

# Essai d'adsorption de bleu de méthylène : influence de paramètres du protocole expérimental sur la valeur au bleu en fonction de la minéralogie des argiles

S. LARIBI

R. COJEAN

M. AUDIGUIER

C. GRAMBIN-LAPEYRE

Z. GEREMEW

Centre de Géosciences  
École nationale supérieure  
des mines de Paris  
Université Marne-la-Vallée,  
Bât IFI

5 bd Descartes

Champs-sur-Marne

77454 Marne-la-Vallée

cedex 2

saoussen.laribi@ensmp.fr

roger.cojean@ensmp.fr

martine.audiguier@ensmp.fr

caroline.grambin-lapeyre@

ensmp.fr

zemenu.Geremew@ensmp.fr

## Résumé

L'influence du protocole expérimental relatif à la méthode d'adsorption de bleu de méthylène sur les valeurs de bleu mesurées a été étudiée sur deux formations argileuses de la région parisienne. Des comparaisons sont faites avec trois différents types d'argiles.

Les résultats de cette étude révèlent l'importance du protocole expérimental ainsi que la composition minéralogique du matériau :

– la valeur au bleu des matériaux argileux augmente avec le temps de dispersion et se stabilise à partir de 24 h environ ;

– le séchage par lyophilisation permet un meilleur accès aux surfaces développées par les minéraux argileux, par comparaison au séchage à l'étuve ;

– les matériaux bruts ou purifiés suivant un protocole bien précis présentent qualitativement le même comportement : une augmentation de la valeur au bleu avec le temps de dispersion. Cependant, d'un point de vue quantitatif, les valeurs au bleu sont plus importantes pour les argiles purifiées que pour les argiles brutes, pour un même temps de dispersion ;

– la mixité des feuillets des minéraux argileux interstratifiés influe sensiblement sur les résultats : en effet la présence de l'illite dans une argile interstratifiée illite/smectite retarde l'accessibilité aux feuillets gonflants de smectite pour un temps de dispersion inférieur à 24 h.

**Mots-clés :** bleu de méthylène, adsorption, Argile verte de Romainville, Marne bleue d'Argenteuil, purification, lyophilisation, temps de dispersion, smectite, illite, interstratifié.

## Methylene blue adsorption method: influence of protocol parameters on the blue value as a function of clay mineralogy

## Abstract

The influence of the experimental protocol parameters of the methylene blue method on the determination of the blue value was studied on two argillaceous formations from the Parisian Region. Comparisons are made with three distinct types of clays.

The results of this study reveal the importance of the protocol and the mineralogical composition of the material:

– the methylene blue value of the argillaceous materials increases with the dispersion time and is stabilized in after about 24 h;

NDLR : Les discussions sur cet article sont acceptées jusqu'au 30 avril 2008.

- drying by freeze-drying allows a better access to surfaces of clay minerals, by comparison with drying with the drying oven;
- the raw materials and the materials purified according to a precise protocol exhibit qualitatively the same behaviour, i. e., an increase in the methylene blue value with the dispersion time. However, for the same dispersion time methylene blue values are quantitatively higher for the purified clays than for the raw clays;
- the heterogeneity of the layers inside the mixed-layered clay minerals influences the results: the presence of illite component in a mixed-layered illite/smectite clay mineral delays the accessibility to the swelling layers of smectite for a time lower than 24 h.

**Key words:** methylene blue, adsorption, Argile verte de Romainville, Marne bleue d'Argenteuil, purification, freeze-drying, dispersion time, smectite, illite, interstratified clay.

## 1

## Introduction

Les argiles sont très utilisées dans différents domaines de l'activité humaine (génie civil, industrie pharmaceutique, céramiques, etc.). Elles doivent leur intérêt à leurs propriétés non seulement structurales mais aussi texturales et de surface, telles que la capacité d'adsorption, la capacité d'échange cationique et la surface spécifique. Ce sont ces dernières qui font l'objet de cette étude.

Les propriétés d'adsorption des argiles déterminent l'utilisation de ces matériaux dans un domaine donné (Tran et Million, 1984). Il était donc intéressant d'observer si la modification d'un ou de plusieurs paramètres expérimentaux relatifs à la méthode d'adsorption de bleu de méthylène utilisée couramment pour la détermination de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique des sols argileux engendrait de grandes disparités dans les valeurs au bleu mesurées.

Dans une première partie, une présentation des matériaux et du protocole expérimental suivie d'une caractérisation minéralogique et géotechnique de deux formations argileuses de la Région parisienne est réalisée. Une deuxième partie est consacrée à une étude comparative de l'influence de paramètres expérimentaux, relatifs à la méthode d'adsorption de bleu de méthylène, sur la détermination des propriétés texturales des deux argiles étudiées et de trois différents types d'argiles purifiées suivant des protocoles précis.

## 2

## Matériaux

## 2.1

### Origine des matériaux

Les cinq échantillons analysés sont désignés S, I, I/S, AVR et MBA.

Les argiles S et I proviennent de *Source Clays Repository* et sont commercialisées respectivement sous le nom SWy-1 et IMt-1.

L'argile I/S provient du gisement de Jebel Om El Khecheb dans le bassin de Gafsa au sud-est de la Tunisie.

Les matériaux AVR et MBA ont été prélevés dans deux formations argileuses de la région parisienne : il s'agit respectivement des Argiles vertes de Romainville datées du Stampien inférieur et des Marnes bleues d'Argenteuil datées du Ludien supérieur.

Des études antérieures concernant les argiles du *Source Clays Repository* (Laribi et al., 2006) ont permis d'identifier les argiles S, I, et I/S comme étant respectivement une smectite, une illite et un minéral argileux interstratifié illite/smectite.

Les tableaux I et II résument les principaux résultats obtenus sur ces trois matériaux.

Ces matériaux ont été étudiés à l'état naturel et sous leurs formes purifiées afin d'éliminer les « impuretés » représentées par des minéraux autres que les minéraux argileux, et de ne récupérer que la fraction argileuse < 2  $\mu\text{m}$ .

**TABLEAU I** Composition chimique (% d'oxydes) et surface spécifique externe de S et de I d'après *Source Clays Repository*.

	S	I
SiO <sub>2</sub>	62,90	49,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,30	24,25
FeO	0,12	0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,85	6,44
MgO	2,80	2,53
MnO	0,01	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,55
Na <sub>2</sub> O	1,54	0
CaO	1,80	0,43
K <sub>2</sub> O	0,56	7,83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,08
CO <sub>2</sub>	1,33	
Perte au feu	5,10	8,02
Total	99,5	100,01
Surface externe : S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	31,82	40,10

**TABEAU II** Composition chimique (% d'oxydes) et propriétés physico-chimique de I/S et I/Sp (I/S purifiée) d'après Laribi et al. (2006).

	I/S <sub>II</sub>	I/S
SiO <sub>2</sub>	57	56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	4,4
MgO	2,6	3,3
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,59
Na <sub>2</sub> O	3,2	2,7
CaO	3,6	5,7
K <sub>2</sub> O	1,1	1,3
Perte au feu	11	15
Total	100	99
Capacité d'échange cationique (meq/100g)	70	31
Surface spécifique totale (m <sup>2</sup> /g)	591	406
% de minéraux	88% Smectite 12 % Illite	60 % smectite 10 % illite 10 % zéolite 5 % quartz 15 % calcite
Limites d'Atterberg		w <sub>p</sub> = 61 % w <sub>L</sub> = 154 % I <sub>p</sub> = 93 %

## 2.2

### Préparation des matériaux

Les argiles ont été finement broyées dans un broyeur mécanique à mortier en agate, la poudre a été tamisée à 100 µm et la fraction inférieure récupérée. La méthode de purification consiste en un échange sodique suivi d'une centrifugation, ce qui permet d'éliminer les « impuretés » et de substituer les cations échangeables par l'ion sodium (Van Olphen, 1977 ; Laribi et al 2006).

Pour procéder à cette purification, 1 g d'argile est mélangé à 100 ml d'une solution de NaCl normale (1N). Après agitation du mélange durant 12 heures, la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à la vitesse de 5 000 tours par minute. Le liquide surnageant est alors remplacé par une autre solution de NaCl (1N), le dépôt étant décollé de la paroi du flacon à l'aide d'une spatule et remis en suspension. Le cycle d'agitation-centrifugation est répété 7 fois. Un lavage à l'eau distillée suivi d'une centrifugation à 5 000 tours par minute pendant 30 minutes permet alors d'éliminer l'excès d'ions chlorures. Ce lavage est répété aussi longtemps que la suspension sédimente par centrifugation. A la fin, la formation d'un gel est obtenue. L'excès d'ions chlorures est éliminé par dialyse. Pour cela, la suspension est mise dans des membranes de dialyse immergées dans de l'eau bidistillée, celle-ci étant changée plusieurs fois par jour. Le test par le nitrate d'argent permet de vérifier l'élimination des ions chlorures dont la présence éventuelle est marquée par la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent. La suspension est ensuite récupérée et séchée par lyophilisation, ou dans une étuve à 105 °C. L'argile purifiée et séchée est alors broyée puis tamisée à 63 µm.

Dans la suite, les argiles purifiées séchées par lyophilisation seront repérées par l'indice «p» associé au nom du matériau.

## 3

### Techniques expérimentales et appareillage

#### 3.1

#### Techniques de caractérisation géotechnique et essai d'adsorption de bleu de méthylène

Les limites d'Atterberg ont été déterminées selon la norme AFNOR NF P 94-050, SOLS, à l'aide de l'appareil de Casagrande pour la limite de liquidité. Les analyses granulométriques ont été effectuées sur un Micromeritics® Sédigraph 5100 V3.08. La teneur en carbonates a été déterminée par la méthode volumétrique à l'aide d'un calcimètre Dietrich-Frühling.

La teneur en matière organique a été déterminée selon la norme AFNOR NF P 94-055. Les surfaces spécifiques totales ont été mesurées par adsorption d'éthylène-glycol monoéthyl éther (EGME) selon la méthode décrite par Carter et al. (1965 et 1980), et Heilman et al. (1965). Les échantillons sont d'abord séchés à l'étuve et pesés. Ils sont ensuite placés dans un dessiccateur relié au vide contenant du CaCl<sub>2</sub> imprégné d'EGME (avec un recouvrement moléculaire de 3,22 m<sup>2</sup>/mg d'EGME). Après évacuation sous vide, les échantillons sont laissés sous atmosphère d'EGME puis pesés à intervalles de 3 ou 4 heures jusqu'à obtenir une masse constante afin de connaître la quantité d'EGME adsorbée (Tessier et al., 1991). La surface spécifique totale exprimée en m<sup>2</sup>/g est donnée par :

$$S_t = 3,22 \times m$$

où m est la masse d'EGME (en mg) adsorbée par un gramme d'échantillon.

Les essais au bleu sont effectués selon la norme AFNOR NF P 94-068. Cet essai consiste à mesurer, pour 100 g de matériau, la quantité de bleu de méthylène nécessaire pour recouvrir la surface externe et interne des particules présentant un déficit de charge.

Une suspension de sol est préparée et mise en agitation pendant 15 min. Puis, tout en maintenant l'agitation, un volume de bleu est ajouté à la suspension. Une goutte de la suspension est immédiatement prélevée et déposée sur un papier filtre normalisé. La tache obtenue est un dépôt de sol coloré en bleu. Cette opération est répétée un certain nombre de fois jusqu'à ce que le bleu soit en excès dans la suspension. La tache s'entoure alors d'une auréole bleu clair, persistante (Tran, 1977). On obtient ainsi la quantité de bleu maximale adsorbée par le sol.

La valeur de bleu représente la quantité de bleu (en g) adsorbée pour 100 g de sol sec lorsque le test de la tache est positif.

$$VB = 100 \times \frac{V_i \times C_b}{M_s}$$

$$VB : \text{valeur de bleu} \left( \frac{\text{g}_{\text{bleu}}}{100 \text{g}_{\text{sol}}} \right)$$

C<sub>b</sub> : concentration de la solution du bleu de méthylène (g/ml), habituellement : 0,01 g/ml

M<sub>s</sub> : masse d'argile (g)

V<sub>i</sub> : volume de bleu introduit (ml)

Connaissant la masse molaire du bleu de méthylène, et en admettant que le bleu est entièrement adsorbé

sous forme monovalente (Clément, 1988), la capacité d'échange cationique de l'argile est déterminée par la relation suivante :

$$CEC \text{ (meq/100 g)} = VB \text{ (g/100 g)}/374$$

Pour déterminer la surface spécifique totale, on considère que les molécules de bleu sont disposées d'une façon telle que la surface couverte est de  $130 \text{ \AA}^2$  par molécule (les molécules de bleu de méthylène sont disposées parallèlement aux couches d'argile et forment une couche monomoléculaire. La surface spécifique totale est donnée par la relation suivante :

$$6,023 \cdot 10^{23} \times 130 \cdot 10^{20}$$

$$S_s \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = VB \times \frac{6,2310^{23} \times 13010^{20}}{374 \times 100} = 20,9 \times VB \left( \frac{\text{g}}{100\text{g}} \right)$$

Dans ce travail, nous avons cherché à caractériser le rôle joué par certains paramètres relatifs au mode opératoire de l'essai au bleu sur la détermination de la valeur au bleu. Nous avons tout spécialement réalisé un ensemble d'essais, avec une phase préliminaire d'agitation et de dispersion de la suspension initiale d'une durée variable de 0 à 100 h, ce que ne prévoit pas le mode opératoire classique. Nous avons également préparé les échantillons, soit séchés à l'étuve suivant la norme, soit lyophilisés.

### 3.2

## Techniques de caractérisation minéralogique

Les deux matériaux AVR et MBA ont été caractérisés minéralogiquement par diffraction des rayons X (DRX), analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG) et spectroscopie infrarouge (IR).

Les échantillons analysés par DRX ont été préparés de deux manières différentes :

- échantillon en poudre désorientée : l'échantillon séché est placé directement dans un porte-échantillon ; le diffractogramme de poudre obtenu fait apparaître les réflexions (hkl) ;
- échantillon orienté: l'échantillon est obtenu par dépôt direct de suspension diluée d'argile sur une lame de verre dépolie suivi d'un séchage à l'air libre. Le diffractogramme obtenu comporte uniquement les réflexions (001).

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est basée sur la mesure de la perte de masse d'un matériau en fonction de la température, permettant ainsi l'étude des transformations internes, comme les transferts de masses associées à des réactions chimiques de déshydratation et déshydroxylation et une libération ou une absorption d'énergie. La mesure se fait avec une balance de très haute précision.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température (due aux transformations allotropiques, aux changements d'état ou aux réactions de déshydroxylation et de déshydratation) entre l'échantillon étudié et un échantillon de référence thermiquement inactif dans le domaine de température exploré. Les mesures ont été effectuées sur un appareil ATD-ATG, mesures couplées, de marque TGA 92 de SETARAM. Le matériau à étudier est placé dans une coupelle en platine, les quantités utilisées varient de 0,5 à 30 mg. Le taux de chauffe est de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le gaz vecteur est l'argon.

La spectroscopie infrarouge est une technique locale qui permet d'identifier les espèces minérales en

présence (Oinuma et Hayashi, 1968). Cette technique permet de confirmer et de compléter les données de la diffraction des rayons X en apportant des renseignements sur les vibrations des atomes dans une structure moléculaire. Elle est très sensible à la présence des hydroxyles dans la structure, ce qui permet d'utiliser les OH comme sonde infrarouge pour déterminer par exemple le caractère di ou trioctaédrique des argiles. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles contenant 1 % en masse d'argile dans environ 300 mg de bromure de potassium (KBr) et les spectres ont été enregistrés entre 600 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre FTIR PERKIN ELMER 1000.

### 4

## Résultats et discussion

### 4.1

## Caractérisation géotechnique et minéralogique

### 4.1.1

### Caractérisation géotechnique

Le tableau III montre les résultats de la caractérisation géotechnique de MBA et de AVR.

Les résultats révèlent la présence d'une quantité importante de carbonates au sein des deux matériaux et plus particulièrement de MBA. En revanche, le taux de matière organique est faible dans les deux sols.

Les valeurs des surfaces spécifiques totales des deux sols indiquent qu'ils sont probablement composés d'un mélange de plusieurs minéraux argileux. Cette conclusion sera confirmée grâce à la DRX.

L'abaque de Casagrande (Lambe et Whitman, 1973) permet de placer les deux matériaux dans le domaine des sols limoneux. Les résultats de l'analyse granulométrique associés à ceux des limites d'Atterberg (fraction argileuse  $< 2 \mu\text{m}$  et indice de plasticité) permettent de dire que les deux matériaux d'étude ont un potentiel de gonflement très élevé (Chen, 1988).

TABLEAU III Caractérisation géotechnique de AVR et MBA.

	AVR	MBA
Teneur en carbonate (%)	12,6	64,4
Teneur en matière organique (%)	0,12	0,46
Surface spécifique totale ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	170	101
Limite de liquidité $w_l$ (%)	75	86
Limite de plasticité $w_p$ (%)	40	44
Indice de plasticité $I_p$ (%)	35	42
Fraction $< 2 \mu\text{m}$	84	89

### 4.1.2

### Caractérisation minéralogique

Les diffractogrammes DRX obtenus respectivement sur les argiles AVR et MBA (purifiées, traitées à l'éthylène glycol et chauffées à  $550^\circ\text{C}$ ) sont présentés en figures 1 et 2.

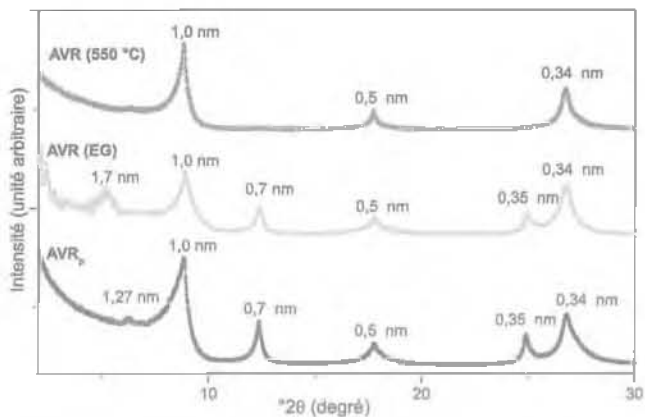


Fig. 1 Diffractogramme des rayons X de l'argile AVR<sub>p</sub>.

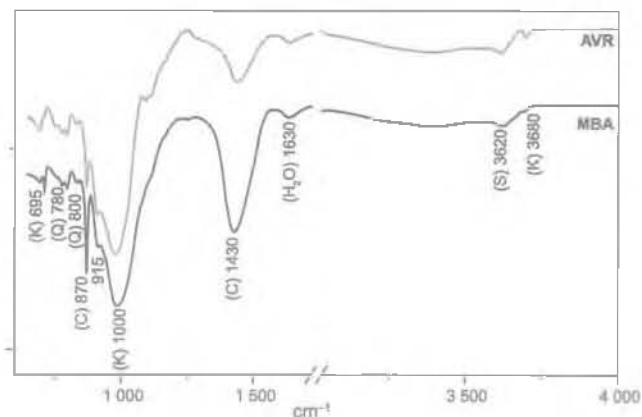


Fig. 3 Spectres infra-rouge (IR) des argiles AVR et de MBA.

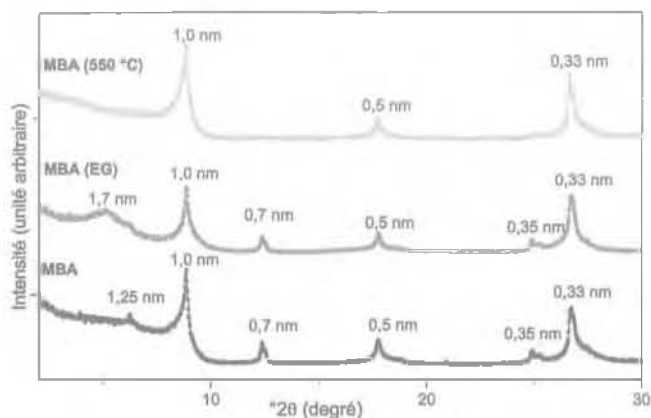


Fig. 2 Diffractogramme des rayons X de l'argile MBA<sub>p</sub>.

– des bandes de vibration de valence de Si-O et OH du réseau argileux vers 1000 cm<sup>-1</sup> et 3680 cm<sup>-1</sup> confirment la présence d'une kaolinite dans ces matériaux (Caillère et al., 1982, Dixon et Weed, 1977).

La bande vers 1630 cm<sup>-1</sup> est attribuable à la bande de vibration de déformation du groupement OH de l'eau d'hydratation de l'argile. La bande à 915 cm<sup>-1</sup> correspond à la bande de vibration de déformation de Al-OH confirmant ainsi le caractère dioctaédrique de l'argile.

Les bandes de vibration à 800 cm<sup>-1</sup> et 780 cm<sup>-1</sup> montrent la présence de quartz dans les deux sols. La présence des carbonates est confirmée par les bandes de vibration de valence et de déformation vers 1430 cm<sup>-1</sup> et 870 cm<sup>-1</sup>. L'importante intensité de la bande vers 1430 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de MBA reflète la grande quantité de calcite dans ce matériau, ce qui est en accord avec les précédents résultats.

Les thermogrammes des argiles AVR, MBA présentés sur les figures 4 et 5 montrent :

- des pics endothermiques à 90 °C pour les deux échantillons, accompagnés d'une perte de masse correspondant au départ d'eau hygroscopique (déshydratation) (Dixon et Weed, 1977) ;
- des pics endothermiques entre 500 °C et 550 °C pour les deux argiles, accompagnés d'une perte massique typique de la déshydroxylation des feuillets de kaolinite et /ou d'une smectite de type beidellite (Greene, 1957) ;
- un pic endothermique à 760 °C et 820 °C respectivement pour AVR et MBA correspondant à une décarbonatation, et reflétant la grande quantité de carbonates au niveau de l'échantillon MBA, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge ;
- un pic exothermique aux alentours de 900°C, typique d'une destruction et d'une recristallisation du réseau silicaté et relatif à une smectite de type beidellite. (Weir et Greene, 1962).

En conclusion, la caractérisation géotechnique et minéralogique montre que les deux matériaux AVR et MBA sont des mélanges de smectite, illite et kaolinite, contenant du quartz et des carbonates en « impuretés ». On note une forte teneur en carbonates dans l'argile MBA.

Le tableau IV résume la composition minéralogique des cinq échantillons d'étude.

Les résultats obtenus révèlent la présence de smectite, d'illite et de kaolinite dans les deux matériaux d'étude. En effet, les deux diffractogrammes montrent une réflexion (001) à 1,27 nm pour AVR<sub>p</sub> et 1,25 nm pour MBA<sub>p</sub> caractérisant des smectites dont l'espace interfoliaire sodique ne retient qu'une couche d'eau. Cette réflexion passe à 1,7 nm quand les argiles sont traitées à l'éthylène glycol, confirmant ainsi l'existence des feuillets expansibles de type smectite qui, après chauffage à 550 °C, sont déshydratés avec une épaisseur passant à 1,0 nm. (Glaser et al., 1968 ; Drits et Tchoubar, 1990 ; Reynolds, 1980).

La présence d'illite est prouvée par des raies à 1,0 nm, 0,5 nm et 0,34 nm qui correspondent aux réflexions (001), (002) et (003) d'une phase illitique non affectée par le traitement à l'éthylène glycol et le chauffage à 550°C (Brindley et Brown, 1980).

La kaolinite est mise en évidence par la présence de réflexions (001) et (002) à 0,7 nm et 0,35 nm non modifiées par le traitement à l'éthylène glycol. En revanche, elles disparaissent après un chauffage à 550 °C qui provoque la déshydroxylation de la kaolinite.

Les résultats d'une étude complémentaire réalisée en spectroscopie infrarouge, présentés en figure 3, confirment les conclusions précédentes, et ceci par la présence de :

- une bande de vibration de valence des OH liés à l'aluminium vers 3620 cm<sup>-1</sup> suggérant ainsi la présence d'une argile 2/1. Il s'agit de la smectite et de l'illite pour ces deux matériaux AVR et MBA ;

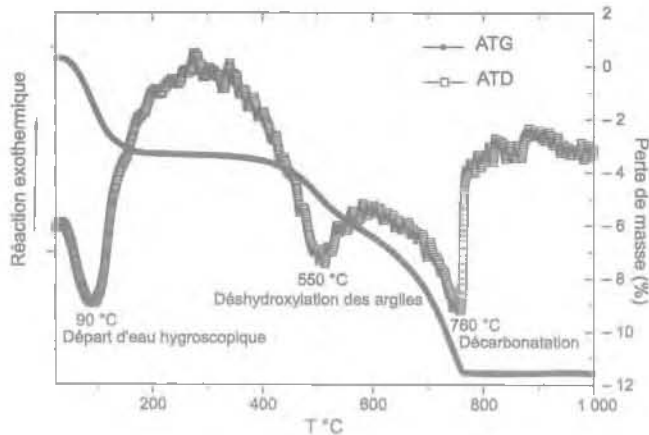


Fig. 4 Thermogramme de l'argile AVR.

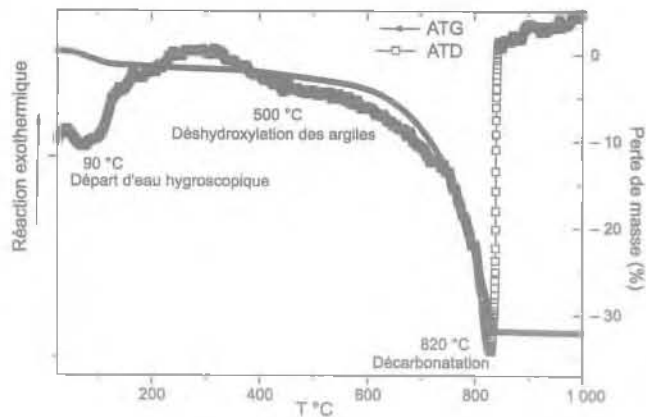


Fig. 5 Thermogramme de l'argile MBA.

TABLEAU IV Minéraux présents dans les matériaux étudiés.

S		I		I/S		AVR		MBA	
S	S <sub>p</sub>	I	I <sub>p</sub>	I/S	I/S <sub>p</sub>	AVR	AVR <sub>p</sub>	MBA	MBA <sub>p</sub>
SM	SM	IL	IL	SM	SM	SM	SM	SM	SM
Q		Q		IL	IL	IL	IL	IL	IL
C		C		Z		K	K	K	K
				Q		Q		Q	
				C		C		C	

SM : smectite, IL : illite, K : kaolinite, Q : quartz, C : carbonates, Z : zéolite

#### 4.2

### Influence du temps de dispersion dans l'essai au bleu sur la mesure de la valeur au bleu, en fonction de la minéralogie

Les figures 6 et 7 présentent la variation de la valeur au bleu en fonction du temps de dispersion initiale pour une illite (I), une smectite (S) et un interstratifié illite/smectite (I/S) ainsi que pour les matériaux AVR et MBA, à l'état brut et purifié.

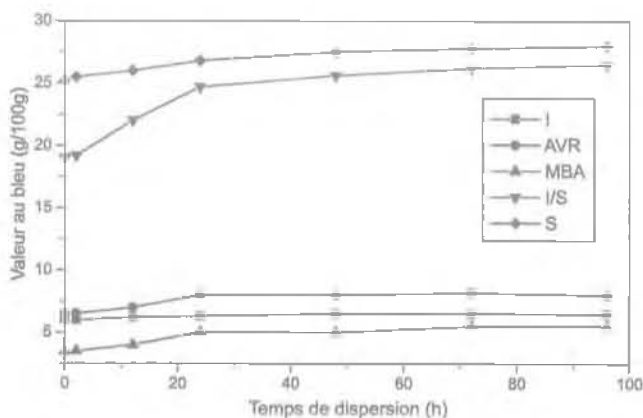


Fig. 6 Variation de la valeur au bleu en fonction du temps de dispersion des argiles pures.

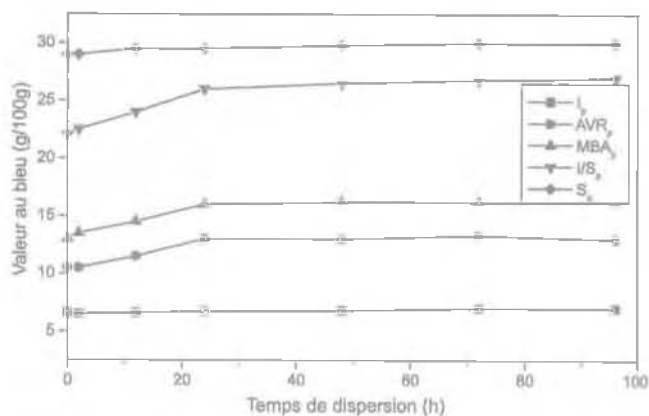


Fig. 7 Variation de la valeur au bleu en fonction du temps de dispersion des argiles brutes.

Les résultats montrent que :

- qualitativement, les cinq matériaux, à l'état brut et purifié, présentent le même comportement : augmentation de la valeur au bleu avec le temps de dispersion jusqu'à une stabilisation aux alentours de 24 h. Cependant, d'un point de vue quantitatif, les valeurs au bleu des argiles purifiées sont nettement plus fortes que celles des argiles brutes pour les mêmes temps de dispersion. Ceci peut être expliqué par la présence d'« impuretés » (minéraux présents autres que des minéraux argileux), de très faible surface spécifique, dans la fraction argileuse < 2 µm traitée ;

– l’illite purifiée présente la valeur au bleu (VB), et donc la capacité d’échange cationique ainsi que la surface spécifique, les plus faibles des cinq matériaux. Ceci peut être expliqué par la structure minéralogique de l’illite où les cations potassium interfoliaires sont solidement intégrés à la structure et rendent les espaces interfoliaires quasiment inaccessibles aux molécules de bleu de méthylène (Charlet et Schlegel, 1999) ;

– le sol argileux MBA présente dans son état naturel brut les valeurs les plus faibles de VB par rapport aux quatre autres matériaux. Cependant, lorsqu’il est purifié, ces valeurs dépassent celles de l’illite ainsi que celles de AVR. Ceci est expliqué par l’importante quantité de calcite au sein de ce matériau brut (de l’ordre de 64 %) qui, après purification, n’est plus présente dans la fraction argileuse pure, ce qui a pour conséquence d’augmenter les propriétés de surface du matériau analysé ;

– contrairement aux argiles de type smectite et de type illite, les valeurs de VB de l’argile interstratifiée illite/smectite et des deux matériaux AVR et MBA (mélanges d’illite, smectite et de kaolinite), à l’état naturel et purifié, varient beaucoup entre leur état initial et après 24h de dispersion. Cette variation pourrait être expliquée pour l’argile interstratifiée par la mixité des feuillets et pour les argiles AVR et MBA par le mélange de différents minéraux argileux. Cette mixité pourrait diminuer la vitesse de pénétration du solvant au sein des particules argileuses.

L’illite et la kaolinite se comportent comme des obstacles à l’accès à la totalité des feuillets gonflants. Ce retard à l’accessibilité des feuillets gonflants est estimé à 24 h. Au-delà, la présence de l’illite et de la kaolinite n’a plus d’influence visible sur la valeur de bleu.

Compte tenu de ces résultats, un temps de dispersion de 24 h est pris en compte pour le reste des études expérimentales.

### 4.3

## Influence du mode de séchage sur la valeur au bleu

La figure 8 montre l’influence du mode de séchage sur la variation de la valeur au bleu de cinq matériaux purifiés : AVR, MBA, I, I/S et S.

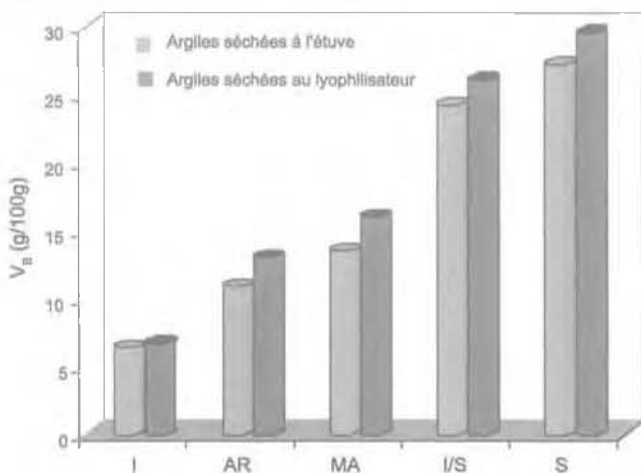


Fig. 8 Influence du mode de séchage sur la valeur au bleu des argiles purifiées.

Les résultats de cette étude montrent que les valeurs au bleu des argiles séchées par lyophilisation sont systématiquement supérieures à celles des argiles pures séchées à l’étuve. Cependant, l’influence de la lyophilisation n’est pas la même pour toutes les argiles. En effet, dans le cas de l’illite, l’augmentation de la valeur au bleu est inférieure à celle de la smectite.

Ceci peut être expliqué par le fait que la lyophilisation exfolie les feuillets et donc permet un meilleur accès aux surfaces développées par les minéraux argileux entraînant l’augmentation de la valeur au bleu. Dans le cas de l’illite toutefois, les liaisons entre les feuillets successifs sont si fortes que la lyophilisation ne parvient à exfolier que très peu des feuillets, contrairement aux smectites.

### 4.4

## Influence du pourcentage massique de l’argile lyophilisée sur la valeur au bleu

La figure 9 présente les résultats obtenus pour la variation de la valeur au bleu des cinq matériaux d’étude en fonction du pourcentage massique d’argile purifiée lyophilisée dans l’eau calculé par la formule suivante :

$$\% \text{massique} = \frac{m_{\text{argile}}}{m_{\text{argile}} + m_{\text{eau}}}$$

On a utilisé des suspensions de 1, 2 et 3 g d’argile dans 100 g de masse totale (argile + eau).

Les résultats montrent que la valeur au bleu ramenée à 1 g par 100 g d’argile diminue en fonction du pourcentage massique. Cette diminution suit approximativement une loi linéaire.

Les valeurs au bleu correspondant à un pourcentage massique de 1 % d’argile purifiée séchée à l’étuve, ont été reportées sur la figure 9. Les résultats montrent que la valeur au bleu de l’argile séchée à l’étuve pour une concentration massique de 1 %, correspond à la valeur au bleu pour les argiles lyophilisées, pour les concentrations massiques suivantes : 1,54 % (MBA<sub>p</sub>), 1,44 % (AVR<sub>p</sub>), 1,33 % (I<sub>p</sub>), 1,82 % (I/S<sub>p</sub>) et 1,77 % (S<sub>p</sub>).

On peut considérer qu’une augmentation du pourcentage massique entraîne un réarrangement des feuillets exfoliés qui diminue l’accessibilité aux surfaces développées par les feuillets d’argile.

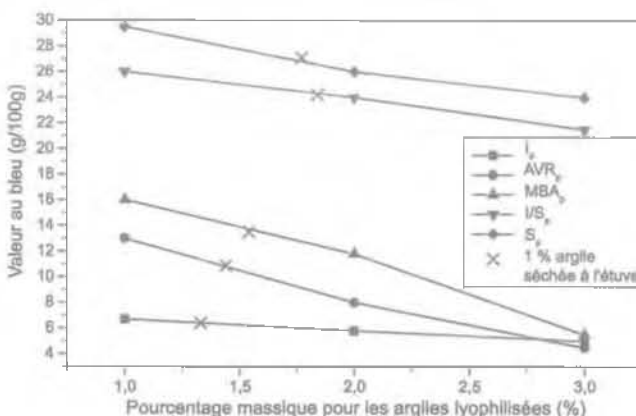


Fig. 9 Influence du pourcentage massique sur la valeur au bleu des argiles purifiées.

## Conclusion

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la détermination de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique à partir de l'essai au bleu de deux formations argileuses de la région parisienne comparées à celles d'une smectite, d'une illite et d'un interstratifié smectite/illite a permis de conclure que :

- la valeur au bleu des matériaux argileux augmente avec le temps de dispersion et se stabilise aux alentours de 24 h (Fig. 7) ;
- le séchage par lyophilisation permet un meilleur accès aux surfaces développées par les minéraux argileux, en comparaison avec le séchage en étuve (Fig. 8) ;
- la concentration massique de la suspension intervient également : plus celle-ci est forte, plus l'accès aux surfaces des minéraux argileux est difficile et plus la valeur au bleu diminue (Fig. 9) ;
- Les matériaux bruts ou purifiés suivant un protocole bien précis, présentent qualitativement le même comportement : une augmentation de la valeur au bleu avec le temps de dispersion. Bien évidemment, d'un point de vue quantitatif, ces valeurs sont nettement plus importantes pour les argiles purifiées que pour les argiles brutes, pour un temps de dispersion donné ;

- la mixité des feuillets des minéraux argileux interstratifiés ou des mélanges d'argiles, influent sensiblement sur les résultats. En effet, la présence d'illite et /ou de kaolinite retarde l'accessibilité aux feuillets gonflants de smectite pour un temps de dispersion inférieur à 24 h.

Ces travaux montrent, dans l'essai d'adsorption de bleu de méthylène, d'une part que les paramètres expérimentaux, mode de préparation des échantillons, concentration massique et temps de dispersion de la suspension, sont importants. D'autre part que l'influence de ces paramètres est fonction du type de minéraux argileux présents dans le sol.

En conséquence, le mode opératoire habituel de l'essai au bleu permet seulement une mesure, par défaut de la surface spécifique. Dans un sol naturel, la surface spécifique réelle, accessible aux solutions interstitielles, peut donc être significativement supérieure à celle calculée à partir de l'essai au bleu.

## REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet de recherche : « Aléa et risque sécheresse » soutenu par la Fondation MAIF, du projet ARGIC : « Analyse du retrait-gonflement et de ses incidences sur les constructions » soutenu par l'ANR et de la fiche recherche « Sécheresse géotechnique et bâti » du Réseau de recherche sur le développement durable, soutenu par la région Ile-de-France.

## Bibliographie

- AFNOR. - Sols : Reconnaissance et essais. Détermination des limites d'Atterberg. Limite de liquidité à la coupelle. Limite de plasticité au rouleau. Association française de normalisation, 1993.
- Brindley G.W., Brown G. - X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society*, London, 1980, p. 305-359.
- Caillère S., Henin S., Rautureau M. - *Minéralogie des argyles*, Tomes I et II. Masson, Paris, 1982.
- Carter D.L., Heilman M.D., Gonzalez C.L. - Ethylene glycol monoethylether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science*, vol. 100, n° 5, 1965, p. 356-360.
- Carter D.L., Mortland M.M., Kemper W.D. - Specific surface. *Methods of soil analysis*, A. Klute (ed.), Part I. Physical and mineralogical methods: 2nd. ASA publication 9, Madison, Wisconsin, 1986, p. 413-423.
- Charlet L., Schlegel M. - La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau-particule. *CR. Acad. Agric. Fr.*, vol. 85, n° 2, 1999, p.7-24
- Chen F.H. - *Foundations on expansive soils. Developments in Geotechnical Engineering*, vol. 54, Elsevier publishing Co., Amsterdam, 1988, 464 p.
- Clément C. - *Étude de coulis hydrauliques pour la rétention de cations polluants : Pb, Cd, Hg, Sr, Cs*. Thèse de doctorat de l'École supérieure des mines Paris, 1988, 40 p.
- Dixon J.B., Weed S.B. - Minerals in soil environments. Soil Science Society of America USA, 1976. NJ, US Patent, vol. 3, n° 3976, 1977, p. 598.
- Drits V.A., Tchoubar C. - *X ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons*. Springer Verlag, New-York, Berlin, Heidelberg, 1990, 372 p.
- Glaser R., Mering J. - Domaine d'hydratation homogène des smectites. *Compte rendu de l'Académie des sciences*. Paris. 267 Série D, 1968, p. 463-466.
- Green-Keely R. - The montmorillonite minerals. *The differential thermal investigation of clays* R.C. Mackenzie (ed.), Mineralogical Society, London, 1957.
- Grim R.E. - *Applied clay mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, INC, Londo, 1962n.
- Hang P.T., Brindley G.W. - Methylene blue adsorption by clays minerals. *Clays and Clay Minerals*, vol. 18, 1970, p. 203-212.
- Heilman M.D., Carter D.C., Gomzales C.L. - Ethylene glycol monoethylether (EGME) technique for determining soil-surface area of silicate minerals. *Soil Science*, n° 100, 1965, p. 409-413.
- Lambe T.W., Whitman R.V. - Description of an assemblage of particules (p. 29-39); Normal stress between soil particles (p. 52-60). *Soil Mechanics*, Wiley & Sons, New York, 1973.
- Laribi S., Fleureau J.-M., Grossiord J.-L., Ariguib N. - Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays. *Clays and Clay Minerals*, n° 54, 2006, p. 29-37.
- Mitchell J.K. - *Fundamentals of soil behaviour*. Wiley & Sons, New York, 1993 (2<sup>nd</sup> ed.).
- Mouroux P., Margon P., Pinte J.-C. - La construction économique sur sols gonflants. *Manuels et Méthodes*, 14, Éd. Du BRGM, 1989.
- Oinuma K., Hayashi H. - Infrared spectra of clay minerals. *J. Tokyo Univ., Gen. Educ. (Nat. Sci.)* n° 9, 1968, p. 57-89.
- Reynolds R.C. - Interstratified clay minerals. *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, G.W. Brindley and G. Brown (eds), Mineralogical Society, London 1980, p. 249-303.
- Source Clays Repository: <http://cms.lanl.gov>
- Tessier D. - Behaviour and microstructure of clay minerals. *Soil colloids and their Associations in Aggregates*, M.F De Boodt, M.H.B. Hayes and A. Herbillon (eds), Plenum Press, New York, 1991, p. 387-415.
- Tran N.L. - Un nouvel essai d'identification des sols : l'essai au bleu de méthylène, *Bulletin de liaison des LPC*, n° 88, 1977, p. 136-137.
- Tran N.L., Millon-Devigne P. - L'essai de bleu de méthylène turbidimétrique. *Bulletin de l'Association internationale de géologie de l'ingénieur*, n° 29, 1984, p. 453-456.
- Van Olphen H. - *Introduction to clay colloid chemistry*. Wiley and Sons, New York, 1977, 2nd ed.
- Weir A.H., Greene-Kelly R. - Beidellite. *American Mineralogist*, n° 47, 1962, p. 137-146.