

ETUDE DU GONFLEMENT DE QUELQUES ARGILES

Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles

F. TURKI

Centre des sciences de la terre, I.N.R.S.T., BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie

(Soumis en mai 1990, accepté en mai 1991)

RESUME : La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique qui permet de donner des informations quantitatives sur l'état d'hydratation des argiles et en particulier d'évaluer la distance interfoliaire moyenne et l'épaisseur des particules. Dans ce travail, on a étudié, par cette technique la microstructure de quelques argiles (hectorite, montmorillonite du Wyoming, montmorillonite de Camp Berteaux, nontronite et vermiculite) saturées par les cations Mg et Ca. Les résultats montrent que :

- La nature intrinsèque de l'argile influe sur l'épaisseur des particules formées et sur leur état d'hydratation, indépendamment de la nature du cation.
- Le gonflement est d'autant plus faible que la charge tétraédrique est élevée.
- l'eau externe est toujours supérieure à l'eau interne, trois à quatre fois plus élevée.

ABSTRACT : Small angle X - ray scattering under synchrotron radiation is a new method which allows on to calculate for each clay sample, the statistical distribution of the thickness of the layers and the average number of the individual layer which forms a particle. Hectorite, montmorillonite from Wyoming, montmorillonite from Camp Berteaux, nontronite and vermiculite have been studied by this technique. The following results were obtained :

- Parameters influencing the number of the individual layer and the swelling are the layer charges independently on the nature of the exchangeable cations.
- Swelling tends to be low in clay with tetrahedrally charged.
- Interparticle water is three or four times higher than in interlayer water.

I. Les argiles étudiées :

Cinq matériaux argileux choisis pour leurs différences de nature minéralogique où de composition chimique. Il s'agit des échantillons suivants :

- Hectorite d'Hector, Californie (USA)
- Montmorillonite du Wyoming (USA)
- Montmorillonite de Camp Berteaux (Maroc)
- Nontronite d'Allentown, Pennsylvanie (USA)
- Vermiculite de Santa-Ollala (Espagne)

Ces échantillons étudiés sont des échantillons du commerce. La fraction inférieure à 2 μ m de chaque échantillon brut a été séparée par sédimentation ; ensuite ces échantillons ont été placés au

contact des solutions normales de Mg Cl₂ et ou de Ca Cl₂ pendant deux jours puis centrifugés : L'expérience de saturation est, dans chacun des cas, répétée cinq fois, les échantillons sont ensuite lavés à l'eau distillée par centrifugation jusqu'à épuisement du chlorure en solution (test au nitrate d'argent). Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 110°C pendant 48 heures, broyés au broyeur vibreur durant deux minutes et tamisés à 125 µm. La composition chimique et les formules structurales de la fraction fine des argiles étudiées sont données dans les tableaux I et II. Ces argiles se distinguent par leur déficit en charge tétraédrique.

- celles à fortes substitutions tétraédriques (vermiculite et nontronite)
 - celles à faible substitution tétraédrique (montmorillonites du Wyoming, de Camp Bertheaux et hectorite) ;
- Les smectites analysées sont :
- dioctaédriques alumineuses (montmorillonite du Wyoming et montmorillonite de Camp Bertheaux)
 - dioctaédrique ferrique (nontronite) ;
 - trioctaédriques magnésiennes (vermiculite et hectorite)

Tableau I . Compositions chimiques des minéraux phylliteux étudiés.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Perte à 1000°C	Somme
Hectorite d'Hector	69,74	2,03	28,31	0,00	0,47	0,03	0,00	0,09	2,10	0,22	1,10	2,72	101,83
Montmorillonite du Wyoming	59,99	19,75	2,23	0,00	3,82	0,20	0,03	0,40	2,96	0,00	0,00	7,34	96,72
Montmorillonite de Camp-Bertheaux	59,60	18,00	3,64	0,50	3,10	0,40	0,03	0,50	2,82	0,68	0,00	9,04	98,31
Nontronite de Pennsylvanie	52,90	3,82	0,77	0,00	32,50	0,00	0,00	0,28	2,95	0,00	0,00	6,88	102,10
Vermiculite de Santa-Ollala	36,73	16,86	23,67	0,00	4,32	0,32	0,07	0,18	4,28	2,18	0,00	12,86	101,69

Tableau II . Formules structurales des smectites et de la vermiculite saturées en sodium.

Hectorite d'Hector	$\text{Na}_{0,28}(\text{Al}_{0,10}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Li}_{0,27}\text{Mg}_{2,57})(\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{3,95})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Montmorillonite du Wyoming	$\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,51}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Fe}^{2+}_{0,01}\text{Ti}_{0,02}\text{Mg}_{0,22})(\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{3,97})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Montmorillonite de Camp-Bertheaux	$\text{Na}_{0,51}(\text{Al}_{1,33}\text{Fe}^{3+}_{0,16}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Ti}_{0,02}\text{Mg}_{0,37})(\text{Al}_{0,02}\text{Si}_{3,98})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Nontronite de Pennsylvanie	$\text{Na}_{0,40}(\text{Al}_{0,16}\text{Fe}^{3+}_{1,71}\text{Ti}_{0,015}\text{Mg}_{0,08})(\text{Al}_{0,29}\text{Si}_{3,71})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Vermiculite de Santa-Ollala	$\text{Na}_{0,01}(\text{Al}_{0,16}\text{Fe}^{3+}_{0,25}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Ti}_{0,01}\text{Mg}_{2,59})(\text{Al}_{1,30}\text{Si}_{2,70})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Tableau III . Répartition des charges et nombre d'atomes en couche octaédrique des différentes argiles étudiées.

Type d'argile	Charges tétraédrique	Charges octaédrique	Charges interfoliaire	Nombre d'atomes VI
Hectorite d'Hector	- 0,05	- 0,23	+ 0,28	2,96
Montmorillonite du Wyoming	- 0,03	- 0,36	+ 0,39	1,95
Montmorillonite de Camp-Berteaux	- 0,02	- 0,49	+ 0,51	1,96
Nontronite de Pennsylvanie	- 0,29	- 0,11	+ 0,40	1,99
Vermiculite de Santa-Ollala	- 1,30	+ 0,49	+ 0,31	3,03

II. Teneurs en eau à saturation

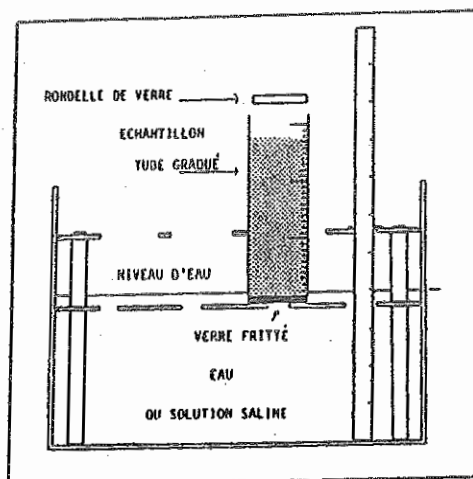


Figure 1 : Dispositif expérimental permettant de suivre la cinétique d'imbibition et la teneur en eau à saturation d'une poudre d'argile [1, 2].

L'étude de l'hydratation et du gonflement des argiles est menée au laboratoire sur les cinq échantillons saturés respectivement par les cations Mg et Ca. Cinq grammes de poudre ont été soumis à imbibition par le bas, dans un tube de verre gradué dont le fond est constitué d'une plaque de verre fritté (Fig.1). La poudre est tassée par une simple pression du doigt ; une rondelle coulissante en verre est placée au-dessus de la poudre. Le fond du tube est disposé puis maintenu au contact de l'eau pure. L'eau pénètre

progressivement la poudre par le bas. Il est alors aisé de suivre, en fonction du temps, la progression de la prise de poids et l'augmentation du volume de l'échantillon jusqu'au voisinage de la saturation. La saturation est définie ici comme un état très légèrement sous-saturé puisque la hauteur de succion ne dépasse pas dix centimètres (tableau IV).

Tableau IV. Teneurs en eau θ (g/g) de saturation totale dans l'eau pure à 25°C de quelques poudres argileuses [31].

		θ (g/g)
Hectorite	Mg	1,46
	Ca	1,80
Montmorillonite du Wyoming	Mg	1,79
	Ca	1,73
Montmorillonite du Camp Berteaux	Mg	2,08
	Ca	2,21
Nontronite	Mg	1,72
	Ca	1,99
Vermiculite	Mg	1,12
	Ca	1,19

III. Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles

1 - Dispositif expérimental

Sur la figure 2, on a représenté une vue de dessus du montage de diffusion de rayons X aux petits angles. L'ensemble, à partir de la sortie de la ligne de lumière se compose :

- d'un monochromateur à courbure variable ;
- d'un banc optique supportant tous les éléments et pouvant pivoter autour de l'axe du monochromateur ;
- des chambres à vide et d'un jeu de fentes antidiffusantes placées sur le faisceau permettant de réduire les diffusions parasites (diffusion de l'air, diffusion thermique du monochromateur, etc...)
- d'un système de détection ;
- et d'une chambre à ionisation qui permet à tout instant de mesurer l'intensité du faisceau incident.

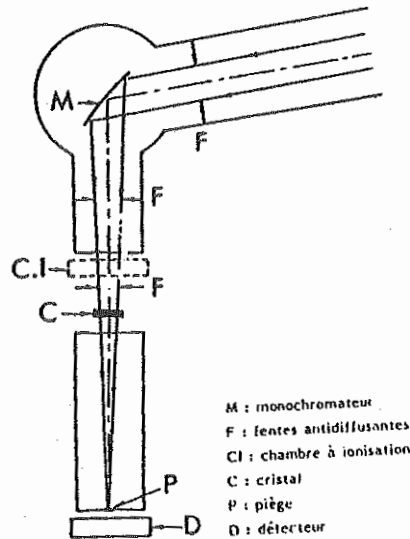


Figure 2 : Schéma en vue de dessus, du montage de diffusion des rayons X aux petits angles [4].

2 - Méthodes d'interprétation

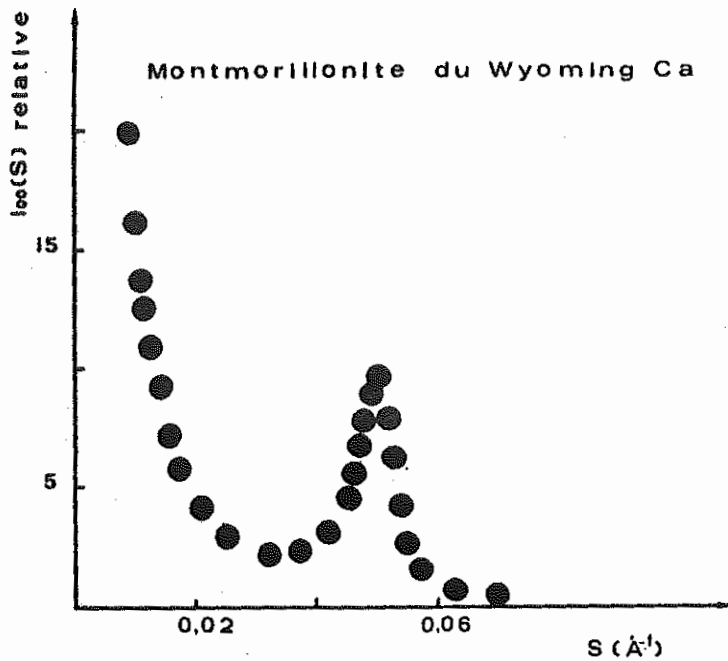


Figure 3 : Courbe expérimentale obtenue par diffusion des rayons X aux petits angles.

La figure 3 montre une courbe expérimentale obtenue par diffusion des rayons X aux petits angles de la montmorillonite Wyoming - Ca hydratée (les expériences sont réalisées au L.U.R.E. - Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique-d'Orsay).

Pour interpréter quantitativement ces diagrammes, on a utilisé la méthode PONS [3,4,5], qui consiste à comparer les courbes expérimentales aux diagrammes théoriques calculés à partir de modèles. En fonction de l'intensité relative de la réflexion 001 et de la partie centrale dues à la diffusion aux très petits angles, on fixe tout d'abord un nombre moyen de feuillets par particule. En fonction de la position de la réflexion 001, des distances possibles correspondant aux états d'hydratation connus, de la largeur à mi-hauteur du pic 001, on choisit ensuite une série de distances d_i auxquelles on affecte des probabilités p_i . Enfin, par une série d'essais successifs, on affine simultanément la série de distances d_i et les probabilités correspondantes p_i , le nombre moyen N de feuillets par particule ainsi que la distribution pondérale de la taille des particules (Fig. 4)

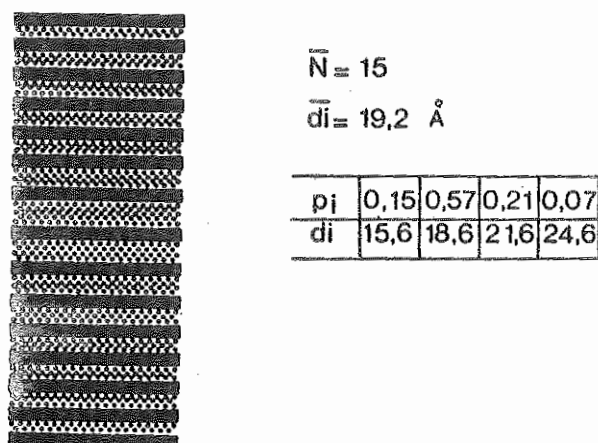


Figure 4 : Représentation schématique d'une particule individuelle [3].

IV. Résultats de la diffusion des rayons X aux petits angles.

On donne, sur la figure 5, les résultats des profils expérimentaux et les profils calculés pour quelques argiles étudiées et sur le tableau v, les valeurs calculées des paramètres d'ajustement des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles [3].

Les résultats obtenus montrent que, pour une argile, le nombre moyen N de feuillets et la distance moyenne d'interfoliaire varient relativement peu avec la nature des cations Mg ou Ca. En revanche ces deux paramètres changent sensiblement, lorsque l'on passe d'une argile à une autre.

- L'hectorite est constituée de particules comprenant en moyenne 5 feuillets hydratés: à 3 et 4 couches d'eau (18,6 et 21,6 Å°)

séparés par des espacements d'environ 8 couches d'eau (30 et 40 Å) ; les feuillets hydratés à deux couches d'eau (15,6 Å) sont en nombre réduit, ne dépassent pas en nombre 3% du total.

- La montmorillonite du Wyoming est faite de particules constituées de 15 à 20 feuillets hydratés en majorité séparés par 3 à 4 couches d'eau.

- La montmorillonite de Camp Berteaux présente des particules moins épaisses, constituées de 8 à 10 feuillets hydratés. 50% sont séparés par 3 couches d'eau, 20% par 4 couches d'eau.

- Pour la nontronite, les particules sont constituées de 6 ou 7 feuillets hydratés essentiellement séparés par 3 couches d'eau.

La vermiculite présente une structure interne différente des smectites puisque les particules sont plus épaisses et constituées de 20 à 30 feuillets hydratés, séparés par deux couches d'eau (15,1 Å) ; en grande majorité, les feuillets hydratés séparés par 3 et 4 couches d'eau ne représentent que 5% du total.

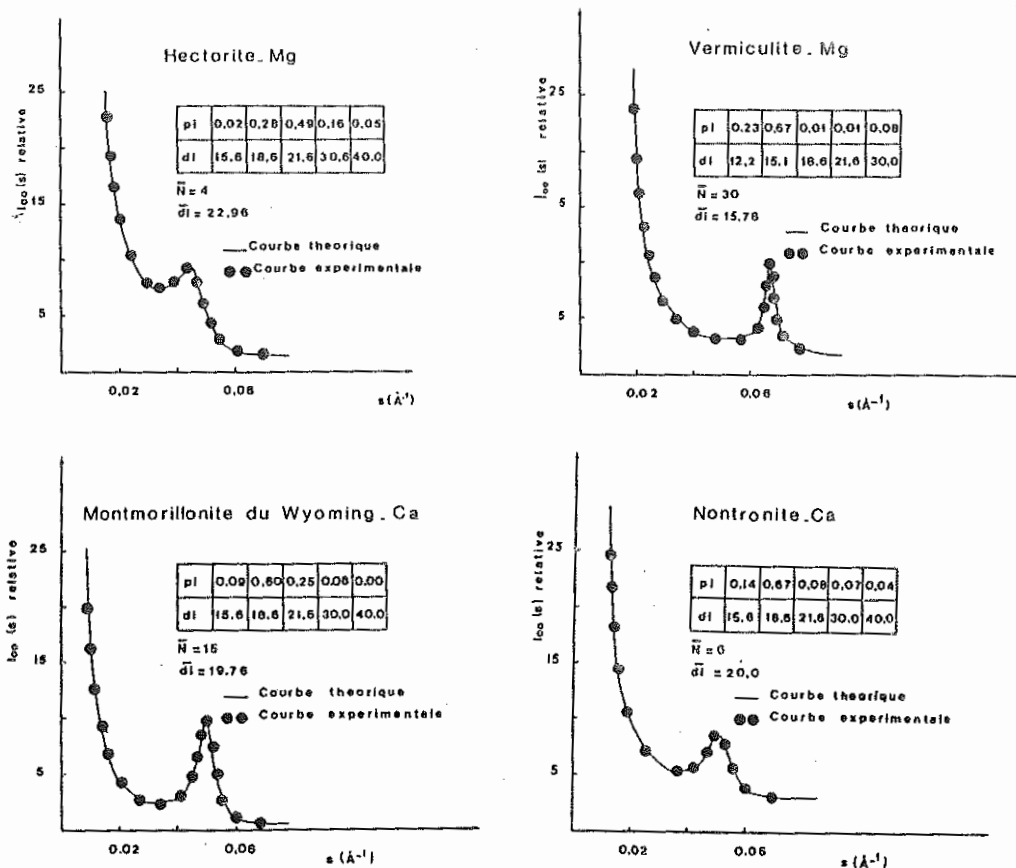


Figure 5 : Comparaison des intensités calculées et mesurées, expérimentale et théorique correspondant aux quelques argiles hydratées. Les intensités sont exprimées dans une échelle relative.

Tableau V Valeurs calculées des paramètres d'ajustement des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles.

	\bar{N}	\bar{d}	répartition				
Hectorite Ca d'Hector	5	23,57	0,03	0,31	0,40	0,17	0,09
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Hectorite Mg d'Hector	4	22,96	0,02	0,28	0,49	0,16	0,05
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Montmorillonite Ca du Wyoming	15	19,76	0,09	0,60	0,25	0,06	0,00
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Montmorillonite Mg du Wyoming	19	21,39	0,03	0,54	0,30	0,08	0,05
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Montmorillonite Ca de Camp-Berteaux	8	22,38	0,06	0,33	0,18	0,15	0,08
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Montmorillonite Mg de Camp-Berteaux	10	21,73	0,10	0,47	0,24	0,14	0,05
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Vermiculite Ca de Santa-Ollala	20	16,33	0,05	0,30	0,05	0,04	0,06
			12,2	15,1	18,6	21,6	30,0
Vermiculite Mg de Santa-Ollala	30	15,78	0,23	0,67	0,01	0,01	0,08
			12,2	15,1	18,6	21,6	30,0
Nontronite Ca de Pennsylvanie	6	20,00	0,14	0,67	0,08	0,07	0,04
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0
Nontronite Mg de Pennsylvanie	7	21,51	0,08	0,55	0,21	0,09	0,07
			15,6	18,6	21,6	30,0	40,0

\bar{N} : nombre moyen de feuillets
 \bar{d} : distance moyenne interfoliaire

V. Répartition des différents types d'eau dans les argiles hydratées.

1 - Eau interfoliaire

La diffusion des rayons X aux petits angles, parcequ'elle fournit des informations quantitatives sur la distribution d_i et du nombre de feuillets constituant les particules N , nous permet de faire un bilan détaillé de la répartition de l'eau interfoliaire (eau interne dans le sens strict). Les quantités d'eau réparties dans les espaces interfoliaires sont données dans le tableau VI. Elles sont comprises entre 0,21 et 0,53 g/g. Pour une argile donnée, ces teneurs sont du même ordre de grandeur pour chacun des deux cations Mg et Ca. Mais d'une argile à l'autre, les variations peuvent être importantes; les teneurs les plus faibles sont obtenues pour la vermiculite et les plus fortes pour l'hectorite. Ainsi, les argiles à déficit de charge octaédrique présentent un important gonflement interfoliaire. Celles qui présentent un déficit de charge tétraédrique important (vermiculite) ne montrent qu'un faible gonflement interfoliaire.

Les figures 6 et 7 montrent que la teneur en eau interne est d'autant plus forte que les charges tétraédrique et totale du feuillet sont plus faibles.

Tableau VI . Teneurs en eau interfoliaire des argiles magnésiennes et calciques à saturation d'eau

		1	2	3	4	5
Hectorite d'Hector	Mg	22,96	332,27	191,90	377,75	0,51
	Ca	23,57	341,09	200,72	379,72	0,53
Montmorillonite du Wyoming	Mg	21,39	299,26	166,45	369,27	0,45
	Ca	19,76	276,45	142,14	372,35	0,38
Montmorillonite de Camp-Berteaux	Mg	21,73	304,01	169,70	370,02	0,46
	Ca	22,38	313,11	177,40	374,04	0,47
Nontronite de Pennsylvanie	Mg	21,51	310,35	171,84	413,91	0,41
	Ca	20,00	288,56	150,05	417,07	0,36
Vermiculite de Santa-Ollala	Mg	15,78	232,80	85,27	397,59	0,21
	Ca	16,33	240,92	93,39	403,98	0,23

1. Distance moyenne interfoliaire (Å) à saturation d'eau
2. Volume molaire (cm³) de l'argile hydratée (12 oxygènes par maille)
3. Volume interfoliaire (cm³) de l'argile hydratée (12 oxygènes par maille)
4. Poids moléculaire de l'argile séchée à 500°C (12 oxygènes par maille)
5. Teneur en eau interfoliaire des argiles à saturation d'eau (g/g) pour 100 % de fraction phylliteuse

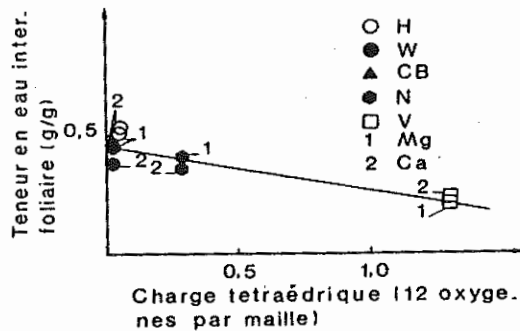


Figure 6 : Relation entre la teneur en eau interfoliaire et la charge tétraédrique du feuillet

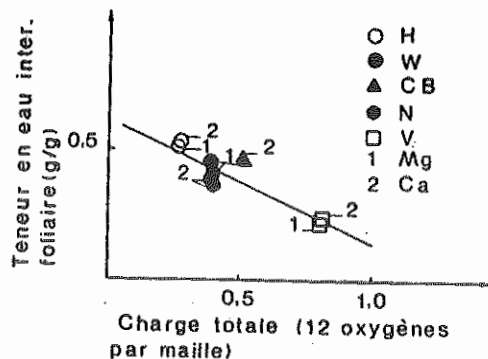


Figure 7 : Relation entre la teneur en eau interfoliaire et la charge totale du feuillet.

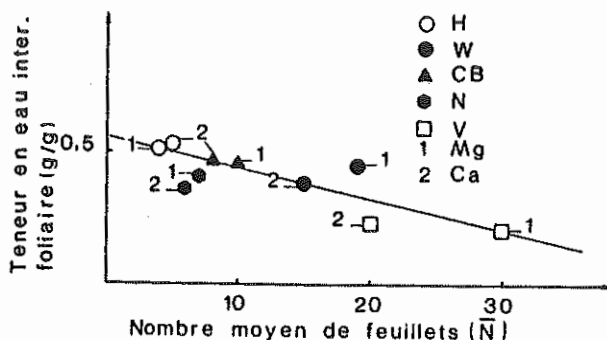


Figure 8 : Relation entre la teneur en eau interfoliaire et le nombre moyen de feuillets (N).

La figure 8 montre une relation inverse entre la teneur en eau interfoliaire et le nombre moyen de feuillets (N) ; plus les particules sont épaisses, plus la teneur en eau interfoliaire est faible.

2 - Eau externe

On considère que l'eau totale (eau de saturation) est la somme de deux types d'eau : eau interne (eau interfoliaire) et eau externe (eau interagrégats et interparticulaire). Lorsque l'on compare les teneurs en eau externe, on remarque que c'est la montmorillonite Camp Berteaux qui présente les valeurs les plus fortes, ensuite la nontronite, la montmorillonite du Wyoming, l'hectorite et enfin la vermiculite (Tableau VII).

Tableau VII . Répartition des deux types d'eau dans les argiles hydratées.

		1	2	3
Hectorite	Mg	1,46	0,51	0,95
	Ca	1,80	0,53	1,27
Montmorillonite de Wyoming	Mg	1,79	0,45	1,34
	Ca	1,73	0,38	1,35
Montmorillonite de Camp Berteaux	Mg	2,08	0,46	1,62
	Ca	2,21	0,47	1,74
Nontronite	Mg	1,72	0,41	1,31
	Ca	1,99	0,36	1,63
Vermiculite	Mg	1,12	0,21	0,91
	Ca	1,19	0,23	0,96

1. Teneur en eau totale (g/g)
2. Teneur en eau interne (g/g)
3. Teneur en eau externe (g/g)

VI. Conclusion

La méthode d'interprétation des courbes de diffusion de RX aux petits angles offre des possibilités nouvelles pour l'étude des minéraux argileux hydratés. Les résultats obtenus par cette technique (le nombre de feuillets constituant les particules, la distance interfoliaire moyenne à saturation d'eau et la répartition de l'eau totale en deux types d'eau : (eau interne et eau externe) permettent de mieux préciser la microstructure des argiles hydratées et comprendre les problèmes liés à l'humectation et la dessiccation de ces matériaux.

Les résultats montrent que l'hectorite présente les particules les moins épaisses formées de feuillets hydratés essentiellement à 4 couches d'eau. Les montmorillonites du Wyoming, de Camp Berteaux et la nontronite présentent des feuillets hydratés espacés chacun de 3 couches d'eau. Quant à la vermiculite, ses feuillets sont surtout séparés par deux couches d'eau. Le nombre moyen de feuillets varie de 15 à 20 pour la montmorillonite du Wyoming, de 8 à 10 pour la montmorillonite de Camp Berteaux, de 6 à 7 pour la nontronite et de 20 à 30 pour la vermiculite.

La répartition des distances interfoliaires moyennes et le calcul des quantités d'eau interne ont permis d'établir un bilan de la distribution des différents types d'eau. Les teneurs en eau interne les plus faibles sont obtenues pour la vermiculite et les plus fortes pour l'hectorite. Les résultats montrent que la teneur en eau interne est d'autant plus forte que la charge tétraédrique

est plus faible. Lorsque l'on compare les teneurs en eau externe, on remarque que c'est la montmorillonite de Camp Bertheaux qui présente les valeurs les plus fortes et la vermiculite les valeurs les plus faibles.

Les teneurs en eau interne sont toujours plus faibles par rapport à l'eau externe, quelque soit le cation compensateur.

REFERENCES

1. KAMEL M.W. (1981) - Etude de l'imbibition du gonflement et du dessèchement de quelques argiles, thèse Sci., Toulouse, 187p.
2. TURKI F. (1983) - Gonflement et cinétique d'imbibition de quelques argiles. Thèse 3ème cycle, Strasbourg.
3. TURKI F. (1987) - Hydratation des matériaux argileux gonflants. Thèse Sci., Strasbourg.
4. PONS C.H. (1980) - Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau - smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron. Thèse Sci., Orléans, 166p.
5. BEN RHAÏEM H. (1983) - Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté - gel. Thèse Sci., Orléans, 131p.