

# GFA 2017 : 15e Colloque du Groupe Français des Argiles

22-24 mai 2017

Aix-Marseille

France

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Session Environnement et sols</b>   | <b>3</b>  |
| Caesium retention in swelling clay minerals: influence of particle size, layer charge and hydroxy-interlayering, Liva Dzene [et al.] . . . . .   | 4         |
| Etude de l'interaction entre différents types de microorganismes et des matériaux lamellaires, Justine Dellenbach [et al.] . . . . .   | 6         |
| SIMULATION DE DISTRIBUTIONS D'OUVERTURE DE FISSURES EN 3D UTILISANT LA METHODE DU 14C-PMMA, Marine Bonnet [et al.] . . . . .   | 8         |
| Transport de micropolluants par les eaux pluviales dans le bassin versant de la Loire orléanaise : implication des argiles des matières en suspension, Lauriane Ledieu . . . . .                                   | 10        |
| Stabilisation de suspensions colloïdales argileuses par un polyacrylamide anionique, Isabelle Bihannic [et al.] . . . . .  | 11        |
| UTILISATION DE POUDRES DE BASALTES HYDROTHERMALISES EN AGRICULTURE AU SUD DU BRESIL : IMPACT SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES ET LA MINERALOGIE DES HORIZONS DE SURFACE DES SOLS, Jackson Korchagin [et al.] . . . . . | 12        |
| IMPACT OF LONG-TERM AGRICULTURAL PRACTICES ON POTASSIUM-BEARING SOIL CLAY MINERALS, Eleanor Bakker [et al.] . . . . .  | 14        |
| Green rusts, fougérite and proto-oxyhydroxides : a reevaluation of their relations on the basis of a consistent set of thermodynamic data for iron, J Ben Nacib [et al.]   | 15        |
| Comportement d'un matériau composite " Beidellite de Maghnia –Titane " vis-à-vis du phénol, S. Naili [et al.] . . . . .  | 16        |
| <b>Session Géologie (gisement, hydrothermalisme...)</b>  | <b>17</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| Caractérisations minéralogiques et cristallographiques d'argiles nickélicifères par DRX, Raman et couplage MEB-Raman, Nicolas Maubec [et al.] . . . . .             | 18        |
| Comportement minéralogique et rhéologique d'argiles du sud Algérien, N. Sahnoun [et al.] . . . . .  | 20        |
| <b>Session Structure, chimie et propriétés des minéraux argileux et matériaux hybrides</b>  | <b>21</b> |
| Terres vertes et gélatine : rôle dans les peintures à la colle ?, Alice Gimat [et al.]  | 22        |
| Hybrids pigments based on organic dyes and pillared clays : synthesis and characterization, Pollyana De Aragao Trigueiro [et al.] . . . . .                         | 23        |
| Révélation des pratiques picturales : étude du broyage des terres vertes, Agathe Fanost [et al.] . . . . .  | 24        |
| Etude de l'évolution de la structure de l'eau adsorbée dans une argile au cours de son hydratation., Emmanuel Guillaud [et al.] . . . . .                           | 25        |
| Les organoclays peuvent-ils jouer le double rôle de barrière étanche et de rétention pour les contaminants pharmaceutiques ?, Lydie Le Forestier [et al.] . . . . . | 26        |
| Utilisation d'imogolites hybrides pour le piégeage des polluants organiques persistants, Pierre Picot [et al.] . . . . .  | 27        |
| Interactions entre composés lamellaires et colorants, Dylan Chaillot [et al.] . . . . .   | 29        |
| <b>Session Applications industrielles des argiles (nanomatériaux, céramiques, zéolites...)</b>  | <b>30</b> |
| Formulation de microbilles intégrant des matériaux lamellaires pour assurer la libération contrôlée d'acides aminés, Marion Bruneau [et al.] . . . . .              | 31        |
| Etude de Matériaux de Construction à base d'argiles et de fibres végétales de la Casamance, Marie Rose Mendy [et al.] . . . . .                                     | 33        |
| Interactions entre polyoxométallates et hydrotalcite : aspects macroscopiques et spectroscopiques, Thomas Degabriel [et al.] . . . . .                              | 35        |
| <b>Liste des auteurs</b>  | <b>35</b> |

# Session Environnement et sols

# Caesium retention in swelling clay minerals: influence of particle size, layer charge and hydroxy-interlayering

Liva Dzene \* <sup>1,2</sup>, Eric Ferrage <sup>1</sup>, Jean-Christophe Viennet <sup>1,3</sup>, Héloïse Verron <sup>1,4</sup>, Jean-Louis Robert <sup>5</sup>, Alfred Delville <sup>6</sup>, Laurent J. Michot <sup>7</sup>, Fabien Hubert <sup>1</sup>, Emmanuel Tertre <sup>1</sup>

<sup>1</sup> INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4, rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France

<sup>2</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – Université de Haute Alsace, CNRS : UMR7228 – 15, rue Jean Starcky, 68 057 MULHOUSE CEDEX, France

<sup>3</sup> Centre for Earth Evolution and Dynamics, Department for Geosciences (University of Oslo) – Postboks 1028 Blindern, 0316 Oslo, Norvège

<sup>4</sup> GeoRessources – Université de Lorraine, CNRS : UMR7359, CREGU – BP 70239, F-54506 Vand oeuvre-lès-Nancy, France, France

<sup>5</sup> Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, CNRS : UMR7590 – 4 place Jussieu - 75005 Paris, France

<sup>6</sup> Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN) – Université d’Orléans, CNRS : UMR7374 – 1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex, France

<sup>7</sup> PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) – CNRS : UMR8234, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Université Pierre et Marie Curie, Case Courrier 51 4 place Jussieu – 75222 Paris Cedex 5, FRANCE, France

Long-term soil pollution by radionuclides such as <sup>137</sup>Cs is one of the main problems after nuclear power plant accidents such as in Chernobyl and in Fukushima. Among various soil components swelling clay minerals are highly reactive and interact strongly with caesium. Soil swelling clay minerals occur in different sizes from < 0.1 to 50  $\mu\text{m}$  and display a wide range of layer charges. Moreover, in acidic soil environments, such as in Fukushima area these swelling clay minerals are subjected to weathering processes, resulting in the formation of hydroxy-interlayered minerals. The implications of these three parameters, i.e., particle size, layer charge and presence of hydroxy-interlayers on caesium mobility in polluted soils remain not fully understood.

For the study of the influence of particle size, three size fractions 0.1-0.2, 1-2 and 10-20  $\mu\text{m}$  of Santa Olalla vermiculite were obtained by the protocol established previously (Reinholdt et al., 2013). The three distinct particle size fractions are characterized by the same chemical and mineralogical composition; thus the particle size is the only varying parameter. Regarding the influence of layer charge, a series of synthesized saponites having the following structural formula:  $^{\text{inter}}[\text{Na}_x]^{\text{oct}}[\text{Mg}_3]^{\text{tet}}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  with a layer charge ( $x$ ) varying from 0.4 to 1.0 were used. The synthesized saponites have the advantage to display similar particle dimensions and well controlled chemistry compared to natural swelling clay samples. Lastly, the influence of hydroxy-interlayering was studied by performing a dissolution of vermiculite particles in flow through reactor to mimic the natural aluminization process (Viennet et al., 2016). We could thus obtain a hydroxy-interlayered vermiculite which we could then compare to pristine vermiculite

---

\*Intervenant

in terms of structure and ion-exchange property.

Influence of particle size, layer charge and presence of hydroxy-interlayers on caesium retention was analysed by means of experimental sorption isotherms and X-ray diffraction analysis and modelling of 00 reflections (Dzene et al., 2015, 2016, 2017). This combined approach and the use of ‘model systems’ provides new quantitative insights into the reactivity of swelling clay minerals for a better understanding and prediction of caesium fate in polluted soil environments.

Dzene, L., Tertre, E., Hubert, F. & Ferrage, E. *J. Colloid Interface Sci.* **455**, 254–60 (2015).

Dzene L. Thesis, Université de Poitiers (2016).

Dzene et al., *Sci. Reports* **7**, 43187 (2017).

Reinholdt, M. X. et al.. *Appl. Clay Sci.* **77–78**, 18–32 (2013).

Viennet, J.-C. et al. *Geochim. Cosmochim. acta* **180**, 164–176 (2016).

# Etude de l'interaction entre différents types de microorganismes et des matériaux lamellaires

Justine Dellenbach \* <sup>1</sup>, Jocelyne Brendlé <sup>2</sup>, Lionel Limousy<sup>†</sup>, Patrick Dutournie, Sylvain Pluchon

<sup>1</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – CNRS : UMR7361 – 15 rue Jean Starcky  
68057 Mulhouse Cedex, France

<sup>2</sup> Université Haute Alsace, Laboratoire de Matériaux Minéraux (UHA) – Laboratoire de Matériaux  
Minéraux, ENSCM – 3 rue A. Werner, F-68093 Mulhouse, France

La présence de microorganismes dans les sols (bactéries, champignons) permet d'assurer des fonctions spécifiques pour les plantes, telles que la fixation de l'azote atmosphérique (réduction du N<sub>2</sub> en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et l'absorption de nutriments tel que le phosphore. Ils améliorent également la capacité des végétaux à tolérer les stress environnementaux et contribuent à la stimulation de la croissance des plantes. Une étude a mis en avant que plus de 80% des microorganismes présents dans les sols sont adsorbés sur des minéraux ou des complexes organo-minéraux [1]. L'interaction de ces microorganismes avec des matériaux lamellaires revêt par conséquent une importance cruciale pour comprendre la nature des pools bactériens qui se développent dans les sols en fonction de la nature de ces derniers et également des conditions pédoclimatiques. Certains travaux ont permis de mettre en évidence que l'activité des microorganismes dépend de nombreux facteurs dont la composition des sols et en particulier de la teneur et la nature des argiles [2,3]. En fonction de la concentration en composés lamellaires, la croissance bactérienne peut être stimulée ou partiellement inhibée. L'adsorption des microorganismes sur les matériaux lamellaires dépend de la nature des interactions mises en jeu : forces de Van der Waals, forces électrostatiques, hydrophobicité de surface des matériaux lamellaires [4].

L'objectif des travaux menés dans le cadre de ce projet de recherche consiste à mettre en évidence l'influence de la nature des matériaux lamellaires sur le développement de 2 microorganismes : une bactérie et un champignons. Pour cette étude, différents matériaux lamellaires ont été synthétisés (structures de type talc, saponite,...) puis mis en contact avec les microorganismes, ceci dans différentes conditions de milieu. La viabilité ainsi que la croissance des microorganismes ont été suivis. Les résultats obtenus ont été confrontés aux caractéristiques des matériaux lamellaires pour comprendre les effets stimulants/inhibiteurs observés.

Nannipieri et al., *Microbial diversity and soil functions*, **2003**, 54, 655-670.

I.Kurdish and Z.Bega., *Applied Biochemistry and Microbiology*, **2006**, 42, 388-391.

Z. Hong et al., *Geomicrobiology Journal*, **2011**, 28, 686-691.

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant:





# SIMULATION DE DISTRIBUTIONS D'OUVERTURE DE FISSURES EN 3D UTILISANT LA METHODE DU 14C-PMMA

Marine Bonnet \* <sup>1</sup>, Paul Sardini <sup>1</sup>, Laurent Caner <sup>1</sup>, Jukka Kuva <sup>2</sup>, Marja Siitari-Kauppi <sup>2</sup>

<sup>1</sup> INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4 RUE MICHEL BRUNET BAT B27 - CHIMIE 86022 POITIERS CEDEX, France

<sup>2</sup> LABORATOIRE DE RADIOCHIMIE (HYRL) – Département de chimie, P.O. Box 55, 00014 Université d'Helsinki, Finlande

Les propriétés de transport des roches sont fortement influencées par leur structure, menant à différents processus d'altération. Les fractures contrôlent l'ensemble des propriétés mécanique et de transport des roches, ainsi il est important de mieux les comprendre et les caractériser. Une approche multi-échelle est alors nécessaire en raison de la grande variabilité spatiale et d'ouverture des distributions des fissures. Cette étude propose de caractériser la distribution d'ouverture des fissures via une nouvelle approche.

Les techniques de MEB et de microtomographie aux rayons-X ne permettent pas de définir avec précision la distribution d'ouverture des fissures, leur ouverture variant du micromètre au millimètre ce qui n'est pas accessible avec ces techniques[1]. La méthode du 14C-PMMA (Poly-MethMethylAcrylate) a été choisie afin de quantifier la distribution du réseau poral connecté d'échantillons dont la taille varie de 1 à 10 centimètres, et à une résolution spatiale d'ouverture de pore inférieure au micromètre[2]. Cette méthode est basée sur l'imprégnation complète de matériaux avec une résine dopée au 14C et permet de détecter le réseau poral connecté utilisant l'autoradiographie. Une autoradiographie est par définition 2D mais une estimation du réseau poral en 3D peut en être déduite. Une série de fissures artificielles avec une ouverture connue (de 0 à 270 $\mu$ m) a été créée[3] dans ce but. Ces échantillons artificiels sont créés entre deux plaques de verre espacées par un film mylar ou d'Al de différentes épaisseurs, imitant l'ouverture souhaitée. Les densités optiques extraites des scans des autoradiographies des fissures ont été converties en profils d'activité, permettant la détermination de leur ouverture.

Cette méthodologie a été appliquée sur des fissures perpendiculaires à la surface autoradiographique, ainsi qu'à des fissures possédant un angle différent à la surface de l'autoradiographie afin de prendre en compte la complexité de la forme et de l'inclinaison des fissures de matériaux naturels. Cette méthodologie sera par la suite appliquée sur des échantillons naturels et altérés afin d'établir un lien entre l'évolution de la minéralogie (minéraux primaires et secondaires dont argiles) et de la porosité en fonction de l'altération.

Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Beaufort, D., & Hellmuth, K. H. (2006). On the connected porosity of mineral aggregates in crystalline rocks. *American Mineralogist*, 91(7), 1069-1080.

---

\*Intervenant

Sardini, P., Kuva, J., Siitari-Kauppi, M., & Hellmuth, K. H. (2014). A simplified simulation approach for estimating crack aperture using 14C-PMMA method. *Journal of Coupled Systems and Multiscale Dynamics*, 2(4), 244-255.

Kuva, J., Hellmuth, K. H., Sardini, P., & Siitari-Kauppi, M. (2015). Verification of a simulation approach for estimating crack aperture using 14C-PMMA method. *Journal of Coupled Systems and Multiscale Dynamics*, 3(4), 333-340.

# Transport de micropolluants par les eaux pluviales dans le bassin versant de la Loire orléanaise : implication des argiles des matières en suspension

Lauriane Ledieu \* <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences de la Terre (ISTO) – Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS – 1A rue de la Férollerie 45100 Orléans, France

La présence de micropolluants dans les réseaux hydrologiques a souvent été mise en évidence, mais leur mobilité liée au transport des matières en suspension est peu étudiée, notamment au niveau de bassins versants fortement anthropisés. Cette étude s'intéresse aux rejets urbains par temps de pluie et les micropolluants étudiés sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ceux-ci proviennent de la combustion de matières végétales et/ou fossiles et seize d'entre eux ont été qualifiés de substances prioritaires par l'US EPA (United States Environmental Protection Agency). Du fait de leur hydrophobie, ces molécules interagissent fortement avec les matières en suspension. Dans le cadre de cette étude, les matières en suspension sont représentées par des sédiments prélevés dans des bassins de retenue des eaux pluviales. Ces sédiments peuvent dès lors être considérés comme des matières en suspension en devenir. Différentes séparations granulométriques ont été mises en œuvre dans le but d'évaluer les phases porteuses de HAP, dans deux types d'échantillons : un échantillon " naturel ", et un échantillon dopé en HAP. De façon à caractériser les sédiments, un ensemble d'analyses minéralogiques telles que la diffraction aux rayons X, le microscope électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge a été effectué. Ensuite, dans le but de quantifier les HAP présents dans les échantillons naturels, d'évaluer la teneur en matière organique des échantillons et de juger de l'augmentation induites par le dopage, des analyses organiques telles que la GC/MS et l'analyse Rock Eval ont été mises en œuvre, et ont été complétées par une analyse élémentaire de type CHNS. Les sédiments utilisés sont principalement constitués de quartz et de calcite avec quelques feldspaths et sont pauvres en argile. Ils sont aussi pauvres en matière organique (1 à 2.7% COT). La fraction fine ( $< 50\mu\text{m}$ ) contenant les argiles est aussi celle qui est la plus riche en matière organique. Les sédiments contenaient naturellement des HAP, principalement du benzo(a)pyrène. L'adsorption des HAP semble dépendre de plusieurs facteurs intimement liés, la granulométrie, les phases minéralogiques présentes, et la quantité de matière organique. En effet, les fractions les plus fines sont les principales phases porteuses de HAP, celles-ci ont une forte surface spécifique, sont les plus riches en matière organique et sont composées d'argiles, or ces minéraux ont une forte surface spécifique. Ainsi, contrairement aux résultats obtenus dans le cadre d'autres recherches effectuées sur cette thématique, l'adsorption semble croître avec la diminution de la granulométrie. Compte tenu de la charge négative de surface des argiles et de la nature chimique des HAP, il est probable que ce soit des processus de physisorption qui expliqueraient les interactions entre les phases argileuses et les HAP.

---

\*Intervenant

# Stabilisation de suspensions colloïdales argileuses par un polyacrylamide anionique

Isabelle Bihannic <sup>\*† 1</sup>, Julia Spörri <sup>1</sup>, Manuel Pelletier <sup>1</sup>, Jerome Duval <sup>1</sup>, Yves Waldvogel <sup>1</sup>, Céline Caillet <sup>1</sup>, Frédéric Villieras <sup>1</sup>, Imane Guetni <sup>2</sup>, Eric Kohler <sup>2</sup>, David Rousseau <sup>2</sup>, Claire Marlière <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux - LIEC (Vandoeuvre-Les-Nancy, France) – Université de Lorraine – Nancy, France

<sup>2</sup> IFP Energies Nouvelles (IFPEN) – IFP Energies Nouvelles – France

L'utilisation de polymères hydrosolubles est largement répandue dans de nombreux procédés industriels pour leur capacité à modifier les propriétés physiques des suspensions colloïdales (changement de viscosité, action de stabilisation ou déstabilisation). Comme exemples on peut citer la récupération assistée du pétrole, la fabrication des peintures, la séparation des minéraux ou encore les procédés de traitement de l'eau. Au-delà de ces applications industrielles, les interactions mises en jeu entre polymères et charges minérales présentes dans ces systèmes industriels sont de même nature que celles qui prévalent entre la matière organique naturelle et les phases colloïdales environnementales comme les particules d'argile. La nature de ces interactions est de type stérique et/ou électrostatique, avec, pour cette dernière, une forte dépendance avec la force ionique du milieu aquatique. L'objet de cette étude est de comprendre les interactions entre des particules argileuses de deux types (une montmorillonite et une illite), et un polyélectrolyte de type polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM), polymère synthétique qui porte des groupements carboxyliques sur une chaîne aliphatique. Dans un premier temps, la stabilité des suspensions colloïdales d'argiles diluées (concentration argileuse de 0,1 g/L) a été étudiée en l'absence de polymères par mesures de la turbidité, de la taille des agrégats et par mesures électrocinétiques sur des suspensions préparées à différentes concentrations de NaCl entre 10<sup>-4</sup> et 1 Molaire. Dans un second temps, l'influence de l'ajout de différentes concentrations de polymère (entre 0,05 et 1g/L) a été investiguée par le même type de mesure. Il a été montré que l'ajout de ce polymère de charge anionique a pour effet de stabiliser les suspensions d'argiles, en repoussant la concentration limite de coagulation vers des valeurs plus élevées de force ionique. La comparaison des profils de mobilité électrophorétiques des agrégats argile/HPAM et de ceux mesurés sur les solutions de polymère laisse penser que les particules argileuses sont englobées/encapsulées par les molécules de polymère, les argiles se retrouvant ainsi au cœur des agrégats dont la partie périphérique est dominée par la présence des polymères. Le mécanisme proposé pour la stabilisation est à la fois de nature électrostatique et stérique, tout en faisant intervenir des interactions de type hydrophobe entre les chaînes aliphatiques constitutives du polymère.

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: isabelle.bihannic@univ-lorraine.fr

# UTILISATION DE POUDRES DE BASALTES HYDROTHERMALISES EN AGRICULTURE AU SUD DU BRESIL : IMPACT SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES ET LA MINERALOGIE DES HORIZONS DE SURFACE DES SOLS

Jackson Korchagin \* <sup>1,2</sup>, Edson Bortoluzzi \*

<sup>2</sup>, Laurent Caner \*

1

<sup>1</sup> INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4 RUE MICHEL BRUNET BAT B27 - CHIMIE 86022 POITIERS CEDEX, France

<sup>2</sup> LABORATORY OF LAND USE AND NATURAL RESOURCES - FAMV - University of Passo Fundo (UPF) – Campus I, BR 285, PASSO FUNDO-RS. 99052-900, Brésil

Les sols du Rio Grande do Sul au sud du Brésil formés sur les roches volcaniques présentent en général faible fertilité du fait d'un degré d'altération important et d'une minéralogie dominée par la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer. Les sols peuvent cependant contenir des minéraux argileux 2:1 en proportion variables. L'acidité des sols et la présence d'aluminium échangeable est un facteur déterminant de leur fertilité ainsi que sur la présence de minéraux argileux aluminisés (ex. vermiculites hydroxy-alumineuses).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'impact de l'utilisation de poudres de basaltes hydrothermalisés sur les propriétés physiques et chimiques des sols au sud du Brésil. Les basaltes des formations à géodes d'améthyste ont subi une altération hydrothermale (ou post-volcanique) et contiennent des teneurs en argiles variant de 10 à 20 %. Ces minéraux argileux, principalement des smectites, proviennent de l'altération des céladonites fréquemment rencontrés dans ces basaltes.

Les poudres de basalte ont été appliquées sur un Argisol à des doses de 0 et 8.000 kg ha<sup>-1</sup>. Neuf mois après l'application la couche 0-10 cm du sol a été prélevée. L'acidité des sols, les teneurs en bases échangeable et en aluminium échangeable ont été mesurées. La fraction < 2 $\mu$ m des sols a été extraite après destruction de la matière organique et dispersion avec NaCl 1M. Les minéraux argileux ont été identifiés par diffraction des rayons X après saturation Ca<sup>2+</sup>, solvataion EG, saturation K<sup>+</sup> et chauffages.

---

\*Intervenant

Les analyses des propriétés chimiques des sols montrent une diminution de l'acidité et de la teneur en aluminium échangeable des sols. L'étude des minéraux argileux montre la présence de kaolinite, et une faible proportion de minéraux 2:1. Aucune différence significative n'a été observée entre les deux doses de poudres de basalte. Ceci est expliqué par le fait que la quantité de poudres de basalte appliquée correspond à moins de 1 % de la masse du sol dans la couche 0-10 cm, donc trop faible pour mettre en évidence des modifications de la minéralogie de la fraction  $< 2 \mu\text{m}$ .

L'hypothèse principale est que les minéraux argileux, notamment les smectites, contenus dans les poudres de basalte participent à la fixation (adsorption interfoliaire) d'une partie de l'aluminium du sol et diminuent sa toxicité pour les plantes. La fraction argileuse de couches plus superficielles sera étudiée plus en détail pour mieux expliquer ce phénomène.

# IMPACT OF LONG-TERM AGRICULTURAL PRACTICES ON POTASSIUM-BEARING SOIL CLAY MINERALS

Eleanor Bakker \* <sup>1</sup>, Bruno Lanson <sup>1</sup>, Fabien Hubert <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut des sciences de la Terre (ISTerre) – CNRS : UMR5275, IFSTTAR, IFSTTAR-GERS, Université de Savoie, Université Joseph Fourier - Grenoble I, INSU, OSUG, Institut de recherche pour le développement [IRD] : UR219, PRES Université de Grenoble – BP 53 38041 Grenoble cedex 9, France

<sup>2</sup> INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4 RUE MICHEL BRUNET BAT B27 - CHIMIE 86022 POITIERS CEDEX, France

Potassium, (K) is an essential nutrient for plant growth. Clay minerals in soils represent a reservoir of K, some of which is available to plants. However, the long-term effects of plant uptake of K on soil clay mineralogy have not yet been determined. Field experiments such as the Morrow Plots represent a unique opportunity to determine the effects of 110-years of continuous agriculture on the fate of K-containing clay minerals in the field.

Selected samples allow investigation of historical cropping practices, introduction of high-level L-NPK fertilisation, and short-term changes resulting from crop rotation from plots under continuous corn (C) and corn-oats-hay (R) seeding rotations, with fertilised (F) and non-fertilised (N) subplots.. Size fractionation was carried out to isolate  $< 0.05$ ,  $0.05$ - $0.2$ ,  $0.2$ - $2$ , and  $2$ - $50 \mu\text{m}$  fractions, and X-ray diffraction (XRD) was performed on fractions in the Ca-saturated state. Full-pattern modelling of XRD data was carried out to determine the structure model and the quantitative contribution of each phase.

The proportion of  $< 0.05 \mu\text{m}$  fraction was found to increase with time for all samples with a simultaneous decrease in  $0.05$ - $0.2$  and  $0.2$ - $2 \mu\text{m}$  fractions for the period 1904-2014, whilst the overall proportion of

For

Considering both illite and illite-exp, the dominant K-bearing clay phases, R-subplots have a higher proportion of both phases than the respective C-subplots. Moreover, when considering the total proportion of illitic layers – the sum of discrete illite plus illitic layers in illite-exp – differences appear between F and N subplots under the same crop rotation. F-subplots appear to have fewer total illitic layers in comparison to N-subplots. This is attributed to higher yields and thus higher K-export in cropped material, which is sufficient to impact clay mineralogy despite fertiliser input on F-subplots. Overall, the results from the Morrow Plots show degradation of illite in a different manner according to the size fraction and nature of the K-bearing phase.

---

\*Intervenant

# Green rusts, fougérite and proto-oxyhydroxides : a reevaluation of their relations on the basis of a consistent set of thermodynamic data for iron

J Ben Nacib <sup>1,2</sup>, G Bourrie <sup>1</sup>, B Ben Thayer <sup>2</sup>, F Trolard <sup>\*† 1</sup>

<sup>1</sup> INRA –UAPV UMR Emmah – Avignon – France – Institut national de la recherche agronomique (INRA) – France

<sup>2</sup> Ecole Supérieure d'Ingénieurs des Travaux Ruraux – Megezelbeb – Tunisie – Tunisie

De nombreux travaux montrent que les rouilles vertes sont des composés synthétiques plus complexes que précédemment et que leur composition s'étend vers les oxyhydroxydes, par un processus d'oxolation incompatible avec la structure de rouille verte "vraie". Ce travail a pour objectif de réévaluer les formules structurales des GR et de distinguer entre les vraies GR et les "protoxyhydroxydes"; Il est proposé de considérer comme "vraies" GR les composés dans lesquels les feuillets sont constitués d'une couche brucite, avec une formule structurale idéale  $[\text{FeII}_{1-x}\text{FeIII}_x(\text{OH})_2]_{+x}[\text{A}^*n\text{H}_2\text{O}]_{-x}$  où  $1/4 \leq x \leq 1/3$ . Pour les composés où  $1/3 \leq x \leq 1$ , le minéral subit une oxolation progressive. La charge positive en excès est neutralisée *localement* de sorte que la charge globale du feuillet reste constante, c'est-à-dire  $1/3$  avec  $[\text{FeII}_{1-x}\text{FeIII}_x(\text{OH})_{7/3-x}\text{Ox}_{-1/3}]_{1/3}[\text{A}^*n\text{H}_2\text{O}]_{-1/3}$ . Ces derniers composés ne sont pas des Rouilles Vertes, puisqu'ils ne sont pas des hydroxydes, mais des produits intermédiaires entre les vrais GR et les oxyhydroxydes, que nous proposons de désigner sous le nom de protoxyhydroxydes. Le produit final de l'oxolation partielle est la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) pour  $x$  entre  $2/3$  et  $1$ . Les implications sur les voies de formation des oxydes de Fe sont ensuite établies. Mots clés : oxolation, "vraies" rouilles vertes, protooxyhydroxydes, lepidocrocite.

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant:



# Comportement d'un matériau composite ” Beidellite de Maghnia –Titane ” vis-à-vis du phénol

S. Naili <sup>1</sup>, K. Sahel <sup>1</sup>, F. Lehabab <sup>1</sup>, A. Lopez Galindo <sup>2</sup>, F. Hamdache \* <sup>3</sup>, F. Hamidi <sup>1</sup>, F. Mokhtari-Belkhadem \* <sup>† 1</sup>

<sup>1</sup> Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO MB) – BP1505 El M'Naouar 31000 Oran, Algérie

<sup>2</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la tierra, Universidad de Granada, Espagne – Espagne

<sup>3</sup> Laboratoire de physique des plasma, des matériaux conducteurs (LPPMCA), Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, USTO, Oran, Algérie – Algérie

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement. La protection des sols et des nappes aquifères exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées efficaces pour l'élimination de ces polluants.

Parmi les différents polluants d'écosystème, le phénol, et ses dérivés (Chlorophénol, nitrophénol... etc). Ils sont considérés comme des polluants prioritaires.

Il existe plusieurs méthodes de piégeage des polluants organiques tels que : l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange ionique et le traitement par membrane, ...etc. L'adsorption est la méthode la plus répandue.

Les recherches des propriétés texturales similaires à celles des zéolites ont fait l'objet de plusieurs études, ainsi, ils ont provoqué le retour des argiles dans le domaine de l'environnement.

Notre travail consiste alors, à intercaler notre matériau par des espèces de titane préparées à base de  $TiCl_4$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$  et une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations  $[HCl]=n$  (3M ; 4M et 6M) } selon le rapport  $R$  ( $H^+/Ti$ )= (2 ; 2,5; et 3).

Les matrices ainsi élaborées sont caractérisées et appliquées dans une réaction d'adsorption et de dégradation du phénol. Les cinétiques d'adsorption du phénol sur les échantillons pontés à  $400^\circ C$  {AMPNa+-Ti (OC3H7)4, AMPH+ (10%)-TiCl4 , AMPH+ (20%)-Ti (OC3H7)4} selon le rapport ( $H^+/Ti$ )= (2 ; 3) et  $[HCl]=n$  (3M ; 4M ) sont de même ordre (pseudo second ordre), et le modèle de Langmuir est le plus plausible pour décrire les données expérimentales des isothermes.

**Mots Clés : Beidellite Algérienne, Pontage, Oxyde de titane, Adsorption, Phénol, Lagmuir, Pseudo-second ordre**

---

\*Intervenant

<sup>†</sup>Auteur correspondant: belkhadem@yahoo.com

Session Géologie (gisement,  
hydrothermalisme...)

# Caractérisations minéralogiques et cristallographiques d'argiles nickélifères par DRX, Raman et couplage MEB-Raman

Nicolas Maubec <sup>\*† 1</sup>, Pierre Gilles Blaineau <sup>1</sup>, Anthony Da Silva Alves <sup>1</sup>,  
Cédric Duée <sup>1</sup>, Xavier Bourrat <sup>1</sup>, Beate Orberger <sup>2,3</sup>, Monique Le Guen <sup>2</sup>,  
Anne Salaün <sup>2</sup>, Céline Rodriguez <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) – Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) – 3 Avenue Claude Guillemin 45060 Orléans cedex 2, France

<sup>2</sup> ERAMET RESEARCH – Eramet – 1 Avenue Albert Einstein 78190 Trappes, France

<sup>3</sup> GEOPS – Université de Paris-Sud Orsay – Université Paris Sud Bât 504 91405 Orsay Cedex, France

Les minerais latéritiques font partis des principales sources en nickel dans le monde. Elle représente 60-70% de la ressource totale en nickel (Dalvi *et al.*, 2004). Ces roches sont issues de l'altération de roches ultramafiques qui ont conduit à un profil pédologique dans lequel se trouve un horizon saprolitique ou silicaté, riche en serpentine, chlorite, sépiolite et garniériste. La garniériste ne désigne pas une espèce minérale spécifique, mais correspond à un minerai riche en phyllosilicates nickélifères, où les teneurs en nickel peuvent atteindre 40% en masse (Soler *et al.*, 2008). Il constitue le principal minerai de nickel en Nouvelle Calédonie, République Dominicaine, Indonésie, Vénézuéla, en Australie.

Les compositions minéralogiques et cristallographiques des garniéristes sont variables d'un gisement à un autre, en particulier à cause de l'histoire géomorphologique du site, du climat, ou encore des processus d'altération (Brand *et al.*, 1998).

Ce type de minerai est constitué d'un mélange de variétés de silicates hydratés parmi lesquelles des serpentines, du talc, des chlorites, des smectites et des sépiolites (Gleeson *et al.*, 2004). Les minéraux forment des séries de solutions solides par substitution du magnésium par le nickel.

Dans le cadre de cette étude, des garniéristes de diverses localités sont caractérisées afin de comprendre l'évolution géochimique du nickel dans les latérites et la formation dans divers contextes géologiques. Des analyses par diffractométrie des rayons X, micro-spectrométrie Raman, microscopie électronique à balayage couplée Raman et microsonde électronique sont réalisées sur des garniéristes de Nouvelle Calédonie et de République Dominicaine, notamment. Les premiers résultats montrent des associations talc – lizardite avec dans certains cas la présence d'autres phases silicatées identifiées comme la palygorskite et la sépiolite. Les analyses chimiques associées à la micro-spectrométrie Raman ont également mis en évidence une série de solutions solides lizardite – népouite, qui se caractérise par des modifications structurales liées aux substitutions du magnésium par le nickel, comme cela vient d'être démontré expérimentalement par Baron et Petit (2016).

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: N.Maubec@brgm.fr

Acknowledgements: the SOLSA project has received a funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program und grant agreement 689868.

Baron,F., Petit, S. (2016). *American Mineralogist*, 101, 423-430

Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. (1998). *Journal of Australian Geology and Geophysics* 17,81-88

Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C. (2004). *International Laterite Nickel Symposium*, 23-33

Gleeson, S.A., Herrington, R.J., Durango, J., Velasquez, C.A., Koll, G. (2004). *Economic Geology*, 99, 1197-1213

Soler, J.M., Cama, J., Gali, S., Melendez, W., Ramirez, A., Estanga, J. (2008). *Chemical Geology*, 249, 191-202

# Comportement minéralogique et rhéologique d'argiles du sud Algérien

N. Sahnoun <sup>1</sup>, K. Sahel <sup>1</sup>, A. Lopez Galindo <sup>2</sup>, F. Hamidi <sup>1</sup>, F.  
Mokhtari-Belkhadem <sup>\*†</sup>

<sup>1</sup> Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO MB) – BP1505 El  
M'Naouar 31000 Oran, Algérie

<sup>2</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la tierra, Universidad de Granada, Espagne – Espagne

L'étude géotechnique, rhéologique et minéralogique a été réalisée sur des échantillons argileux provenant du sud Algérien, de régions différentes.

L'étude géotechnique évalue les problèmes d'équilibre et de déformation des constituants du sol d'une part et d'autre part, la minéralogique des phases argileuses permet de reconnaître le (ou /les) type (s) de minéraux argileux afin de les caractériser et d'en distinguer éventuellement la nature et l'origine des phyllites.

Par ailleurs, on s'est intéressé au comportement rhéologique de nos matériaux en milieu aqueux, acide et basique.

**Mots Clés :** Granulométrie, Surface totale, Limites d'Atterberg, Rhéologie, Diffraction des rayons X, Illite

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: belkhadem@yahoo.com

Session Structure, chimie et propriétés  
des minéraux argileux et matériaux  
hybrides

# Terres vertes et gélatine : rôle dans les peintures à la colle ?

Alice Gimat \* <sup>1</sup>, Agathe Fanost <sup>1,2</sup>, Anne-Laure Rollet <sup>2</sup>, Guillaume Mériquet <sup>2</sup>, Helen Glanville <sup>1</sup>, Laurence De Viguerie <sup>1</sup>, Philippe Walter <sup>1</sup>, Maguy Jaber <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, CNRS : UMR8220 – UPMC 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 5, France

<sup>2</sup> PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) – CNRS : UMR8234, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Université Pierre et Marie Curie, Case Courrier 51 4 place Jussieu – 75222 Paris Cedex 5, FRANCE, France

Les pratiques picturales ont évolué au cours du temps afin de modifier les propriétés rhéologiques et de séchage. Des recettes anciennes mentionnent non seulement l'ajout d'additifs (ex. lait de figes, ail et urine) pour modifier la composition de la peinture mais également un broyage intensif réalisé par les apprentis permettant une meilleure manipulation de la peinture.

Au Moyen Âge, la peinture à la colle fût utilisée. Cette colle était obtenue par macération prolongée de restes animaliers (par exemple de peaux de lapins) dans de l'eau bouillante. Durant cette opération, le collagène (constituant principal de la peau), extrait et dénaturé, se transforme en gélatine, principal composant de la colle.

Afin de mieux comprendre les éventuels ajouts du peintre et les interactions entre la colle et les pigments, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement les terres vertes constituées principalement de micas (céladonites et glauconites) et de smectites (montmorillonites).

Des isothermes d'adsorption ont été réalisées à différents pH sur une montmorillonite synthétique et des terres vertes de différentes provenances (Chypre, Bohême). Les matrices inorganiques sont utilisées soit brutes soit broyées (broyeur à billes).

Les solides obtenus ont été analysés par analyses thermiques, spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X. Cela nous a permis de mieux comprendre le geste du peintre d'un point de vue chimique.

---

\*Intervenant

# Hybrids pigments based on organic dyes and pillared clays : synthesis and characterization

Pollyana De Aragao Trigueiro \* <sup>1,2</sup>, Maguy Jaber \* <sup>† 3</sup>, Maria Gardennia Fonseca<sup>‡ 1</sup>, Ieda Maria G Santos<sup>§ 1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Combustiveis e Materiais (LACOM) – Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco, João Pessoa - PB, 58051-900, Brasil, Brésil

<sup>2</sup> Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, CNRS : UMR8220 – UPMC 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 5, France

<sup>3</sup> Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UMR CNRS 8220, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005 Paris cedex, France – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS – France

Hybrids pigments have attracted great interest due to their stability and physicochemical properties that can be used in artworks. Pillared clays are important clays derivatives obtained from the insertion of inorganic species in the interlayer space of clay minerals increasing therefore their specific surface area after calcination. Ti- and Al-pillared montmorillonite were synthesized by immobilizing Titanium and Aluminium Polyhydroxocations in the interlayer space of the clay mineral. Two organic dyes were then adsorbed on montmorillonite : carminic acid (AC) and alizarin (Aliz). The stability of the hybrid pigments depend on the interactions between organic chromophore and inorganic matrix. This study aims to investigate the formation of hybrid dye-inorganic matrix with organic pigments at different pH. The color of the obtained solids is pH dependent. The interaction and stabilization of the pigments have been investigated by solid state nuclear magnetic resonance of <sup>13</sup>C and infrared spectroscopies, spectrophotocolorimetry, X-ray diffraction, thermal analysis and transmission electronic microscopy. The formation of stable complexes between the dyes and external and internal surface of the modified clays is stipulated.

---

\*Intervenant

<sup>†</sup> Auteur correspondant: maguyjaber@gmail.com

<sup>‡</sup> Auteur correspondant: mariagardennia@hotmail.com

<sup>§</sup> Auteur correspondant: ieda@quimica.ufpb.br



# Révélation des pratiques picturales : étude du broyage des terres vertes

Agathe Fanost <sup>\*† 1,2</sup>, Alice Gimat <sup>1</sup>, Anne-Laure Rollet <sup>2</sup>, Guillaume Mériguet <sup>2</sup>, Serge Durand-Vidal <sup>2</sup>, Jean-Pierre Korb <sup>2</sup>, Laurence De Viguierie <sup>1</sup>, Helen Glanville <sup>1</sup>, Walter Philippe <sup>1</sup>, Maguy Jaber <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS) – Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, CNRS : UMR8220 – UPMC 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 5, France

<sup>2</sup> PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) – CNRS : UMR8234, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Université Pierre et Marie Curie, Case Courrier 51 4 place Jussieu – 75252 Paris Cedex 5, FRANCE, France

À travers les siècles, de nombreuses techniques de peintures furent développées afin d'obtenir des effets variés et faciliter le geste du peintre. Pour chacune de ces techniques, une première étape est essentielle : le broyage. Comme l'indique Cennino Cennini dans son traité sur la peinture[1], les pigments peuvent être broyés quelques minutes, quelques heures, plusieurs jours voire un an afin d'obtenir la couleur et la consistance désirée.

L'objectif de l'étude présentée ici est de comprendre l'influence de cette étape dans la technique *a tempera*. Cette dernière consiste à mélanger des pigments avec un liant à base de protéines animales (œuf, colle de peau). Les terres vertes sont sélectionnées comme pigments. Elles sont composées de divers minéraux tels que les céladonites et les glauconites, appartenant au groupe des micas, et des montmorillonites de la famille des smectites. Leurs propriétés physico-chimiques changent en fonction de la durée du broyage (15min jusqu'à 24h). Ces changements au niveau de l'aspect et de la structure sont caractérisés à l'aide de microscopies électroniques à balayage (SEM), en transmission (TEM) et à force atomique (AFM), de diffraction des rayons X (XRD), de spectrophotocolorimétrie, ainsi qu'au niveau des interactions de surface grâce à la spectroscopie infra-rouge et des analyses thermiques. Ainsi, un broyage à sec ou humide influence directement la cristallinité des terres. Nous avons également regardé la dynamique de l'eau environnante avec des terres brutes et broyées en utilisant la relaxométrie RMN à champ magnétique variable.

Cennino Cennini, Giuseppe Tambroni, Mary Philadelphia Merrifield, *A treatise on Painting*, Lumley, 1844, Chap.51 p.29

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: agathe.fanost@upmc.fr

# Etude de l'évolution de la structure de l'eau adsorbée dans une argile au cours de son hydratation.

Emmanuel Guillaud \* <sup>1,2</sup>, Gérard Panczer <sup>1</sup>, Laurent Joly <sup>1</sup>, Dominique De Ligny <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut Lumière Matière (ILM) – CNRS : UMR5306, Université Claude Bernard - Lyon I (UCBL) – UMR5306 CNRS Université Claude Bernard Lyon 1 Domaine Scientifique de La Doua Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX, France

<sup>2</sup> Lehrstuhl für Glas und Keramics - Department Werkstoffwissenschaften (WW3) – Martensstraße 5 91058 Erlangen, Allemagne

Depuis toujours, les minéraux argileux sont omniprésents dans notre vie : ils permettaient de stocker les aliments dans l'Antiquité, et sont utilisés pour isoler les maisons aujourd'hui. Par ailleurs, ces matériaux interviennent comme catalyseurs dans de nombreuses réactions chimiques, telles que le craquage des hydrocarbures, la polymérisation de l'ARN, et ont peut-être permis la synthèse des premières molécules d'ADN. Pour autant, les interactions au niveau des surfaces d'argiles restent de manière générale peu comprises. En utilisant la spectrométrie d'absorption dans les domaines de l'infrarouge moyen et de l'infrarouge lointain, on se propose d'étudier l'évolution de la structure de l'eau adsorbée dans une argile au cours de son hydratation sous atmosphère humide. Nous verrons notamment que l'étude du spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain permet de différencier les différentes étapes du processus de gonflement, apportant un complément majeur aux mesures dans l'infrarouge moyen réalisées habituellement.

---

\*Intervenant

# Les organoclays peuvent-ils jouer le double rôle de barrière étanche et de rétention pour les contaminants pharmaceutiques ?

Lydie Le Forestier \* <sup>1</sup>, Régis Guégan <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) – Université d'Orléans, CNRS : UMR7327, INSU, Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) – Campus Géosciences 1A, rue de la Férellerie 45071 Orléans cedex 2, France

Grâce à leurs bonnes propriétés d'étanchéité et de rétention des polluants, les matériaux argileux riches en smectite sont communément utilisés comme barrière géosynthétique dans les sites de stockage de déchets ou les bassins de rétention d'eau contaminée. Si ces matériaux sont reconnus pour piéger les contaminants chargés positivement par échange cationique ou par complexation de surface, ils sont moins performants pour retenir des composés neutres ou anioniques, comme c'est le cas de certains composés pharmaceutiques. C'est pourquoi les organoclays, matériaux hybrides à base de minéraux argileux et de surfactants cationiques, sont proposés comme des alternatives réalistes pour l'adsorption de contaminants pharmaceutiques. Si leur efficacité de rétention a été démontrée lors d'expériences en batch, peu voire aucune étude n'a pu mettre en évidence leurs performances d'étanchéité lors d'expériences de percolation, où la solution est en permanence renouvelée. Les propriétés hydromécaniques de différents organoclays ont été déterminées grâce à des expériences de percolation à l'eau en utilisant une cellule œdométrique couplée avec un système d'injection sous pression contrôlée. Cette technique permet de simuler le comportement d'un matériau compacté puis infiltré avec des solutions choisies, donc avec un rapport solide/solution élevé, ce qui est le cas dans le sol ou dans une barrière argileuse. Les organoclays ont été synthétisés à partir de la smectite de référence du Wyoming échangée sodique et de différents surfactants cationiques (longueur de la chaîne carbonée entre 1 et 16 C, présence ou non d'un cycle aromatique, concentration du surfactant). Les résultats obtenus par œdométrie et diffraction des rayons X à hygrométrie contrôlée montrent l'importance de la nature du surfactant et de son organisation sur les propriétés hydriques macroscopiques (gonflement et conductivité hydraulique) et microscopiques (gonflement à l'échelle du feuillet) des organoclays. Quel que soit le surfactant intercalé, la conductivité hydraulique est fortement augmentée comparativement à la smectite de référence non traitée ( $k=10-12$  m/s) : de deux ordres de grandeur pour les organoclays à courte chaîne carbonée ou avec un cycle aromatique jusque trois ordres de grandeur pour ceux à longue chaîne carbonée. Ces pertes significatives d'étanchéité vont conduire également à des durées d'interaction plus faibles entre les organoclays et les contaminants pharmaceutiques en solution, ce qui sera préjudiciable pour les mécanismes d'adsorption. Ceux-ci ont été appréhendés en particulier dans le cas de l'amoxicilline, un des antibiotiques les plus utilisés, et présent sous forme neutre en solution. Les premiers résultats de percolation montrent que l'amoxicilline semble mieux retenue par l'organoclay possédant une longue chaîne carbonée comparativement à celui à chaîne courte.

---

\*Intervenant

# Utilisation d'imogolites hybrides pour le piégeage des polluants organiques persistants

Pierre Picot <sup>\*† 1</sup>, Antoine Thill <sup>2</sup>, Thibaud Coradin <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CEA – CEA/Saclay DRF/IRAMIS/NIMBE UMR 3685/LIONS 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CEA – Gif/Yvette, France

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI, CNRS : UMR7574, Collège de France – Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris UPMC - Tour 44-43 / Et.4 4, Place Jussieu 75252 PARIS Cedex 05, France

En 2013 l'Union Européenne a modifié la Directive Communautaire sur l'Eau en ajoutant 12 nouvelles substances aux 33 précédentes établissant une liste de 45 composants prioritaires dans le domaine de l'eau. Ceci afin de définir des normes et ce qu'est une bonne eau de bonne qualité. Parmi ces éléments il y a les polluants organiques persistants (POP) qui sont de petites molécules, faiblement solubles dans l'eau, peu biodégradables et qui s'accumulent dans les organismes notamment aquatiques. Ils sont regroupés en 3 grandes familles : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés halogénés et les polychlorobiphényles (PCB). L'imogolite est un nanotube naturel d'aluminosilicate découvert en 1962 par Aomine et Yoshinaga dans les cendres des volcans japonais [1]. Ce nanotube a un diamètre compris entre 2 et 2,8 nm (en fonction des conditions de synthèse) et une longueur poly-disperse comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques microns [2]. De nombreuses modifications structurales et chimiques de la structure type-imogolite ont été obtenues ces dernières années [3,4]. En 2010, Bottero et al. sont parvenus à modifier la surface interne de ce nanotube en remplaçant le précurseur habituel en silicium, le tétraéthoxysilane, par un méthyltriméthoxysilane [5]. Cette modification permet d'obtenir des imogolites hybrides Janus avec une surface externe hydrophile et une surface interne hydrophobe.

En 2013, Amara et al. ont montré que ce nanotube Janus peut piéger de petites molécules hydrophobes présentes dans l'eau [6]. L'année dernière, nous avons montré que cette imogolite hybride peut stabiliser des émulsions de type Pickering huile dans eau et également extraire un colorant depuis une phase organique [7]. Ces propriétés ont été attribuées au remplissage de la cavité interne du nanotube par adsorption à l'interface eau/huile.

Au cours de cette présentation, nous présenterons tout d'abord quelques modifications de la synthèse de l'imogolite hybride améliorant leur dispersion dans l'eau et réduisant la présence d'impuretés telles que la proto-imogolite et les hydroxydes d'aluminium. Puis, dans une deuxième partie, nous décrirons le piégeage de quelques POP par ce nanotube. La quantité de polluants piégés a été mesurée par différentes techniques (spectroscopie UV-vis, ICP-MS, GC-MS, microcalorimétrie ...). L'efficacité de l'imogolite hybride à capturer les POP pour l'assainissement

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: pierre.picot@cea.fr

ou la surveillance de l'eau sera discutée.

Yoshinaga N. et al., (1962). *Soil Science and Plant Nutrition*, 22-29.

Wada S., (1987). *Clays and Clay Minerals*, 379-384.

Wada S. et al., (1982). *Clays and Clay Minerals*, 1236-128.

Avellan A. et al., (2014). *RSC Advances*, 49827-49830.

Bottero I. et al.,(2011). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 744-750.

Amara M. et al, (2015). *Chemistry of Materials*, 1488-1494.

Picot P. et al., (2016). *Faraday Discussions*, 391-406.

# Interactions entre composés lamellaires et colorants

Dylan Chaillot \* <sup>1,2</sup>, Jocelyne Brendlé<sup>†</sup> <sup>1</sup>, Christian Ley <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université Haute Alsace, Laboratoire de Matériaux Minéraux (UHA) – Laboratoire de Matériaux Minéraux, ENSCM – 3 rue A. Werner, F-68093 Mulhouse, France

<sup>2</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – CNRS : UMR7361 – 15, rue Jean Starcky 68057, France

<sup>3</sup> Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) – Université de Haute Alsace - Mulhouse : EA4567 – Institut Jean-Baptiste Donnet 3 bis rue Alfred-Werner MULHOUSE - FRANCE, France

Les argiles sont des composés versatiles qui, selon leur type et le traitement réalisé, peuvent comporter des cations inorganiques ou organiques dans l'espace interfolaire et peuvent être employées comme nano-réacteurs via le confinement d'espèces. Dans le domaine des colorants, cette modularité est particulièrement intéressante dans la mesure où elle permet à la fois l'échange ionique entre les cations de compensation et des colorants cationiques, l'adsorption de molécules et la transformation des colorants en pigments lorsqu'ils sont encapsulés. Les interactions entre les argiles et les colorants sont de nature variable, les liaisons pouvant être électrostatiques ou covalentes. Des composites argiles-colorants peuvent aussi être préparés par traitements post-synthèses (voie ex-situ) ou par voie in situ. Dans ce cas, en fonction de la stabilité thermique du colorant, les matériaux peuvent être synthétisés par voie hydrothermale ou par voie sol-gel. Cette dernière approche, relativement peu usitée présente l'avantage d'être respectueuse de l'environnement, les composés étant obtenus à température ambiante en des durées courtes. Dans tous les cas, les propriétés optiques de molécules colorantes peuvent être modifiées induisant par exemple une augmentation de l'efficacité de systèmes photochimiques, et en particulier celle de photogénérateurs de radicaux utilisés en photopolymérisation. Différentes méthodes de préparation des composés argiles colorants sont mentionnées dans la littérature et seront présentées. Cette mini-revue sera complétée par un exposé de différentes techniques de caractérisation de la nature des interactions argiles-colorants, de leur influence sur les propriétés photochimiques. Quelques exemples d'applications et des résultats récemment obtenus au laboratoire viendront compléter ce panorama.

---

\*Intervenant

<sup>†</sup>Auteur correspondant: [jocelyne.brendle@uha.fr](mailto:jocelyne.brendle@uha.fr)

Session Applications industrielles des  
argiles (nanomatériaux, céramiques,  
zéolites. . . )

# Formulation de microbilles intégrant des matériaux lamellaires pour assurer la libération contrôlée d'acides aminés

Marion Bruneau \* <sup>1</sup>, Jocelyne Brendlé <sup>2</sup>, Lionel Limousy<sup>†</sup>, Patrick Dutournie, Sylvain Pluchon

<sup>1</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – CNRS : UMR7361 – 15 rue Jean Starcky  
68057 Mulhouse Cedex, France

<sup>2</sup> Université Haute Alsace, Laboratoire de Matériaux Minéraux (UHA) – Laboratoire de Matériaux Minéraux, ENSCM – 3 rue A. Werner, F-68093 Mulhouse, France

La combinaison d'acides aminés avec des hydrogels, sous forme de microcapsules, peut être une alternative intéressante pour obtenir des matériaux permettant d'assurer une libération contrôlée de substances actives. Ces matériaux hybrides sont caractérisés par une capacité à augmenter significativement leur taille par absorption d'eau et ainsi libérer progressivement leur contenu dans le milieu où ils sont insérés [1]. Ce type de formulations peut être utilisée avantageusement pour réduire la consommation d'eau d'irrigation, améliorer la quantité de substances actives libérées dans le sol lorsqu'ils sont formulés comme engrais, afin de faire baisser le taux de mortalité des plantes [2].

Dans ces travaux, des microsphères de structure cœur-enveloppe, à base d'alginate de calcium (A) et de silicate de calcium (CS) et de composés lamellaires de type phyllosilicate ont été préparés. Pour les phyllosilicates possédant des cations de compensation dans l'espace interfoliaire, il est ainsi possible par simple échange ionique entre ces cations et des cations organiques, de passer d'un composé hydrophile à un composé hydrophobe et d'augmenter la taille de l'espace interfoliaire de manière significative, permettant l'adsorption/stockage d'une quantité non négligeable de composés organiques. De très nombreux travaux ont été réalisés au cours de ces dernières années dans le domaine de l'intercalation de composés organiques de diverses origines (pesticides, protéines, antibiotiques,...) pour des applications dans des domaines comme celui du relargage contrôlé de principes actifs et celui de la dépollution.

Lors de ces travaux, différents matériaux lamellaires ont été synthétisés pour assurer le stockage du tryptophane par adsorption ou encore lors de la phase de synthèse. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'importance de la CEC sur l'adsorption du tryptophane, et également celle de l'organoalcoxysilane lors de l'utilisation de composés lamellaires de structure de type talc. Ces différentes argiles ont ensuite été utilisées pour préparer des matériaux hybrides (microbilles) contenant des quantités maîtrisées de tryptophane et d'en étudier le relargage dans des milieux de force ionique variable.

Santos BR dos, Bacalhau FB, Pereira T dos S, Souza CF, Faez R. Chitosan-Montmorillonite

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant:



microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydr. Polym.* 2015, 20, pp.127:340.  
Li X, Li Q, Xu X, Su Y, Yue Q, Gao B. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016, 60, pp.564-72.

# Etude de Matériaux de Construction à base d'argiles et de fibres végétales de la Casamance

Marie Rose Mendy \* <sup>1,2</sup>, Magatte Camara<sup>†</sup> <sup>2</sup>, Jonas Yao Andji-Yapi<sup>‡</sup> <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université Assane SECK de Ziguinchor (UASZ) – Quartier Diabir, BP: 523, Ziguinchor, Sénégal,  
Sénégal

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux – Sénégal

<sup>3</sup> Université Félix Houphouët BOIGNY – Côte d'Ivoire

Depuis la nuit des temps, se loger a toujours été l'un des besoins fondamentaux de l'homme. Au Sénégal et plus particulièrement en Casamance, La principale matière première de construction dans les zones rurales reste l'argile. Cependant, ces habitats ont une résistance mécanique insuffisante et s'affaissent au cours du temps car si les argiles dites "gonflantes" sont utilisées pour les fondations, celles-ci se tassent en période de sécheresse et gonflent quand les argiles se réhydratent. Ces alternances de tassements et de gonflements surviennent de façon hétérogène sous les fondations et peuvent provoquer des dégâts dans les murs.

C'est dans ce contexte que ce sujet de thèse intitulé étude de matériaux de construction à base d'argile et de fibres végétales de la Casamance a été choisi pour solutionner ce problème.

Ce projet se propose donc de démontrer la viabilité de matériaux de construction obtenus par l'association de matières premières naturelles prélevées en Casamance : les argiles, les fibres végétales et le liant naturel.

Le but donc de cette recherche est de mettre à la disposition de la population une technique qui n'utilise que des matières premières locales minérales (les argiles) et organiques (les fibres végétales). Le rôle des fibres végétales étant effectivement d'empêcher la fissuration ou l'extension des fissures sur les murs.

Pour les fibres végétales nous avons choisi de valoriser les tiges de riz en les utilisant dans l'élaboration de nos matériaux vu leur abondance en Casamance et qu'ils sont brûlés après chaque récolte. Aussi, nous avons prévu d'utiliser un liant naturel.

Ainsi, pour bien mener ces travaux, nous procéderons à la mise en place d'une cartographie des argiles et des fibres végétales de la Casamance puis nous les collecterons. Nous effectuerons différentes caractérisations pour connaître la morphologie, la composition, la nature et la structure de ces matières premières, ensuite nous procéderons à la formulation de nos composites jusqu'à trouver le bon matériau (argile + eau + tiges de riz + liant naturel).

Au finish, cette étude permettra de valoriser les différentes argiles de la Casamance au profit des populations rurales pour lesquelles le recours aux liants hydrauliques tels que le ciment est

---

\*Intervenant

<sup>†</sup>Auteur correspondant: magatte.camara@univ-zig.sn

<sup>‡</sup>Auteur correspondant: jonasandji@yahoo.fr

une dépense non négligeable pour un confort insatisfaisant  
Ceci pourrait donc contribuer à la mise en place de nouvelles unités de production et donc à la création d'une nouvelle filière basée sur ces ressources inépuisables.

# Interactions entre polyoxométallates et hydrotalcite : aspects macroscopiques et spectroscopiques

Thomas Degabriel <sup>\*</sup> , Aurélie Makolana , Grégory Lefèvre<sup>†</sup> <sup>1</sup>

<sup>1</sup> PSL Research University, Chimie ParisTech — CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP)  
– CNRS : UMR8247 – 11, Rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris, France

L'échange des ions carbonate présents dans une hydroxyde double lamellaire (hydrotalcite) par des anions fortement chargés de type polyoxométallates est étudié dans le cadre de différentes applications, allant de la préparation de catalyseurs à l'extraction sélective de métaux stratégiques en solution. L'étude de la sorption des ions (poly)tungstate se justifie dans le but de développer des procédés d'extraction sélectifs, à partir de ressources primaires (minerais) ou secondaires (déchets). La sorption des ions (poly)molybdates et (poly)vanadates a été également suivie dans un but de préparation de matériaux avec des caractéristiques particulières en termes de propriétés catalytiques et d'anti-corrosion. Nous avons réalisé cet échange selon différents protocoles : des expériences en " batches " avec un pH évoluant avec le temps, l'utilisation d'un pH-stat pour contrôler finement ce paramètre, et un suivi par spectroscopie IR in situ et zétamétrie pour caractériser l'interface lors de la réaction. Enfin, plusieurs substrats ont été utilisés : une hydrotalcite commerciale, des poudres synthétisées par précipitation, et un dépôt ayant crû sur une mousse d'aluminium. La sélectivité de l'extraction de tungstène, ainsi que la possibilité de régénération du solide ont été évaluées. La spectroscopie infrarouge et la zétamétrie ont permis d'identifier les espèces échangées ainsi que les modes de sorption sur l'hydrotalcite. Pour le molybdène et le vanadium, la sensibilité au pH de l'échange a été mise en évidence.

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: gregory.lefevre@chimie-paristech.fr

# Liste des auteurs

- ANDJI-YAPI, Jonas Yao, 33
- Bakker, Eleanor, 14  
Ben Nacib, J, 15  
Ben Thayer, B, 15  
Bihannic, Isabelle, 11  
Blaineau, Pierre Gilles, 18  
BONNET, Marine, 8  
BORTOLUZZI, EDSON, 12  
Bourrat, Xavier, 18  
Bourrie, G, 15  
Brendlé, Jocelyne, 6, 29, 31  
Bruneau, Marion, 31
- CAILLET, Céline, 11  
CAMARA, Magatte, 33  
Caner, Laurent, 8, 12  
Chaillot, Dylan, 29  
Coradin, Thibaud, 27
- Da Silva Alves, Anthony, 18  
de Aragao Trigueiro, Pollyana, 23  
De Ligny, Dominique, 25  
De viguerie, Laurence, 22  
de Viguerie, Laurence, 24  
Degabriel, Thomas, 35  
Dellenbach, Justine, 6  
Delville, Alfred, 4  
Duée, Cédric, 18  
Durand-Vidal, Serge, 24  
Dutournie, Patrick, 6, 31  
Duval, Jerome, 11  
Dzene, Liva, 4
- Fanost, Agathe, 22, 24  
Ferrage, Eric, 4  
FONSECA, Maria Gardennia, 23
- G Santos, Ieda Maria, 23  
Gimat, Alice, 22, 24  
Glanville, Helen, 22, 24  
Guégan, Régis, 26  
Guetni, Imane, 11  
Guillaud, Emmanuel, 25
- Hamdache, F., 16  
Hamidi, F., 16, 20  
HUBERT, Fabien, 14  
Hubert, Fabien, 4
- JABER, Maguy, 23  
Jaber, Maguy, 22, 24  
JOLY, Laurent, 25
- Kohler, Eric, 11  
Korb, Jean-Pierre, 24  
KORCHAGIN, Jackson, 12  
KUVA, Jukka, 8
- Lanson, Bruno, 14  
Le Forestier, Lydie, 26  
Le Guen, Monique, 18  
Ledieu, Lauriane, 10  
Lefèvre, Grégory, 35  
Lehbab, F., 16  
Ley, Christian, 29  
Limousy, Lionel, 6, 31  
Lopez Galindo, A., 16, 20
- Mériguet, Guillaume, 22, 24  
Makolana, Aurélie, 35  
Marlière, Claire, 11  
Maubec, Nicolas, 18  
Mendy, Marie Rose, 33  
Michot, Laurent J., 4  
Mokhtari-Belkhadem, F., 16, 20
- Naili, S., 16
- Orberger, Beate, 18
- Panczer, Gérard, 25  
Pelletier, Manuel, 11  
Philippe, Walter, 24  
PICOT, Pierre, 27  
Pluchon, Sylvain, 6, 31
- Robert, Jean-Louis, 4  
Rodriguez, Céline, 18  
Rollet, Anne-Laure, 22, 24  
Rousseau, David, 11
- Sahel, K., 16, 20  
Sahnoun, N., 20  
Salaün, Anne, 18  
SARDINI, Paul, 8  
SIITARI-KAUPPI, Marja, 8  
Spörri, Julia, 11
- Tertre, Emmanuel, 4

Thill, Antoine, 27

Trolard, F, 15

Verron, Héloïse, 4

Viennet, Jean-Christophe, 4

Villieras, Frédéric, 11

Waldvogel, Yves, 11

Walter, Philippe, 22

