clays Clay Miner.* **1997**, 45, 184– 193.
- (5) Ma, K.; Pierre, A. C. *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 522– 526.
- (6) Cione, A. P. P.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 226, 205–209.
- (7) Liu, X.; Hu, Y.; Shengshen, H. *Acta Mineralogica Sinica* **2001**, 21, 443– 446.
- (8) Schroth, B.; Sposito, G. *Clays Clay Miner.* **1997**, 45, 85-91.
- (9) Villiérás, F.; Cases, J. M.; François, M.; Michot, L. J.; Thomas, F. *Langmuir* **1992**, 8, 1789-1795.
- (10) Saada, A.; Papirer, E.; Balard, H.; Siffert, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 175, 212-218.
- (11) Balard, F.; Saada, A.; Papirer, E.; Siffert, B. *Langmuir* **1997**, 13, 1256-1259.
- (12) Villiérás, F.; Michot, L. J.; Bardot, F.; Cases, J.-M.; François, M.; Rudzinski, W. *Langmuir* **1997**, 13, 1104–1117.
- (13) Beznitski, Y.; Jaroniec, M.; Maurice, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 205, 528-530.
- (14) Cases, J. M.; Villiérás, F.; Michot, L. *C.R. Acad. Sci., Paris, Sci. Terre Plan.* **2000**, 331, 763-773.
- (15) Nagy, K. L. In *Scanning Probe microscopy of Clay Minerals CMS Workshop Lecture*; The Clay Minerals Society; Nagy, K., Blum, A.E., Eds.; Boulder, CO, 1994.
- (16) Zbick, M.; Smart, R. S. C. In *Clays for our Future. Clays for our Future. Proceedings of the 11th International Clay Conference*; Kodama, H., Mermut, A., Torrance, J., Eds.; Ottawa, Canada, 1997.
- (17) Zbik, M.; Smart, R. S. C. *Clays Clay Miner.* **1998**, 46, 153-160.
- (18) Zhang, Z. Z.; Bailey, G. W. *Clays Clay Miner.* **1998**, 46, 290-300.

- (19) Sutheimer, S. H.; Maurice, P. A.; Zhou, Q. *Am. Mineral.* **1999**, 84, 620–628.
- (20) Grim, R. E. *Clay mineralogy*, Mc Graw-Hill Book Company Inc.: New York, 1986; p 596.
- (21) Zhou, Z.; Gunter, W. D. *Clays Clay Miner.* **1992**, 40, 365-368.
- (22) Bersillon, J. L.; Villiéras, F.; Michot, L. J.; Cases, J. M. *Clay Miner.* **2003**, 38, 233-242.
- (23) Ma, C.; Eggleton, R. *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 174-180.
- (24) Bardot, F.; Villiéras, F.; Michot, L. J.; François, M.; Gérard, G.; Cases, J. M. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1998**, 19, 739-759.
- (25) Cases, J. M.; Cunin, P.; Grillet, Y.; Poinignon, C.; Yvon, J. *Clay Miner.* **1986**, 21, 55–68.
- (26) Michot, L. J.; Villieras, F.; François, M.; Yvon, J.; Le Dred, R.; Cases, J. M. *Langmuir* **1994**, 10, 3765-3773.
- (27) Michot, L. J.; Villiéras, F. *Clay Miner.* **2002**, 37, 39-57.
- (28) Villiéras, F.; Michot, L. J.; Bardot, F.; Chamerois, M.; Eypert-Blaison, C.; François, M.; Gérard, G.; Cases, J.-M. *C. R. Geosci.* **2002**, 334, 597-609.
- (29) Costanzo, P. M.; Guggenheim, S. *Clays Clay Miner.* **2001**, 49, 371-452.
- (30) Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **1918**, 2, 96-100.
- (31) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- (32) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; second Edition, Academic Press: London, 1982; p 303.
- (33) De Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; Van Der Heuvel, A.; Osinga, T. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 21, 405-414.
- (34) Michot, L. J.; François, M.; Cases, J. M. *Langmuir* **1990**, 6, 667-681.
- (35) Villiéras, F.; Michot, L. J.; Cases, J. M.; Berend, I.; Bardot, F.; François, M.; G., G.; Yvon, J. In: *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*; Rudzinski, W., Steele, W.A., Zgrablich, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1997.
- (36) McClellan, A. L.; Harnsberger, H. F. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 23, 577-599.

- (37) Brady, P. V.; Cygan, R. T.; Nagy, K. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 183, 356-364.
- (38) Liétard, O., Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse d'État INPL, Nancy, 1977, 345.
- (39) Delineau, T., Les argiles kaoliniques du bassin des charentes (france) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications. Thèse de Docteur INPL, Nancy, 1994, 627.
- (40) Bardot, F., 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. Thèse de Docteur INPL, Nancy, 1994, 232.
- (41) Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H. *Langmuir* **2002**, 18, 139-147.
- (42) Villieras, F.; Leboda, R.; Charmas, B.; Bardot, F.; Gérard, G.; Rudzinski, W. *Carbon* **1998**, 36, 1501-1510.
- (43) Tarasevich, Yu. I. *Theor. Exp. Chem.* **1998**, 34, 31-34.

### **III.3. CONCLUSION**

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

Le profil d'adsorption d'argon sur les faces basales et latérales change avec la nature des cations superficiels. En outre la distribution des énergies sur les faces basales montre la présence de deux types de domaine. L'énergie d'adsorption du premier domaine est très peu dépendante de la nature des cations tandis que celle du second domaine change fortement avec la nature des cations superficiels, comme cela avait été observé pour l'illite du Puy.

La nature des cations influence les propriétés géométriques des faces latérales. Cet effet est expliqué par le développement des microreliefs avec l'augmentation de la taille du cation qui provoque une diminution des quantités de surfaces latérales mesurées, ces cations prenant part à la première couche d'argon adsorbé sur la surface.

La mesure de l'indice de lamellarité par adsorption d'argon est possible si les cations superficiels sont de petite taille ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ).

Dans le cas de Kga1, l'adsorption d'argon montre en plus la présence des minéraux chargés 2:1 sur la surface.

## Chapitre IV

Traitement thermique et  
propriétés de surface

## **IV. TRAITEMENT THERMIQUE ET PROPRIÉTÉS DE SURFACE**

### **IV.1. INTRODUCTION**

Les résultats obtenus dans le cas d'un phyllosilicate non chargé tel que le talc (Michot et al., 1994) montrent que la température de dégazage influence la distribution des énergies d'adsorption déduite des isothermes d'adsorption d'argon. De tels effets ont aussi été obtenus pour d'autres minéraux tels que l'apatite (Bernardy, 1995 ; Villieras et al., 1999) ou la muscovite (Villieras, 1996) pour lesquels les profils varient nettement avec les conditions de dégazage. En revanche, les travaux de Bardot (1998) ont montré une faible influence de dégazage dans le cas des illites. Des mesures préliminaires réalisées sur l'échantillon Kga2 brut indiquent que des variations de profils sont observées avec la variation de la température de dégazage. Il est donc nécessaire dans le cas des kaolinites de déterminer le comportement des surfaces en fonction de la température de dégazage.

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la nature des cations influence le mécanisme d'adsorption de gaz sur les faces basales. On tirera donc partie des propriétés induites par la présence des différents types de cations sur les faces basales et latérales pour analyser l'influence de la température de traitement.

L'étude est réalisée avec la kaolinite Kga2 échangée ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) après dégazage à différentes températures (110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C) et la mise en œuvre de techniques d'adsorption de gaz et spectroscopiques telles que : IR, XPS, et analyse thermique à vitesse contrôlée.

## **IV.2. The influence of the thermal treatment on the surface properties of kaolinites**

Malak Sayed Hassan<sup>1</sup>, Frédéric Villieras<sup>1</sup>, Angelina Razafitianamaharavo<sup>1</sup>, Odile Barrés<sup>1</sup>,  
Fabien Gaboriaud<sup>2</sup>, Jacques Lambert<sup>2</sup>

1: LEM: Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 INPL&CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

2: LCPME: Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS&Université Henri Poincaré-Nancy 1, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France



## **ABSTRACT**

Dehydration condition is one of the key parameters to control for studying surface properties of clay minerals. In the present paper the behaviour of Kga2 kaolinite was studied as a function of outgassing temperature and of the nature of surface cations. For that purpose, experiments based on thermal analysis, IR and XPS spectroscopies and low pressure argon adsorption were carried out. The most relevant results were obtained by gas adsorption and thermal analysis. They show that two families of surface cations can be found on basal surfaces of kaolinite. For the first family, surface cations are strongly linked to the surface while for the second one, surface cations are slightly linked to the surface. Whatever the outgassing temperature, the cations of the first families remain on the surface and correspond probably to compensating cations of charge defects resulting of tetrahedral or octahedral substitutions. Surface cations located on edge faces behave similarly. Thermal analysis coupled to mass spectroscopy shows that the second cations family desorbs from the surface with outgassing temperature and correspond probably to physisorbed neutral compounds, associated with anions such as Cl<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup>.

Concerning the geometrical properties, low pressure argon adsorption shows that basal and edge surface areas are not significantly influenced by the outgassing temperature. The main effect is related to the adsorption energy distribution on basal faces depending on the density of cation remaining on the surface. From the modeling of adsorption experiments it is possible to propose an estimation of the density of surface cations on basal surfaces. Whatever the nature of the cation, calculated densities are very low in agreement with the poor sensitivity of IR and XPS spectroscopies for these surface compounds.

**Key words:** kaolinite, thermal properties, surface cations, lamellarity, CRTA-MS, XPS, IR, argon adsorption.

## **INTRODUCTION**

To analyse the surface properties of solid surfaces it is well admitted that dehydration conditions should be carefully chosen to remove physisorbed water without chemical degradation of the surface. Then in adsorption experiments a preliminary study of the influence of outgassing temperature is often required to derive accurate textural parameters. This is particularly the case for microporous solids such as zeolites and modulated clay minerals like palygorskite and attapulgite (Grillet et al., 1988 ; Cases et al., 1991). One way to study outgassing conditions is to carry out controlled rate thermal analysis developed by Rouquerol in the seventies as this technique allow to derive accurate outgassing temperatures under vacuum and in quasi-equilibrium conditions (Rouquerol et al., 1988 ; 1989 ; Villieras et al., 1993 ; 1997a). In addition this technique can be coupled to mass spectrometry allowing qualitative analysis of evolved gases (Michot et al., 1994 ; 1997).

In the case of nonporous solids several studies have shown that outgassing conditions influence surface properties (Michot et al., 1994 ; Villieras et al., 1999). In the case of talc, an uncharged 2:1 clay mineral, it was demonstrated that gases are trapped in hexagonal cavities formed by the arrangement of silica tetrahedra up to 250°C (Michot et al., 1994). This solid should be heated at this temperature to clean the surface properly and to obtain correct gas adsorption energy distribution. On the contrary it was observed for illite, a charged clay mineral, that the outgassing procedure has no significant influence on gas adsorption results (Bardot, 1998).

In the case of kaolinite, a 1:1 uncharged clay mineral, thermal behaviour was mainly studied in view of structural stability (e.g. Bergaya et al., 1996 ; Dion et al., 1998 ; Cruz & Franco, 2000 ; Horvath et al., 2003 ; Franco et al., 2003 ; Perez-Rodriguez et al., 2005 ; Perez-Maqueda et al., 2005) and textural properties are routinely analyzed after outgassing around 110°C (Cases et al., 1986 ; Delineau, 1994). However preliminarily argon adsorption experiments carried out on Kga2 kaolinite outgassed in different conditions suggest that surface properties of this mineral are sensitive to pretreatment temperature (figure 1).

The aim of the study is then to investigate the effect of outgassing procedure on surface properties of kaolinite by using spectroscopic techniques such as IR, XPS, controlled rate thermal analysis coupled to mass spectrometry (CRTA-MS) and low pressure argon

adsorption at 77 K. For that study we will take advantage of the specific adsorption properties generated by the presence of cations on basal surfaces as shown in the previous work (Sayed Hassan et al., 2005, voir 3ème partie).

## **MATERIALS AND METHODS**

The kaolinite sample used in this study was supplied by the Source Clays Repository of the Clays Minerals Society. It is referred to as KGa2 and is a very pure sample. Details about the origin of this standard clay sample were published by Van Olphen (1979) and Costanzo (2001). Other details about the chemical composition and mineralogy of the sample can be found in Sayed et al. (2005). The kaolinite sample was purified and exchanged with the monovalent cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) based on the following procedure: sedimentation of coarse particles, carbonate dissolution at pH 5, 80°C in sodium acetate - acetic acid buffer, 3 exchanges in XCl 1M followed by several washing and centrifugation cycles to remove excess ions (the supernatant solutions were free of  $\text{Cl}^-$  as checked by the  $\text{AgNO}_3$  method). The corresponding cations amounts are given in table 1.

### **Infrared spectroscopy**

Infrared spectra were recorded using an IFS 55 Bruker Fourier transform IR spectrometer equipped with a MCT detector ( $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) cooled at 77 K and a diffuse reflectance attachment (Harrick) mode. Samples were diluted in quartz (15% weight); the KBr was not used as reference in our study to avoid cation exchange of our samples with potassium of KBr. The mixture (sample, quartz) was outgassed under a residual pressure of 0.01 mbar and then heated at 110, 150, 200, 250, 300 and 350°C for 1h. After heating procedure, the spectra was recorded at room temperature at  $10^{-2}$  mbar. In addition experiments were carried out after outgassing at room temperature and contacting with a constant flow of  $\text{D}_2\text{O}$  vapor. Exchanged samples were then heated as described above. All the spectra were plotted in absorbance units.

## XPS analysis

The XPS analysis was performed on a Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK) spectrometer, which employs a magnetic lens. The instrument is equipped with a monochromatic Al K $\alpha$  X-ray source operated at 90 W (15 kV, 6 mA). Charge neutralisation was provided by the Kratos charge neutralisation system and the carbon C 1s peak (284.6 eV) was used as a reference to correct the weak charging effect (< 1 eV). Survey scans were recorded with 1.0 eV step and 160 eV analyser pass energy and narrow scans with 0.1 eV step and 20 eV pass energy. Analysis was performed using 90 ° angle with operating pressure in the analytical chamber of 10<sup>-9</sup> mbar. The kaolinite samples were fixed on a copper plate coated with a gold film before being placed in the spectrometer. The thermal effect was directly analysed *in situ* on XPS spectra by recording survey scans at different temperatures: 23, 110, 150, 200, 250, 300, and 350°C. At the corresponding temperature, 30 minutes of thermal stabilization were carried out before recording spectrum. As no significant evolution was observed with temperature, narrow scans were recorded only at 23 °C and 300 °C for the characteristic peaks observed. The recorded lines were fitted using the Vision 2.2.0 program (Kratos Analytical, UK) after subtraction of the background (Shirley baseline).

## Thermal Analysis: Controlled transformation rate thermal analysis

Thermal analysis of the exchanged kaolinite was carried out using a controlled rate thermal analysis procedure (CRTA, Rouquerol, 1970 ; 1989) coupled with mass spectrometry analysis of evolved gases. In this procedure (Rouquerol, 1989 ; Rouquerol et al., 1992) the rate of sample outgassing is kept constant over the entire temperature range by means of an appropriate heating loop which results in an a priori unknown temperature program. The flow of gas evolved from the sample submitted to dynamic vacuum is used (constant pressure over the sample) to control the heating of the furnace and is directly analyzed by mass spectrometry.

Experiments were performed on a home made set-up equipped with Pfeiffer Vacuum QMS 200 M2 mass spectrometer. The quasi-equilibrium pressure was fixed to 1.2 Pa and, in the low-temperature range, temperature increase was insured by heating at 2°/minute to reach the quasi-equilibrium pressure. The sample mass was 500 mg for the 4 samples.

### Low pressure argon adsorption at 77 K

Low-pressure isotherms of argon adsorption at 77K were recorded on a lab-built automatic quasi-equilibrium volumetric set-up (Michot et al., 1990 ; Villieras et al., 1992 ; 1997a ; 1997b). High purity argon (> 99.995%) was provided by Alphagaz (France). Around 1 g of sample was outgassed under a residual pressure of  $10^{-4}$  Pa for 18 h at 110, 150, 200, 250, 300 and 350°C. Experimental procedure and theoretical analysis (DIS method) of the obtained isotherms are described in Sayed Hassan et al.2005.

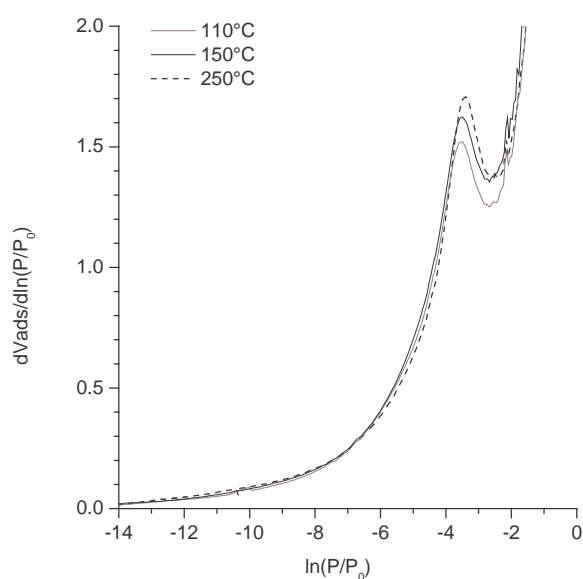


Figure 1. Derivative adsorption isotherm of as received Kga2 kaolinite sample outgassed at 110°C, 150°C and 250°C.

	Kga2Li %	Kga2Na %	Kga2K %	Kga2Cs %
Li <sub>2</sub> O	0.02	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	< L.D.	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	0.07	-
Cs <sub>2</sub> O	-	-	-	0.22

Table 1. Chemical analysis obtained by ICP-AES of exchanged kaolinite samples.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Low pressure argon adsorption**

Figure 2 displays the derivative argon isotherms at 77K upon outgassing the monovalent kaolinites at different temperatures. The derivative isotherms present 1) a broad low-energy adsorption peak ranging between -3.4 kT and -5.4 kT. Such a peak is always observed in the case of argon adsorption on clay minerals and corresponds to the adsorption on the basal surfaces of the phyllosilicates (Villiéras et al., 1997b ; Bardot et al., 1998 ; Cases et al., 2000 ; Michot et al., 2002). 2) A tail at high energy corresponding to the adsorption on edges faces.

All monovalent kaolinites reveal that the outgassing condition has an influence on the gas adsorption features (figure 2). The peak position on basal faces shifts towards lower energies with increasing temperature. The peak position is more sensitive to outgassing temperature for Cs and K samples, that for Na and Li ones, which is in agreement with the fact that the initial shift between  $\text{Li}^+$  and other cation basal peaks increase with cation size (Sayed Hassan et al., 2005).

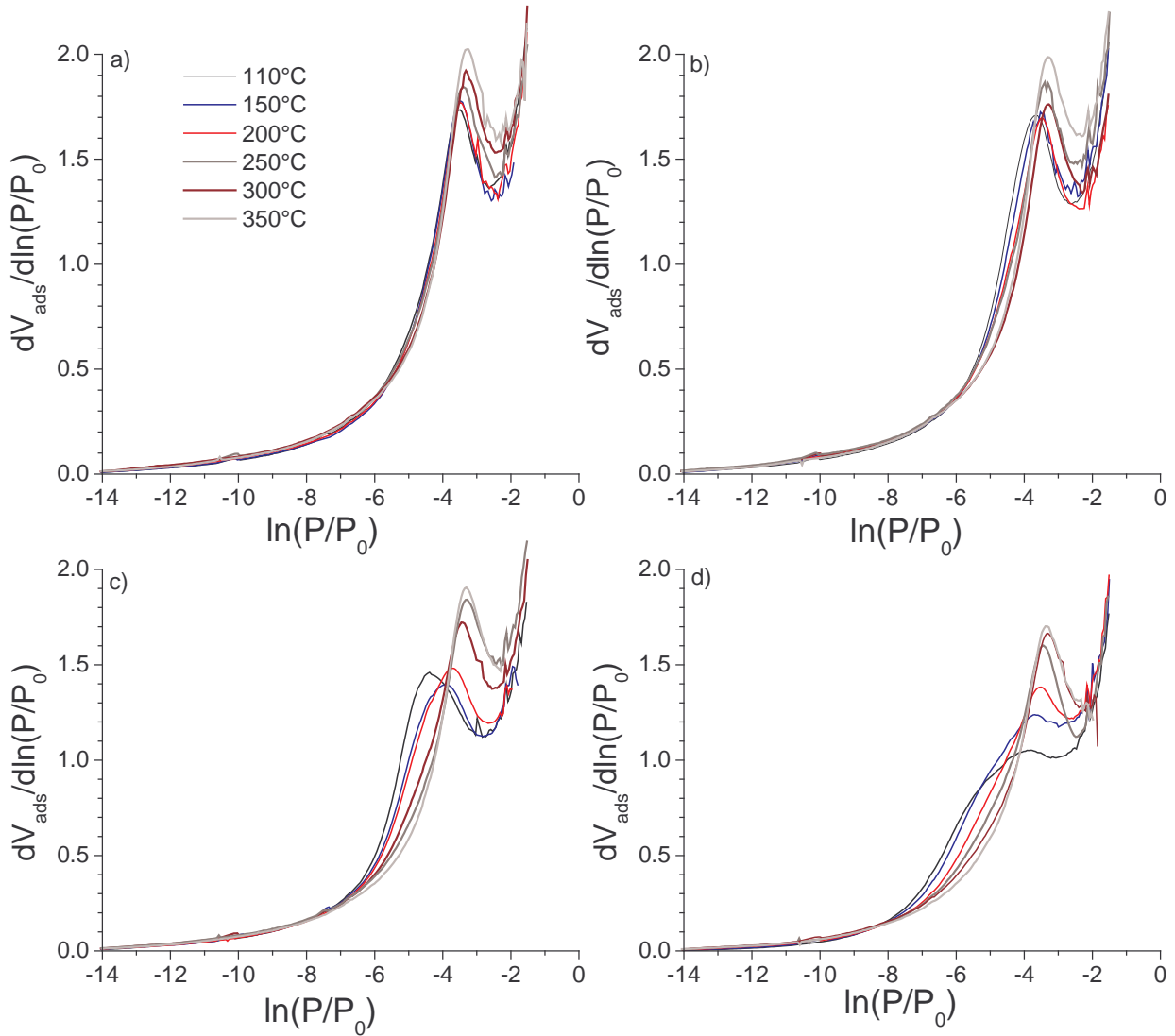


Figure 2. Evolution of the derivative adsorption isotherm with the increasing of temperature on exchanged kaolinite. a) Kga2Li, b) Kga2Na, c) Kga2K, and d) Kga2Cs.

Figure 3-6 present the decomposition of the derivative isotherms, by using the DIS procedure, of the monovalent kaolinites outgassed at different temperatures, whereas table 2-5 present the parameters corresponding to the various domains obtained from the decomposition.

Based on these decompositions, the evolution of the derivative isotherms reveals that for all exchanged kaolinites the three domains, which are assigned to the adsorption on lateral faces (domains 1 to 3), remain unchanged with increasing outgassing conditions. Peak position and adsorbed amounts on edge faces of kaolinites depends only on the nature of the

cation as it was observed for illites (Bardot et al., 1998). Concerning the adsorption on basal faces, the trends are the following:

1) domain 6 (between -2.0 and -2.5 kT), which corresponds to the adsorption on low energy sites, appear to be nearly unmodified by the outgassing procedure.

2) domain 5, which is slightly sensitive to the nature of surface cation (range between -3.45 and -3.75 kT at 110°C), shifts only slightly toward lower and identical energy for all samples, -3.3 kT when outgassed at 350°C.

3) The position of the peak corresponding to argon sharing interactions with surface cations on basal faces (domain 4 between -3.7 and -5.2 kT) shifts slightly towards higher energy at -3.8, -4.5 and -4.8 kT at 350°C for Li, Na and K samples, respectively. For the Cs sample the peak position appears nearly unmodified with the outgassing temperature. For all samples, the position of domain 4 at 350°C is always comparable to the peak position obtained for charged clay minerals (illite, Bardot et al., 1998). This result supposes that the remaining surface cations after outgassing are strongly associated to the surface i.e. due to tetrahedral and/or octahedral substitutions.



#### IV. Traitement thermique et propriétés de surface

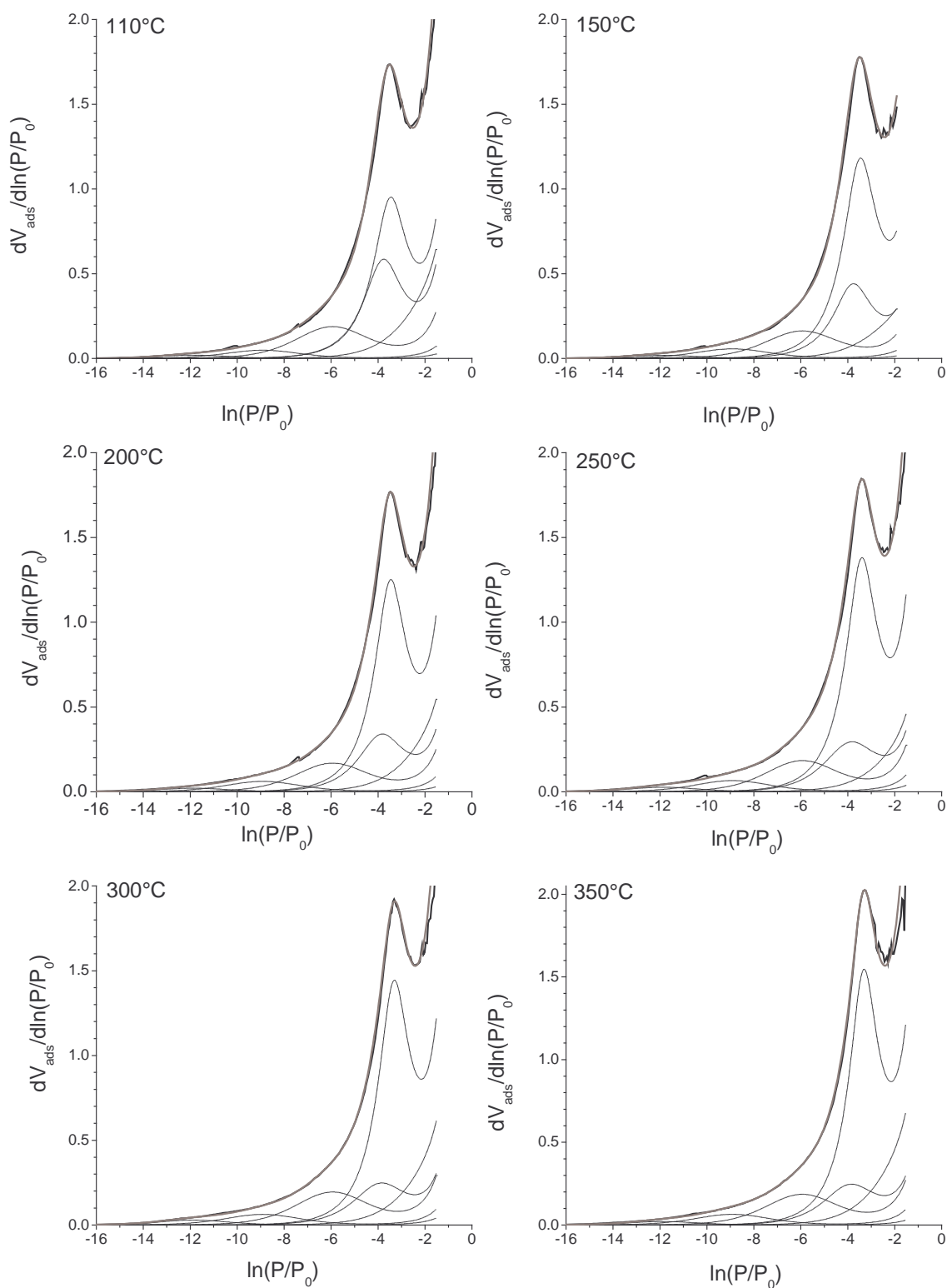


Figure 3. Derivative Ar adsorption isotherms obtained at 77 K on Kga2Li with increasing of temperature together with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation (DIS) method.

IV. Traitement thermique et propriétés de surface

		110°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Domain 1	$\ln(P/P_0)$	-11.86	-11.86	-11.86	-11.86	-11.86	-11.86
	$V_m$	0.08	0.07	0.08	0.11	0.12	0.08
	$w/kt$	0	0	0	0	0	0
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3
Domain 2	$\ln(P/P_0)$	-8.91	-8.91	-8.91	-8.91	-8.91	-8.91
	$V_m$	0.20	0.24	0.26	0.28	0.26	0.27
	$w/kt$	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
Domain 3	$\ln(P/P_0)$	-5.94	-5.94	-5.94	-5.94	-5.94	-5.94
	$V_m$	0.76	0.66	0.68	0.75	0.79	0.75
	$w/kt$	-0.1	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	2.8	2.4	2.5	2.8	2.9	2.8
Domain 4	$\ln(P/P_0)$	-3.75	-3.75	-3.81	-3.81	-3.84	-3.84
	$V_m$	1.38	1.03	0.90	0.86	0.73	0.73
	$w/kt$	1.40	1.40	1.10	0.80	0.80	0.80
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	5.1	3.8	3.3	2.8	2.7	2.7
Domain 5	$\ln(P/P_0)$	-3.45	-3.45	-3.45	-3.39	-3.30	-3.30
	$V_m$	1.97	2.46	2.49	2.72	2.80	2.86
	$w/kt$	1.60	1.60	1.70	1.70	1.70	1.80
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	7.3	9.1	9.2	10.1	10.4	10.6
Domain 6	$\ln(P/P_0)$	-2.13	-2.22	-2.10	-2.07	-2.10	-2.10
	$V_m$	1.08	0.66	0.91	0.76	1.02	1.14
	$w/kt$	0	0	0	0	0	0
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	4.0	2.4	3.4	2.8	3.8	4.2
Basal specific area (m <sup>2</sup> /g)		16.4	15.4	16.0	16.1	16.9	17.5
Edge specific area (m <sup>2</sup> /g)		3.9	3.6	3.8	4.2	4.3	4.1
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		20.3	19.0	19.8	20.3	21.2	21.7

Table 2. Main parameters obtained from the DIS method to Ar adsorption at 77 K on monovalent Kga2Li with outgassing at different temperatures (Basal and edge specific surface areas are determined from domains 4 to 6 and 1 to 3, respectively).

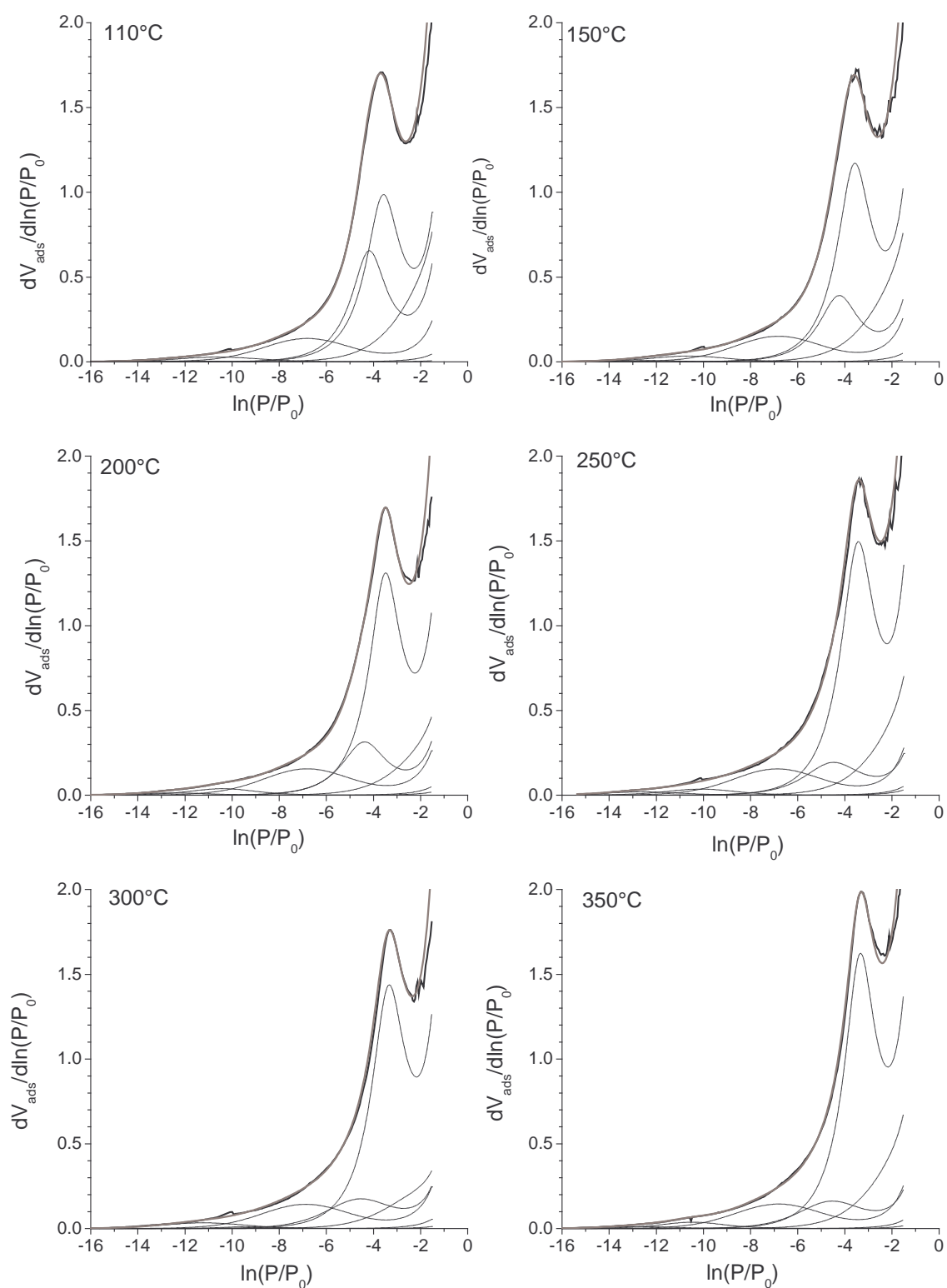


Figure 4. Derivative Ar adsorption isotherms obtained at 77 K on Kga2Na with increasing of temperature together with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation (DIS) method.

IV. Traitement thermique et propriétés de surface

		110°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Domain 1	$\ln(P/P_0)$	-12.44	-12.44	-12.44	-12.63	-12.77	-12.68
	$V_m$	0.02	0.02	0.05	0.06	0.05	0.05
	$w/kt$	0.20	0.20	0	-0.40	-0.50	0
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Domain 2	$\ln(P/P_0)$	-10.58	-10.61	-10.40	-10.47	-10.49	-10.46
	$V_m$	0.13	0.15	0.15	0.17	0.15	0.14
	$w/kt$	-0.60	-0.30	0.20	0	0	0.30
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5
Domain 3	$\ln(P/P_0)$	-6.81	-6.81	-6.81	-6.81	-6.84	-6.81
	$V_m$	0.66	0.72	0.74	0.76	0.71	0.69
	$w/kt$	-0.80	-0.80	-0.80	-0.80	-0.80	-0.80
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	2.4	2.7	2.8	2.8	2.6	2.6
Domain 4	$\ln(P/P_0)$	-4.17	-4.23	-4.38	-4.47	-4.53	-4.53
	$V_m$	1.47	0.95	0.83	0.79	0.75	0.58
	$w/kt$	1.60	1.40	1.20	1.10	0.60	0.30
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	5.4	3.5	3.1	2.9	2.8	2.1
Domain 5	$\ln(P/P_0)$	-3.57	-3.57	-3.48	-3.39	-3.30	-3.33
	$V_m$	2.08	2.48	2.62	2.88	2.75	3.17
	$w/kt$	1.60	1.60	1.70	1.70	1.70	1.70
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	7.7	9.2	9.7	10.7	10.2	11.7
Domain 6	$\ln(P/P_0)$	-2.19	-2.19	-2.19	-2.19	-2.19	-2.19
	$V_m$	1.25	1.26	0.77	1.05	0.77	1.10
	$w/kt$	0	0	0	0	0	0
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	4.6	4.7	2.9	3.9	2.8	4.1
Basal specific area (m <sup>2</sup> /g)		17.8	17.4	15.7	17.5	15.8	18.0
Edge specific area (m <sup>2</sup> /g)		3.0	3.3	3.5	3.7	3.4	3.3
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		20.8	20.7	19.2	21.2	19.2	21.2

Table 3. Main parameters obtained from the DIS method to Ar adsorption at 77 K on monovalent Kga2Na with outgassing at different temperatures.

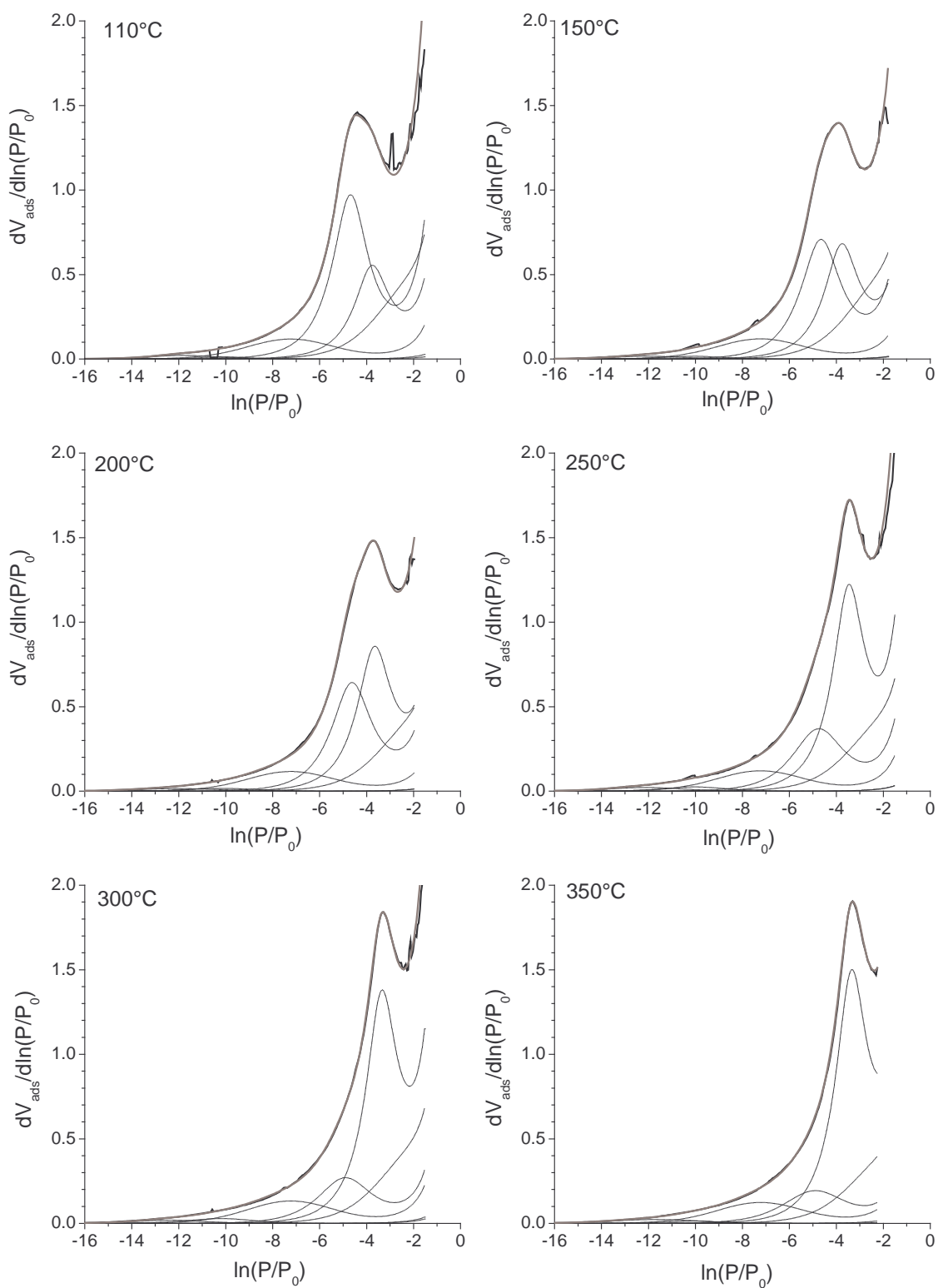


Figure 5. Derivative Ar adsorption isotherms obtained at 77 K on Kga2K with increasing of temperature together with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation (DIS) method.

IV. Traitement thermique et propriétés de surface

		110°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Domain 1	$\ln(P/P_0)$	-11.85	-12.06	-12.03	-12.12	-12.39	-11.70
	$V_m$	0.08	0.07	0.07	0.09	0.07	0.11
	$w/kt$	0.40	0.10	-0.80	-0.20	0.10	-0.90
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
Domain 2	$\ln(P/P_0)$	-10.08	-10.08	-10.08	-10.02	-10.20	-10.08
	$V_m$	0.04	0.06	0.07	0.09	0.10	0.04
	$w/kt$	1.1	0.60	-0.10	0.40	0.30	1.10
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2
Domain 3	$\ln(P/P_0)$	-7.23	-7.23	-7.23	-7.23	-7.23	-7.23
	$V_m$	0.57	0.57	0.56	0.58	0.63	0.59
	$w/kt$	-0.80	-0.80	-0.80	-0.80	-0.80	-0.80
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.3	2.2
Domain 4	$\ln(P/P_0)$	-4.68	-4.65	-4.62	-4.74	-4.89	-4.89
	$V_m$	2.24	1.76	1.60	1.10	0.84	0.68
	$w/kt$	1.60	1.40	1.40	0.90	0.80	0.40
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	8.3	6.5	5.9	4.1	3.1	2.5
Domain 5	$\ln(P/P_0)$	-3.75	-3.75	-3.65	-3.45	-3.33	-3.33
	$V_m$	1.2	1.47	1.83	2.43	2.69	2.93
	$w/kt$	1.60	1.60	1.60	1.70	1.70	1.70
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	4.5	5.5	6.8	9.0	10.0	10.9
Domain 6	$\ln(P/P_0)$	-2.43	-2.43	-2.42	-2.43	-2.43	-2.43
	$V_m$	1.30	1.33	1.14	1.15	1.19	1.04
	$w/kt$	0	0	0	0	0	0
	$S_s$ (m <sup>2</sup> /g)	4.8	4.9	4.2	4.3	4.4	3.9
Basal specific area (m <sup>2</sup> /g)		17.6	16.9	16.9	17.4	17.5	17.2
Edge specific area (m <sup>2</sup> /g)		2.5	2.6	2.6	2.8	3.0	2.8
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		20.1	19.5	19.5	20.2	20.5	20.2

Table 4. Main parameters obtained from the DIS method to Ar adsorption at 77 K on monovalent Kga2K with outgassing at different temperatures.

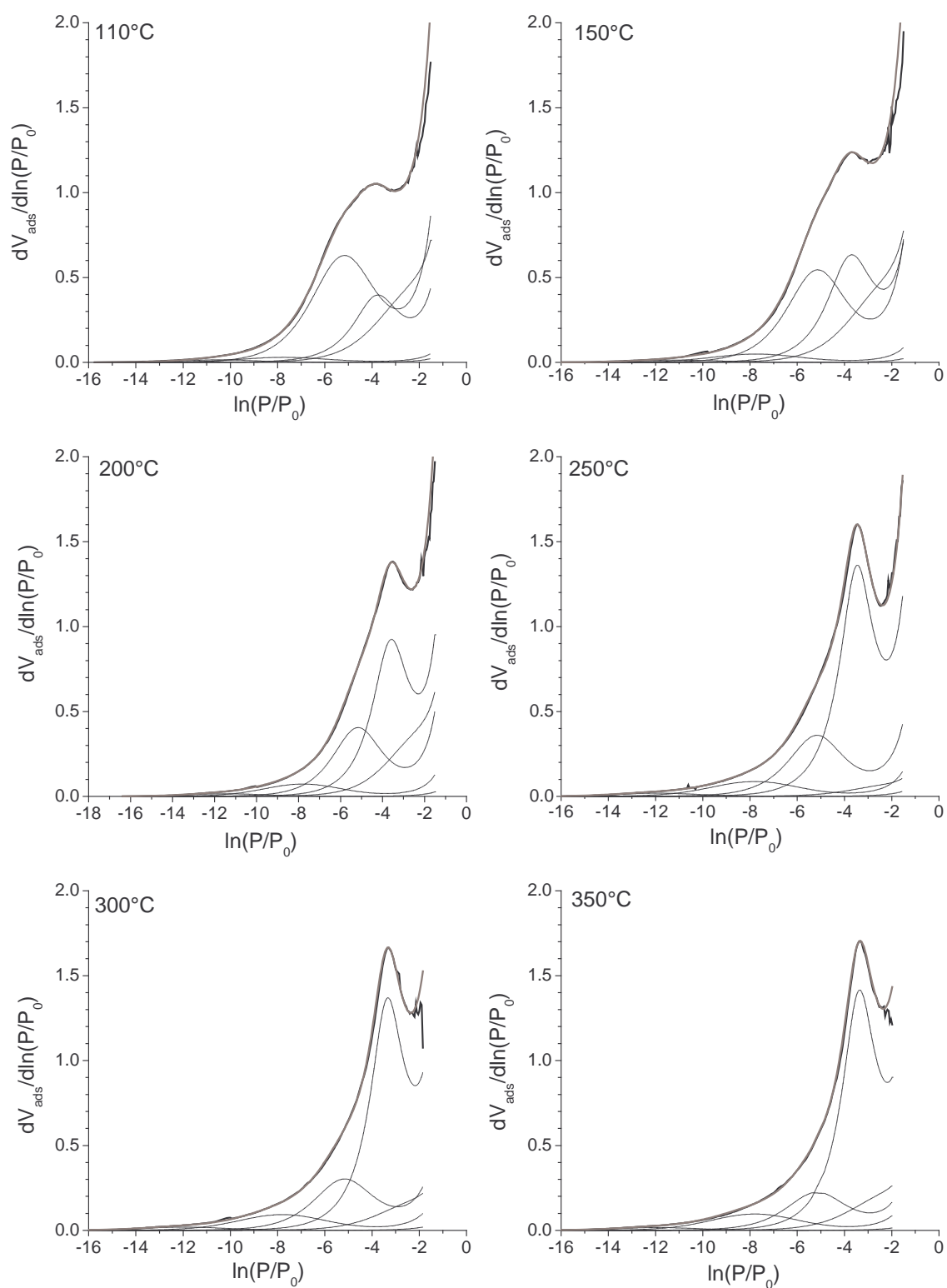


Figure 6. Derivative Ar adsorption isotherms obtained at 77 K on Kga2Cs with increasing of temperature together with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation (DIS) method.

		110°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Domain 1	ln(P/P <sub>0</sub> )	-10.44	-10.98	-11.46	-11.94	-11.94	-11.94
	V <sub>m</sub>	0.06	0.06	0.07	0.09	0.09	0.07
	w/kt	-0.10	-0.60	-0.70	-0.60	-0.60	-0.60
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
Domain 2	ln(P/P <sub>0</sub> )	–	–	–	–	–	–
	V <sub>m</sub>	–	–	–	–	–	–
	w/kt	–	–	–	–	–	–
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	–	–	–	–	–	–
Domain 3	ln(P/P <sub>0</sub> )	-7.74	-7.74	-7.80	-7.80	-7.80	-7.80
	V <sub>m</sub>	0.14	0.24	0.35	0.42	0.44	0.46
	w/kt	-0.80	-0.80	-0.80	-0.60	-0.80	-0.80
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0.5	0.9	1.3	1.6	1.6	1.7
Domain 4	ln(P/P <sub>0</sub> )	-5.16	-5.13	-5.16	-5.16	-5.16	-5.16
	V <sub>m</sub>	2.28	1.86	1.31	1.16	1.03	0.76
	w/kt	0.30	0.50	0.70	0.70	0.50	0.50
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	8.5	6.9	4.9	4.3	3.8	2.8
Domain 5	ln(P/P <sub>0</sub> )	-3.75	-3.69	-3.57	-3.45	-3.33	-3.36
	V <sub>m</sub>	1.04	1.65	2.21	2.83	2.79	2.87
	w/kt	1.10	1.10	1.30	1.60	1.60	1.60
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	3.9	6.1	8.2	10.5	10.4	10.6
Domain 6	ln(P/P <sub>0</sub> )	-2.49	-2.49	-2.49	-2.49	-2.49	-2.49
	V <sub>m</sub>	1.28	1.35	1.08	0.19	0.49	0.67
	w/kt	0	0	0	0	0	0
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	4.7	5.0	4.0	0.7	1.8	2.5
Basal specific area (m <sup>2</sup> /g)		17.1	18.1	17.1	15.5	16.0	16.0
Edge specific area (m <sup>2</sup> /g)		0.8	1.1	1.6	1.9	2.0	2.0
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		17.8	19.2	18.7	17.4	18.0	18.0

Table 5. Main parameters obtained from the DIS method to Ar adsorption at 77 K on monovalent Kga2Cs with outgassing at different temperatures.

### Geometrical properties:

In a previous paper, it has been shown that the presence of cation surface influence the affinity of argon for surface adsorption sites on basal faces. In the present work, the influence of heating temperature on adsorption peak position is limited but, as observed on experimental derivative the distribution of adsorbed argon on the different domains



significantly changes. It is therefore necessary to check for the influence of outgassing temperature on the determination of geometrical properties derived for DIS analysis.

The basal surface area of exchanged kaolinites remains nearly constant with outgassing temperature (table 2 to 5). The changes in derivative feature should then be assigned to variation in the distribution of the different adsorption sites. Figure 7 shows that the properties of the Kga2 surface after outgassing is controlled by the two domains 4 and 5 (table 2-5). The decrease in specific surface area of domain 4 is balanced by the increase in specific surface area of domain 5. This suggests that adsorption sites corresponding to argon cations interaction on basal faces (domain 4) partly disappear with outgassing. The cleaned sites can be then accounted to domain 5.

Above 200°C surface areas of domain 4 and 5 seems to reach a steady state independent of the nature of surface cation. It can be concluded that the high temperature surface area of domain 4 is controlled by the structure of kaolinite, i.e. tetrahedral and/or octahedral substitutions. This assumption agrees well with the fact that the peak positions for domain 4 correspond to those observed for charged clay minerals such as illites (Bardot et al., 1998).

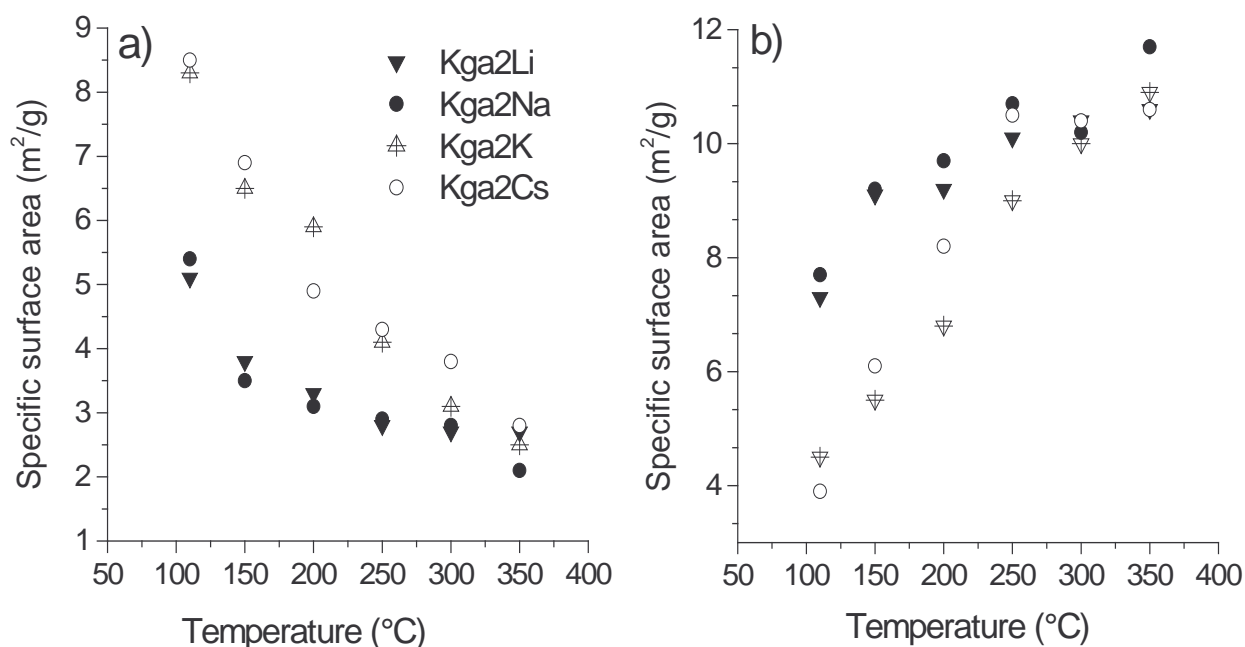


Figure 7. Variation of specific surface areas (m<sup>2</sup>/g) with the increasing temperature of a) domain 4, with surface cation and b) domain 5, without surface cation.

Concerning edge faces only very few variations are observed with heating except on the case of Cs sample for which DIS decompositions are not accurate in the medium energy region due to the proximity of the adsorption peaks corresponding to argon-Cs on basal and edge faces. This uncertainty in the DIS decomposition vanishes at high temperature due to the decrease in intensity of the argon-Cs domain of basal faces. It is likely that the few variation observed for the other samples are due to propagation of uncertainty and we can therefore consider that, as it is the case for basal faces, the amount of edge surface remains constant with outgassing. In addition the obtained result confirms the development of surface nano-roughness generated by the presence of cations on edge faces, the results previously obtained for Li, Na and K samples (Sayed Hassan et al., 2005) are reinforced by the Cs result.

As a conclusion, geometrical properties of Kga2 remains unchanged with outgassing temperature (figure 8). The observed variation should be accounted to decomposition uncertainties mostly for Cs sample. This confirms that the determined lamellarity depends on the nature of the surface cation. The most accurate results are obtained with  $\text{Li}^+$  as surface cation. In the case of  $\text{Na}^+$ , which is generally used in purification procedure, the obtained lamellarity can be considered as acceptable.

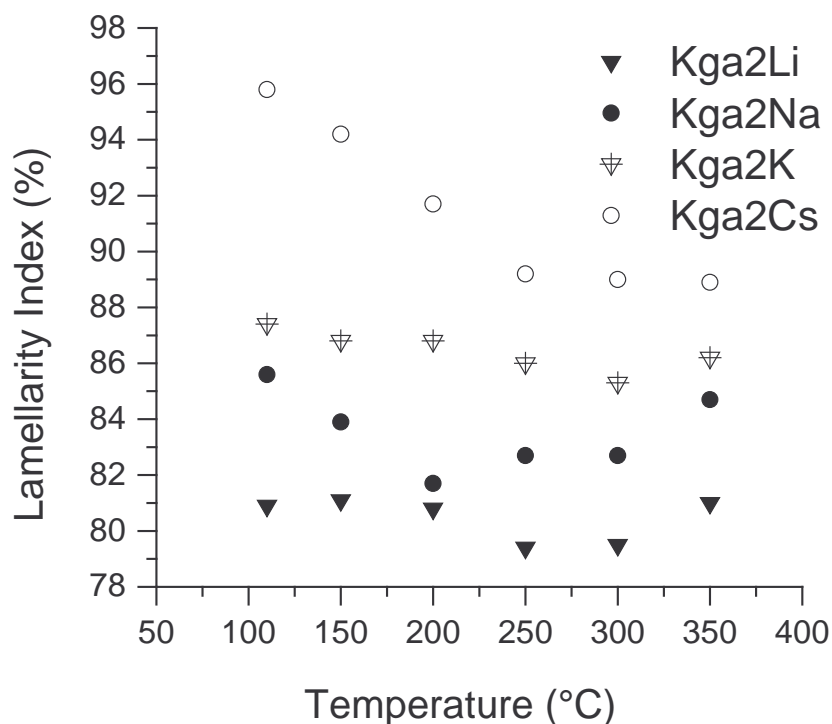


Figure 8. Evolution of lamellarity index with outgassing temperature.

As geometrical and energetic properties evolution suggest that the amount of surface cations change with heating it appears then necessary to study surface chemistry of exchanged kaolinites with heating. For that purpose, different spectroscopic methods such as IR, XPS and CRTA-MS were used in the next sections.

### Infrared spectroscopy

Diffuse reflectance IR spectroscopy DRIFT was then used to study the effect of dehydration of exchange kaolinite samples. Figure 9 shows that the spectra obtained in the hydroxyl stretching region remain unchanged whatever the nature of the surface cations and the dehydration conditions: the two structural inner ( $3623\text{ cm}^{-1}$ ) and external ( $3696, 3671$  and  $3658\text{ cm}^{-1}$ ) OH groups do not present any significant changes.

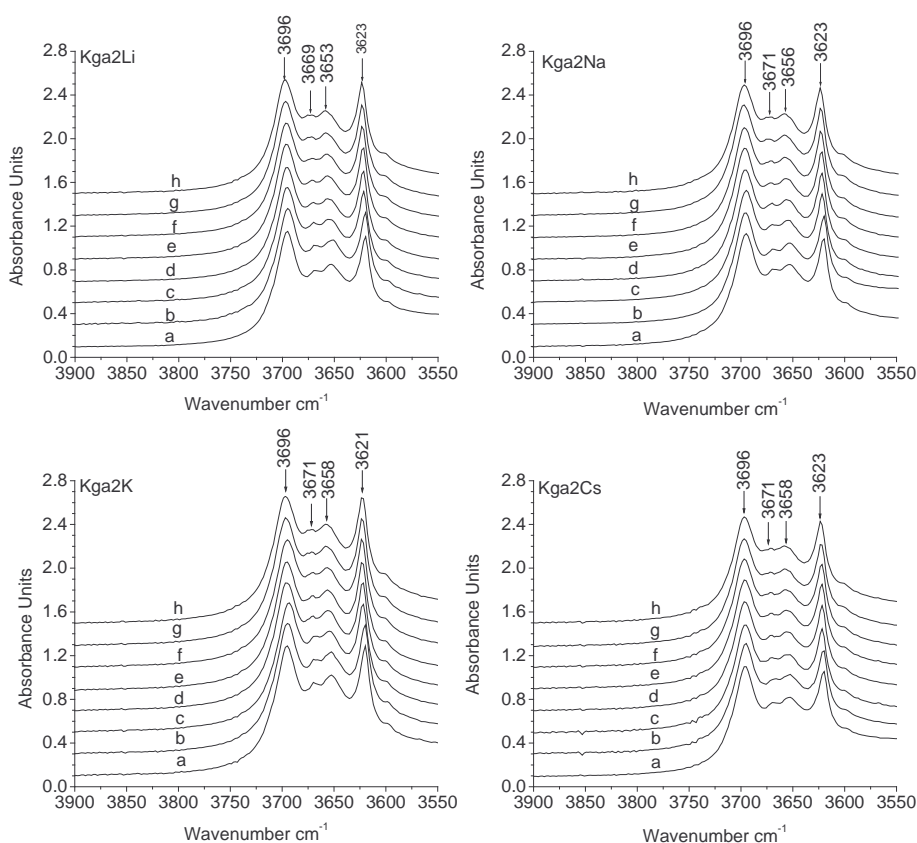


Figure 9. Infrared spectra of the hydroxyl-stretching region of monovalent kaolinite heating treated for a) room temperature; b) under residual pressure of  $10^{-2}$  mbar; c)  $110^{\circ}\text{C}$ ; d)  $150^{\circ}\text{C}$ ; e)  $200^{\circ}\text{C}$ ; f)  $250^{\circ}\text{C}$ ; g)  $300^{\circ}\text{C}$  and h)  $350^{\circ}\text{C}$ .

This is not surprising as the amount of surface OH groups is very low compared to bulk ones. Figure 10 displays the IR spectra in the OD stretching region. For all samples two main peaks are observed at 2673 and 2705  $\text{cm}^{-1}$ .

The v-OD band around 2705  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the natural H/D isotopic exchange of external hydroxyls (3653  $\text{cm}^{-1}$ ), while the 2673  $\text{cm}^{-1}$  band corresponds to the H/D the exchange of inner hydroxyl (3620  $\text{cm}^{-1}$ ) (De Donato et al., 1993). Whatever the nature of the surface cations, the relative intensity of OD bands increases up to 300°C for Li and Na samples and up to 150°C for K and Cs samples. This suggest that OD bands appear with water desorption i.e. that at low temperature, they are lost in adsorbed water signal.

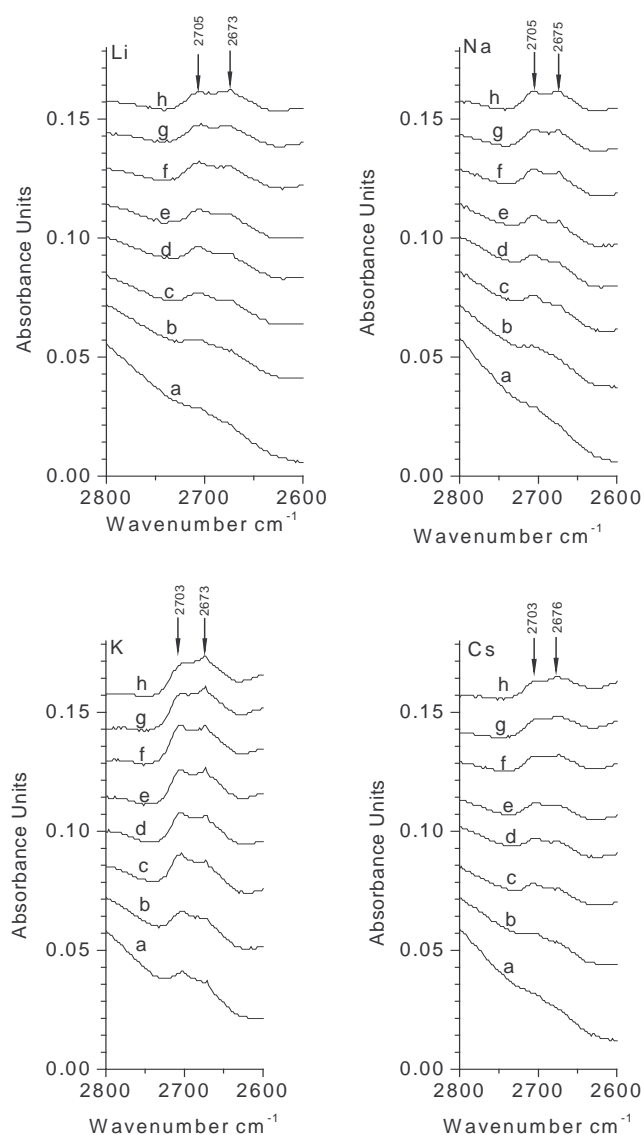


Figure 10. Infrared spectra of the monovalent kaolinite in the domain of the stretching vibrations of the OD groups a) room temperature; b) under residual pressure of  $10^{-2}$  mbar; c) 110°C; d) 150°C; e) 200°C; f) 250°C; g) 300°C and h) 350°C.

In order to check for presence of surface gels, Na and K outgassed samples were contacted with D<sub>2</sub>O vapor to promote H/D exchange in the gel and enhance its signal compared to kaolinite signal. After elimination of hydration D<sub>2</sub>O the only observed bands correspond to H/D exchange of kaolinite hydroxyls (figure 11). The presence and nature of possible surface compounds can than not be assessed by this technique. It also confirms that the concentration in surface compounds is very low and that a technique more sensitive to the compositions of the first atomic surface layers should be used.

Remarque : Comme pour les OD "naturels" (figure 10) on observe après deuteration, l'augmentation et la structuration du signal des OD après déshydratation et chauffage des échantillons. L'effet est donc amplifié lors d'une deuteration foncée. Est-ce que cela traduit l'échange entre des D<sub>2</sub>O associés aux ions adsorbés avec les AlOH superficiels lors du chauffage ou un masquage des AlOD par couplage avec les espèces de surface?

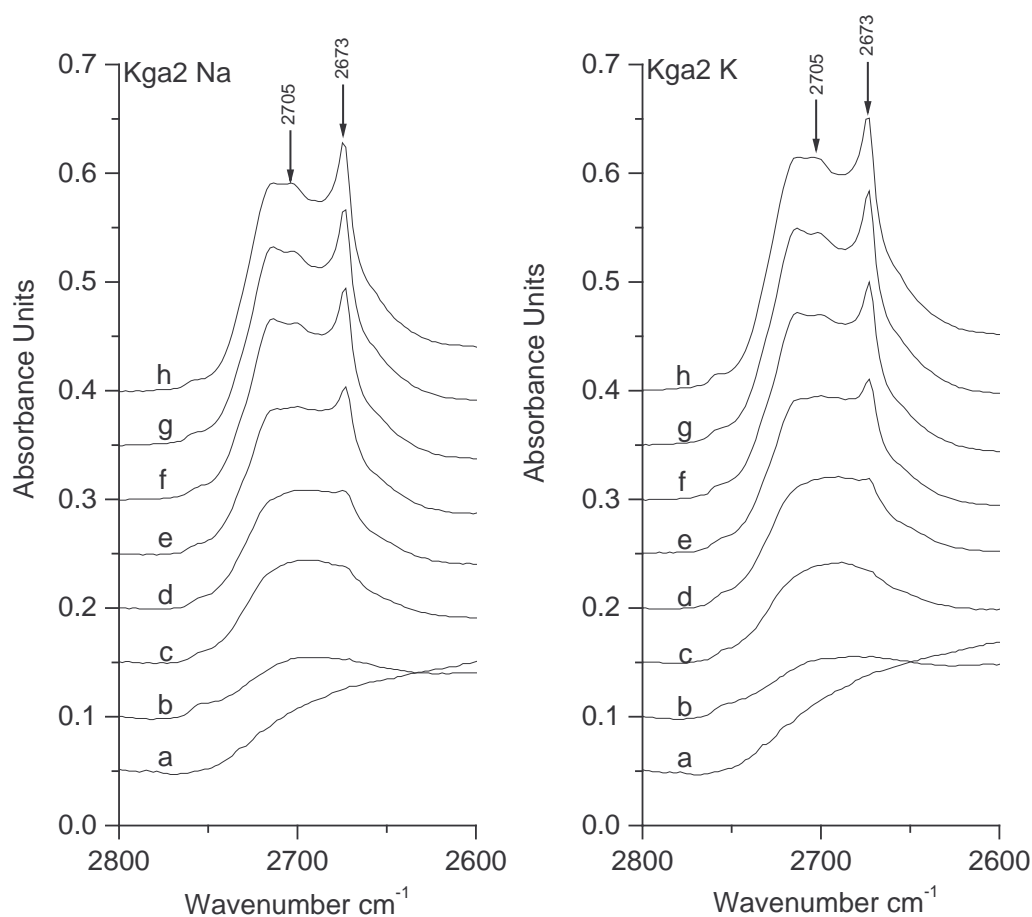


Figure 11. Infra rouge spectra of Kga2Na and Kga2K after exchange H/D in the domain of the stretching vibrations of the OD groups. a) Under D<sub>2</sub>O vapor, b) under residual pressure of 10<sup>-2</sup> mbar, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C, f) 250°C, g) 300°C and h) 350°C.

## **XPS studies**

The kaolinite samples were analyzed by XPS to quantify the chemical nature of the extreme surface ( $< 50 \text{ \AA}$ ) of minerals as a function of monovalent exchangeable cations ( $\text{Na}^+$  versus  $\text{K}^+$ ) and temperature (from  $23^\circ\text{C}$  to  $300^\circ\text{C}$ ). The survey XPS spectra of the Kga2Na and Kga2K samples at different temperature demonstrated similar bands with no significant evolution of their relative intensity areas. As an example, figure 12 presents the wide-scans XPS spectra at  $23^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$  for the sodic and potassic samples. For all XPS spectra, characteristics bands due to the chemical composition of the kaolinite minerals were observed in the  $\text{O}1s$ ,  $\text{Si}2p$  and  $\text{Al}2p$  regions. In addition to the elements belonging to the kaolinite, the presence of carbon is observed as usually in XPS spectra. Moreover,  $\text{Ti}2p$  signals were systematically observed in agreement with total chemical analysis previously carried out on the kaolinite powder (Sayed Hassan et al., 2005). The presence of titanium is probably due to mineral impurities as rutile phases from the original clay sample.

The chemical compositions based on narrow XPS scans are presented in table 6. The ratios of silicon to aluminum at different temperature and for the two kaolinites are similar to the stoichiometric ratio of the ideal kaolinite mineral ( $\text{Si}/\text{Al}=1$ ). In contrast, the  $\text{Si}/\text{O}$  and  $\text{Al}/\text{O}$  ratios are slightly lower at  $23^\circ\text{C}$  ( $\sim 0.21$ ) while at high temperature, these ratios corresponds to the expected crystallographic values (0.22). The reason of this becomes from either the presence of adsorbed water on the surface that overestimates the total oxygen amount or the important quantities of carbon contamination that could perturb the integration of oxygen regions. Concerning the presence of exchangeable cations as sodium (Kga2Na) or potassium (Kga2K), the small exchange capacity ( $\text{CEC} \sim 2 \text{ meq/g}$ ) is responsible for the small values observed for the  $\text{Na}1s$  or  $\text{K}2p$  signals (table 6). Therefore, the presence of sodium or potassium cations onto kaolinite surface could be undoubtedly confirmed even if the cross section and the respective amounts of the two monovalent cations are very low. In contrast, the effect of temperature on these respective concentrations is not sufficiently marked to address significant evolution of the status of sodium or potassium.

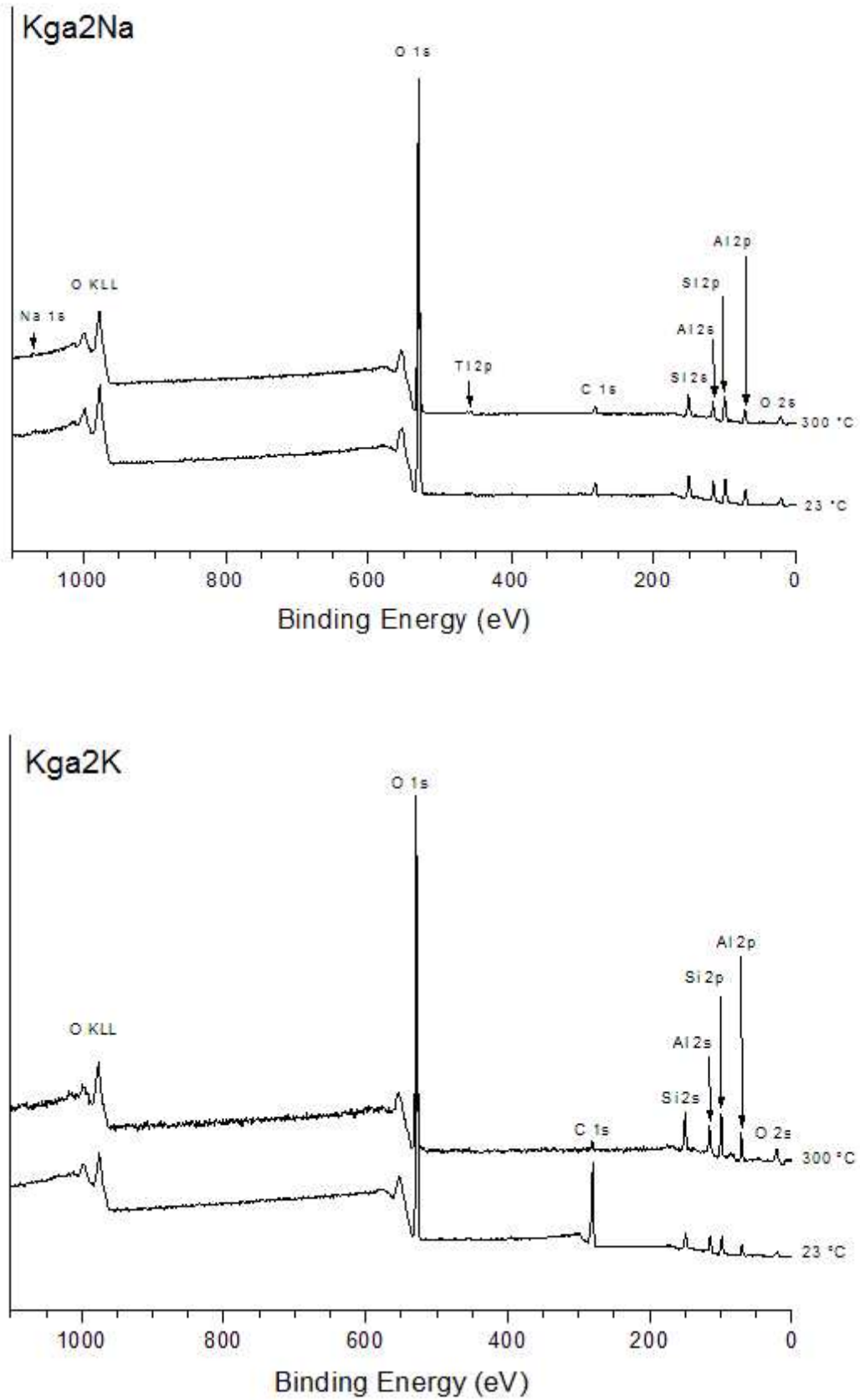


Figure 12. XPS Spectra for Kga2Na and Kga2K at room temperature (23°C) and heated at 300°C.

	Peak	BE (eV)	23 °C AC %	300 °C AC %
Kga2N a	Ti 2p	458.0	0.3	0.3
	C 1s	284.6	7.3	3.5
	O 1s	532.3	65.1	66.3
	Na 1s	1072.9	0.3	0.2
	Si 2p	102.7	13.4	14.9
	Al 2p	74.3	13.6	14.8
Kga2K	Ti 2p	458.2	0.1	0.4
	C 1s	284.6	41.2	4.2
	N 1s	399.3	0.7	--
	O 1s	532.6	40.7	65.9
	K 2p	294.3	0.1	0.2
	Si 2p	103	8.6	14.7
	Al 2p	74.6	8.6	14.6

Table 6. Binding energies (BE) and relative atomic concentrations (AC) obtained from the XPS spectra.

As the conclusion XPS confirms the presence of the expected surface cations on the studied kaolinite but sensitivity of this technique does not allow to evidence significant surface changes, other than carbon elimination, with outgassing temperature. To go further, it is then necessary to analyze the evolved gases during thermal dehydration.

### Thermal Analyses

To study the nature of evolved gases with heating under vacuum, KGa2 samples exchanged with the four monovalent cations were analyzed by CRTA coupled to mass spectrometry. CRTA-MS experiments have been used for following desorption of water molecules and hydroxide, carbonate and chloride of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . Water is the main desorbed molecule for all the samples. As a consequence, heating conditions were controlled by the evolution of water pressure above the samples. At the beginning, the heating rate was constant up to the temperature at which quasi-equilibrium pressure, 1.2 Pa, was reached. This temperature was 190 for Li-kaolinite, 240 for K-kaolinite and 280 for Na- and Cs-kaolinites. The differences in behaviors are not explained yet. The beginning of dehydroxylation was observed at 280°C for this quasi-equilibrium pressure. Above this temperature, desorbed surface species are diluted and corresponding signals strongly decrease.

Figure 13 presents the evolution with temperature of some selected masses observed during the CRTA of the different samples. For all samples outgassing of carbonate species with heating is observed in very small quantities, decreasing with increasing mass cation.



For Li sample, the observed  $m/z = 24, 42, 44$  with increasing temperature reveals that chloride and oxide species ( $\text{LiOH}, \text{Li}^{35}\text{Cl}, \text{Li}^{37}\text{Cl}$ ) were evolved from the surface between 100 and 250°C. Based on relative intensities the major species is LiCl.

In the case of Kga2Na, the main evolved gas is  $\text{NaO}^-$  ( $m/z = 39$ ) which probably corresponds to desorbed NaOH as the  $m/z = 40$  signal displays similar features between 200 and 250°C. The same phenomena is observed with Kga2K which presents KOH and  $\text{KO}^-$  ( $m/z = 56$  and 55) desorption between 100 and 250°C. For this sample, surface outgassing is realized in two steps: KOH and KCl centered around 170°C and KOH centered around 225°C.

For Kga2Cs, the species evolved of surface is essential presented by  $\text{Cs}^+$  ( $m/z = 133$ ), the intensities of the masses corresponding to others compounds,  $\text{CsO}^-$ ,  $\text{CsOH}$  and  $\text{CsCO}_3$ , are very low and without signification. Two peaks are observed for  $\text{Cs}^+$  at 200 and 275°C, just before kaolinite dehydroxylation.

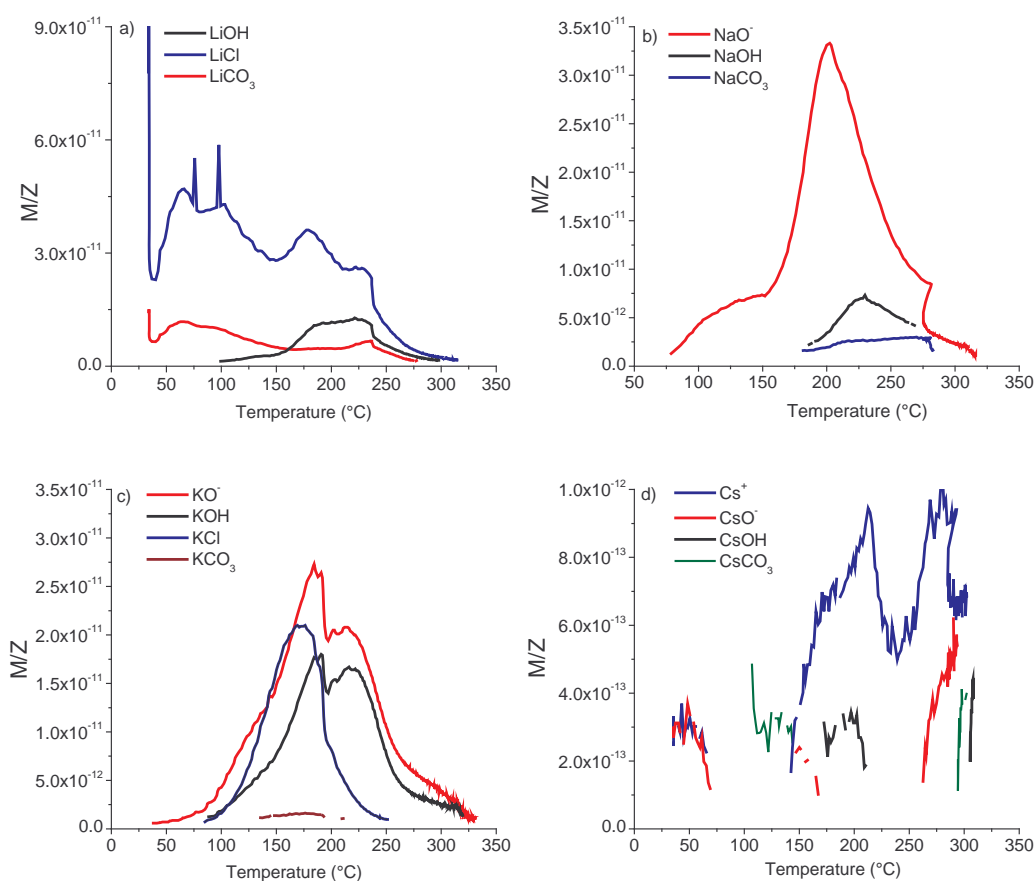


Figure 13. Mass spectrometric analyses of the products outgassed from the kaolinite surface Kga2Li, Kga2Na and Kga2K, and Kga2Cs during controlled rate thermal analysis. Pressure constraint: 1.2 Pa.

As a conclusion, CRTA experiments evidence that cations are desorbed from kaolinite surfaces during outgassing. The nature of the evolved compounds suggests that they are present on the surface as salts or hydroxides, i.e. as neutral compounds. As a consequence, these evolved cations do not share high energy interactions with kaolinite surfaces and correspond probably to precipitated compounds which can be easily driven by water molecules desorbed in great quantities from the surface.

### **Concluding remarks**

The study of outgassing procedure on the surface properties of kaolinite exchanged with different monovalent surface cations as shown that two families of surface cations can be found on basal surfaces. The first ones are strongly bound to the surface and probably correspond to the compensation of charge defects generated by tetrahedral  $X^{4+}$  by  $X^{3+}$  or  $X^{3+}$  by  $X^{2+}$  or octahedral substitutions. The second ones are slightly bound to the surface and correspond to physisorbed neutral compounds mainly as XOH or XCl. The presence of physisorbed species on uncharged surfaces was already observed by Michot (1990) in the case of talc, and probably reflects some attraction effect between low-energy surfaces and neutral compounds.

With heating temperature the cations of the first family remain on the surface as also the case on edge faces. In the contrary the cations of the second family are not stable on the surface. The obtained results clearly show that at high temperature, just before the beginning of kaolinite dehydroxylation surface distribution (with or without cations) does not depend on the nature of surface cations. From that result it is possible to estimate their statistical density on basal faces by considering that six argon molecules are associated to one cation. After outgassing at 300°C the estimated density is around one cation per 5 nm<sup>2</sup>. By taking into account the surface area of the unit cells in the [ab] plane, roughly 0.46 nm<sup>2</sup>, this shows that correspond to around one cation per 11 unit surface cells. For comparison this is much more important than for charged clay minerals such as illite (around 1 surface cation per 1.33 unit cells) or the low charge saponite studied by Michot & Villieras (2002) (around 1 surface cation per 3 unit cell). When outgassing at low temperature, i.e. 110°C in standard conditions, additional surface inorganic species associated to remaining hydration water molecules are adsorbed on the kaolinite surface and screen part of basal surfaces. By applying the above

calculation method the estimated density, including structural and physisorbed cations are around 1 surface cation per 2.7 nm<sup>2</sup> for Li and Na samples and 1 surface cation per 1.7 nm<sup>2</sup> for K and Cs samples. From this calculation it is appears that there are more physisorbed K and Cs species than Li and Na species. This is an agreement with the fact that K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> are less hydrated than Na<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup>, which favours their non-polar interaction with kaolinite uncharged surface (hydrophobic like interaction).

Concerning the surface areas, the outgassing temperature has no significant influence on the total, edge and basal surface areas. Edge surface areas decrease with the presence of micro-relief on surface due to size effect of exchanged cations. It is remarkable to notice that the micro-relief generated by the presence of big surface cations leads to a decrease instead of an increase of specific surface area, as generally expected when the probe diameters lower as geometrical heterogeneity.

When outgassing at low temperature, argon and nitrogen probe also exhibit different affinities for kaolinite surface, suggesting that surface basal cations are polar centres (figure **14**) (Villieras et al., 1999 ; Garnier et al., 2005). At 300°C the basal peak positions of N<sub>2</sub> or Ar become independent of the nature of surface cation which shows) that, with surface cation outgassing, kaolinite basal surfaces present a pronounced non polar character.

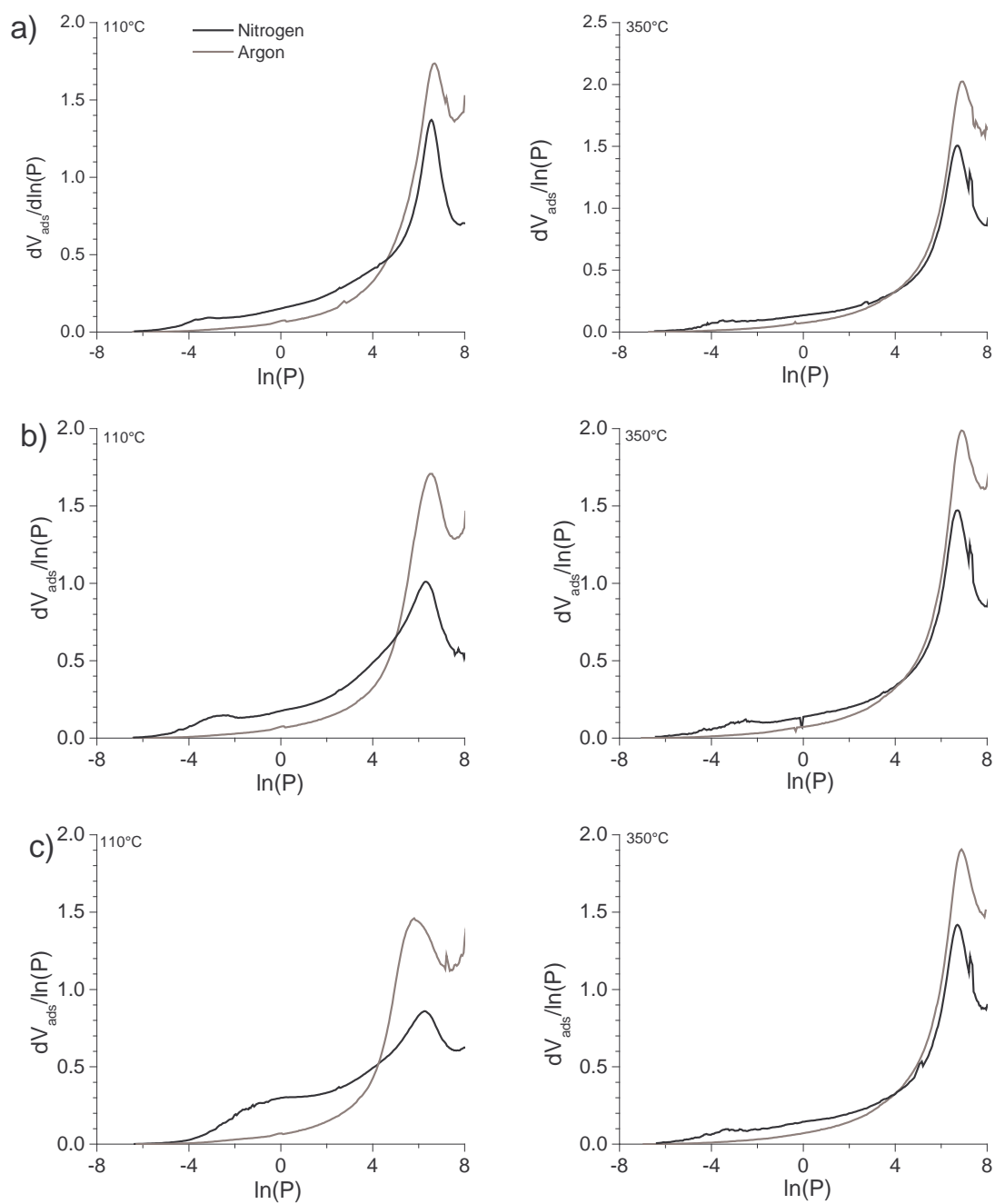


Figure 13. Comparison of derivative of argon and nitrogen adsorption of sample outgassing at 110°C and 350°C. a) Kga2Li, b) Kga2Na and c) Kga2K.

### **IV.3. CONCLUSION**

L'analyse des propriétés de surface de kaolinite Kga2 échangée après dégazage à différentes températures montre que :

Le profil d'adsorption d'argon sur les faces basales change avec la température de dégazage et la position du pic d'adsorption se déplace vers les faibles énergies avec l'augmentation de la température.

Les analyses par adsorption de gaz et par ATVC mettent en évidence la présence de deux familles des cations sur les faces basales, la première famille est fortement liée à la surface; avec l'augmentation de la température cette famille de cations reste associée à la surface et à 300°C se comporte de la même façon que celle des cations des faces basales des minéraux chargé tel que l'illite (Bardot et al., 1998). Cette famille correspond probablement à des cations compensateurs de déficit de charges dues à des substitutions isomorphiques en couche tétraédrique ou en couche octaédrique. La seconde famille est faiblement associée à la surface et se libère de la surface à une température entre 200-300°C et correspond à des espèces physiquement adsorbées comme (XOH, XCl).

# Conclusion Générale

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était de revisiter les méthodes d'analyse des propriétés morphologiques et énergétiques superficielles basées sur l'adsorption d'argon à basse pression relative en couplant deux grandes approches complémentaires : la microscopie à force atomique pour l'analyse 3D des particules et l'échange ionique pour le contrôle a priori des propriétés chimiques superficielles.

### **Principaux résultats**

Les résultats présentés dans ce mémoire ont permis d'établir les points suivants :

Sur les surfaces latérales, les cations échangeables, associés par liaison ionique avec les silanols et aluminols superficiels doivent être considérés comme des points de nanorugosité dont le diamètre est égal au diamètre des cations. Sur les faces basales, des cations sont présents en très faible quantité, soit fortement associés à la surface, vraisemblablement par interaction ionique avec les centres négatifs structuraux générés par des substitutions isomorphiques, soit physisorbés sur la surface sous forme d'espèces neutres. Les cations physisorbés sur les faces basales peuvent être éliminés lors des opérations de dégazage tandis que ceux associés aux faces latérales et basales par liaison ionique restent présents, quelle que soit la température de prétraitement.

L'analyse détaillée des propriétés superficielles par adsorption d'argon a permis de montrer que la forme des isothermes sur les faces basales et latérales est gouvernée par les cations superficiels, même avec une faible densité de cations sur les faces basales, ce qui démontre la sensibilité de la technique. Comme cela avait été montré pour l'illite, la présence de cations contrôle localement les énergies d'adsorption d'argon par la mise en place d'une double interaction entre l'argon et la surface d'une part et l'argon et le cation d'autre part. Sur les faces latérales, le film d'argon adsorbé est hétérogène car non totalement bidimensionnel dans la mesure où les particules d'argon s'organisent autour des microreliefs générés par ces cations. La surface latérale déduite de la quantité d'argon adsorbé à la monocouche diminue

donc quand le diamètre du cation augmente. Sur les faces basales, la quantité d'argon adsorbé est indépendante de la nature des cations, probablement du fait de leur faible densité superficielle.

Du fait des propriétés identifiées ci-dessus, l'estimation précise de la lamellarité de la kaolinite ne peut être effectuée par adsorption d'argon qu'en présence sur les surfaces de cations monovalents de petite taille ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Cette mesure est globalement indépendante des conditions de dégazage. Néanmoins, les meilleures conditions à préconiser sont 1) échange Li et 2) dégazage à 200°C.

La microscopie à force atomique est une bonne méthode pour la détermination des propriétés morphologiques des minéraux mais pour avoir une bonne précision il est nécessaire d'analyser un grand nombre des particules (bonne statistique). Cependant cette méthode reste peu précise dans le cas d'un échantillon hétérogène en taille. Enfin, il semble indispensable de coupler cette méthode d'analyse à une mesure de surface spécifique par adsorption de gaz (au minimum par une mesure de surface spécifique BET  $\text{N}_2$ ).

### **Extensions**

Les phénomènes d'adsorption d'argon ont été modélisés à partir de quatre échantillons de kaolinites en se basant sur la présence de deux types de surfaces basales. Cette hypothèse de travail a été étendue à la série des kaolinites des Charentes homoionisées sodiques dans le cadre de la thèse de T. Delineau (Delineau, 1994). Les modélisations obtenues pour cette série sont similaires à celles réalisées pour les formes sodiques de Kga2, Khg et Kdec (Annexe C, Tableau C.1.), ce qui confirme le caractère générique des positions de pics.

Par ailleurs, ces travaux trouvent une application rapide lorsqu'il s'agit d'analyser la stabilité superficielle des kaolinites. Ainsi, des isothermes d'adsorption d'argon ont récemment été réalisées sur la kaolinite Kga2, exposée à un bombardement ionisant (travaux de T. Allard et coll.). Pour ces échantillons, la température de dégazage était 80°C. On observe que les cations physisorbés sur les faces basales sont sensibles au bombardement qui agit ici comme la température (Résultats de modélisation sont apportés dans l'annexe C, tableau C.2. et figure C.1.). la position du pic correspondant à l'adsorption sur les faces



basales en association avec les cations est celle du potassium. On peut donc supposer que les ions présents sur la surface sont potassiques. Les rapports S4/S5 (où S4 représente la surface relative au domaine 4, associé aux cations, et S5 représente la surface relative au domaine 5, sans cation) montre que pour chaque dose reçue, on peut associer une température de dégazage sous vide telle que l'effet est identique (Figure Conclu.1.) soit 80°C pour l'échantillon initial (= température de dégazage), 130°C pour une dose de  $10^{13}$ , 300°C pour une dose de  $10^{14}$  et 350°C (ou plus) pour une dose de  $10^{15}$ .

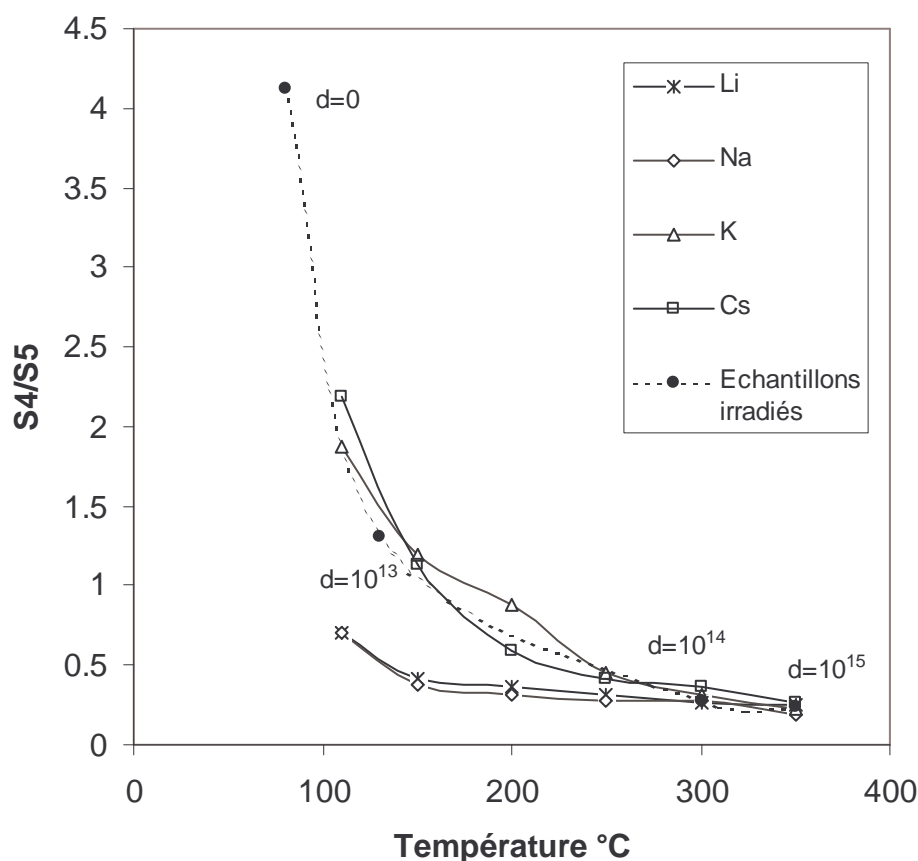


Figure **Conclu.1.** Evolution en fonction de la température des rapports S4/S5 pour Kga2 échangée avec différents cations. Comparaison avec les échantillons de T. Allard irradiés avec différentes doses « d ».

## **Perspectives**

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

Le rapport S4/S5 (où S4 représente la surface relative au domaine 4, associée aux cations, et S5 représente la surface relative au domaine 5, sans cation) varie selon les échantillons. Cela est particulièrement visible pour les échantillons des Charentes pour lesquels l'échelle de variation est de 1 à 10. Il y a-t-il un contrôle cristalochimique permettant d'expliquer la densité de cations physisorbés ou est-ce un phénomène chaotique fonction des conditions de préparation ?

Le comportement de la kaolinite avec la température, étudié pour Kga2 nécessite d'être validé avec d'autres échantillons, comme par exemple Khg. Un tel test permettra aussi de valider l'estimation de la lamellarité sur l'échantillon Khg en tenant compte des effets de température.

L'échange avec D<sub>2</sub>O a donné des résultats peu compréhensibles pour le moment. Ce point mériterait d'être approfondi.

Initialement ce travail devait porter sur l'utilisation d'un appareil à basse pression pour étudier les interactions entre les sites superficiels et les molécules d'eau. Des essais préliminaires ont été réalisés pour étudier les interactions kaolinite/eau (Annexe C, figure C.2.) mais pour des raisons techniques, les expériences n'ont pas été poursuivies. Néanmoins les propriétés de surface des kaolinites, telles qu'analysées par adsorption d'argon, ce sont révélées beaucoup plus complexes que prévues. Au vu des résultats obtenus, il est maintenant possible de mener dans de bonnes conditions les expériences de gravimétrie d'adsorption d'eau basses pressions sur les kaolinites en choisissant les conditions d'analyse en termes de température et/ou de nature du cation.

Références  
Bibliographiques

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Allen T. (1990)** Particle size measurement, 4th Edn., Chapman and Hall, London.
- Bailey S. W. ed. (1987)** Micas, Reviews in Mineralogy, Vol. 13, 584 pp.
- Balard F., Saada A., Papirer E., Siffert B. (1997)** Energetic surface heterogeneity of illites and kaolinites- *Langmuir*, Vol. 13, 1256-1259.
- Balard H. (1997a)** Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography- *Langmuir*, Vol. 13, 260-269.
- Balnois E., Durand-Vidal S., Levitz P. (2003)** Probing the morphology of laponite clay colloids by atomic force microscopy- *Langmuir*, Vol. 19, 6633-6637.
- Bantingies J.-L., Moulin C.C.D., Dexpert H. (1997)** Wettability contrasts in kaolinite and illite clays: Characterization by infrared and x-ray absorption spectroscopies- *Clays Clay Miner.*, Vol. 45, 184-193.
- Bardot F. (1998)** Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz- Thèse Doc. INPL, Nancy, 230 pp.
- Bardot F., Villiéras F., Michot L. J., François M., Gérard G., Cases J. M. (1998)** High resolution gas adsorption study on illites permuted with various cations: Assessment of surface energetic properties- *J. Dispersion Sci. Technol.*, Vol. 19, 739-760.
- Beddow J. K., Phillip G. C. (1975)** Fourier analysis synthesis method of particle shape- *Planseeber. Pulvermetall*, Vol. 23, 3-14.
- Bergaya F., Dion P., Alcover J.-F., Clinard C., Tchoubar D. (1996)** TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis- *Journal of Materials Science (Historical Archive)*, Vol. 31, 5069-5075.
- Bernardy E. (1995)** Mécanismes de l'adhésion dans le système polyéthylène-téréphtalate-hydroxyapatite- Thèse Doct. INPL, Nancy, 246 pp.
- Bersillon J. L., Villiéras F., Bardot F., Gorner T., Cases J. M. (2001)** Use of the gaussian distribution function as a tool to estimate continuous heterogeneity in adsorbing systems- *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 240, 400-411.
- Bersillon J. L., Villiéras F., Michot L. J., Cases J. M. (2003)** A new way of assessing clay cation adsorption using normalised salt concentration- *Clay Miner.*, Vol. 38, 233-242.
- Beznitski Y., Jaroniec M., Maurice P. (1998)** Adsorption characterization of two clay minerals society standard kaolinites- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 205, 528-530.
- Bickmore B. R., Nagy K. L., Sandlin P. E., Crater T. S. (2002)** Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy- *Am. Mineral.*, Vol. 87, 780-783.

**Bickmore B. R., Rufe E., Barrett S., Hochella M. F. J. (2003)** Measuring discrete feature dimensions in AFM images with image SXM- *Am. Mineral.*, Vol. 88, 709.

**Binnig G., Quate C. F., Gerber C. (1986)** Atomic force microscope- *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, 930-933.

**Blanc R., Escoubes M. (1975)** Adsorption d'eau sur la kaolinite : Influence de la nature des sites actifs- *Thermochimica Acta*, Vol. 11, 115-123.

**Blum A. E. (1994)** Determination of illite/smectite particle morphology using scanning force microscopy in: Nagy K.L., Blum A.E. (Eds.) Scanning probe microscopy of clay minerals, The Clay Minerals Society, Boulder, 172-202.

**Bowen P. (2002)** Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets- *J. Dispersion Sci. Technol.*, Vol. 23, 631-662.

**Brady P. V., Cygan R. T., Nagy K. L. (1996)** Molecular controls on kaolinite surface charge- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 183, 356-364.

**Brindley G. W., Brown G. (1980)** Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society London, 126-189 pp.

**Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. J. (1938)** Adsorption of gases in multimolecular layers- *Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, 309-319.

**Cadene A., Durand-Vidal S., Turq P., Brendle J. (2005)** Study of individual nanomontmorillonite particles size, morphology, and apparent charge- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 285, 719-730.

**Caillère S., Hénin S., Rautureau M., 1982** Minéralogie des argiles, Masson, tomes 1 et 2 183-184 pp. et 189 pp.

**Cases J. M. (1979)** Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide : Thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants- *Bull. Minér.*, Vol. 102, 684-707.

**Cases J. M., Mutaftschiev B. (1968)** Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide- liquide- *B. Surf. Sci.*, Vol. 9, 57-72.

**Cases J. M., Sauret G. (1975)** Valorisation des kalins des charntes. Aptitude au couchage du papier- Comptes Rendu de fin de contrat D.G.R.S.T. No. 73.7.1807 aviable from centre National de la recherche Scientifiques 162 pp.

**Cases J. M., Lietard O., Yvon J., Delon J. F. (1982)** Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles, de kaolinite désordonnées.- *Bull. Minér.*, Vol. 105, 439-455.

**Cases J. M., Cunin P., Grillet Y., Poinignon C., Yvon J. (1986)** Method of analysing morphology of kaolinites: Relations between crystallographic and morphological properties- *Clay Miner.*, Vol. 21, 55-68.

**Cases J. M., Grillet Y., François M., Michot L., Villieras F., Yvon J. (1991)** Evolution of porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment- *Clays and Clay Miner.*, Vol. 39, 191-201.

**Cases J. M., Villieras F. (1992)** Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces- *Langmuir*, Vol. 8, 1251-1264.

**Cases J. M., Villieras F., Michot L. (2000)** Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse : 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides- *C.R. Acad. Sci., Paris, Sci. Terre Plan.*, Vol. 331, 763-773.

**Chamerois M. (2000)** Interactions entre trisiloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales : Application à l'hydrofugation- Thèse Doc. l'INPL Nancy, 210 pp.

**Chamerois M., François M., Villieras F., Yvon J. (1999)** Modification of calcium carbonate surface properties: Macroscopic and microscopic investigations- *J. Adhesion Sci. Technology*, Vol. 13, 1481-1493.

**Cione A. P. P., Schmitt C. C., Neumann M. G. (2000)** The effect of added salt on the aggregation of clay particles- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 226, 205-209.

**Claude J.M. (1996)** Cours sur les interactions électrons- matière, la microscopie électronique à balayage et la microsonde électronique, Faculté des Sciences, Service Commun de Microanalyse.

**Costanzo P. M., Guggenheim S. (2001)** Baseline studies of the clay minerals society source clays- *Clays Clay Miner.*, Vol. 49, 371-452.

**Cruz M. D. R., Franco F. (2000)** Thermal behaviour of the kaolinite- hydrazine intercalation complex- *Clays Clay Miner.*, Vol. 48, 63-67.

**De Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Broekhoff J. C. P., Van Der Heuvel A., Osinga T. J. (1966)** The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub> adsorption- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 21, 405-414.

**Decarreau A. ed. (1990)** Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications- Groupe Français des Argiles et Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 586 pp.

**Delineau T. (1994)** Les argiles kaoliniques du bassin des charentes (france) : Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications – Thèse Doct. INPL, Nancy, 627 pp.

**Devidal J.-L., Dandurand J.-L., Gout R. (1996)** Gibbs free energy of formation of kaolinite from solubility measurement in basic solution between 60 and 170°C- *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 60, 553-564.

**Devidal J.-L., Schott J., Dandurand J.-L. (1997)** An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution

composition at 150°C, 40 bars, and PH 2, 6.8, and 7.8- *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, 5165-5186.

**Dion P., Alcover J. F., Bergaya F., Ortega A., Llewellyn P. L., Rouquerol F. (1998)** Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite- *Clay Miner.*, Vol. 33, 269-276.

**Donato P., Villieras F., Barres O., Yvon J. (1993)** Sur la possibilité d'observer les vibrations de valence od aux dilutions naturelles : Apport de la spectroscopie IRTF en réflexion diffuse- *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 1757-1662.

**Drake B., Prater C. B., Weisenhorn A. L., Gould S. A. C., Albrecht T. R., Quate C. F., Connel D. S., Hansma H. G., Hansma P. K. (1989)** Imaging crystals, polymers, and processes in water with the atomic force microscope- *Science*, Vol. 243, 1586-1589.

**Drits V., Eberl D. D., Srodon J. (1998)** XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by bertaut-warren-averbach technique- *Clays Clay Miner.*, Vol. 46, 38-50.

**Durney T. E., Meloy T. P. (1986)** Particle shape effects due to crushing method and size- *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 16, 109-123.

**Eberl D. D., Drits V., Srodon J., Nüesch R. (1996)** Mudmaster: A program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-Ray diffraction peaks- U.S. Geological Survey Open-File Report 96-171, 46 pp.

**Eggleston C. M. (1994)** High-resolution scanning probe microscopy: Tip-surface interaction, artifacts, and applications in mineralogy and geochemistry- CMS Workshop Lectures, Vol. 7, 1-90.

**Eggleston C. M., Jordan G. (1998)** A new approach to pH of point of zero charge measurement: Crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM)- *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 62, 1919-1923.

**Ehrlich R., Weinberg B. (1970)** An exact method for characterization of grain shape- *Journal of Sediment. Res.*, Vol. 40, 205-212.

**Eypert-Blaison C., Villieras F., Michot L. J., Pelletier M., Humbert B., Ghanbaja J., Yvon J. (2002)** Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite; a high-resolution gas adsorption study- *Clay Miner.*, Vol. 37, 531-542.

**Fowler R.H. and Guggenheim E.A. eds. (1960)** Statistical thermodynamics, Cambridge University Press, 466 pp.

**Frohnsdorff C. G. C., Kington G. L. (1959)** Hydrogen bonding of surface hydroxyl groups to physically adsorbed molecules- *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 55, 1173-1184.

**Franco F., Perez-Maqueda L. A., Perez-Rodriguez J. L. (2003)** The influence of ultrasound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite- *Thermochimica Acta*, Vol. 404, 71-79.

**Gaboriaud F., Ehrhardt J. J. (2003)** Effects of different crystal faces on surface charge of colloidal goethite (α-FeOOH) particles: An experimental and modeling study- *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 67, 967-983.

**Gard J. A. (1971)** The electron-optical investigation of clays- Mineral Soc., *Miner. Soc.*, Monographs, London, Vol. 3, 157 pp.

**Garnier C., Gorner T., Razafitianamaharavo A., Villieras F. (2005)** Investigation of Activated Carbon Surface Heterogeneity by Argon and Nitrogen Low-Pressure Quasi-Equilibrium Volumetry- *Langmuir*, 21, 2838-2846.

**Gregg S. J., Sing K. S. W. (1982)** Adsorption, Surface Area and Porosity second Edition, Academic Press, London 303pp.

**Grillet Y., Cases J. M., François M., Rouquerol J., Poirier J. E. (1988)** Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment- *Clays Clay Miner.*, Vol. 36, 233-242.

**Grillet Y., Rouquerol F., Rouquerol J. (1977)** Etude de l'adsorption physique des gaz par une procédure continue. I. Application à la détermination des surfaces spécifiques d'adsorbants non poreux et mésoporeux- *J. Chim. Phys.*, Vol. 74, 179-182.

**Grim R. E. (1953)** Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill Book Company Inc., London, 108 pp.

**Grim R.E. (1968)** Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, 596 pp.

**Hall L. (1980)** The application of electron spin resonance spectroscopy do studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties- *Clay Miner.*, Vol. 15, 321-335.

**Herrington T. M., Clarke A. Q., Watts J. C. (1992)** The surface charge of kaolin- *Colloids Surf. A*, Vol. 68, 161-169.

**Horvath E., Frost R. L., Mako E., Kristof J., Cseh T. (2003)** Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite- *Thermochimica Acta*, Vol. 404, 227-234.

**Jaroniec M., Madey R. (1988)** Physical adsorption on heterogeneous solids- Elsevier, Amsterdam, 351 pp.

**Jepson W. B., Rowse J. B. (1975)** The composition of kaolinite: An electron microscope microprobe study- *Clays Clay Miner.*, Vol. 23, 310-317.

**Jodin M. C., Gaboriaud F., Humbert B. (2004)** Repercussions of size heterogeneity on the measurement of specific surface areas of colloidal minerals: Combination of macroscopic and microscopic analyses- *Am. Mineral.*, Vol. 89, 1456-1462.



**Kahr G., Madsen F. T. (1995)** Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption- *Appl. Clay Sci.*, Vol. 9, 327-336.

**Kollensperger G., Friedbacher G., Krammer A. (1999)** Application of atomic force microscopy to particle sizing- *Fresen. J. Anal. Chem.*, Vol. 363, 323-332.

**Kumai K., Tsuchiya K., Nakato T., Sugahara Y., Kuroda K. (1995)** AFM observation of kaolinite using "pressed" powder- *Clay Science*, Vol. 9, 311-316.

**Kuwahara Y., Uehara S., Aoki Y. (1998)** Surface microtopograph of lath-shaped hydrothermal illite by tapping-mode and contact-mode AFM- *Clays Clay Miner.*, Vol. 46, 574-542.

**Legens C., Villiéras F., Cuiec L., Toulhoat H., Palermo T. (1999)** Wettability change related to the adsorption of organic acids on calcite: Experimental and ab initio computational studies- *Soc. Pet. Eng. J.*, Vol. 4, 328-333.

**Liétard O. (1977)** Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins- Thèse Doct. INPL, Nancy, 345 pp.

**Lietard O., Yvon J., Delon J. F., Mercier R., Cases J. M. (1980)** Determination of the basal and lateral surfaces of kaolins: Variations with types of crystalline defects in: Somasundaran P. (Eds.) *Fin particles Processing*, New York 558 pp.

**Lindgreen H., Gaenæs J., Hansen P. L., Besenbacher F., Liesgaard E., Stensgaard I., Gould S. A. C., Hansma P. K. (1991)** Ultrafine particles of north sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM- *Am. Mineral.*, Vol. 76, 1218-1222.

**Liu X., Hu Y., Shengshen H. (2001)** Chemical composition and surface property of kaolin- *Acta Mineralogica Sinica*, Vol. 21, 443-446.

**Ma C., Eggleton R. (1999)** Cation exchange capacity of kaolinite- *Clays Clay Miner.*, Vol. 47, 174-180.

**Ma K., Pierre A. C. (1999)** Clay sediment-structure formation in aqueous kaolinite suspensions- *Clays Clay Miner.*, Vol. 47, 522-526.

**Mackenzie K. J. D., Brown I. W. M., Meinhold R. H., Bowden M. E. (1985)** Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid state nuclear magnetic resonance: I. Métakaolinite- *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68, 293-297.

**Mamleev V. S., Villiéras F., Cases J. M. (2002)** On the use of adsorption of spherical molecules in probing the surface topography: I. Patchwise heterogeneity model- *Langmuir*, Vol. 18, p 2075-2088.

**Mantin I. et Glaeser R. (1960)** Fixation des ions cobaltihexamine par les montmorillonites acides. - *Bull. Gr. Fr. Argiles*, Vol. 12, 83-88.

- Martin R. T. (1959)** Water-vapor sorption on kaolinite: histeresis- Proceeding of the 6th Conference *Clays Clay Miner.* New York, 259-278.
- Maurice P. A. (1996)** Application of atomic-force microscopy in environmental colloid and surface chemistry- *Colloids and Surf. A*, Vol. 107, 57-75.
- McClellan A. L., Harnsberger H. F. (1967)** Cross sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 23, 577-599.
- Meads R. E., Malden P. J. (1975)** Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions- *Clay Miner.*, Vol. 10, 313-345.
- Michot L.J. (1990)** Propriétés physico-chimiques superficielles du talc et de la chlorite - Thèse Doct. INPL, Nancy, 285 pp.
- Michot L. J., François M., Cases J. M. (1990)** Surface heterogeneity studied by quasi equilibrium gas adsorption procedure- *Langmuir*, Vol. 6, pp 667.
- Michot L., Villieras F., Yvon J., Fourty G. (1993)** Multistage wet grinding of talc. Relation between physico-chemical parameters of the filler and mechanical properties of filled polypropylenes- *J. Mater. Sci.*, Vol. 28, 1856-1866.
- Michot L. J., Villieras F., François M., Yvon J., Le Dred R., Cases J. M. (1994)** The structural microscopic hydrophilicity of talc- *Langmuir*, Vol. 10, 3765-3773.
- Michot L. J., Didier F., Villieras F., Cases J. M. (1997)** Phenol adsorption on activated carbon studied by high-resolution argon adsorption and controlled rate thermal analysis- *Polish J. Chem.*, Vol. 71, 665-678.
- Michot L. J., Villieras F., Lambert J. F., Bergaoui L., Grillet Y., J.L. R. (1998)** Surface heterogeneity in micropores of pillared clays: The limits of classical pore-filling mechanisms- *J. Phys. Chem.*, Vol. 102, 3466-3476.
- Michot L. J., Villieras F. (2002)** Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge- *Clay Miner.*, Vol. 37, 39-57.
- Mosser C., Petit S., Mestdagh M. (1990)** Evidence of Cu in octahedral layers of natural and synthetic kaolinites. Cong. I.A.G.C.; Aix en Provence, Abstract 3 p.
- Mosser C., Petit S., Mestdagh M. (1990)** ESR and IR evidence of chromuim in kaolinites- *Clay Miner.*, Vol. 28, 353-364.
- Mühlenweg H., Hirleman E. D. (1998)**, *Part. Part. Syst. Charact.*, Vol. 15, 163-169.
- Muller J.P., Calas G. (1993)** Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinite in: H. H. Murray, W. Bundy, C. C. Harvey (Eds.) Keller 90 kaolin Symposium. Clay Mineral Society of America; Boulder, Colorado, 261-289.

**Murtagh B., Holland H. (1989)** The effect of talc particle morphology and size on the variability of its specific: Surface area- Manuscript of the paper given during 9th Int. Clay Conf., Strasbourg, Abstract 273 pp.

**Nagy K. L. (1994)** Application of morphological data obtained using scanning force microscopy to quantification of fibrous illite growth rates in: K.L. Nagy, A.E. Blum (Eds.) Scanning probe microscopy of clay minerals, The Clay Minerals Society; Boulder, 204-239.

**Newman A. C. D. (1987)** The interaction of water with clay mineral surfaces. In: Newman A.C.D. (Eds.) Chemistry of clays and clays minerals; Mineralogical Society: London, 237-274.

**Pefferkorn E., Nabzar L., Carroy A. (1985)** Adsorption of polyacrylamide to Na kaolinite: Correlation between clay structure and surface properties- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 106, 94-103.

**Perez-Maqueda L. A., Franco F., Perez-Rodriguez J. L. (2005)** Comparative study of the sonication effect on the thermal behaviour of 1:1 and 2:1 aluminium phyllosilicate clays- *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, 1463-1470.

**Perez-Rodriguez J. L., Pascual J., Franco F., Jimenez De Haro M. C., Duran A., Ramirez Del Valle V., Perez-Maqueda L. A. (2005)** The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals- *Journal of the European Ceramic Society*, In Press.

**Poirier J. E., Cases J. M. (1991)** Anionic surfactant adsorption onto silicate minerals. The role of the cations- *Colloids Surf.*, Vol. 55, 333-344.

**Pons M. N., Vivier H., Belaroui K., Bernard-Michel B., Cordier F., Oulhana D., Dodds J. A. (1999)** Particle morphology: From visualisation to measurement- *Powder technol.*, Vol. 103, 44-57.

**Prelot B. (2001)** Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux. Thèse Doct. INPL Nancy 234 pp.

**Prelot B., Villieras F., Pelletier M., Gerard G., Gaboriaud F., Ehrhardt J. J., Perrone J., Fedoroff M., Jeanjean J., Lefevre G., Mazerolles L., Pastol J. L., Rouchaud J. C., Lindecker C. (2003)** Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 261, 244-254.

**Prelot B., Villieras F., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Thomas F., Poinignon C. (2003)** Structural-chemical disorder of manganese dioxides: Ii. Influence on textural properties- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 264, 343-353.

**Rémy J.C. et Orsini L. (1976)** Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols -*Science du Sol*, Vol.4, 269-275.

**Rouquerol J. (1970)** L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante- *J. Thermal Analysis*, Vol. 2, 123-140.

**Rouquerol J. (1972)** Calorimétrie d'adsorption aux basses températures- I : Thermochimie, CNRS Publ. Paris 538 pp.

**Rouquerol J., Rouquerol F., Grillet Y., Ward R. J. (1988)** A critical assessment of quasi-equilibrium gas adsorption technique in volumetry, gravimetry and microcalorimetry, in characterization of porous solids- K. K. Hunger (ed.), Elsevier Pub., 67-76.

**Rouquerol J. (1989)** Controlled transformation rate thermal analysis: The hidden face of thermal analysis- *Thermochimica acta*, Vol. 144, 209-224.

**Rouquerol J., Bordère S., Rouquerol F. (1992)** Controlled rate evolved gas analysis: Recent experimental set-up and typical results- *Thermochimica acta*, Vol. 203, 193-202.

**Ross S. and Olivier J.P. (1964)** On physical Adsorption, Interscience Publishers, New York, 401 pp.

**Rudzinski W., Jagiello J. and Grillet Y. (1982)** Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption - *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 87, n° 2, 478-491.

**Rudzinski W., Everett D. H. (1991)** Adsorption of gases on heterogeneous surfaces- Academic Press, London, 578 pp.

**Saada A., Papirer E., Balard H., Siffert B. (1995)** Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 175, 212-218.

**Sanchez-Soto P. J., Wiewiora A., Aviles M. A., Justo A., Perez-Maqueda L. A., Perez-Rodriguez J. L., Bylina P. (1997)** Talc from puebla de lillo, spain. Ii. Effect of dry grinding on particle size and shape- *Applied Clay Sci.*, Vol. 12, 297-312.

**Sayed Hassan M., Villieras F., Razafitianamaharavo A., Michot L. J. (2005)** Role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites- *Langmuir*, Vol. 21, 12283-12289.

**Scherrer P. (1918)** Bestimmung der gröÙe und der innenstruktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen- *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.*, Vol. 2, 96-100.

**Schofield R. K., Samson H. R. (1954)** Flocculation of kaolinite due to the attraction of opposite-charged crystal faces- *Disc. Faraday Soc.*, Vol. 18, 138-145.

**Schrader M. E., Yariv S. (1990)** Wettability of clay minerals- *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 136, 85– 94.

**Schroth B., Sposito G. (1997)** Surface charge properties of kaolinite- *Clays Clay Miner.*, Vol. 45, 85-91.

**Sposito G. (1984)** The surface of soils. Oxford University Press, 234 pp.

**Sposito G., Babcock K. L. (1966)** Equilibrium theory of the kaolinite water system at low moisture contents, with some remarks concerning adsorption hysteresis- Proceedings of the 14th national conference, *Clays Clay Miner.*, 133-148.

**Sutheimer S. H., Maurice P. A., Zhou Q. (1999)** Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics- *Am. Mineral.*, Vol. 84, 620-628.

**Tarasevich Y. I. (1998)** Inverse selectivity series for the adsorption of alkali metal cations on the side walls of laminar aluminosilicate crystals- *Theor. Exp. Chem.*, Vol. 34, 31-34.

**Thomson D. W., Macmillan J. J., Wyatt D. A. J. (1981)** Electron microscope studies of the surface microstructures of layer-lattice silicates *J. Colloid interface Sci.* Vol. 82, 362-372.

**Tournassat C., Neaman A., Villieras F., Bosbach D., Charlet L. (2003)** Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations- *Amer. Mineral.*, Vol. 88, 1989-1995.

**Tunega D., Haberhauer G., Gerzabek M. H., Lischka H. (2002)** Theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1:1 clay minerals- *Langmuir*, Vol. 18, 139-147.

**Van Olphen H., Fripiat J.J. (1979)** In: Data handbook for clay materials and other non - metallic minerals. Pergamon Press, 346 pp.

**Villieras F., Cases J. M., François M., Michot L. J., Thomas F. (1992)** Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms- *Langmuir*, Vol. 8, 1789-1795.

**Villieras F., Yvon J., François M., Cases J. M., Lhote F., Uriot J. P. (1993)** Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxyde layer of Mg-chlorites: Interaction with water - *Applied Clay Sci.*, Vol. 8, 147-168.

**Villieras F. (1996)** Hétérogénéités superficielles des minéraux : identification et modélisation - Habilitation à diriger les recherches, INPL, Nancy, 52 pp.

**Villieras F., Michot L.J., Cases J.M., Bérend I., Bardot F., François M., Gérard G. and Yvon J. (1997a)** Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals - in: *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, Rudzinski W., Steele W.A. and Zgrablich G. eds., Elsevier, Amsterdam, 573-623.

**Villieras F., Michot L. J., Bardot F., Cases J.-M., François M., Rudzinski W. (1997b)** An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals- *Langmuir*, Vol. 13, 1104–1117.

**Villieras F., Leboda R., Charmas B., Bardot F., Gérard G., Rudzinski W. (1998)** High-resolution Ar and N<sub>2</sub> assessment of carbosils surface heterogeneity- *Carbon*, Vol. 36, 1501–1510.

**Villieras F., Michot L. J., Bernardy E., Chamerois M., Legens C., Gérard G., Cases J. M. (1999)** Assessment of surface heterogeneity of calcite and apatite: From high resolution gas adsorption to solid-liquid interface- *Colloids Surfaces A*, Vol. 146, 163-174.

**Villieras F., Michot L. J., Gerard G., Cases J. M., Rudzinski W. (1999)** Application of statistical rate theory of interfacial transport to study solid surface heterogeneity from controlled-rate thermal desorption- *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 55, 511-530.

**Villieras F., Michot L. J., Bardot F., Chamerois M., Eypert-Blaison C., François M., Gérard G., Cases J. M. (2002)** Surface heterogeneity of minerals analyse de l'hétérogénéité superficielle des minéraux- *C. R. Geosciences*, Vol. 334, 597-609.

**Weaver C. E. (1976)** The nature of TiO<sub>2</sub> in kaolinite- *Clays Clay Miner.*, Vol. 24, 215-218.

**Wicks F. J., Kjoller K., Henderson G. S. (1992)** Imaging of the hydroxyl surface of lizardite at atomic resolution with the atomic force microscope- *Canad. Mineral.*, Vol. 30, 83-91.

**Wieland E., Stumm W. (1992)** Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C - *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 56, 3339– 3355.

**Wiewiora A., Sanchez-Soto P. J., Aviles M. A., Justo A., Perez-Maqueda L. A., Perez-Rodriguez J. L., Bylina P. (1997)** Talc from puebla de lillo, spain. I. Xrd study- *Applied Clay Sci.*, Vol. 12, 233-245.

**Wrdoljak G. A., Henderson G. S., Fauwcet J. J., Wicks F. J. (1994)** Structural relaxation of the chlorite surface imaged by the atomic force microscope- *Am. Mineral.*, Vol. 79, 107-112.

**Zbik M., Smart R. S. C. (1997)** Atomic force microscopy in the estimation of aspect ratio of the colloid kaolinite in: H. Kodama, A. Mermut, J. Torrance (Eds.) *Clays for our Future*. Proceedings of the 11th International Clay Conference, Ottawa, Canada 361 pp.

**Zbik M., Smart R. S. C. (1998)** Nanomorphology of kaolinites: Comparative SEM and AFM studies- *Clays Clay Miner.*, Vol. 46, 153-160.

**Zhang Z. Z., Bailey G. W. (1998)** Reactivity of basal surfaces, steps and edges of muscovite: An AFM study- *Clays Clay Miner.*, Vol. 46, 290-300.

**Zhou Q. (1996)** Surface characteristics and dissolution kinetics of two standard kaolinites. Master's Kent State University, 213 pp.

**Zhou Z., Gunter W. D. (1992)** The nature of the surface charge of kaolinite- *Clays Clay Miner.*, Vol. 40, 365-368.

# Listes des Figures et Tableaux

## Liste des tableaux

### CHAPITRE II

Tableau **II.1.** : Valeurs des surfaces basales, latérales et totales spécifiques en  $\text{m}^2/\text{g}$  pour Kga2 Na obtenus par AFM (293 particules) et par adsorption d'argon.

Tableau **II.2.** : Paramètres de décomposition par la méthode DIS (BET-Hill model) des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur l'illite Na, Kga2 Na, Khg Na.

Tableau **II.3.** : Paramètres morphologiques d'illite et des kaolinites obtenues par adsorption d'argon et par AFM. \*ESA =  $100 \times (1 - a)$  avec a: pente de la distribution linéaire entre surface basale et surface latérale.

Tableau **II.4.** : Hauteurs et longueurs basales des particules d'illite Na et Kga2 Na et Khg Na obtenues par adsorption d'argon et par AFM.

Tableau **II.5.** : Valeurs des aires spécifiques basales ASB et latérales ASL et totales AST de l'illite potassique obtenus par adsorption d'argon (Bardot 1998) et par AFM selon les deux méthodes (paragraphe 1). ASL\* : pente de la droite de distribution surface totale et basale ( $\text{nm}^2$ ) x 100.

Tableau **II.6.** : Hauteur et longueur moyennes des particules d'illite potassique obtenues par adsorption d'argon et par AFM.

### Chapitre III

Tableau **III.1.** : Analyses chimiques obtenues par ICP-AES des échantillons Kga1, Kga2, et Khg.

Tableau **III.2.** : Surfaces spécifiques totales  $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$  déduites des isothermes d'adsorption d'azote (BET) à 77 K sur les kaolinites échangées.

Tableau **III.3.** : Paramètres de décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur les kaolinites échangées.

Tableau **III.4.** : Paramètres géométriques et structuraux déduits de la décomposition par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon sur les kaolinites échangées. \* Surface spécifique occupée par les cations.

### Chapitre IV

Tableau **IV.1.** : Concentrations en ions obtenues par ICP-AES des kaolinites échangées.



Tableau **IV.2.** : Paramètres de décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur Kga2 Li à 77 K, après un dégazage à 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C. Les surfaces basales et latérales sont déterminées à partir des domaines 4 à 6 et 1 à 3 respectivement.

Tableau **IV.3.** : Paramètres de décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur Kga2 Na à 77 K, après un dégazage à 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C.

Tableau **IV.4.** : Paramètres de décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur Kga2 K à 77 K, après un dégazage à 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C.

Tableau **IV.5.** : Paramètres de décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur Kga2 Cs à 77 K, après un dégazage à 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C.

Tableau **IV.6.** : Energies de liaison et concentrations atomiques relatives obtenues à partir du spectre XPS.

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure **I.1.** : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite

Figure **I.2.** : Histogramme en fréquence, des kaolinites (Kga-1, Kga-1b, Kga-2), de rapport surface latérale/surface totale ESA/TSA après correction (Bickmore et al., 2002).

Figure **I.3.** : a) Isotherme d'adsorption de tensioactif alkyldodecylammonium sur différents échantillons des kaolinites à 25°C. b) Courbe de distribution des énergies d'adsorption d'alkyldodecylammonium sur la kaolinite GB3 (Cases et al., 1986).

Figure **I.4.** : Enthalpie d'adsorption d'argon (I) et N<sub>2</sub> (II) à 77K en fonction de taux de recouvrement de la surface de kaolinite GB3 (Cases et al., 1986).

Figure **I.5.** : Adsorption d'argon à 77 K sur un échantillon de kaolinite CHA 0-5µm (Delineau, 1994)- a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative et c) Décomposition de l'isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative.

### Chapitre II

Figure **II.1.** : Représentation schématique d'une particule idéale de phyllosilicate.

Figure **II.2.** : Images MEB (gauche) et MET (droite) des échantillons- (a) Illite, (b) Kga2 et (c) Khg.

Figure **II.3.** : Résultat de la décomposition par la méthode DIS (model BET-Hill) des isothermes dérivées d'adsorption d'argon, à 77 K,- a) illite Na, b) Kga2 Na, et c) Khg Na.

Figure **II.4.** : Images des particules coupées en différentes tranches obtenues par AFM - a) illite b) Kga2 et c) Khg.

Figure **II.5.** : Histogramme en fréquence des aires spécifiques totales- a) illite, b) Kga2 and c) Khg. Barres blanches et noires : méthode moitié et totalité de particule. Rond surfaces spécifiques moyennes.

Figure **II.6.** : Distribution de la surface basale en fonction de la surface totale, exprimée en terme de surface (gauche) ou en terme de surface spécifique (droite) - illite (a et d), Kga2 (b et e) et Khg (c et f), selon la méthode moitié de particule (*h*) dans le cas de l'illite et totalité de particule (*w*) dans le cas de kaolinite.

Figure **II.7.** : Histogramme en fréquence des aires spécifiques totales individuelles de l'illite potassique d'après l'analyse des images AFM, selon les deux méthodes (*w* et *h*) de calcul.

Figure **II.8.** : Histogramme en fréquence des hauteurs des particules individuelles de 198 et 147 d'illite Na et d'illite K respectivement d'après l'analyse des images AFM, selon la méthode *h*.

Figure **II.9.** : Représentation d'une particule d'argile parfaitement hexagonale.

Figure **II.10.** : Distribution de la surface basale en fonction de la surface totale, exprimée en terme de surface (a) ou en terme de surface spécifique (b).

### Chapitre III

Figure **III.1.** : Isothermes d'adsorption desorption d'azote à 77K sur les kaolinites échangées. La quantité adsorbée est décalée de 1 et 2 cm<sup>3</sup>/g pour Na et Li respectivement.

Figure **III.2.** : Comparaison entre la surface spécifique obtenue par BET et la quantité de MgO de la kaolinite Kga1 échangée.

Figure **III.3.** : Isothermes dérivées d'adsorption d'argon, à 77K après dégazage à 110°C des kaolinites- a) Kga1, b) Kga2 c) Khg et d) Kdec.

Figure **III.4.** : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur les kaolinites échangées après un dégazage à 110°C- a) Kga1, b) Kga2, c) Khg et d) Kdec.

Figure **III.5.** : Relation entre l'énergie d'adsorption d'argon sur les kaolinites échangées et l'électronégativité du cation superficiel de ces kaolinites -a) face basale (Domaine 4) b) face basale de Kga1 et de l'illite, c) face latérale.

### Chapitre IV

Figure **IV.1.** : Isotherme dérivée d'adsorption d'argon sur la kaolinite Kga2 brute après un dégazage à 110°C, 150°C et 250°C.

Figure **IV.2.** : Evolution en fonction des températures de dégazage des isothermes dérivées d'adsorption d'argon à 77K, sur la kaolinite échangée- a) Kga2Li, b) Kga2Na, c) Kga2K et d) Kga2Cs.

Figure **IV.3.** : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon à 77K, sur Kga2Li dégazée à différentes températures.

Figure **IV.4.** : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon à 77K, sur Kga2Na dégazée à différentes températures.

Figure **IV.5.** : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon à 77K, sur Kga2K dégazée à différentes températures.

Figure **IV.6.** : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon à 77K, sur Kga2Cs dégazée à différentes températures.

Figure **IV.7.** : Variation des surfaces spécifiques ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) avec la température- a) domaine 4 avec cations b) domaine 5 sans cations.

Figure **IV.8.** : Evolution de l'indice de la lamellarité de Kga2 échangée avec la température.

Figure **IV.9.** : Spectres infrarouges en réflexion diffuse dans la région des vibrations d'élongation des groupes hydroxyls des kaolinites chauffées- a) température ambiante, b) sous un vide de  $10^{-2}$  mbar; c)  $110^\circ\text{C}$ ; d)  $150^\circ\text{C}$ ; e)  $200^\circ\text{C}$ ; f)  $250^\circ\text{C}$ ; g)  $300^\circ\text{C}$  et h)  $350^\circ\text{C}$ .

Figure **IV.10.** : Spectres infrarouges de Kga2 échangée dans la région des vibrations d'élongation des groupes OD naturels- a) température ambiante ; b) sous un vide de  $10^{-2}$  mbar; c)  $110^\circ\text{C}$ ; d)  $150^\circ\text{C}$ ; e)  $200^\circ\text{C}$ ; f)  $250^\circ\text{C}$ ; g)  $300^\circ\text{C}$  et h)  $350^\circ\text{C}$ .

Figure **IV.11.** : Spectres infrarouges de Kga2Na et Kga2K après deutération dans la région des vibrations d'élongation des groupes OD naturels a) sous  $\text{D}_2\text{O}$  , b) sous un vide de  $10^{-2}$  mbar, c)  $100^\circ\text{C}$ , d)  $150^\circ\text{C}$ , e)  $200^\circ\text{C}$ , f)  $250^\circ\text{C}$ , g)  $300^\circ\text{C}$  et h)  $350^\circ\text{C}$ .

Figure **IV.12.** : Spectres XPS de Kga2Na et Kga2K obtenus à température ambiante et à  $300^\circ\text{C}$ .

Figure **IV.13.** : Courbes d'analyse thermique à vitesse contrôlée de Kga2 échangée.

Figure **IV.14.** : Comparaison des isothermes dérivées d'adsorption d'argon et d'azote sur Kga2 échangée après dégazage à  $110^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  –a) Kga2Li, b) Kga2Na et c) Kga2K.

## Conclusion

Figure **Conclu.1.** : Evolution en fonction de la température des rapports S4/S5 pour Kga2 échangée avec différents cations. Comparaison avec les échantillons de T. Allard irradiés avec différentes doses « d ».

# Annexes

## ANNEXE A

### METHODES D'INVESTIGATION

#### A.1. Préparation des argiles

Afin d'éliminer les carbonates et de procéder à des échanges cationiques, les argiles sont traitées de la façon suivante :

##### A.1.1. Décarbonatation et échange cationique

Les carbonates résiduels sont éliminés par dissolution (Newman and Brown, 1987) selon la procédure suivante : 40 g d'argile sont dispersés (3 à 4 heures) dans 1 litre d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (1M), à l'aide d'un agitateur à pales, dont le pH est ajusté à 5 par addition d'acide acétique. La suspension est chauffée à 80°C pendant 2 heures sous agitation (ballon bain –marie avec colonne de refroidissement) et ensuite centrifugée à 15000 tours/mn.

Après centrifugation, l'argile est échangée par dispersion dans 1 litre de solution de chlorure de sodium (1M). Cet échange est répété deux fois.

L'argile est ensuite redispersée dans 1 litre d'eau ultra pure. Ce cycle est répété jusqu'à ce que l'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent (0,1 N) dans le surnageant n'entraîne plus l'apparition de précipité blanc.

##### A.1.2. Traitement CBD (Citrates Bicarbonate Dithionite) des kaolinites Decazeville (Kdec)

Afin d'éliminer le fer présent dans l'échantillon (Devidal *et al.* 1996, 1997), des traitements d'attaque sélective des phases ferriques ont été réalisés selon la méthode « Citrate Bicarbonate Dithionite » (CBD) de Mehra et Jackson (1960). Une suspension de l'argile est dispersée dans 40 ml de citrate de sodium 0.3 M et 10 ml de  $\text{NaHCO}_3$  0.5M. La suspension est chauffée à 80°C puis on ajoute 1 g de dithionite de sodium, la réduction du fer (III) en fer (II) étant assurée par l'ion dithionite, complexé par le citrate. Le bicarbonate sert à tamponner la solution pour éviter la précipitation de sulfures de fer. L'ensemble est agité pendant 30 mn,

puis on réalise la séparation solide liquide par centrifugation. Enfin un lavage à l'eau est réalisé.

## **A.2. Analyse chimique**

L'analyse chimique des éléments majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , perte au feu et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ainsi que celle des traces (As, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr) ont été effectuées au CRPG (Centre de Recherche Pétrographie et géochimiques) par spectrométrie d'émission. L'appareil utilisé est un quantomètre Jobin Yvon 70-P équipé d'un plasma ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) pour les éléments majeurs et d'un Perkin Elmer Elan 5000 équipé d'un plasma ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) pour les éléments traces. Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon à 110°C, alors que les traces sont exprimées en ppm d'éléments par rapport au poids de l'échantillon à 110°C.

L'incertitude relative de l'analyse quantométrique est voisine de 1% à répartir proportionnellement sur les teneurs de chaque oxyde ; pour les traces, elle est de 5% sur les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10% au voisinage de 50 ppm et peut atteindre jusqu'à 50% pour 10 ppm.

## **A.3. Analyses des propriétés structurales et minéralogiques**

### **A.3.1. Diffraction des rayons X**

- La diffraction des rayons X est une méthode qui permet d'identifier les phases présentes dans un matériau, d'en analyser le degré de cristallinité et dans les cas favorables, d'en déterminer les paramètres de maille. Elle ne s'applique qu'à des structures cristallines, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique ordonnée.

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargées électriquement et principalement par les électrons. Dans les solides cristallins, où les objets diffusant 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.

Les conditions relatives à l'existence d'interférences constructives peuvent être exprimée par la loi de Bragg :

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

Avec  $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident utilisé,  
 $\theta$  : angle d'incidence,  
 $d$  : distance interréticulaire,  
 $n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

Cette formule permet de déterminer les équidistances  $d$  caractéristiques de la nature du réseau cristallin de l'objet analysé.

L'intensité des raies obtenues et leur forme (largeur à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine d'interaction élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, de changements d'orientation. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être mesuré à partir de la formule de Scherrer (1918) :

$$D_{hkl} = K' \lambda / 2l_{hkl} \cos\theta \quad (\text{A.2.})$$

Avec  $D_{hkl}$  : longueur de cohérence selon la direction  $[hkl]$  en Å,  
 $l_{hkl}$  : largeur à mi-hauteur de la réflexion considérée en mm,  
 $K'$  : constante dépendant de l'appareil utilisé (0.89 dans notre cas).

Les diffractogrammes des échantillons sont réalisés sur dépôts orientés, qui ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre D8 de Bruker muni d'une anticathode de cobalt ( $\lambda = 1.7789 \text{ \AA}$ ).

L'analyse en préparation non orientée nous a permis de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés par comparaison avec celles obtenues sur les références cristallines répertoriées (fichier JCPDS, ouvrage de Brindley et Brown, 1980).



### A.3.2. Spectroscopie Infrarouge

Les analyses en spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, dans cette étude, ont été utilisées de façon complémentaire à la diffraction des rayons X, comme outil d'analyse minéralogique et pour l'analyse de l'ordre structural de la kaolinite.

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. On distingue trois domaines infrarouge :

- le proche infrarouge :  $15000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- le moyen infrarouge :  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- l'infrarouge lointain :  $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$

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 une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Pour un groupement chimique donné, les vibrations sont classées en vibrations d'élongation, notées «  $\gamma$  », et de déformation notées «  $\delta$  ». Elles correspondent respectivement à des vibrations de longueur et des angles des liaisons.

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides, cristallisés comme amorphes, aux liquides et aux gaz.

Les spectres ont été réalisés en réflexion diffuse, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS55 (Bruker), le faisceau polychromatique incident pénètre l'échantillon, subit les 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 (fondamentaux faibles, harmoniques et/ou combinaisons) et b) l'information d'origine superficielle, au détriment, de celle d'origine massique.

Actuellement, un spectre de réflexion diffuse représentant la moyenne de 200 accumulations avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$  est réalisé au moins d'une minute. L'accessoire utilisé est une cellule de réflexion diffuse commercialisée par la société Harrick Cooperation (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 ( $6000\text{-}600\text{cm}^{-1}$ ) haute sensibilité, à fenêtre en mercure- cadmium- tellure (MCT) et refroidi à 77K.

Analyses en transmission :

L'échantillon est dilué dans du bromure de potassium à raison 0,5% poids. Le mélange est pastillé à  $15\text{T/cm}^2$  et la pastille obtenue est analysée à l'aide d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré) pour le moyen infrarouge ( $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). Les index P1 et P2 d'ordre structural ont été mesurés sur les spectres en transmission. Des manipes complémentaires ont été réalisées après échange avec  $\text{D}_2\text{O}$ , et sous un vide de  $10^{-3}$  mbar, les échantillons sont dégazés et analysés.

#### **A.4. Analyse granulométrique**

Les courbes de distributions granulaires ont été obtenues par diffraction laser à l'aide du granulomètre Malven Mastersizer MS 20 qui opère entre 0,1 et  $600\mu\text{m}$ . La méthode repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui intervient quand le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphères lisses, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction  $\theta$  au diamètre  $d$  des particules et à la longueur d'onde du faisceau :  $\sin \theta = 1,22 \lambda / d$ . L'abondance des particules dans une classe de taille donnée est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant. Pour les faibles tailles, il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de réfraction du rayon incident (Théorie de la diffusion de Mie).

Le faisceau Laser de faible intensité (2mW) et de longueur d'onde 633 nm traverse la suspension à analyser dans une cellule à circulation. Les courbes de distributions sont exprimées en fonction du diamètre du disque de surface égale à la surface projetée de la partie diffractante.

Pour préparer la suspension, 0.5 g de l'échantillon est dispersé dans 1 litre d'eau ultra pure. Les suspensions ont été obtenues à partir de la fraction granulaire inférieure à  $30\mu\text{m}$  des matières premières. Les mesures sont faites après dispersion et plusieurs passages à l'ultrason.

### A.5. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC d'une argile représente la quantité de cations que l'on peut fixer à sa surface. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de matière sèche. Dans le cadre de notre étude, la CEC a été déterminée par déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) qui donne des solutions de couleur orangé. Cette méthode a été décrite par Morel (1957), Mantin et Glaeser (1960) puis par Rémy et Orsini (1976).

Dans un tube à centrifuger, on mélange 30ml de cobaltihexamine avec une prise d'essai de 4g d'argile. Le tout est mis en agitation rotative à 30°C pendant 2 heures pour atteindre l'équilibre, puis centrifuger à 19000 tours par minute pendant une heure. L'ion cobaltihexammonium présent dans le surnageant, est dosé par colorimétrie (détermination des aires) à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2100, en se référant à une droite d'étalonnage pour déterminer les concentration d'équilibre.

La CEC est calculée de la manière suivante (Méthode des restes) :

$$\text{CEC} = (C_i - C_f) \times (V/m) \times 100 \quad (\text{A.3.})$$

Avec : CEC en meq / 100 g d'argile sèche

$C_i$  = concentration initiale exprimée en normalité = 0,05N

$C_f$  = concentration d'équilibre déterminée à l'aide de la droite d'étalonnage de Beer-Lambert [ $A = \epsilon l C$  ( $A$  = absorbance,  $\epsilon$  = coefficient d'extinction,  $l$  = longueur du trajet optique du faisceau, et  $C$  = concentration de la solution).

$V$  = volume de cobaltihexamine.

$m$  = masse de l'échantillon en prise d'essai.

Les ordres de grandeur de la CEC (en meq/100g), pour les types d'argile, sont les suivants (Bardon, 1983) : Kaolinite : 3 à 15 ; Illite : 10 à 40; smectite : 80 à 120.

### A.6. Analyse Microscopique

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.

### **A.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 dispersés par mélange de 0.2 mg de solide et 6 ml d'eau et une goutte de NaOH 0.1 M. Le mélange est ensuite dispersé pendant 2 minutes. Une goutte de cette suspension a été déposée sur une lame de verre et séchée à 50°C pendant une heure. L'analyse est réalisée grâce à un microscope Hitachi S-2500 équipé d'un canon LaB6 sous un vide de  $10^{-6}$  mbar.

### **A.6.2. Microscopie électronique à transmission**

Cette microscopie a été utilisée en imagerie directe des échantillons sur un Philips CM20 équipé d'un détecteur EDS opérationnelle à 200 KV. Les préparations sont réalisées par dépôt de suspensions (préparation MEB) dispersées sur une grille de cuivre rhodié.

### **A.6.3. Microscopie à force atomique**

Les images sont obtenues pour des particules de kaolinite sur une lame de verre. Afin d'assurer une bonne dispersion et une bonne adhésion de la kaolinite sur le support, les suspensions sont emportées à PH = 9 par l'ajout de NaOH 0.1 M ; ensuite les suspensions sont passées aux ultrasons pendant 2 minutes. Une goutte de la suspension est ensuite déposée et séchée sur une lame de verre chauffée (50°C) et préalablement nettoyée (acide nitrique concentré, puis eau ultra pure, puis éthanol puis eau ultra pure. Les images sont enregistrées en mode contact ou en mode non contact selon l'échantillon étudié à l'air avec un microscope Thermomicroscope Explorer Ecu+ (Veeco Instruments S.A.S.) équipé d'un scanner piézo-électrique 100 x 100  $\mu\text{m}$  en latéral et une échelle de déplacement vertical de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Pour réduire les effets liés à la convolution géométrique pointe- échantillon, on utilise des micropointes en silicium (ref. 1650-00 Veeco Instruments S.A.S.) fonctionnant à une fréquence de résonance proche de 245 KHz. Afin d'éviter ou de limiter au maximum les phénomènes de distorsion de l'image, de convolution géométrique pointe - échantillon, de

bruit parasite, les paramètres d'enregistrement (vitesse, inclinaison du support, fréquence de consigne, rétrocontrôle) sont optimisés sur des grilles de calibrage constituées de rangées de marches en silice sur support de silicium, de largeur 1.3  $\mu\text{m}$  et de hauteurs comprises entre 20 et 500 nm (TGZ01, TGZ02 et TGZ03). Le bon état de la pointe est vérifié à l'aide d'une grille constituée de pointes effilées en silicium permettant de recalculer l'image de la pointe (TGZ01).

Des essais ont également été réalisés en mode tapping et en mode contact. En mode tapping on obtient les mêmes images qu'en mode non-contact, mais les particules ont plus tendance à se détacher de la surface de la lame de verre pour se fixer sur la pointe. Les images obtenues en mode contact sont au contraire de très mauvaise qualité : les phénomènes de convolution pointe-échantillon sont très marqués : l'image des particules est ainsi très éloignée de la géométrie réelle.

Les images sont analysées à l'aide du logiciel Scanning Probe Image Processor (SPIP Version 2.308, Image Metrology, Danemark). L'inclinaison de l'image est corrigée par soustraction d'un plan moyen obtenu par un ajustement aux moindres carrés au degré 1. Le niveau zéro de l'image est défini par rapport à l'histogramme des hauteurs. Grâce à la procédure d'analyse de grains du logiciel, on enregistre à chaque niveau de détection et pour chacune des particules l'aire de la surface occupée par la particule sur l'image et le périmètre de cette surface.

## **A.7. Analyse des propriétés texturales**

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer les propriétés texturales des échantillons. Dans le cadre de cette étude on a utilisé la technique de volumétrie d'adsorption-désorption d'azote pour la caractérisation de la surface spécifique ainsi que la porosité.

### **A.7.1. Volumétrie d'adsorption d'azote point par point**

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM. Il est équipé d'un groupe de pompage à vide composé d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire (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 prises d'essai sont environ de 1g pour chaque mesure. L'erreur expérimentale est estimée à 1 m<sup>2</sup> à répartir sur la masse totale de solide utilisé. Les échantillons sont préalablement dégazés à 110°C pendant 18 h sous un vide résiduel de 10<sup>-4</sup> mbar.

### A.7.2. Mesure de la surface spécifique :

La méthode utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau est la transformée BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938). Cette méthode est reposée sur les hypothèses suivantes :

- La surface est homogène d'un point de vue énergétique
- Les liaisons latérales sont nulles d'un point de vue énergétique
- Adsorption localisée
- Les molécules sont indiscernables
- Une nième couche peut se déposer avant que le remplissage de la 1<sup>ière</sup> ne soit terminé.
- A partir de la deuxième couche, les valeurs des énergies molaires d'adsorption sont égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

Cette méthode consiste en une linéarisation de l'équation BET pour des pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.25. La transformée BET s'écrit :

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

Où  $V_m$  représente le volume de gaz adsorbé à la monocouche dans les conditions NTP,  $V_{ads}$  représente le volume adsorbé à une pression relative  $P/P_0$  et une constante énergétique  $C$ .

Si le système étudié suit ce modèle BET, la courbe  $(P/P_0, \frac{P/P_0}{V_{ads} [1 - (P/P_0)]})$  doit être une droite.

La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer  $V_m$  et  $C$ .

Dans le cas de l'azote l'encombrement par molécule d'azote à 77K est pris égal à 16.26 Å<sup>2</sup>, la surface spécifique est donnée par :

$$S_s = 4.37 \times V_m \quad (\text{A.5.})$$

Dans le cas de l'argon l'encombrement par molécule d'argon à 77K est pris égal à  $13.8 \text{ \AA}^2$ , soit,

$$S_s = 3.71 \times V_m \quad (\text{A.6.})$$

### A.7.3. Étude de la microporosité

La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode de DE BOER *et al.* (1966), connue sous le nom de méthode du t-plot. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption d'un même adsorbat sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C peut ainsi renseigner sur la porosité du solide analysé. De Boer *et al.* ont déterminé pour une série d'échantillons de référence non poreux, l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée en fonction de la pression relative, en prenant 0.354 nm comme valeur de l'épaisseur de la couche monomoléculaire d'azote adsorbé à 77 K. La méthode du t-plot consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide à caractériser (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) à la pression relative  $P/P_0$  en fonction de l'épaisseur statistique t (en  $\text{\AA}$ ) de la couche qui serait adsorbée par l'échantillon de référence pour une même pression relative (figure A.1.). Tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux s'interprète alors comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité.

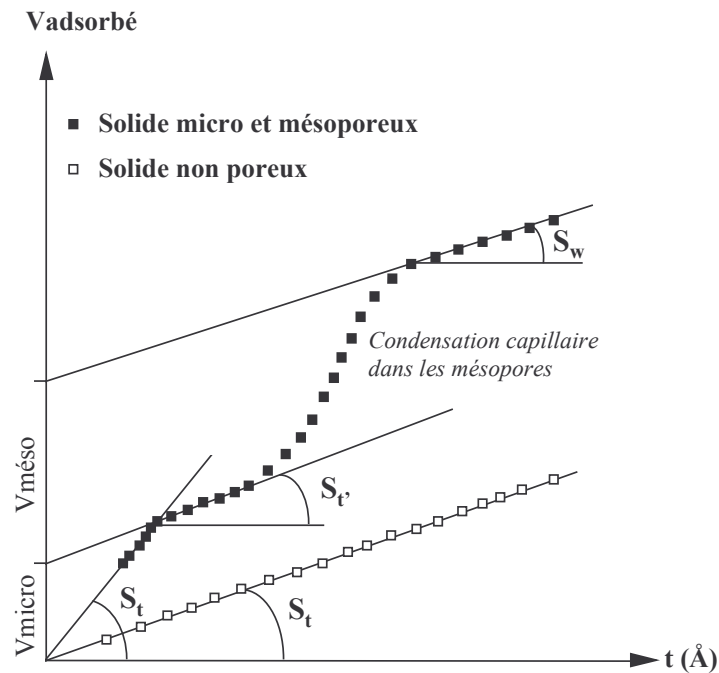


Figure A.1. : Schéma de principe de la comparaison d'isothermes.

Détermination des surfaces externes et volumes poreux à l'aide de la méthode t-plot.

$S_t$  = Surface totale,  $S_t'$  = Surface hors micropores,  $S_w$  = Surface hors mésopores.

Pour l'azote, la relation entre les pentes observées sur les courbes de t-plot et les surfaces correspondantes est basée sur l'épaisseur d'une couche égale à 3.54 Å pour un empilement hexagonal compact des molécules en surface, soit, en considérant l'équation suivante :

$$S = 15.47 \times \frac{V_{ads}}{t} \quad (\text{A.7.})$$

Dans le cas d'un solide non microporeux, la droite passe par l'origine et la surface est donnée par  $S_t$ . Par contre pour un solide microporeux, l'ordonnée de la droite est décalée de l'origine d'une valeur correspondant au volume des micropores.

#### A.7.4. Volumétrie continue ou de quasi-équilibre

L'appareillage utilisé 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. 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%) de l'azote N60 (pureté 99,99990%) fournis par Alphagaz. Les échantillons sont dégazés aux températures choisies (110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C et 350°C), sous un vide résiduel de  $10^{-6}$  mbar pendant 18h. Les prises d'échantillon sont de l'ordre de 1g (soit environ 20 m<sup>2</sup>/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.

Les éléments d'interprétation selon la méthode DIS ont été présentés dans le chapitre 1 pour plus de détail voici les bases de la méthode DIS.

### A.7.5. Les bases de la méthode DIS

Des 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 & Guggenheim, 1960). Les isothermes de Langmuir et BET (Brunauer *et al.*, 1938), décrivant l'adsorption localisée sur surface homogène locales ont été utilisées. Dans un repère logarithmique, les équations correspondantes à un domaine  $i$  s'écrivent sous la forme :

$$\text{Isotherme de Langmuir :} \quad \theta_i = \frac{C_i e^u}{1 + C_i e^u} \quad (\text{A.8.})$$

$$\text{Isotherme de Bragg-Williams-Temkin :} \quad \theta_i = \frac{C_i e^{a_i \theta_i} e^u}{1 + C_i e^{a_i \theta_i} e^u} \quad (\text{A.9.})$$

$$\text{Isotherme BET :} \quad \theta_i = \frac{C_i e^u}{(1 - e^u)[1 + (C_i - 1)e^u]} \quad (\text{A.10.})$$

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

avec  $\theta_i$  : 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  $a_i$  :  $\omega_i/kT$ .

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.

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.

#### A.7.5.1. 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 :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^n X_i \cdot \theta_i \quad (\text{A.12.})$$

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 :

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial u} = \frac{\theta_i \cdot (1 - \theta_i)}{1 - a_i \cdot \theta_i \cdot (1 - \theta_i)} \quad (\text{A.13.})$$

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial u^2} = \frac{\theta_i \cdot (1 - \theta_i) \cdot (1 - 2\theta_i)}{[1 - a_i \cdot \theta_i \cdot (1 - \theta_i)]^3} \quad (\text{A.14.})$$

La dérivée première (éq. A.13.) présente un maximum lorsque la dérivée seconde (éq. A.14.) 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,  $V_{m_i}$ , de cette isotherme locale à l'isotherme totale  $\theta_t$ .

Elle est donnée, si  $a_i$  est connu, par l'équation A.13., en posant  $\theta_i = 0,5$  soit :

$$y_m = \frac{Vm_i}{(4 - a_i)} \quad (\text{A.15.})$$

$$\ln(C_i) = -x_m - \frac{a_i}{2} \quad (\text{A.16.})$$

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  $\omega_i$ , déterminent la valeur de  $C_i$  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 A.2. 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 :

$$q^{st} = Q_1 + \theta\omega + Q_0 \quad (\text{A.17.})$$

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

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

$$q^{st} = \left[ (Q_1 + \theta\omega) \cdot \frac{kCe^{a\theta} [1 + (e^u - 1)\theta]}{Ce^{a\theta} + \theta [1 - (Ce^{a\theta} - 1)(1 - 2e^u)]} + Q_0 \right] \quad (\text{A.18.})$$

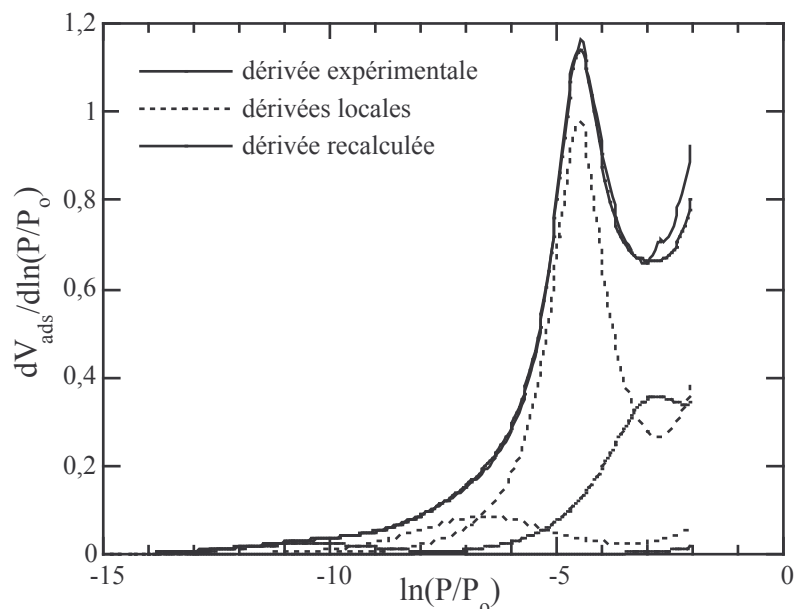


Figure A.2. : Adsorption d'argon à 77K sur un échantillon de kaolinite GB3. Décomposition de l'isotherme dérivée à l'aide de 4 isothermes multicouche.

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

#### A.7.5.2. 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.

#### A.5.2.1. La méthode DIS modifiée

Cette méthode consiste à calculer une première approche de la fonction de distribution d'énergie  $\chi$  à partir de l'approximation de condensation (Villiéras *et al.*, 1997b). Lors de l'approximation de condensation, pour un domaine d'énergie  $\varepsilon_c$ , 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  $\theta$  de chaque domaine comme une fonction en échelon et non par une courbe sigmoïdale :

$$\theta(\varepsilon, p, T) = 0 \text{ pour } \varepsilon < \varepsilon_c \text{ et}$$

$$\theta(\varepsilon, p, T) = 1 \text{ pour } \varepsilon \geq \varepsilon_c.$$

Aux effets d'adsorption multicouche près, l'isotherme dérivée est donc une mesure expérimentale de la fonction de distribution des énergies de condensation  $\varepsilon_c$ . 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:

$$\theta_i = e^{-[(kT/E_i)\ln(P_s/P)]^i} \quad (\text{A.19.})$$

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 :

$$X_i(\varepsilon_c) = \frac{d\theta_i}{d \ln(P/P_s)} \quad (\text{A.20.})$$

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 (A.19.) 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 :

$$\theta_i = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon = -X_i(\varepsilon_c) - \frac{\Pi^2}{6} (kT)^2 \left( \frac{\partial \chi_i}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_c} \quad (\text{A.21.})$$

$$\text{avec } X_i(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{A.22.})$$

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.

#### ***A.7.5.2.2. 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 (Villieras *et al.*, 1997a). Pour vérifier cette corrélation, l'effet d'une distribution gaussienne des énergies d'adsorption a été analysé.

Il s'agit de calculer  $\theta_t$  à partir de l'équation (A.12.) en considérant la distribution d'énergie  $\chi$  comme gaussienne de moyenne  $C_0$  et d'écart type  $\sigma$ . Ces calculs ont été réalisés pour des isothermes locales  $\theta$  multicouche et limitées à une couche et en considérant les distributions en domaines homogènes et aléatoires des sites d'adsorption (figure A.3.).

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  $\omega_{ap}$  apparentes peuvent alors être comparées à  $C_o$ ,  $\omega_o$  et  $\sigma$ .

Les conclusions sont les suivantes :

- lorsque  $\omega_o$  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  $\omega_o > 3kT$ , des biais de modélisation relativement importants apparaissent au niveau des minima de l'isotherme dérivée.
- $\omega_{ap}$  est inférieur à  $\omega_o$ .
- l'abscisse du mode de l'isotherme totale est le même que celui de l'isotherme locale (figure A.3.) 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  $C_o$ , si  $\omega_o$  est connu.

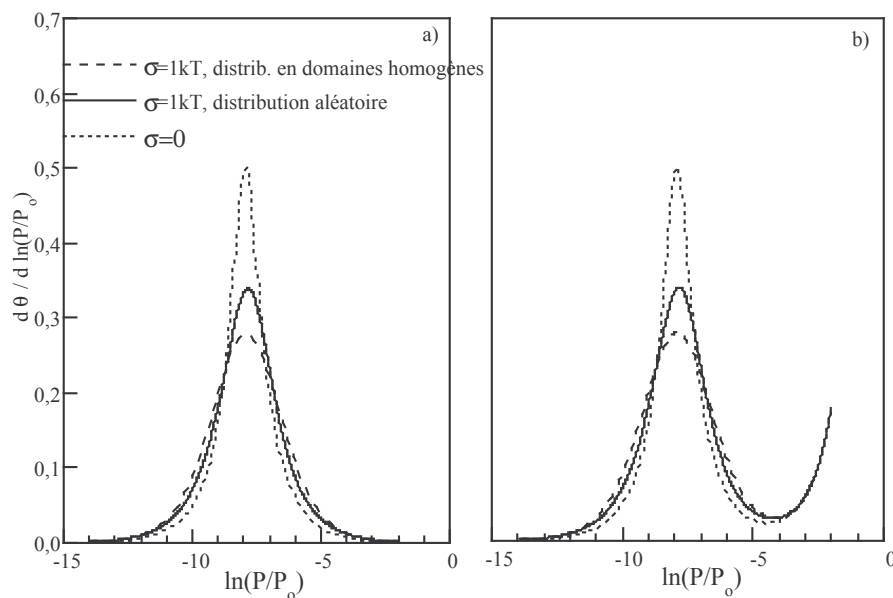


Figure A.3. : Isothermes dérivées calculées à partir de l'équation (I.2.) pour une fonction de distribution  $\chi$  gaussienne ( $C_o = 1000$ ) des énergies d'adsorption en considérant l'arrangement des sites aléatoire ou en domaines homogènes. La courbe  $\sigma=0$  correspond à l'isotherme locale initiale ( $\omega_o=2kT$ ) - a) adsorption limitée à une couche et b) adsorption multicouche.

- pour une valeur de  $\omega_o$  et un mode de distribution donnés, il existe une relation entre  $\sigma$  et  $\omega_{ap}$  (figure A.4.). Toute hypothèse sur  $\omega_o$  permet donc de déterminer  $\sigma$  à partir de  $\omega_{ap}$ . La deuxième conséquence de cette conclusion est qu'il est possible d'utiliser des

valeurs  $\omega_{ap}$  négatives ; elles correspondent alors à des surfaces très hétérogènes. Si  $\omega_0$  n'est pas connu, différents échantillons d'un même minéral peuvent être comparés quant à leur hétérogénéité superficielle à l'aide des valeurs de  $\omega_{ap}$ .

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.

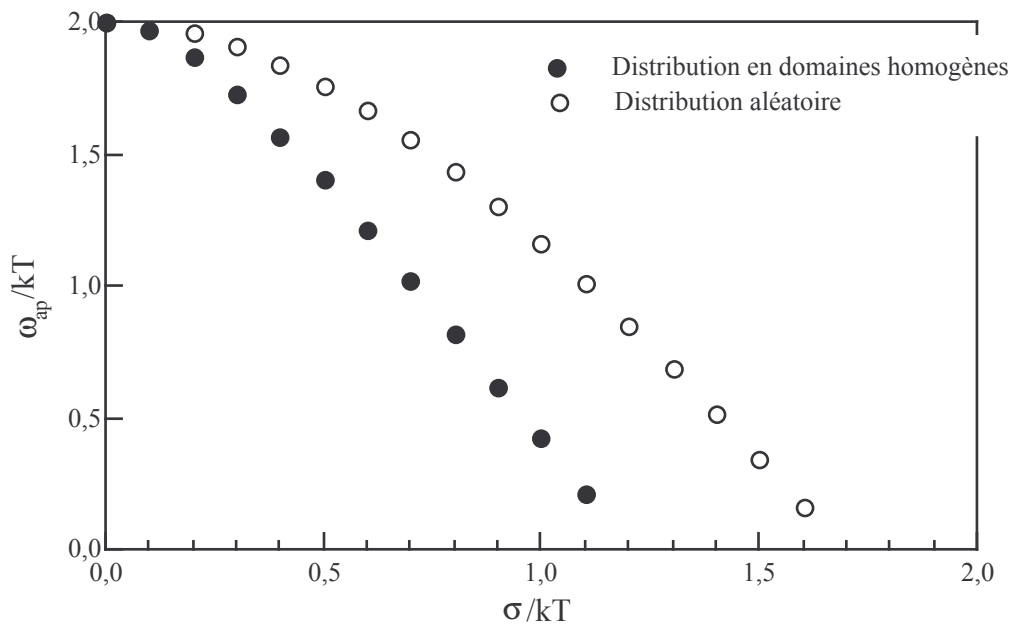


Figure A.4. : Relation entre la variance de la distribution gaussienne et le paramètre d'interaction latérale déterminé à l'aide de la méthode DIS (les valeurs sont confondues pour l'adsorption limitée à une couche et l'adsorption multicouche).



## ANNEXE B

Kaolinite de Georgie	Kga1 Li	Kga1 Na	Kga1 K	Kga2 Li	Kga2 Na	Kga2 K
C	110.9	141.4	159.2	160.0	227.8	156.6
$V_m$ (cm <sup>3</sup> STP/g)	3.7	3.5	5.0	4.8	5.0	5.0
$\Delta V_m/V_m$	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Ss (m <sup>2</sup> /g)	16	15	22	21	22	22
$\Delta S_s$	1.7	3.2	3.9	2.4	0.5	0.7

	Khg Li	Khg Na	Khg K	Kdec Li	Kdec Na	Kdec K
C	112.9	119.4	85.3	152.7	146.9	69.0
$V_m$ (cm <sup>3</sup> STP/g)	4.5	4.4	4.3	10.9	12.2	11.8
$\Delta V_m/V_m$	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2
Ss (m <sup>2</sup> /g)	20	19	19	48	53	52
$\Delta S_s$	0.5	0.6	0.9	2.6	0.4	0.6

Tableau B.1. : Paramètres issus du traitement BET des isothermes d'adsorption d'azote obtenues par volumétrie point par point pour les différentes kaolinites (Kga1, Kga2, Khg, Kdec).

Kaolinite de Georgie	Kga1 Li	Kga1 Na	Kga1 K	Kga2 Li	Kga2 Na	Kga2 K
St (m <sup>2</sup> /g)	15.8	15.1	21.7	21.0	22.1	21.7
Vmicro (cm <sup>3</sup> /g)	0.2	0.2	0.4	0.2	0.36	0.1
Smicro (m <sup>2</sup> /g)	0.8	0.9	1.7	0.8	1.6	0.5
Shors-micro (m <sup>2</sup> /g)	15.2	14.4	20.2	20.5	21.1	21.5

Kaolinite de Georgie	Khg Li	Khg Na	Khg K	Kdec Li	Kdec Na	Kdec K
St (m <sup>2</sup> /g)	19.2	19.2	18.2	46.8	53.1	49.9
Vmicro (cm <sup>3</sup> /g)	0.1	0.1	-	0.5	0.4	-
Smicro (m <sup>2</sup> /g)	0.6	0.4	-	2.3	1.8	-
Shors-micro (m <sup>2</sup> /g)	18.8	18.7	19.8	54.5	51.7	61.6

Tableau B.2. : Paramètres obtenues par la méthode t-plot à l'azote pour les différentes kaolinites (Kga1, Kga2, Khg, Kdec).

	Kga1 Ca	Kga1 Li	Kga1 Na	Kga1 K	Kga2 Li	Kga2 Na	Kga2 Cs	Kga2 K	Khg Li	Khg Na	Khg K
CEC uvmeq/100g	9.3	6.9	8.5	10.5	1.8	2.6	3.4	1.9	3.0	2.8	3.4
CEC ab. at. meq/100g	10.3	0.1	7.2	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau B.3. : Résultats des mesures de CEC en milliéquivalent par 100g des kaolinites secs.

	P2	R2
Kga2 Li	0.84	0.86
Kga2 Na	0.86	1.02
Kga2 K	0.80	1.11
Kga2 Cs	0.82	1.00
Khg Li	0.84	1.17
Khg Na	0.84	1.02
Khg K	0.84	1.12
Kdec Li	0.99	1.09
Kdec Na	1.00	1.17
Kdec K	0.98	1.12
Kga1 Li	0.83	
Kga1 Na	0.87	
Kga1 K	0.81	

Tableau **B.4.** : Résultats des mesures des paramètres des cristallinités des kaolinites. P2 Calculée à partir des spectres de transmission IR et R2 à partir des diffractogrammes X (donnés à titre d'indication).

<u>Kga1 Kaolinite well crystallized</u>			<u>Kga2 Kaolinite, poorly crystallized</u>	
K-form < 2 $\mu\text{m}^\circ$	as recvd. $^\circ\circ$	K-form < 2 $\mu\text{m}$	as recvd. $^\circ\circ$	assignments
3695	3695	3695	3695)	OH stretching
3669	3669		3670)	hydroxyl sheet
3653	3653	3651	3655)	
3619	3621	3620	3622	OH stretching of inner OH
3410		3400		hydratation, OH stratching
1620		1620		hydratation, HOH deformation
	1117		1112)	
1103	1105	1104		
1036	1034	1035	1033)	SiO stretching
1010	1011	1009	1009)	
936	940	936	935	OH deformation
913	915	914	912	OH deformation
791	797	795	797	
753	755	755	755	
700	701	700	700	
650	650	650	650	
	542		540 )	mixed SiO
	472		470 )	deformations and
	432		430 )	octahedral sheet
	366		360 )	vibrations
	348		345 )	
	273		270 )	

( $^\circ$ ) 0.21 and 1.06 mg/cm<sup>2</sup>, dried at 110°C in KBr disk  
( $^\circ\circ$ ) 0.5 mg, heated at 200°C in 0.5 inch KBr disk

Tableau **B.5.** : Principales bandes IR de la kaolinite de Georgie (Kga1, Kga2) dans le domaine de moyen infra-rouge (d'après Van Olphen et Fripiat, 1979).

	Kga2Li	Kg2Na	Kga2K	
D10 $\mu\text{m}$	0.90	0.93	1.05	
D50 $\mu\text{m}$	2.67	2.86	4.29	
D90 $\mu\text{m}$	6.52	8.13	10.14	
Mode $\mu\text{m}$	2.80	3.01	5.08	

	KhgLi	KhgNa	KhgK	Kdec Na
D10 $\mu\text{m}$	0.71	0.83	1.25	0.94
D50 $\mu\text{m}$	2.03	2.41	3.62	2.88
D90 $\mu\text{m}$	5.42	5.54	8.49	16.42
Mode $\mu\text{m}$	2.23	2.80	3.79	2.23

Tableau **B.6.** : Paramètres granulométriques des différents échantillons.

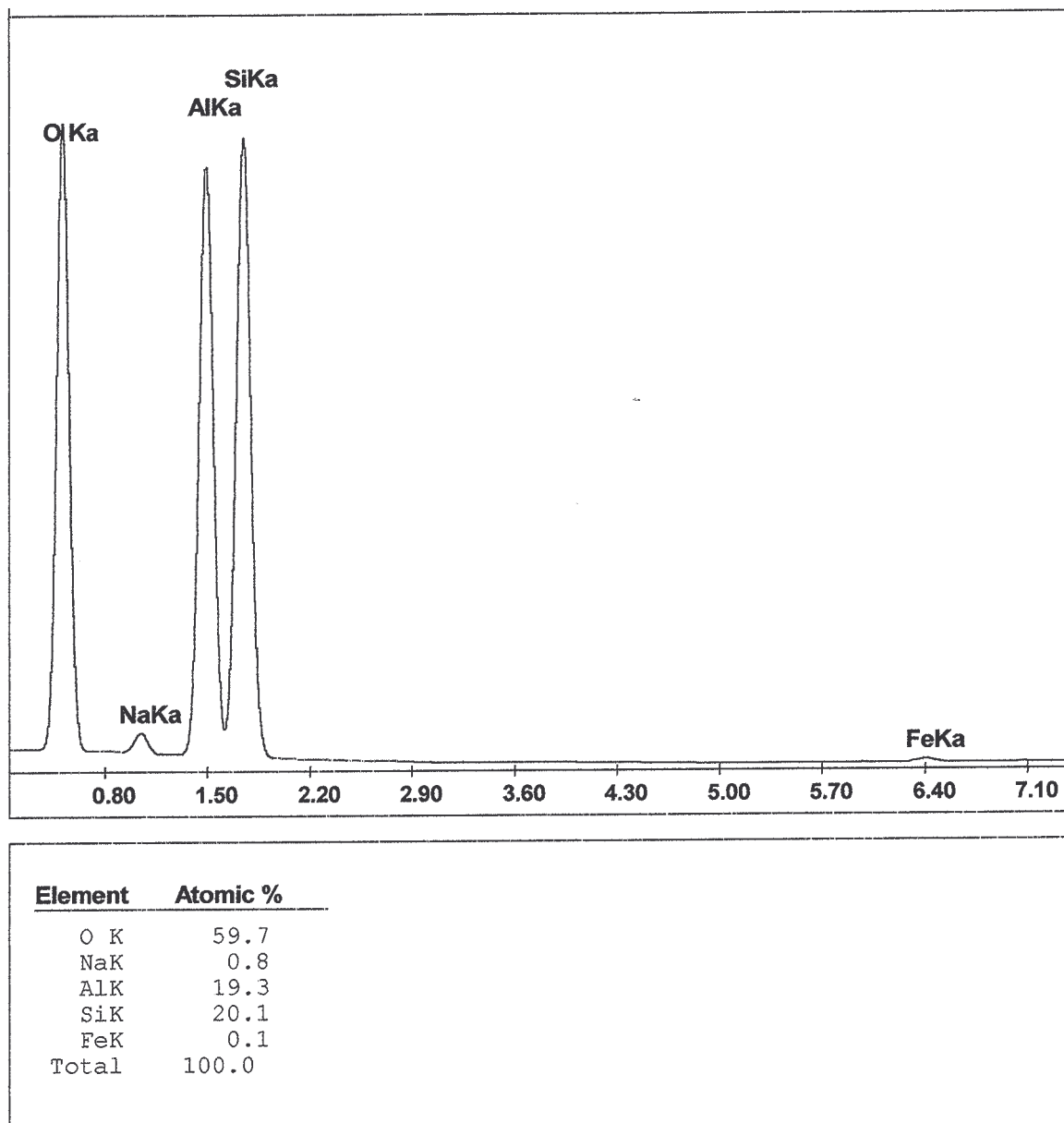


Figure B.1. : Analyse de la kaolinite Kdec Na (Devidal Na) par microscopie électronique à transmission.

## Annexe C

	Position du pic	Vm	%Vm	W/KT
BCH3	-2.40	1.28	24.17	0
	-3.75	0.35	6.58	1.5
	-4.35	2.86	53.71	1.5
	-6.90	0.61	11.49	-0.8
	-11.57	0.22	4.17	0.2
LTP5	-2.46	2.18	34.97	0
	-3.75	0.32	5.11	1.5
	-4.47	2.88	46.26	1.5
	-6.93	0.56	9	-0.8
	-11.97	0.29	4.66	-0.9
BCH5	-2.43	1.88	30.74	0
	-3.75	0.41	6.75	1.5
	-4.38	3.10	50.51	1.5
	-6.93	0.60	9.71	-0.8
	-10.83	0.14	2.28	0
PDP3	-2.45	1.65	29.27	0
	-3.73	0.80	14.22	1.5
	-4.29	2.25	39.9	1.5
	-6.96	0.68	12	-0.8
CHA5 (0-5 $\mu$ m)	-2.35	2.05	33.67	0
	-3.75	1.47	24.18	1.5
	-4.51	1.45	23.72	1.4
	-6.78	0.94	15.45	-0.7
	-10.02	0.1	1.77	-0.1
FBT4(0-5 $\mu$ m)	-2.46	5.00	28.79	0
	-3.75	3.13	18.05	1.5
	-4.59	6.45	37.18	1.5
	-6.96	2.11	12.15	-0.8
	-10.2	0.48	2.8	-0.6
	-12.93	0.18	1.02	0
FBT4A-05 (inf38 $\mu$ m)	-2.46	5.47	30.47	0
	-3.75	2.38	13.22	1.5
	-4.35	7.42	41.31	1.5
	-6.96	2.40	13.34	-0.8
	-10.26	0.3	1.66	0
FBT2A-03	-2.43	4.75	28.59	0
	-3.75	2.32	13.96	1.5
	-4.53	7.02	42.22	1.5
	-6.96	1.29	7.77	-0.8
	-9.06	1.24	7.45	-2.5
FBT2A-01	-2.43	3.24	27.39	0
	-3.75	1.13	9.55	1.6
	-4.41	5.33	45.13	1.7
	-6.81	1.54	13.00	-0.7
	-10.68	0.58	4.92	-0.8
FBT5A-09 CBD (inf38 $\mu$ m)	-2.43	4.01	28.63	0
	-3.75	1.23	8.80	1.7
	-4.5	6.89	49.19	2
	-6.82	1.56	11.14	-0.8
	-11.08	0.31	2.23	-0.4

Tableau C.1. : Paramètres des décompositions par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon des kaolinites de Charente (Delineau, 1994) après dégazage à 110°C.

		80°C	Irradié 10 <sup>13</sup>	Irradié 10 <sup>14</sup>	Irradié 10 <sup>15</sup>
Domain 1	ln(P/P <sub>0</sub> )	-11.01	-11.01	-11.13	-11.13
	V <sub>m</sub>	0.10	0.04	0.06	0.08
	w/kt	0.20	0.20	0.1	0.00
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0.2	0.1	0.3	0.3
Domain 2	ln(P/P <sub>0</sub> )	-	-	-	-
	V <sub>m</sub>	-	-	-	-
	w/kt	-	-	-	-
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	-	-	-	-
Domain 3	ln(P/P <sub>0</sub> )	-7.23	-7.23	-7.26	-7.26
	V <sub>m</sub>	0.51	0.49	0.50	0.49
	w/kt	-0.50	-0.50	-0.50	-0.50
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1.9	1.8	1.8	1.8
Domain 4	ln(P/P <sub>0</sub> )	-4.56	-4.56	-4.89	-4.89
	V <sub>m</sub>	2.27	1.77	0.74	0.64
	w/kt	1.50	1.60	1.40	1.10
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	8.4	6.6	2.7	2.4
Domain 5	ln(P/P <sub>0</sub> )	-3.75	-3.93	-4.04	-3.93
	V <sub>m</sub>	0.55	1.35	2.66	2.72
	w/kt	1.60	1.60	1.30	1.30
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	2.0	5.0	9.9	10.1
Domain 6	ln(P/P <sub>0</sub> )	-2.40	-2.40	-2.40	-2.40
	V <sub>m</sub>	1.86	0.75	0.73	1.34
	w/kt	0	0	0	0
	S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	6.9	2.8	2.7	5.0
Basal specific area (m <sup>2</sup> /g)		17.3	14.4	15.3	17.4
Edge specific area (m <sup>2</sup> /g)		2.1	2.0	2.1	2.1
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		19.5	16.3	17.4	19.5

Tableau C.2. : Paramètres de décomposition par la méthode DIS des isothermes dérivées d'adsorption d'argon sur Kga2 après irradiation.



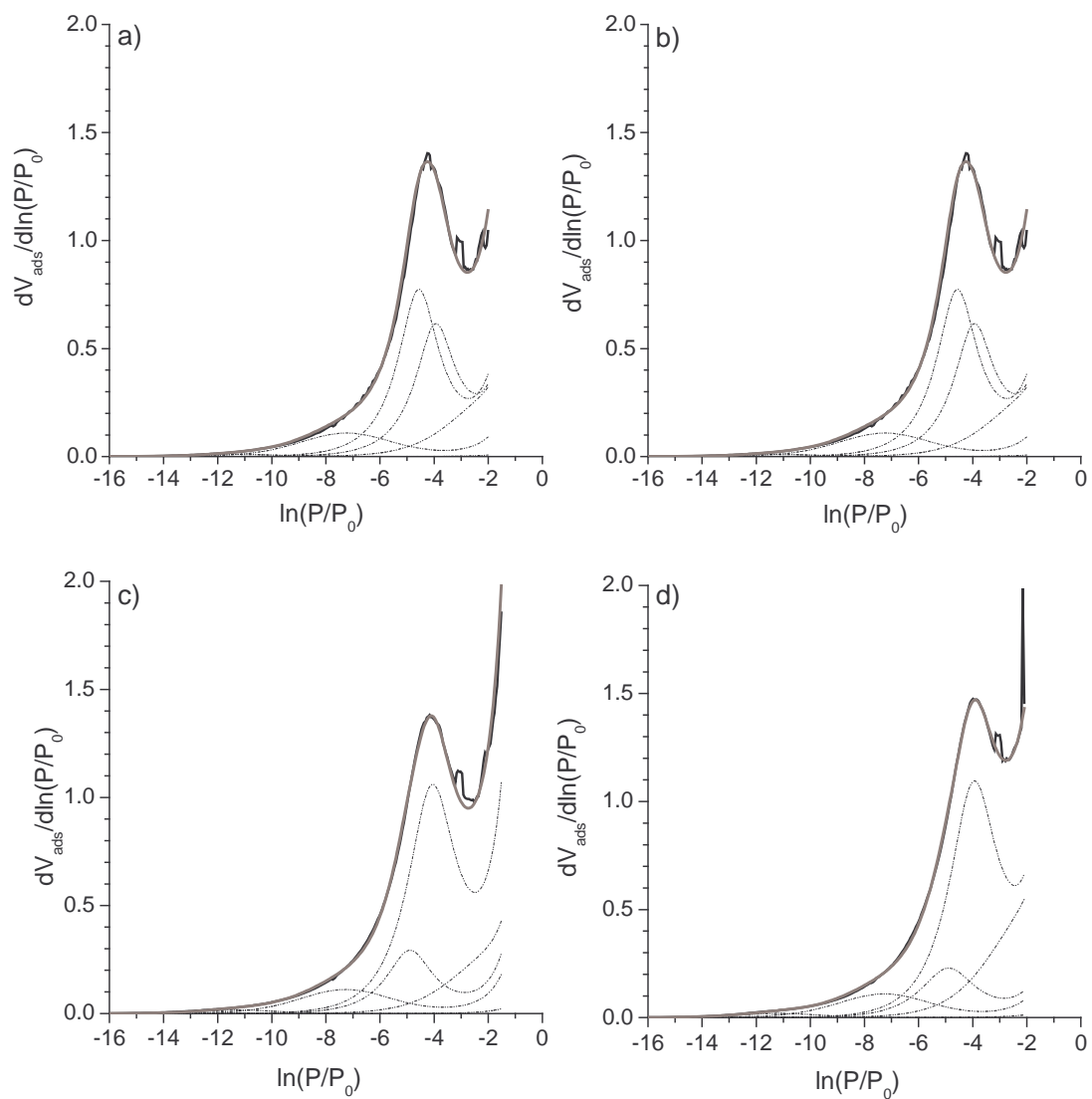


Figure C.1. : Résultat de la décomposition par la méthode DIS des isothermes d'adsorption d'argon, à 77K, sur Kga2 - a) Kga2K, b) irradié  $10^{13}$ , c) irradié  $10^{14}$ , d) irradié  $10^{15}$ .

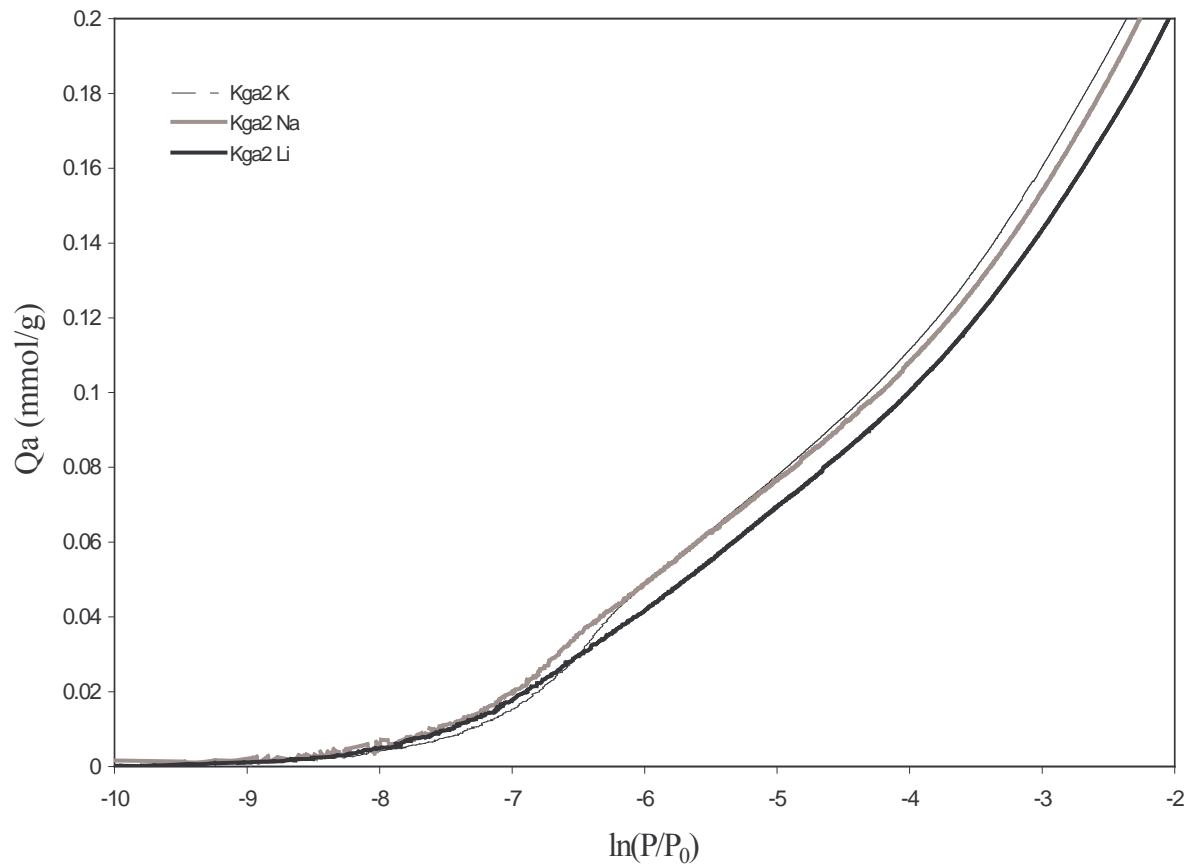


Figure C.2. : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau en fonction du logarithme de la pression relative obtenues par gravimétrie, à 303K sur la kaolinite Kga2.