

CARACTERISATION D'UNE ARGILE MIXTE DU NIGER

CHARACTERIZATION OF A MIXED CLAY NIGER

Marou GOUROUZA^{1*} ; Adamou ZANGUINA¹ ; Ibrahim NATATOU¹, Anne BOOS²

¹Université Abdou Moumouni, BP 10662, Niamey, Niger

²Ecole de chimie polymère et matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2, France.

*Auteur correspondant : gourouza.marou@yahoo.fr

Résumé : Dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles du Niger, une argile (roche totale) prélevée à Koundigué dans la région de Tahoua et sa fraction argileuse (particules de diamètre inférieur à 2 µm) ont subi une série d'analyses minéralogique, chimique et physico-chimique.

L'analyse granulométrique au laser indique que les particules de diamètre < 2µm (phase argileuse) représentent 47,55 % de la roche totale. Les diffractions aux rayons X (DRX) de la roche totale brute d'une part et de la fraction argileuse traitée : à l'éthylène-glycol, à l'hydrazine, puis chauffée à 490°C d'autre part montrent que les minéraux argileux constitutifs essentiels de cette argile sont: la montmorillonite 34%, la kaolinite 24%, l'illite 17% et l'interstratifié illite/montmorillonite 25%. La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile est 45 meq/100g et sa surface spécifique est 133 m²g⁻¹.

La composition minéralogique, la capacité d'échange cationique (CEC), la surface spécifique BET, les courbes ATG-ATD et le spectre IR de cette argile montrent qu'elle est mixte, semi-smectitique et semi-kaolinitique.

Mots clés : argile, minéralogie, chimie, physico-chimie, Niger

Abstract: As part of the recovery of materials from Niger, clay samples (whole rock) collected from Koundigué in the region of Tahoua and the clay fraction (particles smaller than 2 microns) from this rock underwent a series of analysis mineralogical, chemical and physico-chemical to identify it. Particle size analysis by laser shows that particle size of < 2µm (clay fraction) is 47.55% of the whole rock. X-ray analysis (XRD) of the total rock on the one hand and the clay fraction (treated with ethylene glycol, hydrazine and heated to 490 ° C) shows that other minerals clay essential constituent of the clay are: 34% montmorillonite, kaolinite 24%, 17% illite and interstratified illite / smectite 25%. The clay cation exchange capacity (CEC) is 45 meq/100 g. Its specific surface area is 133 m² g⁻¹.

Mineralogical composition, the cation exchange capacity (CEC) and specific surface area, TGA-DTA curves and IR spectra show that this clay is mixed, semi-smectitic and semi kaolinitic.

Key words: clay mineralogy, chemistry, physical chemistry, Niger

1. Introduction

Les propriétés minéralogiques, chimiques, et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur, etc. (Grim, 1968 ; Moore et Reynolds, 1997 ; Bergaya et Lagaly, 2006). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant (Brigatti et al, 1995 ; Bereket et al, 1997 ; Auboiroux, 1998) explique les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau.

La région de Tahoua au Niger possède d'énormes potentialités d'argiles non encore identifiées. Seule la caractérisation d'une argile pourrait permettre sa valorisation.

Cette étude a concerné la formation Garadaoua du Paléocène, dans les bassins des ullemmeden (partie centrale du Niger). Dans cette étude, une apparition portant sur une argile mixte est décrite. L'objectif

principal de cette étude est de présenter des résultats chimiques et la caractérisation minéralogique de cette argile, avec comme objectif spécifique pour l'avenir, son utilisation comme adsorbant.

2. Matériels et méthodes

Les échantillons d'argile ont été prélevés sur le plateau situé au Sud-Est de la localité de Koundigué (coordonnées GPS : Altitude 313 m ; Latitude N 13°57'19'' ; Longitude E 5°56'41''). Ils ont été analysés comme des minéraux argileux (Chamayou et Legros, 1989 ; Brindley et Brown, 1980 ; Tan, 1991). L'analyse granulométrique a été effectuée sur un échantillon de la roche totale broyé à l'agate puis tamisé. Le granulomètre utilisé est un Laser Mastersizer 2000 prototype de MALVERN instruments. La composition minéralogique a été obtenue à partir de la diffraction des rayons X sur la roche totale brute et sur des préparations de la fraction < 2 µm traitées par saturation à l'éthylène-glycol et à l'hydrazine d'une part et chauffées à 490°C pendant 4 heures d'autre part. Le diffractomètre utilisé est un RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta/2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée de 1s, anticathode Cu, 40 kV – 30 mA). L'abondance relative de chaque phase argileuse a été déterminée par traitement du diffractogramme (DRX) de la roche totale à l'aide du logiciel Mac Diff (version 4.1.2).

Un spectre infrarouge de la fraction argileuse a été réalisé au moyen d'un spectromètre "Universal ATR (Attenuated Total Reflectance) sampling accessory" prototype de PERKIN ELMER, dans la gamme 4000 - 600 cm^{-1} . La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile a été déterminée par la méthode au complexe $\text{Cu}(\text{éthylène diamine})_2$ (Mantin, 1969 ; Bergaya et Vayer , 1997). Sa surface spécifique BET a été déterminée par adsorption et désorption d'azote à l'aide d'un prototype de SORPTOMATIC 1990 THERMO. Des courbes thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) de l'argile ont

été réalisées à l'aide d'un prototype A 5c 1000c sous air. Les instruments utilisés pour les analyses chimiques sont deux spectromètres : un Agilent séries 7500 (ICP-MS) et un Ultrace 138 de Jobin Yvon (ICP-AES).

La teneur en SiO_2 de l'échantillon est obtenue par gravimétrie.

3. Résultats et discussions

3.1. Granulométrie

La figure 1 et le tableau I montrent que 47,59 % des particules de l'argile étudiée ont un diamètre inférieur à 2 μm , représentant la fraction argileuse de celle-ci.

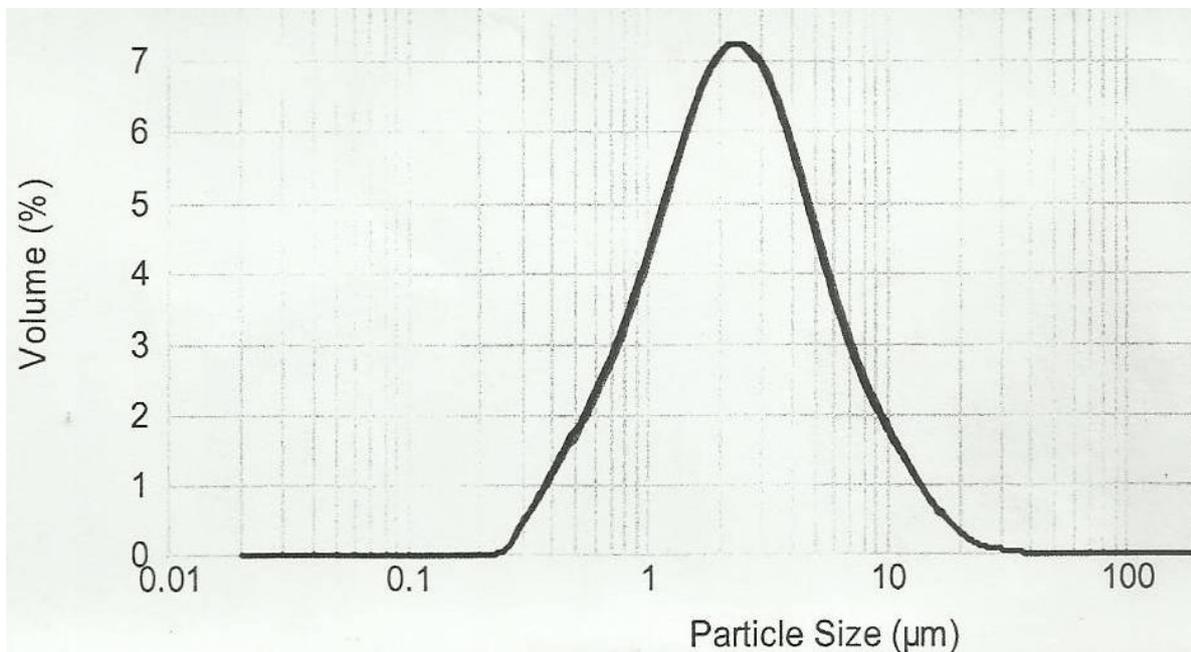


Figure 1 : répartition des particules en fonction de leur diamètre

Tableau I : distribution des particules en suspension selon leur diamètre

Diamètre des particules (μm)	1	2	10	20	30
% des particules	19,67	47,59	96,78	98,88	100

3.2. Analyses par diffraction des rayons X

Chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de d du plan (001). Les réflexions principales $d(001) = 3,34 \text{ \AA}$; $d(001) = 7,19 \text{ \AA}$; $d(001) = 15,37 \text{ \AA}$ et $d(001) = 10 \text{ \AA}$ de la figure 2 (a) indiquent la présence respectivement du quartz, de la kaolinite, de la smectite et de l'illite (Brindley et Brown, 1980; Eslinger et Peaver, 1988) dans l'argile.

Sur la même figure 2, le pic à $17,14 \text{ \AA}$ du diffractogramme (b) de la fraction argileuse traitée à l'éthylène-glycol confirme la présence de la smectite; Celui à $10,31 \text{ \AA}$ du diffractogramme (c) de la fraction argileuse

traitée à l'hydrazine et l'absence de pic autour de 7 \AA sur le diffractogramme (d) de la fraction argileuse chauffée à 490°C confirment la présence de la kaolinite.

La persistance d'un pic autour de 10 \AA sur l'ensemble des diffractogrammes de la figure 3 confirme la présence de l'illite (Brindley et Brown, 1980, Moore and Reynolds, 1989).

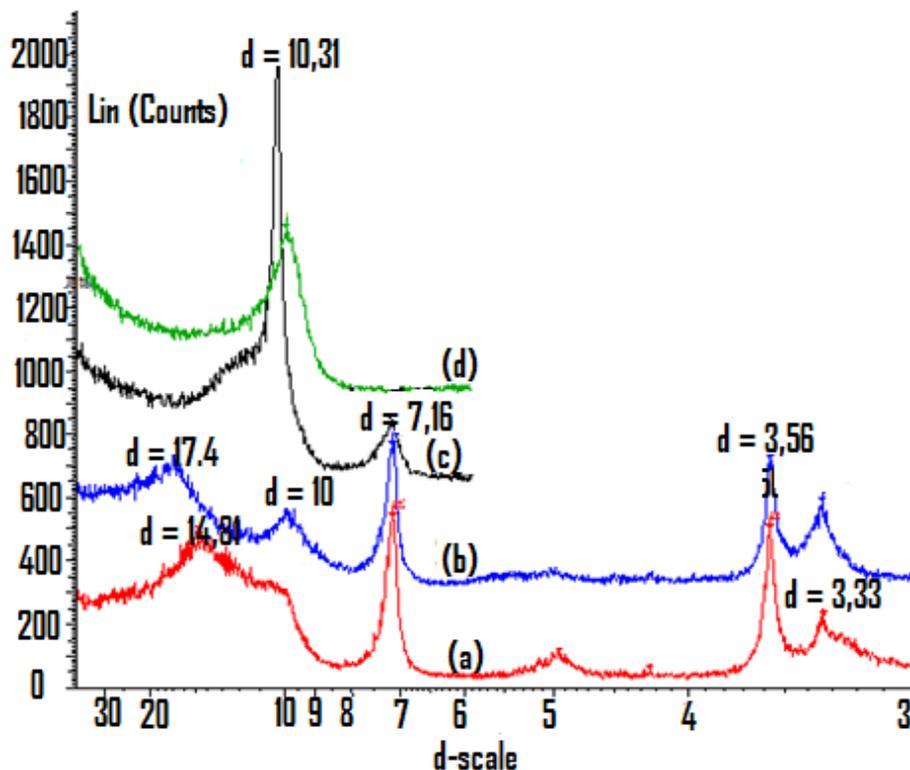


Figure 2 : Diffractogramme RX de la fraction argileuse: non traitée (a), traitée à éthylène-glycol (b), traitée à l'Hydrazine (c), chauffée à 490°C (d).

3.3. Abondance relative des minéraux argileux de l'échantillon

La figure 3 donne les surfaces des pics de réflexion des minéraux argileux (smectite (M), kaolinite (K), illite (I) et interstratifié illite/smectite (I-M)) du diffractogramme de la roche totale brute (Ian Ianford et Louër, 1996). Chaque surface est proportionnelle à la concentration du

minéral dans l'argile. La figure 4 donne le pourcentage de chaque minéral argileux: smectite 34%, kaolinite 24%, l'illite 17% et l'interstratifié illite/smectite 25%, soit 59% d'argiles gonflantes et 41% d'argile non gonflantes. Cette composition minéralogique de l'argile indique qu'elle est mixte (semi-kaolinitique et semi-smectitique).

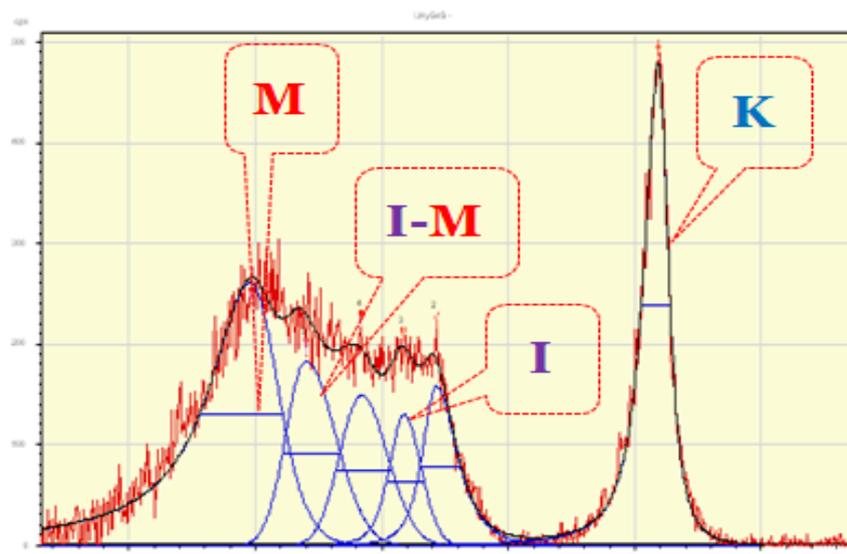


Figure 3 : Surface des pics : M (smectite) ; K (kaolinite) ; I (illite) ; M-I (illite/smectite)

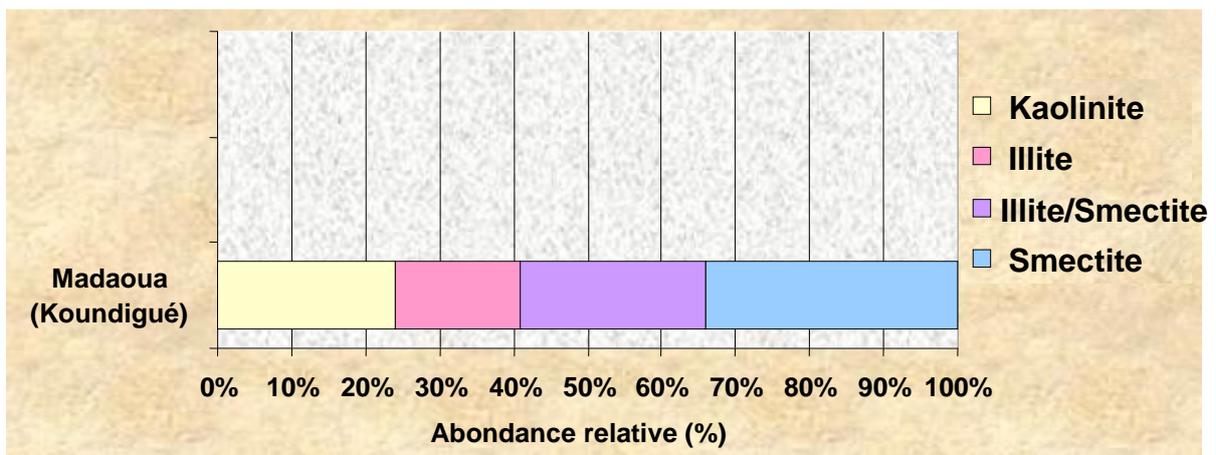


Figure 4 : Abondance relative des minéraux argileux (kaolinite, illite, smectite, illite/smectite)

3.4. Analyses chimiques

Tableau II : pourcentages en masse de certains oxydes de l'argile étudiée.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF	Total
% masse	54,50	16,71	6,94	0,63	2,77	0,45	0,29	0,22	16	98,51

PF= perte au feu

Le ratio SiO₂ / Al₂O₃ de 3,26 est supérieure à la valeur classique des bentonites qui est de 2,7. Cette différence indique la présence de quartz libre dans la fraction argileuse (Besq et al, 2003).

3.5. Spectrométrie Infra Rouge (IR)

La spectrométrie Infra Rouge a été utilisée pour compléter les autres études (Heller-Kallai, 2001). Les bandes d'absorption situées à : 1003 cm⁻¹; et 3691 cm⁻¹ (figure 5) sont en accord avec la DRX indiquant la présence de la kaolinite dans l'argile (Salerno et al, 2001 ; Farmer, 1974 ; Russel et Fraser, 1996 ; Madejova', 2003). La bande à 1628 cm⁻¹ est attribuable aux

flexions des liaisons H–OH des molécules d'eaux structurales et celle à 912 cm⁻¹ aux vibrations de flexion des groupements Al–Al–OH et Al–Mg–OH, indiquant la présence de la smectite (Madejova' et al, 1998 ; Caillere et al, 1982). La présence simultanée des bandes à 3620 cm⁻¹ et à 912 cm⁻¹ indique que la smectite est dioctaédrique (Borchardt, 1977). Selon Van Olphen et Fripiat (Van Olphen et Fripiat, 1979) la bande au voisinage de 750 cm⁻¹ indique la présence de l'illite. Ces résultats sont en accord avec ceux de la DRX. Ils confirment la présence de la montmorillonite, de la kaolinite et de l'illite dans l'argile étudiée.

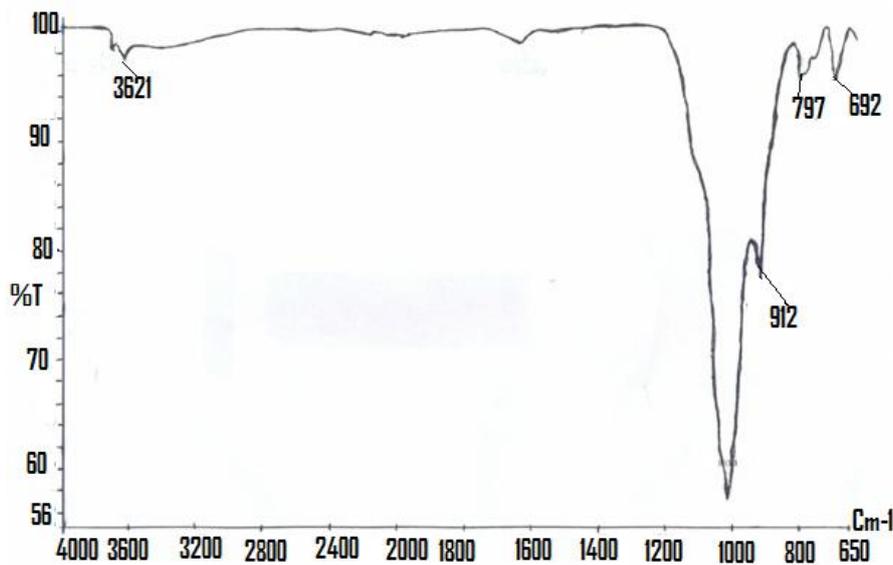


Figure 5 : Spectre Infra Rouge de la roche totale.

3.6. Analyses thermiques

Sur la figure 6, le pic endothermique situé entre 20°C et 150°C de la courbe ATD, indique le départ de l'eau de surface. Ce départ est confirmé par la perte de masse d'environ 7,6% dans cet intervalle de température. La forte intensité du pic indique la présence d'une phase gonflante (smectite) interstratifié avec une phase non gonflante (illite) (Srasra, 1987). Le pic endothermique entre 400-600°C

accompagné d'une perte de masse d'environ 5% est associée à une déshydroxylation selon la réaction $2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(\text{r, résiduel})$ (Wolters et Emmerich, 2007 ; Ayaria et al, 2005 ; Yurdakoc et al, 2008). Le pic exothermique vers 920°C montre la transformation structurale de la kaolinite en un nouveau silicate, la Mullite (Gaudette et al, 1966 ; Grim et Kulbicki, 1961). Ces résultats sont en accord avec les conclusions antérieures.

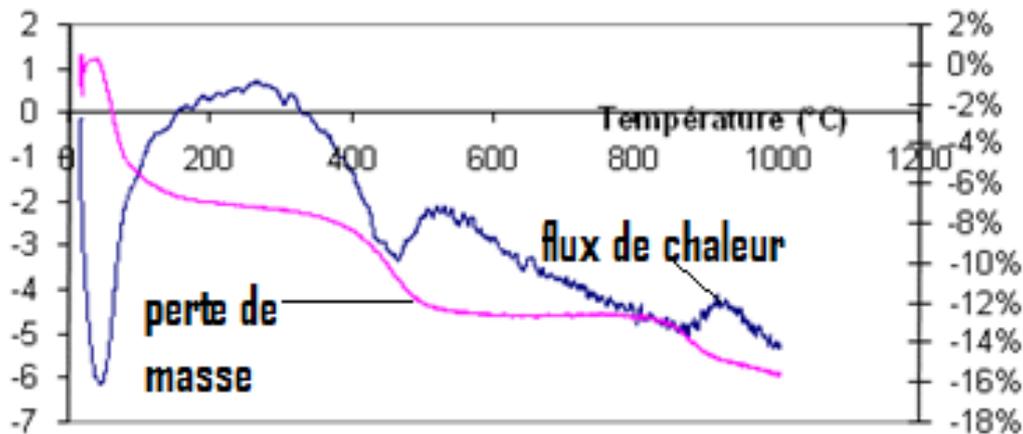


Figure 6: Thermogramme ATD-ATG de la roche totale

3.7. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) de l'échantillon est 0,44 meq/g, valeur comprise entre celle de la kaolinite (0,05-0,15) et celle de la smectite (0,8-1,5). Elle confirme le fait que l'argile étudiée est mixte (semi-kaolinitique et semi-smectitique).

3.8. Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote

L'isotherme d'adsorption et de désorption à l'azote (figure 7) de l'échantillon présente une boucle d'hystérésis similaire au type H3 de la classification IUPAC, et type II (Brunauer et al, 1940 ; Rouquerol et al, 1999). Cette hystérésis révèle la présence de pores en fentes et des particules en feuillets. Elle indique également que l'argile

est constituée essentiellement de mésopores.

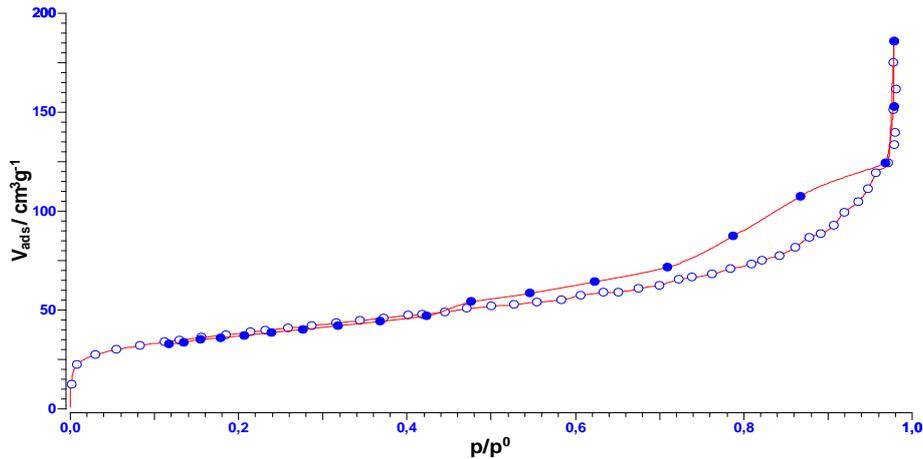


Figure 7: Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'azote par l'argile de Koundigué.

3.9. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique BET de l'échantillon (figure 8) est $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Elle est largement

en deçà de celle d'une smectite pure (entre $750\text{-}800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), par contre supérieure à celle d'une kaolinite ou d'une illite pure. Elle montre que l'argile est mixte.

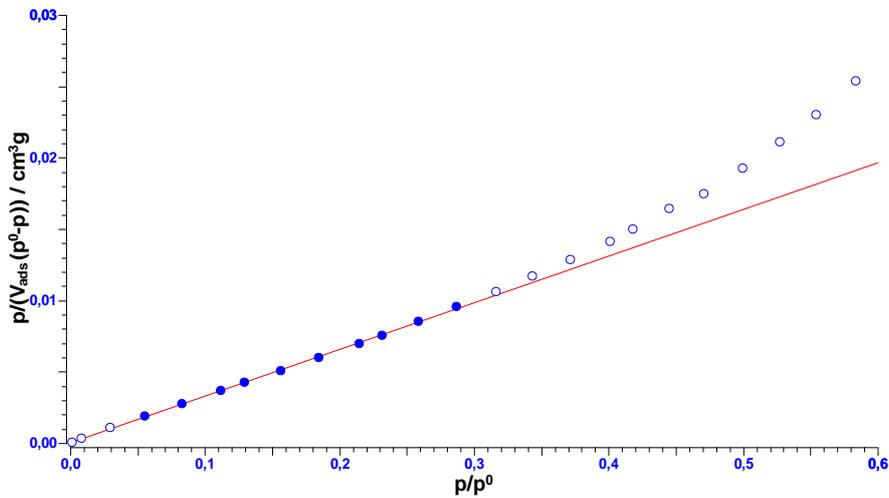


Figure 8 : Application de la méthode BET à l'argile de Koundigué

3.10. Volumes et répartition des pores

La figure 9 donne le volume spécifique de micropore, $V_m = 0,0257 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, de micro-

mésopore spécifique $V = 0,175 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Elle a permis de déterminer le volume de mésopore spécifique $V_{me} = V - V_m = 0,175 - 0,0257 = 0,149 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

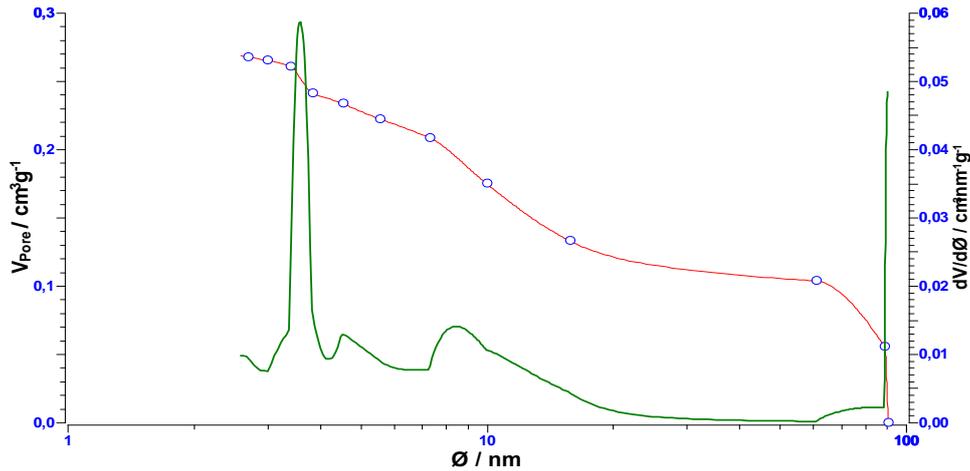


Figure 9 : Application de la méthode B.J.H à l'argile de Koundigué

Conclusion

Les résultats des différentes analyses minéralogiques, chimiques et physico-chimiques effectuées sur l'argile de Koundigué de la région de Tahoua au Niger montrent qu'elle est constituée essentiellement de smectite, de kaolinite et d'illite comme minéraux argileux associés. La surface spécifique et la structure des pores de cette dernière montrent qu'elle pourrait être utilisée dans des applications en catalyse ou comme support d'adsorption.

Références bibliographiques

Auboiroux. M, (1998); Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. *Thèse* Université d'Orléans. France.

Ayaria, F., Srasrab, E., Trabelsi-Ayadia, M, (2005); Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 185; 391–397.

Bereket. G, Aroguz. A. Z, Ozel. M. Z, (1997); Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and interface science*. Iss 2, Vol 187; 338-343.

Bergaya. F, Lagaly. G, (2006); General introduction: clays, clay minerals, and clay science, chap.1. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*.

Development of Clay Science, vol. 1. Amsterdam, pp 1–18

Bergaya. F, Vayer. M, (1997); CEC of clay, Measurement by adsorption of a copper ethylene diamine complex. *Appl. Clay. Sci.*, 12; 275–280.

Besq.A, Malfroy. C, Pantet. A, Monnet.P, Righi.D, (2003); Physicochemical characterisation and

flow properties of some bentonite muds, Received 30 January 2002; accepted 16 April

Borchardt, G.A, (1977); Montmorillonite and other smectite minerals. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 299–330.

Brigatti. M .F, Corradini. F, Franchini. G. C, Mazzoni. S, Medici. L, Poppi. L, (1995); Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution, *Applied Clay Science*, 9; 383-395.

Brindley. G. W, Brown. G, (1980); Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical society, London.

Brunauer. S, Deming. L. S, Deming. D. M, Teller. E, (1940); On the theory of the van der Waals adsorption on gases. Journal of the American Chemical Society 62; 1723–1732.

Caillere. S, Henin. S, Rautureau. M, (1982); Minéralogie Des Argiles, Vol I and II, Masson, Paris.

Chamayou. H, Legros. J. P, (1989) ; Les bases physiques, chimiques et

minéralogiques de la science du sol. Presses Universitaires de France, Paris.

Eslinger and Peaver, (1988); Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Farmer. V. C, (1974); The Infrared Spectra of Minerals, *Mineralogical Society*, Monograph 4, London.

Gaudette et al, (1966); The nature of illite. Clay and Clay Mineral. 13; 33–48.

Grim. R. E., (1968), Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York (, R. E, R. E).

Grim. R.E, Kulbicki. G, (1961); Thermal of clay analysis. Amer. Min. 46 ; 1329–1333.

Heller-Kallai. L, (2001); Protonation–deprotonation of dioctahedral smectites. Appl. Clay Sci. 20; 27-38.

Ian Ianford. J, Louër. D, (1996); Powder diffraction, Rep. Prog. Phys. vol. 59; pp 131–234.

Madejova´. J, Bujda´k. J, Janek. M, Komadel. P, (1998); Comparative FT-IR study of the structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. pectrochimica Acta A, 54; 1397-1406.

Madejova´. J, FTIR (2003); Techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy 31; 1–10.

Mantin. I, (1969); Mesure de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux par l'éthylène diamine et les ions complexe de l'éthylènediamine. C.R. Sci. Paris Vol 1; 269; 815–818.

Moore and Reynolds, (1989); X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.

Moore. D, Reynolds Jr R. C. M; (1997), X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.

Rouquerol. F, Rouquerol. J, Sing. K, (1999); Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London.

Russel J. D, Fraser A. R, (1996); Infrared methods. *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods* / ed. par M. J. WILSON. London : Chapman and Hall,) p. 11-67.

Salerno. P, Asenjo. M. B, Mendioroz. S, (2001); Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al–PILCs, *Thermochimica Acta*, 379; 101-109.

Srasra. E, (1987); Caractérisation minéralogique, propriété physico-chimique et application des argiles du gisement Haidoudi ; The'se de 3^eme cycle. Fac. Sc. Tunis. Univ. Tunis II.

Tan. K, (1991); Principles of Soil Chemistry, 2nd ed. Marcel Dekker New York.

Van Olphen. H, Fripiat. J. J, (1979); Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Pergamon Press , Oxford.

Wolters, F., Emmerich, K, (2007); Thermal reactions of smectites — relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta* 462; 80–88.

Yurdakoc., M., Akçay, M., Tonbul, Y., Ok, F., Yurdakoc., K, (2008); Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl₃, FeCl₃, Cr(acac)₃ and Fe(acac)₃ as precursors. *Microporous and mesoporous materials* (ISSN: 1387- 1811) vol. 111; 211–218.