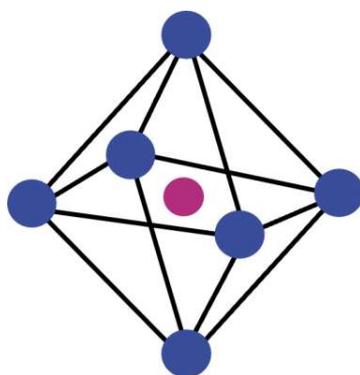




Recueil des résumés



Mardi 03/06

| | | |
|-------|--|----|
| 08:30 | Accueil École Thématique - café | |
| 09:00 | École Thématique « Caractérisation et mécanique des matériaux » B. Nait Ali et N. Tessier Doyen | |
| 12:30 | Pause déjeuner Accueil colloque | |
| 14:00 | Ouverture Colloque | |
| 14:15 | Conférence plénière François Chatenet | |
| 15:15 | J.C. Viennet | |
| 15:35 | E. Le Gouguec | |
| 15:55 | O. Ataytur | |
| 16:15 | Posters et café (35 min) | |
| 16:50 | D. Prêt | |
| 17:10 | L. Désert | |
| 17:30 | J. Maillet | |
| 17:50 | M. Bonnet | |
| 18:10 | Session Poster + Action "Laboratoire durable" | CA |
| 19:10 | Buffet | |

Mercredi 04/06

| | | | |
|-------|---|-----------------------------|--|
| 08:00 | Accueil Colloque - Café | | |
| 08:30 | Conférence plénière Philippe Hauza | Matériaux et procédés | |
| 09:30 | C. Pagnoux | | |
| 09:50 | E. Paineau | | |
| 10:10 | F. Guillemin | | |
| 10:30 | Pause-Café (20 min) | | |
| 10:50 | A. El Komsî | | |
| 11:10 | W.C. N'Cho | | |
| 11:30 | B.I. Moongon Obam | | |
| 11:50 | H. Miri | | |
| 12:10 | Pause déjeuner Posters | | |
| 13:40 | Conférence plénière Philippe Dhervilly | Industriels et partenariats | |
| 14:40 | A. Dhaini | | |
| 15:00 | C. Dazon | | |
| 15:20 | Posters et café (30 min) | | |
| 15:50 | N. Ben Haj Yahia | | |
| 16:10 | M. Descotes | | |
| 16:30 | F. Baron | | |
| 16:50 | M. Peronnet | | |
| 17:10 | Session Poster + Action "Laboratoire durable" | | |
| 18:10 | Départs (18 h et 18 h 45) | | |
| 19:00 | Afterwork et buffet (centre-ville) | | |
| 23:00 | | | |

Jeudi 05/06

| | | |
|-------|---|--|
| 08:00 | Accueil Colloque - Café | |
| 08:30 | Conférence plénière Laurent Michot | |
| 09:30 | B. Dzas | |
| 09:50 | J. Maucourt | |
| 10:10 | Pause-Café (20 min) | |
| 10:30 | M. Guillot | |
| 10:50 | A. Nelson | |
| 11:10 | C. Ruby | |
| 11:30 | L. Dzene | |
| 11:50 | Assemblée Générale GFA Remise des prix et clôture | |
| 12:50 | Remise de paniers repas | |
| 13:00 | | |

Légende

Ouverture/clôture

Conférences plénières

Sessions orales

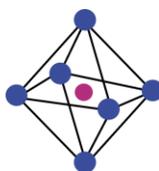
Sessions Posters

Repas, pauses + posters

MARDI 3 JUIN Session « Générale »

-
- 9:00-12:30 – **Ecole Thématique Benoît Naït-Ali et Nicolas Tessier Doyen** p. 4-6
Caractérisation thermique et mécanique des matériaux.
- 12h30-14h00 : déjeuner et accueil**
- 14:15 – **François Xavier Chatenet** (conférence plénière) p. 7
Kaolin et pétunzé en Limousin au XIXe siècle.
- 15:15 – **Jean-Christophe Viennet** p. 8
*Origine pré-accrétionnaire des minéraux argileux dans les objets chondritiques de type CI ?
Indices minéralogiques et état d'oxydation du fer de la météorite d'Orgueil.*
- 15:35 – **Elise Le Gougec** p. 9
*Vers une reconstruction de sols fertiles à l'échelle de l'agrégat : développement des méthodes
d'obtention des agrégats et amélioration de la compréhension des processus d'agrégation à
partir de matériaux argileux excavés.*
- 15:55 – **Öykü Ataytur** p. 10
*Deciphering Multi-Phase Weathering in Lateritic profiles from central Amazonia: Insights from
Kaolinite Crystal Chemistry and Geochronology.*
- PAUSE : café (POSTERS)**
- 16:50 – **Dimitri Prêt** p. 11
*Distribution de taille de pores complète des roches argileuses par couplage d'isothermes
d'adsorption de gaz sur blocs, de porosimétrie mercure et de nano-tomographie de rayons X de
laboratoire.*
- 17:10 – **Lucas Désert** p. 12
*Dynamique du front de diffusion de l'eau dans une illite désaturée en eau : Mesure par
tomographie de neutrons et modélisation associée.*
- 17:30 – **Jean Maillet** p. 13
Impact de la teneur en eau sur le transport du Sr dans une alluvion limono-argileuse.
- 17:50 – **Marine Bonnet** p. 14
*Etude du rôle des minéraux argileux dans l'impact d'un pilote d'exploitation d'uranium par in
situ recovery (ISR) acide : des expériences en colonne au pilote associés à la modélisation de
transport réactif.*

**18h10 – SESSION POSTER + ACTION LABORATOIRE DURABLE et REPAS (sur site)
(CA GFA en parallèle 18h10-19h)**

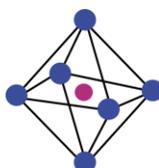


MERCREDI 4 JUIN

Session « Matériaux et procédés »

- 08:30 – **Philippe Hauza** (conférence plénière) p. 15-16
Panorama de l'usage des argiles dans la construction en 2025 (part1).
- 09:30 – **Cécile Pagnoux** p. 17
Les émulsions, comme template de porosité, pour l'impression 3D de céramiques à base d'halloysite.
- 09:50 – **Erwan Paineau** p. 18
Impression de particules colloïdales d'imogolite à l'aide de microbulles pilotées par laser.
- 10:10 – **Fleur Guillemain** p. 19
Etude du comportement en température d'un kaolin enrichi en oxyde ferrique sous atmosphère réductrice.
- PAUSE : poster - café**
- 10:50 – **Anass El Khomsi** p. 20
Etude de l'effet de la température sur les caractéristiques structurales et physicochimiques des géopolymères.
- 11:10 – **Wilfried Cyrille N'Cho** p. 21
Développement d'un revêtement intumescent à base de géopolymère sur du substrat en acier.
- 11:30 – **Berthe Irma Moongon Obam** p. 22
Potentialités des argiles de Pitoa (Nord Cameroun) pour la production de Briques cuites.
- 11:50 – **Hanane Miri** p. 23
Durabilité et performances physico-mécaniques des Matériaux céramiques écologiques à base des argiles d'Oujda (Maroc nord-oriental).

12h10-13h40 : déjeuner (POSTERS)



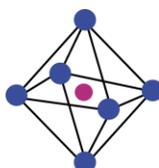
MERCREDI 4 JUIN

Session « Industriels et partenariats »

- 13:40 – **Philippe Dhervilly** (*conférence plénière*) p. 24-25
Panorama de l'usage des argiles dans la construction en 2025 (part2).
- 14:40 – **Ali Dhaini** p. 26
Optimisation de la Procédure de Synthèse d'Hybrides Organiques-Inorganiques de Type Talc par Procédé Sol-gel.
- 15:00 – **Claire Dazon** p. 27
Composites à base d'argiles : des solutions innovantes et biosourcées pour une agriculture intelligente et durable.
- 15:50 – **Nour Ben Haj Yahia** p. 28
Effect of Montmorillonite Modification on Its Antibacterial Mechanism.
- 16:10 – **Michael Descostes** p. 29
L'étude des minéraux argileux et impact environnemental des mines d'Uranium.
- 16:30 – **Fabien Baron** p. 30
Identification et localisation des minéraux marqueurs d'altération hydrothermale par spectroscopie Vis-NIR-SWIR portable.
- 16:50 – **Murielle Perronnet** p. 31
Les argiles, matières premières clé pour l'industrie céramique mais dont toutes les subtilités ne sont pas encore comprises.

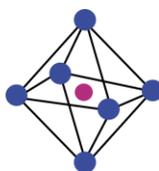
17h10 : SESSION POSTER + ACTION LABORATOIRE DURABLE

DEPART (18 h et 18 h 45 – transport en commun) → Afterwork et buffet en centre-ville



JEUDI 5 JUIN Session « Générale »

- 08:30 – **Laurent Michot** (*conférence plénière*) p. 32
Prix Jacques Mering 2024
- 09:30 – **Baptiste Dazas** p. 33
LamelODF : un nouveau logiciel de cartographie de l'orientation des minéraux lamellaires par diffraction en 2D.
- 09:50 – **Jeanne Maucourt** p. 34
Préservation des artefacts en terre crue : la minéralogie quantitative au service des tablettes mésopotamiennes.
- PAUSE : Café**
- 10:30 – **Maëva Guillot** p. 35
Hybrid clay pigments: the influence of lamellar clays and intercalation on structural properties.
- 10:50 – **Adam Nelson** p. 36
Comment obtenir des hydroxydes double lamellaires à base de manganèse et de fer stables ?
- 11:10 – **Christian Ruby** p. 37
Stabilité d'un hydroxyphosphate FeII-FeIII obtenu par échange d'ions d'un précurseur rouille verte chlorurée.
- 11:30 – **Liva Dzene** p. 38
Spéciation de l'aluminium dans les Matériaux de type saponite en fonction du pH de synthèse.
- 11:50 – **Assemblée Générale du GFA**
12:30 – **Remise des prix et clôture**
- 12h50 : Remise de paniers repas**



POSTERS

p. 39-53

Reza Aghlmand

Influence of texture on the diffusion of water in polyphasic porous clay media.

Claire Dazon

Enjeux de la caractérisation des composites argiles/algues pour les applications en nutrition animale.

Aurélié Dumont

Systèmes à base d'argile pour la libération stimuli-contrôlée de molécules actives.

Tristan Dullin

Synthesis and characterization of Hybrid talc like materials (HTM) for dye encapsulation and use as specific reagent for 3D Printing.

Malgorzata Grybos

Bioweathering of nano-sized nontronites by soil bacteria

Dorian Launai

Impact du métakaolin et des activateurs sur les propriétés des Matériaux à activation alcaline.

Delphine Masson

Influence de la cristalochimie sur l'altération (bio)géochimique des argiles ferrifères : étude expérimentale sur système modèle.

Francisco Nelson

Incorporation of natural clay in aerogels for efficient heavy metals removal from water.

Flora Parrotin

Confinement properties of zeolite-rich rocks with respect to water and various ionic tracers.

Thomas Perrot

Influence de la formulation de pâtes argileuses sur les propriétés de plasticité et le comportement au séchage.

Soraya Randresiarison

Caractérisation physico-chimique des argiles d'altération du massif volcanique de l'Ankaratra (Madagascar) pour applications céramiques.

Hao Wang

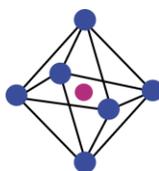
Impact of intercalated anions and trivalent metal cations on the photocatalytic activity of Zn-based LDH derived mixed oxide.

Iffat Qoudsiyyah Maury Njoya

Effect of peanut shells on the properties and microstructure of porous ceramics using clays.

Héloïse Verron

Présentation des activités du laboratoire ERM.



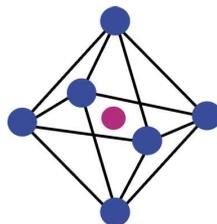
Mardi 3 juin (matin)

Ecole thématique

"Etude des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux"

Benoît Naït-Ali est maître de Conférences depuis 2009. Il est actuellement responsable de la spécialité Céramique Industrielle à l'ENSIL-ENSCI (Univ. Limoges). Il dispense des enseignements, principalement sur, les propriétés physiques des matériaux et le séchage des céramiques. Il effectue sa recherche à l'IRCER (UMR CNRS 7315), sur les propriétés thermiques, et sur les transferts de chaleur et de masse qui ont lieu dans les matériaux céramiques durant les différentes étapes d'élaboration, telles que le séchage et le frittage.

Nicolas Tesser-Doyen est maître de Conférences à l'Université de Limoges depuis 2005. Ses activités de recherche à l'IRCER portent sur les procédés céramiques, le comportement mécanique et thermique de matériaux réfractaires composites ainsi que sur les microstructures contrôlées de matériaux à base de minéraux argileux



Propriétés mécaniques et thermomécaniques : quelques notions et exemples appliqués aux céramiques à base d'argile

Nicolas Tessier-Doyen

*Laboratoire IRCER (Institut de Recherche sur les Céramiques), Université de Limoges, 12
rue Atlantis, 87068, Limoges, France*

Courriel : nicolas.tessier-doyen@unilim.fr

Du fait de leurs liaisons chimiques à caractère fortement ionio-covalent, les matériaux céramiques sont réputés pour leur propriétés uniques parmi lesquelles des températures de fusion élevées, une faible dilatation thermique, une grande dureté et une bonne résistance chimique en particulier à haute température. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient majeur d'être fragiles, c'est à dire qu'ils résistent très mal aux chocs mécaniques.

On se propose ici de rappeler d'abord la définition des différentes propriétés mécaniques et thermomécaniques des céramiques (propriétés d'élasticité, contrainte à la rupture, ténacité, énergie de rupture, coefficient d'expansion thermique,...). Puis l'objectif est de détailler le principe et certaines méthodologies relatives aux techniques expérimentales de caractérisation permettant de les déterminer. Enfin, différents exemples de résultats issus d'études consacrées spécifiquement à des matériaux à base d'argile sont présentés : les relations entre ces propriétés macroscopiques et la microstructure (plus particulièrement l'effet des microdéfauts – porosité et microfissures - et de l'anisotropie intrinsèque) ainsi que les variations significatives de ces propriétés avec la température (traitement thermique en cours d'élaboration ou cyclages thermiques répétés en conditions de service) seront notamment abordées.

Propriétés thermiques des céramiques à base d'argile

B. Nait-Ali, J. Bourret, G.L. Lecomte-Nana, D.S. Smith

*Université de Limoges, IRCER, UMR CNRS 7315, 12 rue Atlantis, F-87068 Limoges,
France*

Courriel : benoit.nait-ali@unilim.fr

Les propriétés thermiques des céramiques sont d'une importance cruciale pour l'étude des transferts de chaleur durant l'utilisation des matériaux. Les propriétés finales du matériau, capacité thermique et conductivité thermique, dépendent largement de sa composition et de sa microstructure, et elles déterminent le comportement du matériau dans les conditions de son utilisation. Par ailleurs, l'étude de l'évolution des propriétés, lors d'une étape d'un procédé de fabrication, comme le séchage ou le traitement thermique, est également essentielle pour améliorer la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui s'opèrent.

Le cours traitera en premier lieu la capacité thermique, en illustrant et expliquant son évolution lors d'un traitement thermique. L'influence de la présence d'eau ainsi que les transformations physico-chimiques qui s'opèrent lors de la cuisson seront détaillées. Les participants pourront également réaliser un calcul de capacité thermique basé sur l'utilisation de la loi des mélanges, pour un kaolin, en tenant compte de la contribution des groupements hydroxyles. Enfin d'un point de vue pratique, nous verrons comment ces données peuvent être utilisées pour évaluer l'énergie théorique nécessaire pour réaliser un traitement thermique.

Le cours abordera également la conductivité thermique, en mettant l'accent sur l'influence de la nature des phases, d'une part, et sur les paramètres de la microstructure, d'autre part. Des modèles analytiques seront présentés pour l'estimation de la conductivité thermique d'un matériau poreux. Ces modèles peuvent se révéler très utiles dans des cas pratiques, pour une estimation rapide de la conductivité thermique, et ils seront utilisés pour illustrer les performances d'isolation thermique de céramiques poreuses réalisées à partir de matières premières argileuses.

Mardi 3 juin (après-midi)

Session « Générale »

Conférence plénière

Kaolin et pétunzé en Limousin au XIXe siècle

F.X. Chatenet

Société Géologique du Limousin

Nul n'ignore que Limoges doit son épanouissement à l'industrie porcelainière grâce à la découverte du kaolin près de Saint-Yrieix en 1769. Néanmoins bien d'autres gisements existent en Limousin, chacun avec ses spécificités. Par ailleurs, de nombreuses autres roches régionales moins célèbres ont été nécessaires à la composition de la porcelaine : la pegmatite des monts d'Ambazac et du Vigen, le quartz du Dorat et de Saint- Quentin, etc. Leur extraction et leur minéralurgie ont occupé près d'un millier de personnes pendant un siècle.

Origine pré-accrétionnaire des minéraux argileux dans les objets chondritiques de type CI ? Indices minéralogiques et état d'oxydation du fer de la météorite d'Orgueil.

J.-C. Viennet¹, K. Amano¹, L. Delbes¹, B. Lavina^{2,3}, F. Hubert⁴, S. Bernard¹, S. Yaroslavtsev⁵, D. Bessas⁵, A. Chumakov⁵, J.-P. Celse⁵, M. Gounelle¹, L. Remusat¹ & M. Roskosz¹.

¹Muséum National d'Histoire Naturelle, Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie, Paris, France.

²Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

³Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

⁴Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers, F-86073 Poitiers Cedex 9, France.

⁵European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble, France.

Courriel : jean-christophe.viennet@mnhn.fr

Les phyllosilicates constituent les phases principales des matériaux carbonés de type Ivuna (CI) et représentent les principaux vecteurs de l'eau (sous forme de groupes hydroxyles structuraux) [1] ainsi que d'une partie de la matière organique adsorbée à leur surface [2] [3]. Comprendre leur formation est donc essentiel pour reconstituer l'histoire de l'eau et du carbone dans le Système solaire primitif. Bien qu'ils soient généralement interprétés comme des produits d'une altération aqueuse poussée dans des conditions astéroïdales, leur présence dans les chondrites CI — dont la composition chimique globale reflète celle de la photosphère solaire — demeure paradoxale [4] [5].

Pour explorer leurs processus de formation, nous avons caractérisé la structure cristalline et la proportion de phyllosilicates dans la météorite CI Orgueil à l'aide de la modélisation des profils de diffraction des rayons X (DRX) sur des préparations orientées, ainsi que par spectroscopie Mössbauer à température ambiante et à l'hélium pour déterminer les valences du fer.

La modélisation des profils DRX confirme la présence de smectite et de serpentine discrètes, ainsi que de deux minéraux interstratifiés (MLMs) empilés de manière aléatoire (type R0) : serpentine-mica (90 %-10 %) et serpentine-smectite-mica (50%-30%-20%), ce dernier étant dominant dans toutes les fractions granulométriques. La spectroscopie Mössbauer révèle que la serpentine discrète et le MLM serpentine-mica de type R0 sont riches en Fe²⁺, tandis que la smectite discrète et le MLM serpentine-smectite-mica de type R0 contiennent 80% de Fe³⁺.

La coexistence de ces différentes valences du fer, la structure argileuse inhabituelle de type serpentine-smectite-mica, la présence de feuillet de mica au sein des MLMs et leur homogénéité structurale quelle que soit la taille des particules semblent incompatibles avec une altération aqueuse à basse température à l'équilibre. Ces observations soutiennent plutôt une origine pré-accrétionnaire des phyllosilicates, probablement liée à des interactions gaz-grains ou à un processus de condensation.

Remerciements :

Nous remercions le soutien financier du DIM-Map ACAV+ (projet PARYUGU – porteur : M.R.) ainsi que celui du Conseil européen de la recherche (ERC) pour le financement du projet HYDROMA (convention de subvention n° 819587 – porteur : L.R.) et de l'ATM 2022 projet "Orgueil" (OE-7590). Les auteurs souhaitent également remercier le Muséum national d'histoire naturelle pour le prêt du spécimen N°234 de la météorite d'Orgueil.

Références :

- [1] Yokoyama, T., et al., 2022. Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites. *Science* eabn7850.
- [2] Viennet, J.-C., et al., 2023. Interaction between clay minerals and organics in asteroid Ryugu. *Geochem. Perspect. Lett.* 25, 8–12.
- [3] Bahae- eddine, et al., 2024. Four- dimensional- STEM analysis of the phyllosilicate- rich matrix of Ryugu samples. *Meteorit. Planet. Sci.* 59, 2002–2022.
- [4] Brearley, A.J., 2014. Nebular Versus Parent Body Processing, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 309–334.
- [5] Lodders, K., 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *Astrophys. J.* 591, 1220–1247.

Vers une reconstruction de sols fertiles à l'échelle de l'agrégat : développement des méthodes d'obtention des agrégats et amélioration de la compréhension des processus d'agrégation à partir de matériaux argileux excavés

E. Le Gougec¹, F. Hubert¹, B. Dazas¹ & S. Coussy²

¹*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) - CNRS, Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France*

²*Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM), centre scientifique et technique, 45060 Orléans Cedex 02, France*

Courriel : elise.le.gougec@univ-poitiers.fr

Les politiques et réglementations française et européenne sont de plus en plus sensibles à la préservation et à la renaturation des sols dégradés. En France, un objectif national d'absence de toute artificialisation nette des sols en 2050 a récemment été instauré, ouvrant la voie à de nouvelles pratiques d'aménagement du territoire. Ainsi, des alternatives se développent pour reconstruire des sols fertiles à partir de matériaux d'excavations. Ces matériaux représentent plus de 130 millions de tonnes générées par an en France, et restent peu valorisés. Par conséquent, cette ressource peu exploitée pourrait, au service d'une économie circulaire, permettre une renaturation des espaces artificialisés en utilisant une technique de génie pédologique spécifique : la construction de Technosols.

À ce jour, les Technosols construits sont réalisés par superposition de couches, mimant l'organisation naturelle des sols en horizons. Cependant, une dégradation et un tassement significatif des Technosols construits sont observés, en partie dus à l'absence d'une structuration du matériau lors de sa mise en place. En effet, la structuration spécifique du sol et les propriétés physiques qui en résultent dépendent de sa structure agrégée qui contrôle sa stabilité ainsi que la circulation et la rétention des fluides qu'il contient. La minéralogie et particulièrement les minéraux argileux jouent un rôle primordial dans la structuration en agrégats des sols et sur leur stabilité structurale.

Une précédente étude [1] a mis en lumière que l'apport de minéraux argileux de type smectite semble promouvoir l'agrégation. Cependant, les agrégats formés se sont révélés instables mécaniquement lors de l'humectation. La question de la stabilité à l'eau de ces agrégats reste capitale car elle détermine la possibilité de rendre opérationnel le procédé dans des conditions naturelles.

La présente étude se base sur des terres excavées du Grand Paris (Alluvions anciennes, Calcaire St Ouen, Sable de Beauchamp, Marnes et caillasses, Calcaire grossier inférieur & supérieur, Fausses glaises et Argiles plastiques) qui ont été caractérisées par Diffraction des Rayons-X (DRX) sur poudres totales. Les minéraux argileux quantifiés par affinement Rietveld sont essentiellement des kaolinites et des illites, ainsi que des minéraux fibreux tels que la palygorskite et la sépiolite. La présence de smectite étant négligeable dans ces échantillons (<5%), la formulation des agrégats sera réalisée à l'aide de minéraux argileux peu sensibles à l'eau afin d'améliorer la stabilité des agrégats. Les analyses minéralogiques et granulométriques en cours couplées aux premiers essais de formulation et tests de stabilités structurales seront présentés et discutés dans l'optique d'améliorer notre compréhension des processus d'agrégations dans les Technosols construits.

Remerciements :

Cette étude a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence ANR 22 EXSS 0011.

Références :

[1] S. El Farricha, « Fabrication d'agrégats à partir de déchets : Recherche sur l'incorporation d'argiles réactives dans les matériaux dédiés aux filières de construction de sol », 2022.

Deciphering Multi-Phase Weathering in Lateritic profiles from central Amazonia: Insights from Kaolinite Crystal Chemistry and Geochronology

Ö. Ataytür¹, T. Allard¹, C. Gautheron², E. Balan¹, R. Messias¹, D. Calmels³, D. Guinoiseau³, J. Bouchez⁴, Z. Fekiacova⁵, F. Genezini⁶, A. Somogyi⁷ & A. Horbe⁸

¹IMPMC, UMR, CNRS 7590, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

²ISTerre, Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, 38041, Grenoble, France

³GEOPS, UMR 8148, Université Paris-Saclay, CNRS, Orsay, France

⁴Institut de Physique du Globe de Paris 75005, France

⁵CEREGE, Université d'Aix Marseille, France

⁶IPEN, Sao Paulo, Brazil

⁷SOLEIL synchrotron, Saint-Aubin, France

⁸Instituto de Geociências, Universidad de Brasilia, Brazil

Courriel : oyku.ataytur@sorbonne-universite.fr

Geodynamic processes and climate are key drivers in forming and transforming weathering covers across Earth's surface. Among these, lateritic profiles are remarkably widespread, extending over nearly one-third of the continental landmasses and covering up to 80% of the Brazilian Amazon Basin, the whole Basin having an area of approximately 6.1×10^6 km². Despite their simple mineralogy, primarily composed of kaolinite, iron oxides, and residual primary minerals, lateritic profiles represent complex, open systems that preserve records of successive weathering episodes. Distinguishing these multiple generations of secondary minerals and establishing their chronology is thus essential to reconstruct the evolution of lateritic profiles over geological time.

Crystal-chemical investigations of kaolinite, particularly through electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, have proven highly effective in deciphering weathering histories by providing structural disorder parameters and geochronological insights [1,2]. In particular, it is now confirmed that radiation-induced defects revealed by EPR can be used as geochronometers on a large geological time scale [3]. When integrated with complementary dating techniques—such as (U-Th)/He for iron oxides and K/Ar or Ar/Ar for manganese oxides—this multi-proxy approach substantially enhances our understanding of the temporal evolution of lateritic profiles within the Amazon Basin [4]. Earlier studies applying kaolinite dating to profiles developed on the Alter do Chão Formation near Manaus revealed major weathering episodes during the Paleogene (in the deeper horizons) and Late Miocene (in surface layers), suggesting phases of profile rejuvenation in the upper horizons [1, 5, 6].

This study examines a lateritic profile formed on the Proterozoic siliciclastic sediments of the Prosperança Formation, located in the Presidente Figueiredo district, approximately 140 km north of Manaus. Unlike previously studied sites, this profile is developed over a different parent lithology and includes a prominent duricrust. Using EPR spectroscopy, we identify two sets of kaolinite populations formed under contrasting environmental conditions below and above the duricrust. The subsequent dating of the corresponding generations enabled a new reconstruction of a multi-phase weathering history, with kaolinites embedded in the duricrust corresponding to periods already revealed in the region, and shedding light on the relationship with major paleoclimatic transitions in central Amazonia.

- [1] Balan E., et al. (2005). Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 69, 9, pp 2193-2204.
- [2] Balan E., et al. (2007). Inheritance versus neof ormation of kaolinite during lateritic soil formation: a case study in the middle Amazon basin. *Clays and Clay Minerals* 55, 3, pp 253-259.
- [3] Allard T. et al. (2025) EPR dating of clay minerals formation through geological times: benchmarking from the Quaternary to the Neoproterozoic era. *American Journal of Science*, 325.
- [4] Allard T. et al. (2018) Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia. *Chemical Geology*, 479, 136-150.
- [5] Ansart C. et al. (2025) Lateritic Cenozoic paleoenvironmental and paleoclimatic conditions in the Central Amazon basin, Brazil, inferred from mineralogy, geochemistry and geochronology *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 662, 15 March 2025, 112674
- [6] Guinoiseau D. et al. (2021). Tropical weathering history recorded in the silicon isotopes of lateritic weathering profiles. *Geophysical Research Letters*, pp 48.

Distribution de taille de pores complète des roches argileuses par couplage d'isothermes d'adsorption de gaz sur blocs, de porosimétrie mercure et de nano-tomographie de rayons X de laboratoire

D. Pret*¹, S. Rogers Evarist¹, A. Mazurier¹, M. Faivre¹ & R. Giot¹

¹IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 / Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France

Courriel : dimitri.pret@univ-poitiers.fr

La distribution de la taille des pores des roches argileuses et des sols est cruciale pour comprendre et modéliser les échanges de cations, la migration des gaz, la diffusion des solutés et le comportement hydromécanique. Cela résulte de la proportion d'eau libre et de celle dans la double couche diffuse à la surface des minéraux, ainsi que des pressions capillaires et osmotiques, qui sont contrôlées par la taille des pores. Les méthodes conventionnelles, telles que la porosimétrie par intrusion de mercure et les isothermes d'adsorption de gaz, sont généralement utilisées pour caractériser le réseau de pores sur une large gamme d'échelles. Cependant, les isothermes sont appliquées à des échantillons de poudres broyées, ce qui n'est pas approprié pour sonder une microstructure préservée. Ainsi, les deux types de distribution de la taille des pores fournis ne coïncident jamais à notre connaissance. C'est pourquoi des expériences d'adsorption d'azote ont été menées sur des blocs de roche non perturbés en utilisant une approche innovante avec un contrôle cinétique de l'équilibre d'adsorption [1]. L'analyse de la taille des pores a été réalisée en simulant des isothermes avec des noyaux Grand Canonical Monte Carlo. Cette approche a été appliquée aux argilites du Callovo-Oxfordien, qui devraient accueillir le centre de stockage des déchets nucléaires français. Pour la première fois, cette étude fournit un ensemble complet de données comparables entre la porosimétrie par intrusion de mercure et les isothermes d'adsorption de gaz, en mesurant avec précision les distributions de taille de goulot et de corps des pores. Cependant, il est important de noter que ce couplage ne sonde que les pores allant des plus petits micropores jusqu'aux macropores de 600 nm. Par conséquent, une description complète du réseau de pores n'est pas encore atteinte. Les plus grands pores manquants ont été imagés par nano-tomographie de rayons X de laboratoire sur une carotte de 1,5 mm de large et avec une taille de voxel de 295 nm. Des algorithmes avancés développés en interne ont été appliqués pour débruiter et restaurer le volume numérique, ainsi que pour détecter les pores. La segmentation des pores a permis d'estimer leur distribution de taille, qui a été utilisée pour compléter un bilan complet du réseau de pores.

Pour illustrer l'impact de l'amélioration de la distribution de la taille des pores, un modèle multi-échelle implémenté dans le logiciel Code_Aster Finite Element [2] a été utilisé pour simuler une courbe expérimentale de pression de gonflement enregistrée sur l'argilite du Callovo-Oxfordien. Les résultats ont montré une amélioration significative de la cohérence avec les données expérimentales.

Remerciements :

This work was realized with financial support from the French government program "Investissements d'Avenir" (EUR INTREE, reference ANR-18-EURE-0010) and the program NEEDS-MIPOR.

References:

- [1] Matskova N., Prêt D., Gaboreau S., Cosenza P., Brechon R., Gener I., Fialips C.I., Dubes G., Gelin F. (2017) Towards a Balance of Pore Size Distribution in Non-Conventional Hydrocarbon Reservoirs: a Combination of Bulk Techniques Applied to Comparable Sub-Samples Localized by 3D X-ray μ Tomography. Proceeding of the Unconventional Resources Technology Conference held in Austin, Texas, USA, 24-26 July 2017. DOI 10.15530-urtec-2017-2689299.
- [2] Mhamdi Alaoui H., Giot R., Prêt D., Cosenza P., Hedan S. (2023) Development and numerical implementation of a multiscale constitutive law for double-porosity clayey geomaterials. Computers and Geotechnics, 61, 105612.

Dynamique du front de diffusion de l'eau dans une illite désaturée en eau : Mesure par tomographie de neutrons et modélisation associée

L. Désert^{1,2,3}, S. Savoye³, E. Tertre¹, A. Tengattini⁴, A. Mazurier¹, B. Dazas¹, L. Michot⁵,
P. Henocq², C. Tournassat⁶ & E. Ferrage¹

¹IC2MP, Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, 86000, Poitiers, France

²Andra, 1/7 rue Jean Monnet, 92298, Châtenay-Malabry, France

³CEA, Service de Physico-Chimie, Université Paris Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France

⁴ILL, 71 avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, France

⁵Phénix, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France

⁶ISTO, Université d'Orléans, 1A Rue de la Férollerie, 45071, Orléans, France

Courriel : lucas.desert@cea.fr

En raison de leurs propriétés de confinement, les milieux poreux argileux sont couramment utilisés comme barrières contre la propagation des contaminants. En France, l'argilite du Callovo-oxfordien (Cox) a été choisie pour accueillir un centre de stockage de déchets nucléaires de haute et moyenne activité à vie longue. Les remblais constitués d'argilite de Cox devraient être partiellement saturés en eau en raison de la libération de dihydrogène due à la corrosion des composés métalliques.

Pour déterminer les propriétés de diffusion d'un milieu poreux dans des conditions partiellement saturées en eau, la technique de diffusion traversante couplée à la technique osmotique peut être utilisée [1]. Cette dernière permet d'appliquer une force osmotique empêchant la saturation totale de l'échantillon en eau. Les résultats dans des conditions partiellement saturées en eau ont montré une réduction significative des flux diffusifs des traceurs de l'eau dans l'argilite du Cox par rapport aux conditions totalement saturées. Cette chute est bien reproduite qualitativement par les modèles ; cependant pour un taux de saturation en eau donné, la comparaison entre flux simulés et mesurés, montre que ceux calculés chutent beaucoup moins que ceux qui sont mesurés (jusqu'à un facteur 10) [2].

L'objectif de cette étude est de suivre la dynamique du front de diffusion de H₂O dans un milieu poreux argileux composé d'illite (minéral argileux prédominant dans l'argilite de Cox) au cours d'une expérience de diffusion traversante en utilisant l'imagerie par neutrons (résolution ~30 µm). Les expériences ont été réalisées à deux niveaux de saturation en eau ($S_w=1$ et $S_w=0,9$). La porosité accessible à la phase liquide a été initialement saturée de D₂O (qui a une opacité aux neutrons un ordre de grandeur plus faible que le H₂O, permettant de le distinguer). Le réservoir amont du dispositif de diffusion traversante a ensuite été remplacé par H₂O au temps zéro de l'expérience, et le front de diffusion de H₂O dans le milieu poreux a été suivi en fonction du temps (de 0 à 10 h, avec des tomographies de 20 minutes). Le remplacement progressif de D₂O par H₂O a entraîné une différence de niveau de gris. Après avoir converti les profils de niveaux de gris en concentrations, une comparaison a été effectuée avec les flux diffusifs obtenus par mesure classique de diffusion traversante (analyse chimique des réservoirs aqueux).

A la résolution spatiale utilisée, les résultats indiquent que la distribution de l'eau est homogène, quelque soit le niveau de saturation en eau considéré. De plus, le déplacement du front de diffusion est plus lent dans des conditions partiellement saturées que dans des conditions totalement saturées. Enfin, un modèle prenant en compte la variation des conditions limites s'opérant de part et d'autre du milieu poreux au cours de l'expérience et interprétant correctement les profils mesurés aux neutrons, a permis de montrer que les coefficients de diffusion effectifs de l'eau obtenus par la simple analyse des compositions chimiques des réservoirs aqueux peuvent être sous-estimés de l'ordre d'au moins 30%.

Références :

- [1] Savoye S., Page J., Puente C., Imbert C. & Coelho D. (2010) New Experimental Approach for Studying Diffusion through an Intact and Unsaturated Medium: A Case Study with Callovo-Oxfordian Argillite. *Environ. Sci. Technol.* **44** (10), 3698–3704.
- [2] Yang Y., Churakov S.V., Patel R.A., Prasianakis N., Deissmann G., Bosbach D. & Poonosamy J. (2024) Pore-Scale Modeling of Water and Ion Diffusion in Partially Saturated Clays. *Water Resour. Res.* **60**.

Impact de la teneur en eau sur le transport du Sr dans une alluvion limono-argileuse

J. Maillet^{1,2}, S. Savoye¹ & C. Latrille¹

¹CEA, Service de Physico-Chimie, Université de Paris-Saclay 91191, Gif-sur-Yvette, France

²E2Lim, Université de Limoges 87060, Limoges, France

Courriel : jean.maillet@unilim.fr

L'évaluation de l'impact des installations nucléaires sur l'environnement repose sur la capacité à prédire le comportement des contaminants dans des milieux naturels complexes. Deux processus sont mis en avant : l'écoulement de l'eau et les interactions physico-chimiques entre le solide et la solution. Cette étude vise à prédire le transport du strontium (Sr) dans les alluvions en combinant des modèles de transport et de réactivité chimique.

Le dispositif expérimental [1] consiste en une colonne de verre de 7 cm remplie d'une alluvion argilo-limoneuse avec une CEC de 6,9 meq/100g⁻¹. La phase réactive a été identifiée par DRX et simplifiée à 93 % d'illite et 7 % de smectite. La teneur en eau est imposée par une succion à la base de la colonne et maintenue grâce à un écoulement constant, tandis que le sommet de la colonne est ouvert à l'atmosphère [2]. Ces expériences de traçage sont interprétées à l'aide du module de transport HP1 de HYDRUS-1D, couplé au code biogéochimique PHREEQC, paramétré avec un modèle d'échange d'ions multi-site.

Les courbes de percée expérimentales effectuées à des teneurs en eau de 0,46 (carré), 0,24 (croix), 0,21 (rond) et 0,19 (losange) sont présentées dans la figure 1. Les résultats de modélisation (trait continu) permettent d'associer la diminution du taux de saturation dans la colonne à une réduction de la dispersivité des traceurs et du coefficient de transport de masse. La diminution de la dispersivité serait liée à une réduction de la variation des vitesses d'écoulement plutôt qu'à une simplification des voies d'écoulement, en raison du processus de rétention chimique.

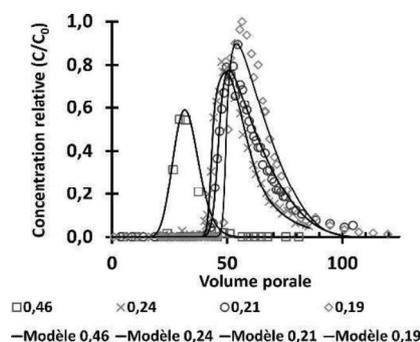


Figure 1. Courbe de retour expérimentale (point) et modélisé (trait) du Sr en condition saturé et insaturé.

Pour conclure, les processus d'interaction chimique contrôlent la migration des éléments réactifs dans les milieux poreux. Néanmoins, en condition partiellement saturée en eau, la dispersion du traceur augmente significativement. Cette augmentation peut s'expliquer par plusieurs facteurs : (1) l'accroissement de la complexité des chemins d'écoulement (condition inerte), (2) l'augmentation du temps d'équilibre entre les régions mobiles et immobiles, et (3) la réduction de l'influence de la dispersion hydrodynamique (condition réactive).

Remerciements :

Cette étude a été financée par Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives. Les auteurs remercient Hélène Isnard, Emilie Thory et Elise Fayette pour leur soutien analytique en ICP/MS et pendant les expériences de traçage en colonne.

Références :

- [1] Latrille, C., Wissocq, A., Beaucaire, C., and Bildstein, O., 2021. Reactive transport of strontium at two laboratory-scale columns: Experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 242, 103850
- [2] Maillet, J., 2024. Etude du transport réactif du Cs et Sr dans un sédiment partiellement saturé en eau : application au site CEA de Cadarache. <http://www.theses.fr/2024UPASF062/document>.

Etude du rôle des minéraux argileux dans l'impact d'un pilote d'exploitation d'uranium par *in situ* recovery (ISR) acide : des expériences en colonne au pilote associés à la modélisation de transport réactif.

M. Bonnet¹, V. Robin², F. Parrotin², N. Grozeva³, N. Seigneur³, S. Guillon³, B. Purevsan⁴, M.E. Batbaatar⁴ & M. Descostes^{1,3}

¹ORANO Mining, Département R&D Environnement, 125 avenue de Paris, 92330, Châtillon, France

²E2Lim, Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, 87060, Limoges, France

³Mines Paris Centre de géosciences, Université PSL, 35 rue St Honoré, 77330 Fontainebleau, France

⁴Badrakh Energy LLC, Jamyan Gun Avenue – 9, Sukhbaatar district, 1st khoroo, UB-14240, Mongolie

Courriel : marine.bonnet@orano.group

L'*in situ* recovery (ISR) est une technique minière mondialement utilisée pour l'extraction d'uranium présentant de nombreux avantages économiques et environnementaux (e.g., pas de générations de stériles ou résidus miniers) mais qui peut modifier la qualité des aquifères ciblés par l'exploitation. Elle consiste en la circulation de solutions lixiviantes d'acide sulfurique modérément acide (pH ~ 2) permettant la dissolution des phases porteuses d'uranium. La perturbation de la qualité des eaux se traduit notamment par une lente remontée post-ISR du pH au sein de l'aquifère liée à la présence de minéraux argileux gonflants, telles que les smectites. En effet, de par leurs propriétés de sorption, ces minéraux jouent un rôle primordial dans la mobilité des cations, remobilisant ainsi progressivement les H⁺ adsorbés pendant l'injection acide. Ce phénomène a par exemple été observé sur un pilote ISR exploité en 2011 au niveau du gisement d'Umnut en Mongolie où 12 ans post-ISR, le pH est remonté à ≈ 5 (contre pH ≈ 7 initialement) illustrant ainsi une atténuation naturelle de la perturbation géochimique générée par la phase d'acidification [1].

Ce travail se focalise sur une meilleure compréhension de ces processus au niveau du gisement de Zoovch Ovoo (situé à proximité d'Umnut) par leur étude de l'échelle du laboratoire à celle du pilote. Des expériences en colonne ont ainsi été menées reproduisant la phase de production avec l'injection d'H₂SO₄ ainsi que la phase d'atténuation naturelle avec la circulation de différentes solutions salines. Les résultats expérimentaux ont montré une bonne reproduction de ce qui a été observé sur le terrain pendant la phase ISR et montrent une remontée progressive du pH post-ISR. Ces résultats ont par la suite été couplés à un modèle de transport réactif 1D les reproduisant de manière satisfaisante et démontrant ainsi que la sorption est le phénomène principal contrôlant la dynamique du H⁺ et des autres cations [2].

Un modèle de transport réactif 3D prenant en compte les processus d'échange d'ions a par la suite été développé et appliqué à l'échelle du pilote ISR durant et après la phase de production. Le modèle reproduit les données de production et prédit une remontée lente du pH post-ISR similaire à celle observée lors des expériences en colonne, démontrant ainsi bien la réversibilité des processus de sorption et leur contrôle sur le retour aux conditions initiales de l'aquifère. L'étude multi-échelles du site de Zoovch Ovoo a permis de mettre en évidence le rôle primordial des minéraux argileux dans l'évolution de la qualité des eaux. La capacité de prédiction de l'empreinte environnementale de l'ISR via des modélisations de transport réactif représente un atout pour l'exploitant qui pourra optimiser sa stratégie de production et/ou réhabilitation pour une gestion de son impact à long terme.

Références :

- [1] Seigneur, N., Grozeva, N., Purevsan, B., & Descostes, M. (2024) Reactive transport modelling as a toolbox to compare remediation strategies for aquifers impacted by uranium in situ recovery. *Journal of Contaminant Hydrology*, **265**, 104392.
- [2] Bonnet, M., Robin, V., Parrotin, F., Grozeva, N., Seigneur, N., Batbaatar, M. E., & Descostes, M. (2024) Influence of clay minerals on pH and major cation concentrations in acid-leached sands: Column experiments and reactive-transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, **264**, 104363.

Mercredi 4 juin (matin)

Session « Matériaux et procédés »

Conférence plénière

Panorama de l'usage des argiles dans la construction en 2025

P. Hauza¹, P. Dhervilly², G. Luu³ & Romain Genna⁴

¹*Direction Technique, Recherche et Développement COLAS SA, 4, Rue Jean Mermoz, Bât B, 78771 Magny les Hameaux, France*

²*Directeur, Recherche et Innovation ARD Normandie Technologies, Espace Jean Monnet 14200 Hérouville Saint Clair*

³*Directeur du développement NEOCEM, 1, Rue de la Source, 59320 Hallenne les Haubourdin, France*

⁴*Ingénieur Procédés NEOCEM, 1, Rue de la Source, 59320 Hallenne les Haubourdin, France*

Courriel : philippe.hauza@colas.com

L'intervention ambitionne de dresser un panorama relativement exhaustif de l'usage des argiles dans le domaine de la Construction en 2025 et leur utilisation pour la décontamination de certains types de sédiments.

Les argiles sont des minéraux issus de l'altération ultime des roches de la croûte terrestre et sont à ce titre connues et employées telles que ou après transformation par l'Homme pour divers usages depuis la nuit des temps (exemple : poteries et contenants anciens, briques et bien évidemment plus récemment Céramiques). Toutefois, depuis la dernière décennie, leur usage tend à prendre une part de plus en plus importante et diversifiée dans le domaine de la Construction. Les constructeurs travaillent désormais les argiles principalement sous deux formes :

- Argiles crues,
- Argiles calcinées,

Dans le premier cas, les argiles peuvent être employées telles quelles, comme un mode constructif à part entière (construction en terre crue) ou après quelques transformations physico-chimiques destinées à les rendre compatible avec l'usage souhaité, le plus souvent comme phase plus ou moins réactive entrant dans la composition d'un liant hydraulique ou d'un béton.

Dans le second cas, les argiles sont broyées, séchées, puis calcinées entre 650 et 750°C pour provoquer une modification structurale qualifiée de dés hydroxylation. Cette dernière confère à l'argile calcinée des propriétés pouzzolaniques, c'est-à-dire une capacité de contribuer très significativement à une prise hydraulique pérenne à la condition expresse d'être employée dans un mélange contenant au moins une base forte.

Ce développement récent des argiles dans la construction s'appuie pour partie sur leur grande disponibilité à l'échelle française, comme mondiale, mais surtout sur le très faible impact carbone conféré soit par un emploi comme constituant direct, soit après transformation thermique, qu'il s'agisse de procédés de calcination traditionnels ou plus récemment de calcination flash.

Sur ce plan, les acteurs historiques pour le BTP français sont les sociétés :

- Argeco Développement (Méta kaolin flash),
- Imerys (Méta kaolin et méta kaolin flash).

La recherche de source d'argiles est également de plus en plus diversifiée, avec comme objectif premier de diminuer l'impact et la pression sur le milieu naturel. En effet, alors qu'initialement seules les argiles kaoliniques étaient employées dans le domaine de la Construction, de nouvelles propositions industrielles se construisent depuis ces dernières années en se fondant davantage sur le concept d'économie circulaire, permettant ainsi de valoriser :

- Des sédiments fins issus de dragages de rivières, de lagunes ou en mer (ex : Société ARD Normandie),
- Des boues de lavage ou des matériaux de découverte de carrières de roches massives (ex : société Materrup),
- Des déblais d'excavation de grands chantiers de Génie Civil (Ex : société Néo-Cem)

Dans le cadre de cet exposé, les procédés les plus conventionnels seront rappelés, mais non détaillés, de façon à privilégier les voies les plus récentes et innovantes.

Ainsi, selon la société ARD Normandie, les argiles sont largement utilisées pour la captation des métaux lourds dans les sédiments contaminés en raison de leur structure en feuillets et de leur grande capacité d'échange cationique. Elles piègent les polluants par adsorption, complexation ou échange ionique, réduisant ainsi leur mobilité et leur biodisponibilité.

Certaines argiles, comme la montmorillonite et l'attapulgite, sont particulièrement efficaces grâce à leur surface spécifique élevée et leurs charges négatives. L'ajout de matériaux modifiés, tels que des minéraux organo-modifiés, améliore encore leur performance en ciblant des polluants spécifiques.

Cette approche est utilisée pour la dépollution in situ ou l'amélioration des sédiments avant leur valorisation, contribuant ainsi à la réduction des impacts environnementaux et à une gestion plus durable des sédiments de dragage.

La société NeoCem se propose de présenter une approche innovante en considérant les chantiers de terrassement comme des "mines urbaines", valorisant les matériaux excavés non plus comme de simples déchets, mais comme des gisements de matériaux à part entière. Cette perspective s'appuie sur une analyse approfondie des matériaux excavés, prenant en compte leurs propriétés physiques et minéralogiques, au-delà de leur potentiel de pollution. Cette démarche favorise une filière à forte valeur ajoutée, offrant un exutoire compétitif pour les chantiers, stimulant la valorisation matière et bénéficiant à l'ensemble des acteurs du secteur.

La cartographie et la compréhension des enjeux liés à l'utilisation de chaque lithologie argileuse (transport, stockage, purification, utilisation, etc.) sont réalisées grâce à des outils géologiques et des retours d'expérience terrain. Après huit ans de R&D, cette approche a conduit à la construction d'une usine de production d'argiles calcinées dans l'Oise, d'une capacité de recyclage annuelle de 2x150 000 tonnes en régime nominal.

Un cas d'usage concret de cette valorisation est le traitement des argiles à meulière extraites du plateau de Saclay lors des travaux de la Ligne 18 du Grand Paris Express. Ces argiles ont été soumises à une "flash calcination", une technique de cuisson rapide à environ 750°C pendant quelques secondes, permettant de transformer ces matériaux en ingrédients cimentaires alternatifs pour la production de béton bas carbone. Avec 95 kgCO₂/t d'argiles calcinées, cette méthode présente l'avantage de réduire jusqu'à 80 % les émissions de CO₂ par rapport aux procédés traditionnels de fabrication du ciment. Les bétons ainsi produits répondent aux exigences de performance de la Société du Grand Paris (SGP) et ont été validés pour diverses applications, telles que les parois moulées, les éléments structuraux et les bétons de rechargement. Cette initiative illustre le potentiel de la flash calcination dans la valorisation des déblais de chantier, contribuant à une économie circulaire et à la réduction de l'empreinte carbone du secteur de la construction, y compris dans les cas les plus exigeants techniquement.

Depuis 2017, Neo-Eco & NeoCem accompagnent les parties prenantes SGP concernées dans cette démarche, et vont déployer le modèle à l'échelle pour les grands projets d'infrastructure en cours et à venir ; eg. Aéroports type ADP, Ports type Haropa, Canaux...

Les émulsions, comme template de porosité, pour l'impression 3D de céramiques à base d'halloysite

L. Mathieu, A. Aimable, J. Bourret, V. Pateloup & C. Pagnoux

IRCER, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges cedex

Courriel : cecile.pagnoux@unilim.fr

Le couplage du principe d'« emulsion templating » avec la fabrication additive est une méthode innovante pour l'élaboration de matériaux sur mesure à porosité hiérarchisée ; les gouttelettes d'émulsion constituant l'architecture de la porosité [1-2]. Des formulations de systèmes mixtes émulsion / suspension ont été développées dans une démarche de faible toxicité pour la santé et l'environnement, basées sur la combinaison d'une émulsion avec une huile végétale sans tensioactif, et d'une suspension d'halloysite. Ce phyllosilicate, de morphologie nanotubulaire, est connu pour sa capacité à stabiliser les émulsions de Pickering. Cette étude s'appuie, tout d'abord, sur l'influence de la formulation sur la distribution en taille des gouttelettes du mélange initial adapté au procédé de microextrusion. Ce procédé impose aux pâtes formulées, pour optimiser leur impression, à la fois plasticité et consistance qui peuvent être ajustées par des fractions variables d'huile et de solide. La porosité des structures céramiques imprimées a ensuite été caractérisée après élimination de la phase organique et à différentes températures de frittage. Cette approche permet d'obtenir des géométries complexes avec une porosité comprise entre 60% et 70% volumique, selon le traitement thermique, et une très bonne conservation de la forme des objets imprimés et de la structure poreuse créée par les gouttelettes d'émulsion (figure 1).

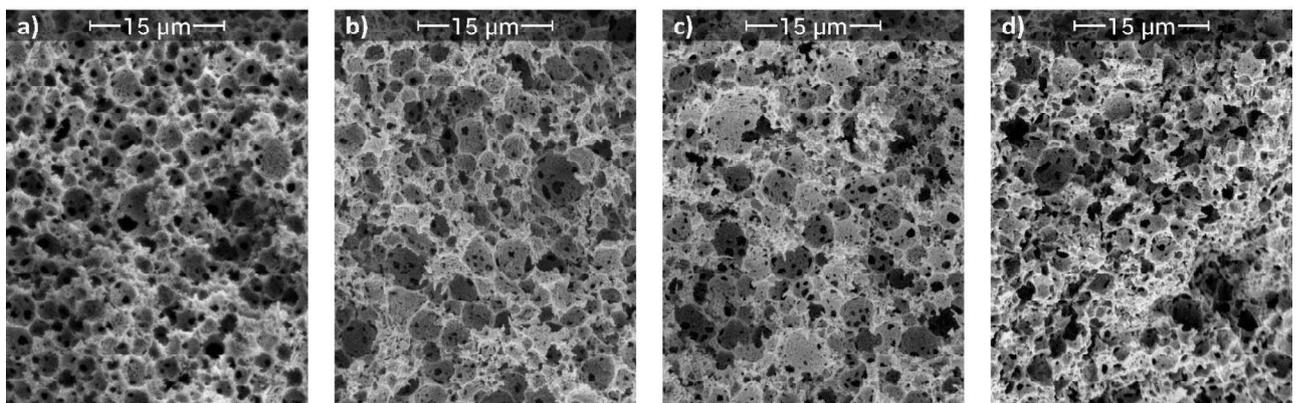


Figure 1. Clichés de MEB des microstructures d'échantillons d'une même formulation traités thermiquement à 650°C (a), 1200°C (b), 1300°C (c) et 1400°C (d)

Références :

- [1] C. Minas, D. Carnelli, E. Tervoort, et A. R. Studart, « 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics », *Advanced Materials*, vol. 28, no 45, p. 9993- 9999, 2016
- [2] M. R. Sommer, L. Alison, C. Minas, E. Tervoort, P. A. Rühs, et A. R. Studart, « 3D printing of concentrated emulsions into multiphase biocompatible soft materials », *Soft Matter*, vol. 13, no 9, p. 1794- 1803, mars 2017.

Impression de particules colloïdales d'imogolite à l'aide de microbulles pilotées par laser

C. Hotton¹, E. Paineau¹ & E. H. Hill²

¹Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, 91405, France

²Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, 20146 Hamburg, Germany

Courriel : erwan-nicolas.paineau-lanone@cnrs.fr

L'assemblage hiérarchique de particules colloïdales sur des substrats solides est essentiel pour la fabrication de dispositifs fonctionnels pour l'électronique et la photonique. Diverses techniques d'impression ont été mises au point, comme le revêtement par centrifugation, le moulage et l'impression par jet d'encre [1]. Bien que ces méthodes soient modulables, elles souffrent de limitations telles que des temps de traitement longs, une consommation élevée de matériaux et un contrôle limité sur la précision du dépôt. L'impression de particules colloïdales à l'aide de microbulles pilotées par laser (*bubble printing*) est une technique récente et puissante pour la fabrication rapide d'assemblages avec des exigences limitées en matière d'échantillons et une grande précision spatiale [2]. Cependant, le contrôle de la structure du modèle imprimé reste un défi pour des particules anisotropes dont l'orientation peut avoir un impact significatif sur les propriétés collectives des structures assemblées.

Des nanotubes d'imogolite avec différents rapports d'aspect, et qui présentent également des propriétés de cristal-liquide en suspension, ont été choisis comme modèles de colloïdes 1D [3]. En l'absence de mouvement du laser, des motifs toroïdaux ont été formés, leur taille et leur forme étant fortement influencées par la répulsion électrostatique entre les nanotubes. Les motifs linéaires imprimés sous l'effet du mouvement de la platine varient considérablement en fonction de la vitesse du mouvement et de la stabilité colloïdale. Les nanotubes les plus longs, en particulier, ont montré la formation de longs faisceaux de filaments enveloppant la microbulle dans une orientation radiale. À l'inverse, une répulsion électrostatique insuffisante entre les nanotubes conduit à un dépôt mal défini. Il est intéressant de noter que les dispersions cristal-liquides confèrent une biréfringence optique aux motifs imprimés (Figure). Ce travail révèle le potentiel du *bubble printing* pour conserver les propriétés de polarisation de la lumière des cristaux-liquides [4], ouvrant de potentielles applications dans le domaine de la détection ou de dispositifs optiques.

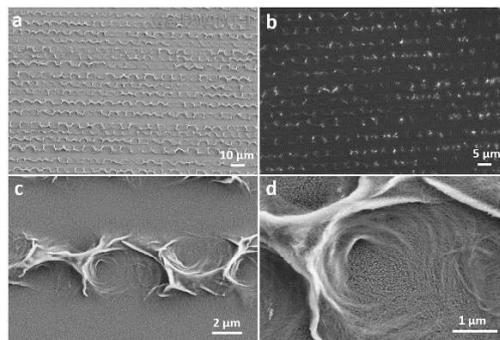


Figure. Motifs obtenus par *bubble printing* à partir d'une suspension de nanotubes d'imogolite ($\phi = 0.3\%$). (a,c,d) Observations par (a,c,d) microscopie électronique à balayage et par (b) microscopie optique polarisée.

Remerciements :

Cette étude a été financée par le Labex PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM), le CNRS (IEA00669, SECOWIN) et la DFG (ID 447787198).

Références :

- [1] Zhao W. et al. (2022) Combining printing and nanoparticle assembly: Methodology and application of nanoparticle patterning. *The Innovation*, **3**, 100253.
- [2] Armon N. et al. (2021) Laser-based printing: from liquids to microstructures. *Adv Funct Mater*, **31**, 2008547.
- [3] Hotton C., et al. (2024) Exploring colloidal phase transitions of imogolite nanotubes by evaporation induced self-assembly in levitation. *Adv. Mater. Interfaces*, **11**, 2400323.
- [4] Hotton C., et al. (2025) Bubble printing of anisotropic nanotubes. *Submitted*

Etude du comportement en température d'un kaolin enrichi en oxyde ferrique sous atmosphère réductrice

F. Guillemin¹, M. Duttine², G. Lecomte-Nana¹, Y. El Hafiane¹, C. Peyratout¹ & A. Smith¹

¹*Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER, UMR CNRS 715, Université de Limoges, 12 rue Atlantis 87068 Limoges, France*

²*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, UMR CNRS 5026, Université de Bordeaux, 87 avenue du Docteur Schweitzer 33608 Pessac, France*

Courriel : fleur.guillemin@unilim.fr

Dans le contexte de la transition énergétique, l'industrie céramique est soumise à des évolutions environnementales et sociétales et doit s'orienter vers « une économie compétitive à faible intensité de carbone à l'horizon 2050 » [1]. Le traitement thermique, étape déterminante du processus de formation des céramiques après la mise en forme et garantissant la consolidation du matériau et ses propriétés d'usage, se voit donc impacté par ces évolutions. La nature et la cinétique des transformations sont modifiées à travers la variation de l'atmosphère de cuisson, des modes de transfert thermique et l'apport d'éléments mineurs.

Les céramiques à base de silicates, et plus précisément de phyllosilicates, sont largement répandues et se retrouvent dans les céramiques silicatées de grande diffusion comme dans les céramiques dites « techniques » [2]. L'enjeu est de pouvoir anticiper les impacts des modifications de l'atmosphère de cuisson en identifiant les transformations physico-chimiques qui s'opèrent lors du frittage et donc pouvoir mieux anticiper les performances d'usage de ces céramiques.

Le présent travail s'intéresse à la kaolinite, de formule générale $Al_4[Si_4O_{10}(OH)_8]$. Une matière première modèle a été sélectionnée pour cette étude : un kaolin fourni par la société Imerys. Le comportement de cette matière première est étudié à l'état naturel et en présence d'ajouts maîtrisés de constituants fondants (fer), sous atmosphère réductrice (argon) et cycle thermique contrôlés. Ces choix sont faits en se basant sur les diagrammes d'Ellingham et les pressions partielles d'oxygène.

Des analyses physico-chimiques (ICP, DRX) sont réalisées pour connaître la composition chimique et minéralogique des matériaux étudiés. La thermodilatométrie et la thermogravimétrie sont mises en œuvre afin d'implémenter le socle de connaissance sur le comportement au frittage de ce type de phyllosilicates. La connaissance de l'environnement du fer dans la matière et des liaisons entre le fer et la kaolinite sont obtenues par spectroscopie Mössbauer et RMN du solide. Des observations en microscopie électronique à balayage ont permis d'identifier l'impact du changement d'atmosphère et de la concentration en fer des phases formées.

Ces analyses permettent de montrer que la diminution de la pression partielle d'oxygène, induite par le changement d'atmosphère permet d'abaisser la température de frittage. Des mécanismes réactionnels différents de ceux d'un frittage sous air sont impliqués. La présence de mullite, de cristobalite et d'hercynite a été mise en évidence.

Références :

- [1] Furszyfer Del Rio D., Sovacool B., Foley A., Griffiths A., Bazilian M., Kim J., Rooney D. (2022) *Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **157**, 112081.
- [2] Caillère S., Rautureau M., Hénin S. (2004) *Les argiles*, Septima.

Etude de l'effet de la température sur les caractéristiques structurales et physicochimiques des géopolymères

A. El Khomsi¹, A. Gharzouni¹, E. Martinod² & S. Rossignol¹

¹IRCER - UMR CNRS 7315, 12 Rue Atlantis, Limoges, 87068 Cedex, France

anass.el_khomsi@unilim.fr

²XLIM - UMR CNRS 7252, 16 Rue Jules Vallès, Brive La Gaillarde, 19100, France

Courriel : sylvie.rossignol@unilim.fr

Les géopolymères sont une classe de matériaux inorganiques à base d'aluminosilicates qui ont suscité un intérêt considérable en raison de leur combinaison unique de durabilité environnementale et de propriétés physiques intéressantes. Contrairement au ciment Portland traditionnel, qui repose sur l'hydratation des silicates de calcium, les géopolymères se forment par l'activation alcaline de précurseurs aluminosilicatés, tels que le métakaolin suite à une réaction de géopolymérisation. Depuis quelques années, ces matériaux retrouvent un intérêt pour une utilisation dans les céramiques techniques. Pour cette application, les exigences du matériau sont une faible teneur en eau et une bonne stabilité thermique. Concernant les géopolymères à base de métakaolin, peu d'études traitent ce sujet, et plus précisément les caractéristiques structurales.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'effet de la température de consolidation sur les caractéristiques physicochimiques et structurales des géopolymères. Les géopolymères étudiés sont élaborés à partir de métakaolin, et la consolidation a été réalisée à différentes températures : 20, 90 et 120 °C. L'impact de la température sur les matériaux consolidés a été mis en évidence à l'aide de la porosimétrie au mercure, d'analyses thermiques, de la spectroscopie RMN MAS du silicium (²⁹Si), de l'aluminium (²⁷Al) et de l'hydrogène (¹H). Les résultats de la RMN MAS ont montré un réseau géopolymère stable quelle que soit la température de consolidation, plus précisément une quantité inchangée d'Al(IV) et d'Al(VI). Quelques différences ont été observées en RMN MAS du ²⁹Si, montrant la formation d'un réseau plus riche en silicium avec l'augmentation de la température de consolidation. De plus, les échantillons géopolymères étudiés présentent une coalescence des pores permettant de réduire l'eau physisorbée. L'ensemble de ces données met en évidence le potentiel des géopolymères comme matériaux pour les céramiques techniques dans les domaines des télécommunications ou de l'aéronautique.

Développement d'un revêtement intumescent à base de géopolymère sur du substrat en acier

W. C. N'Cho¹, A. Gharzouni¹ & S. Rossignol¹

¹IRCER CNRS, Université de Limoges, Institut de Recherches sur les Céramiques (IRCER),
UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, Limoges, France

Courriel : wilfried-cyrille.n-cho@unilim.fr

Le défi de la protection de l'environnement est une question fondamentale dans toutes les industries (nucléaire, génie civil, aéronautique). Les matériaux organiques sont utilisés dans de nombreuses applications liées à la sécurité tels que la corrosion et l'incendie. Cependant, ces matériaux sont des composés organiques volatiles, peu durables et leur entretien nécessite un coût énergétique important. Le développement de nouveaux matériaux ignifuges respectueux de l'environnement est un atout majeur et les matériaux à base de géopolymères constituent une alternative prometteuse en raison de leur stabilité thermique (jusqu'à 1700 °C).

L'objectif de ce travail est de produire un revêtement à base de géopolymères résistant aux hautes températures et intumescent sur des plaques d'acier. Des revêtements géopolymères ont été préparés avec plusieurs additifs expansibles et soumis à des traitements thermiques à 800 °C pendant 30 minutes au four. Des observations MEB ont été effectuées in situ pendant le traitement thermique, ainsi que des mesures d'analyse thermique et de diffraction des rayons X sur les échantillons traités thermiquement. Les résultats ont montré qu'il est possible de réaliser des revêtements à base de géopolymères avec des taux d'expansion de l'ordre de 400 % associées à des pourcentages molaires d'aluminium inférieures ou égaux à 23.7 % et de potassium inférieur à 15.5 %. Les observations au MEB mettent en évidence la formation de pores qui coalescent à partir de 700 °C avec la formation de flux visqueux. L'analyse thermique révèle que le taux de dégagement gazeux est de l'ordre de 5% pour les échantillons intumescents et les phases formées à 800°C sont essentiellement de la leucite et quelques phases d'alumine boratée. Finalement, il est possible de prévoir la quantité de géopolymère nécessaire à la réalisation de revêtements intumescents.

Potentialités des argiles de Pitoa (Nord Cameroun) pour la production de briques cuites

B.I. Moongon Obam^{1,2}, J.R. Mache³, A. Balo Madi⁴, M.B. Manjia², & N. Fagel¹

¹Laboratoire Argiles, Géochimie et Environnement sédimentaire (AGEs), Boulevard du Rectorat, 17 (Bât. B18) Sart Tilman, 4000 Liège, Belgique

²Laboratoire du Génie Civil et mécanique, Département du Génie Civil, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSPY) de Yaoundé I, P.O Box : 8390 Yaoundé, Cameroun

³Département du Génie Minier, Ecole de Géologie et d'Exploitation Minière (EGEM), Université de Ngaoundéré, P.O. Box 115 Meiganga, Cameroun

⁴Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO), P.O. Box : 2393 Yaoundé, Cameroun

Courriel : bimobam@uliege.be

Les matériaux argileux de la localité de Pitoa (Nord-Cameroun) ont été étudiés afin d'évaluer leurs potentialités pour la production des briques cuites. Deux échantillons nommés MPG et MPZ ont été caractérisés en utilisant des méthodes conventionnelles d'analyses telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IFTR), la spectrométrie de fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique simultanée par thermogravimétrie (TG) et calorimétrie différentielle (DSC), l'analyse granulométrique et les limites d'Atterberg ont été effectués sur les matières premières collectées. Les propriétés physicomécaniques (la densité apparente, le retrait linéaire, l'absorption d'eau, les résistances en compression simple et à la flexion) ainsi que l'évolution des phases nouvellement formées ont été déterminées sur les spécimens cuits à 900°C, 1000°C et 1100°C.

La kaolinite, l'illite et la smectite sont les minéraux argileux détectés. Ils sont associés au quartz, à l'hématite, au k-feldspath et aux plagioclases. Les phases formées durant la cuisson sont la cristobalite, la mullite, le quartz, l'hématite, et les k-feldspaths. Les indices de plasticité (11,6-13,7%) révèlent que ces matériaux sont peu plastiques avec des proportions moyennes de sable (45-53%). Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ révèle la contribution élevée du quartz ce qui pourrait entraîner une dilatation au cours du frittage.

Les propriétés physicomécaniques des briques révèlent que MPZ a une densité apparente (1,70-1,75g/m³) qui varie très peu avec l'augmentation de la température lorsque celle de MPG augmente de 1,8g/m³ (900°C) à 2,7g/m³ (1000°C) puis diminue à 1,5g/m³ (1100°C). Les taux d'absorption d'eau (9-26,9%) quant à eux, sont inversement proportionnels à la densité apparente. Le retrait linéaire (0,1-1,86%) augmente avec la température et reste inférieure à 2%. Il est lié à des réactions de réarrangement associées au frittage partiel de certaines phases au sein des produits cuits [1]. Les résistances en compression simple (9,21-14,20Mpa) et à la flexion (1.22-3.8Mpa) augmentent avec la température et sont en accord avec la densification des matériaux durant la cuisson. Au regard des propriétés étudiées et des spécifications de la norme NF EN 771-1.2011, les matériaux étudiés peuvent être utilisés comme matériaux de remplissage.

Remerciements :

Cette étude est une partie de mes travaux de thèse financés par l'ARES (Académie de Recherche et d'Enseignement Supérieure).

Références :

- [1] V. L. Onana, R. F. D. Ntuala, J. A. Mbey, A. N. Ze, V. K. Kabeyene, et G. E. Ekodeck, « Mineralogy and preliminary assessment of the potential uses of alluvial clays from Batouri (Eastern-Cameroon) », *Cerâmica*, vol. 65, n° 375, p. 407- 415, sept. 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653752626.

Durabilité et performances physico-mécaniques des matériaux céramiques écologiques à base des argiles d'Oujda (Maroc nord-oriental)

H. Miri^{1,2}, H. Rezqi¹, H. Nasri¹ & N. Fagel²

¹*Laboratoire des Géosciences Appliquées (LGA), Université Mohammed Premier, Boulevard Mohammed VI, 60000, Oujda, Maroc*

²*Laboratoire Argile, Géochimie et Environnement sédimentaires (AGEs), Université de Liège, Quartier Agora, B18, Allée du six Août, Sart-Tilman, B-4000, Liège, Belgique*
Courriel : hanane.miri@ump.ac.ma

L'urbanisation, le développement socio-économique et les enjeux environnementaux qui y sont associés font accroître le besoin en produits céramiques durables et éco-performants. Cette étude vise à valoriser des argiles issues de la ville d'Oujda (Maroc nord-oriental) en briques cuites tout en optimisant leur cuisson. Les matières premières ont été caractérisées par diffraction des rayons X, granulométrie laser, fluorescence des rayons X et analyse thermique simultanée. Les échantillons ont ensuite été broyés et tamisés pour formuler des briques. Trois facteurs de cuisson ont été évalués : la température, la durée et la vitesse de cuisson. La durabilité et les performances physico-mécaniques ont été évalués par le test d'absorption d'eau, l'essai de compression mécanique, la méthode du disque chaud et le test d'ultrasons.

Les matières premières étudiées se composent de minéraux argileux de type illite, chlorite et kaolinite associés à du quartz et du plagioclase. Les échantillons sont des silts argileux à plasticité modérée. Les tests de cuisson montrent une amélioration significative de la durabilité des briques lors d'une augmentation de la température et la durée de cuisson mais cela diminue les performances thermiques. L'absorption d'eau oscille entre 5 et 19% et la conductivité thermique varie de 0,63 à 1,04 W/mk.

Cette étude a mis en évidence l'influence des paramètres de cuisson sur les propriétés des produits céramiques et a permis d'identifier les conditions optimales de cuisson. Les résultats obtenus démontrent que les produits élaborés à partir des matériaux argileux de la région d'Oujda sont isolants, durables et requièrent moins d'énergie pour leur production.

Mercredi 4 juin (après-midi)

Session « Industriels et partenariats »

Conférence plénière

Panorama de l'usage des argiles dans la construction en 2025

P. Hauza¹, P. Dhervilly², G. Luu³ & Romain Genna⁴

¹*Direction Technique, Recherche et Développement COLAS SA, 4, Rue Jean Mermoz, Bât B, 78771 Magny les Hameaux, France*

²*Directeur, Recherche et Innovation ARD Normandie Technologies, Espace Jean Monnet 14200 Hérouville Saint Clair*

³*Directeur du développement NEOCEM, 1, Rue de la Source, 59320 Hallenne les Haubourdin, France*

⁴*Ingénieur Procédés NEOCEM, 1, Rue de la Source, 59320 Hallenne les Haubourdin, France*
Courriel : philippe.hauza@colas.com

L'intervention ambitionne de dresser un panorama relativement exhaustif de l'usage des argiles dans le domaine de la Construction en 2025 et leur utilisation pour la décontamination de certains types de sédiments.

Les argiles sont des minéraux issus de l'altération ultime des roches de la croûte terrestre et sont à ce titre connues et employées telles que ou après transformation par l'Homme pour divers usages depuis la nuit des temps (exemple : poteries et contenants anciens, briques et bien évidemment plus récemment Céramiques). Toutefois, depuis la dernière décennie, leur usage tend à prendre une part de plus en plus importante et diversifiée dans le domaine de la Construction. Les constructeurs travaillent désormais les argiles principalement sous deux formes :

- Argiles crues,
- Argiles calcinées,

Dans le premier cas, les argiles peuvent être employées telles quelles, comme un mode constructif à part entière (construction en terre crue) ou après quelques transformations physico-chimiques destinées à les rendre compatible avec l'usage souhaité, le plus souvent comme phase plus ou moins réactive entrant dans la composition d'un liant hydraulique ou d'un béton.

Dans le second cas, les argiles sont broyées, séchées, puis calcinées entre 650 et 750°C pour provoquer une modification structurelle qualifiée de dés hydroxylation. Cette dernière confère à l'argile calcinée des propriétés pouzzolaniques, c'est-à-dire une capacité de contribuer très significativement à une prise hydraulique pérenne à la condition expresse d'être employée dans un mélange contenant au moins une base forte.

Ce développement récent des argiles dans la construction s'appuie pour partie sur leur grande disponibilité à l'échelle française, comme mondiale, mais surtout sur le très faible impact carbone conféré soit par un emploi comme constituant direct, soit après transformation thermique, qu'il s'agisse de procédés de calcination traditionnels ou plus récemment de calcination flash.

Sur ce plan, les acteurs historiques pour le BTP français sont les sociétés :

- Argeco Développement (Méta kaolin flash),
- Imerys (Méta kaolin et méta kaolin flash).

La recherche de source d'argiles est également de plus en plus diversifiée, avec comme objectif premier de diminuer l'impact et la pression sur le milieu naturel. En effet, alors qu'initialement seules les argiles kaoliniques étaient employées dans le domaine de la Construction, de nouvelles propositions industrielles se construisent depuis ces dernières années en se fondant davantage sur le concept d'économie circulaire, permettant ainsi de valoriser :

- Des sédiments fins issus de draguages de rivières, de lagunes ou en mer (ex : Société ARD Normandie),
- Des boues de lavage ou des matériaux de découverte de carrières de roches massives (ex : société Materrup),
- Des déblais d'excavation de grands chantiers de Génie Civil (Ex : société Néo-Cem)

Dans le cadre de cet exposé, les procédés les plus conventionnels seront rappelés, mais non détaillés, de façon à privilégier les voies les plus récentes et innovantes.

Ainsi, selon la société ARD Normandie, les argiles sont largement utilisées pour la captation des métaux lourds dans les sédiments contaminés en raison de leur structure en feuillets et de leur grande capacité d'échange cationique. Elles piègent les polluants par adsorption, complexation ou échange ionique, réduisant ainsi leur mobilité et leur biodisponibilité.

Certaines argiles, comme la montmorillonite et l'attapulgite, sont particulièrement efficaces grâce à leur surface spécifique élevée et leurs charges négatives. L'ajout de matériaux modifiés, tels que des minéraux organo-modifiés, améliore encore leur performance en ciblant des polluants spécifiques.

Cette approche est utilisée pour la dépollution in situ ou l'amélioration des sédiments avant leur valorisation, contribuant ainsi à la réduction des impacts environnementaux et à une gestion plus durable des sédiments de dragage.

La société NeoCem se propose de présenter une approche innovante en considérant les chantiers de terrassement comme des "mines urbaines", valorisant les matériaux excavés non plus comme de simples déchets, mais comme des gisements de matériaux à part entière. Cette perspective s'appuie sur une analyse approfondie des matériaux excavés, prenant en compte leurs propriétés physiques et minéralogiques, au-delà de leur potentiel de pollution. Cette démarche favorise une filière à forte valeur ajoutée, offrant un exutoire compétitif pour les chantiers, stimulant la valorisation matière et bénéficiant à l'ensemble des acteurs du secteur.

La cartographie et la compréhension des enjeux liés à l'utilisation de chaque lithologie argileuse (transport, stockage, purification, utilisation, etc.) sont réalisées grâce à des outils géologiques et des retours d'expérience terrain. Après huit ans de R&D, cette approche a conduit à la construction d'une usine de production d'argiles calcinées dans l'Oise, d'une capacité de recyclage annuelle de 2x150 000 tonnes en régime nominal.

Un cas d'usage concret de cette valorisation est le traitement des argiles à meulière extraites du plateau de Saclay lors des travaux de la Ligne 18 du Grand Paris Express. Ces argiles ont été soumises à une "flash calcination", une technique de cuisson rapide à environ 750°C pendant quelques secondes, permettant de transformer ces matériaux en ingrédients cimentaires alternatifs pour la production de béton bas carbone. Avec 95 kgCO₂/t d'argiles calcinées, cette méthode présente l'avantage de réduire jusqu'à 80 % les émissions de CO₂ par rapport aux procédés traditionnels de fabrication du ciment. Les bétons ainsi produits répondent aux exigences de performance de la Société du Grand Paris (SGP) et ont été validés pour diverses applications, telles que les parois moulées, les éléments structuraux et les bétons de rechargement. Cette initiative illustre le potentiel de la flash calcination dans la valorisation des déblais de chantier, contribuant à une économie circulaire et à la réduction de l'empreinte carbone du secteur de la construction, y compris dans les cas les plus exigeants techniquement.

Depuis 2017, Neo-Eco & NeoCem accompagnent les parties prenantes SGP concernées dans cette démarche, et vont déployer le modèle à l'échelle pour les grands projets d'infrastructure en cours et à venir ; eg. Aéroports type ADP, Ports type Haropa, Canaux...

Optimisation de la Procédure de Synthèse d'Hybrides Organiques-Inorganiques de Type Talc par Procédé Sol-gel

A. Dhaini¹, A. Dumont¹, J. Brendlé¹, A. Maillard², M. Arkoun², S. Pluchon² & T. Georgelin²

¹ IS2M, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France

² Centre Mondial de l'Innovation Roullier (CMI), Saint-Malo, France

Courriel : ali.dhaini@uha.fr

Les talcs sont des minéraux argileux d'origine naturelle composés de feuillets répétitifs, constitués d'une couche octaédrique de brucite, $Mg(OH)_2$, prise en sandwich entre deux couches tétraédriques d'oxyde de silicium. Pour de nombreuses applications, le talc naturel présente toutefois des inconvénients, tels que la présence d'impuretés, la perte de sa structure cristalline lorsqu'il est broyé, etc. Pour surmonter ces limitations, plusieurs procédés synthétiques, tels que la synthèse hydrothermale et le procédé sol-gel, ont été utilisés pour obtenir des structures de type talc synthétiques avec des nouvelles propriétés de surface [1]. Cependant, dans ces procédés, l'optimisation des paramètres expérimentaux (pH, température, temps de réaction, etc.) pour obtenir des minéraux argileux avec les propriétés souhaitées est considérée comme un challenge [2]. Dans la présente étude, la synthèse directe par voie sol-gel d'hybrides organiques-inorganiques ayant des structures de type talc (TLH) et portant des groupes propyle-amine a été envisagée afin d'étudier l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des structures obtenues. L'effet du type et de la quantité de solvant ou de la concentration des précurseurs, du pH, du lavage et du temps de réaction a été pris en compte. Les propriétés structurales, de composition, de surface et texturales des TLH obtenus ont été caractérisées par une large gamme de techniques de caractérisation : DRX, FT-IR, XRF, RMN ^{13}C et ^{29}Si , MEB-EDX, et les isothermes d'adsorption. Une attention particulière dans ce projet a été accordée au degré de polycondensation des espèces de Si, qui s'est avéré différent d'un échantillon à l'autre en fonction des conditions de synthèse. Cette étude permet d'obtenir la structure TLH la plus optimisée dans le but de l'utiliser pour l'encapsulation / intercalation de molécules organiques telles que des médicaments, des protéines, des colorants, etc.

Références :

- [1] Claverie M., Dumas A., Carême C., Poirier M., Le Roux C., Micoud P., Martin F. & Aymonier C. (2018) Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chemistry*, **24**, 519-542.
- [2] Bruneau M., Brendlé J., Bennici S., Limousy L. & Pluchon S. (2020) Talc-like hybrids: influence of the synthesis. *New Journal of Chemistry*, **44**, 10326-10333.

Composites à base d'argiles : des solutions innovantes et biosourcées pour une agriculture intelligente et durable

C. Dazon, C. Le Verge & Pi Nyvall¹

¹Olmix SA, ZA du Haut du Bois, 56580 Bréhan, France

Courriel : cdazon@olmix.com

La volonté de fournir des alternatives naturelles aux additifs utilisés dans l'agriculture et l'élevage est aujourd'hui une source d'innovations pour construire une chaîne alimentation-santé durable. Depuis 1995, le groupe Olmix œuvre dans cet objectif en proposant une gamme de produits pour des applications nutrition-santé, plantes et animales. Le spectre d'action de ces deux domaines est représenté sur la figure ci-dessous. Les applications animales (ANC) visent à la fois à soutenir l'écosystème externe (gamme hygiène de l'environnement) et interne de l'animal, ce dernier ciblant principalement le système digestif, immunitaire et les risques liés aux mycotoxines. En nutrition végétale (PLC), les produits Olmix agissent sur l'ensemble du cycle cultural par action sur les feuilles, les racines, le sol et la semence.

Les produits proposés associent les propriétés d'ingrédients minéraux, argiles et oligo-éléments, et organiques, extraits d'algues, de bois et de levures. En particulier, les argiles sont essentiellement utilisées dans plusieurs produits des gammes ANC, en association avec les extraits d'algues, levures et les oligo-éléments.

Dans un objectif d'innovation et de réponse à la demande toujours croissante de produits respectueux de la nature et efficaces, notre entreprise s'interroge sur la possibilité de fabriquer de nouveaux composites à base d'argiles et des autres ressources naturelles pour des applications dans ces deux unités stratégiques, tout en respectant une démarche RSE. En particulier, on se demande si les argiles anioniques seraient des matériaux plus efficaces dans cette perspective que les argiles cationiques (smectites) actuellement utilisées dans le domaine de l'agriculture et de l'élevage ? Une argile kaolinite serait-elle un meilleur compromis ? Au-delà, les argiles sont-elles encore des matériaux intéressants pour les applications ANC/PLC ? Au travers de la présentation des produits composites d'Olmix à base d'argiles et des problématiques et défis scientifiques auxquels ils doivent répondre, nous proposons une réflexion aux questions précitées.

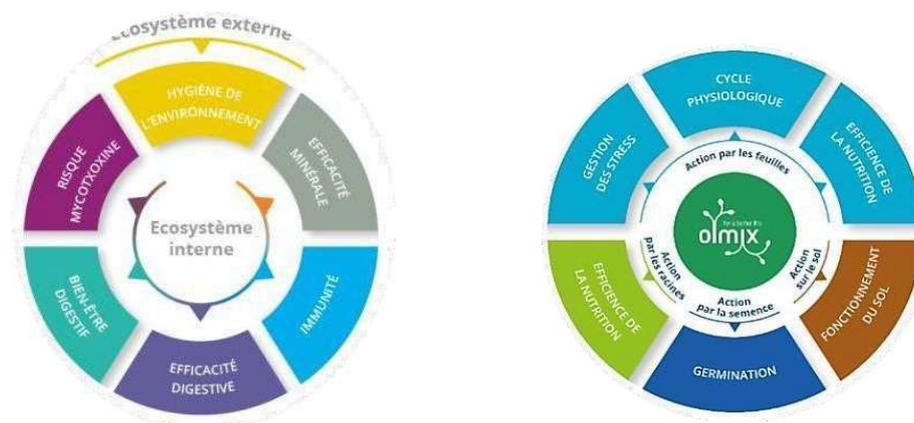


Figure 1. Les domaines d'application des produits Olmix avec à gauche, le spectre des actions pour l'alimentation animale, et à droite, le spectre d'application pour la nutrition végétale.

Effect of Montmorillonite Modification on Its Antibacterial Mechanism

N. Ben Haj Yahia¹, J. Labille¹ and A.R. Schneider²

¹ Aix Marseille Univ CNRS IRD INRAE Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France

² Mayoly Spindler, Beaufour Ipsen Industrie, Isle sur la Sorgue, France

Courriel : benhajyahia@cerege.fr

La contamination et les infections associées causées par des microorganismes pathogènes ont longtemps été reconnues comme une menace sérieuse pour la qualité des soins de santé. Face à la propagation rapide de la résistance aux antimicrobiens, liée à la surutilisation des antibiotiques [1], l'intérêt pour le développement de nouveaux agents antibactériens à base de matériaux inorganiques s'est accru [2]. Les minéraux argileux, abondants dans la nature, présentent un potentiel non seulement en tant que vecteurs de médicaments [3], mais aussi comme composants polyvalents dans les formulations pharmaceutiques [4], adsorbants pour les substances toxiques lors du traitement de l'eau [5], et surtout comme agents antibactériens [6], en raison de leur réactivité chimique. Cette compréhension émergente positionne les minéraux argileux comme des acteurs clés dans la quête de solutions efficaces et durables pour lutter contre les infections bactériennes complexes.

Nos objectifs sont (i) d'explorer la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) via les réactions de Fenton induites par le fer [7, 8], notamment lorsque le Fe(II) est présent dans les positions cationiques échangeables ou intégré à la structure du réseau cristallin ; (ii) d'étudier l'oxydation potentielle des bactéries par des impuretés minérales dans l'argile, telles que la pyrite [8] ; et (iii) d'analyser la libération éventuelle de métaux bactéricides liés aux minéraux argileux, comme le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'argent (Ag) [9, 10].

Pour atteindre ces objectifs, nous avons utilisé une modification par échange cationique sur de la montmorillonite naturelle, réalisé des tests microbiologiques et effectué des analyses physico-chimiques afin de caractériser les mécanismes antibactériens sous-jacents.

La compréhension de ces mécanismes est cruciale pour optimiser et contrôler les propriétés antibactériennes des argiles.

Références :

- [1] Prestinaci F, Pezzotti P, Pantosti A. (2015) Antimicrobial resistance: a global multifaceted phenomenon. *Pathogens and Global Health*, **109**: 309–318.
- [2] Wang C, Makvandi P, Zare EN, et al. (2020) Advances in Antimicrobial Organic and Inorganic Nanocompounds in Biomedicine. *Advanced Therapeutics*, **3**: 2000024.
- [3] Massaro M, Colletti CG, Lazzara G, et al. (2018) The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. *Journal of Functional Biomaterials*, **9**: 58.
- [4] Viseras C, Lopez-Galindo A. (1999) Pharmaceutical applications of some spanish clays žsepiolite, palygorskite, bentonite/: some preformulation studies. *Appl Clay Sci* **14**:69-82.
- [5] ElBastamy E, Ibrahim LA, Ghandour A, et al. (2021) Efficiency of Natural Clay Mineral Adsorbent Filtration Systems in Wastewater Treatment for Potential Irrigation Purposes. *Sustainability*, **13**: 5738.
- [6] Shameli K, Mansor Bin Ahmad M, Mohsen Z, et al. (2011) Synthesis of silver nanoparticles in montmorillonite and their antibacterial behavior. *IJN*, 581.
- [7] Wang X, Dong H, Zeng Q, et al. (2017) Reduced Iron-Containing Clay Minerals as Antibacterial Agents. *Environ Sci Technol*, **51**: 7639–7647.
- [8] Morrison KD, Misra R, Williams LB. (2016) Unearthing the Antibacterial Mechanism of Medicinal Clay: A Geochemical Approach to Combating Antibiotic Resistance. *Sci Rep*, **6**: 19043.
- [9] Malachová K, Praus P, Rybková Z, et al. (2011) Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, **53**: 642–645.
- [10] Jiao L, Lin F, Cao S, et al. (2017) Preparation, characterization, antimicrobial and cytotoxicity studies of copper/zinc- loaded montmorillonite. *J Animal Sci Biotechnol*, **8**: 27.

L'étude des minéraux argileux et impact environnemental des mines d'Uranium

M. Descostes^{1,2}

¹ ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., 92320 Chatillon, France

²Mines Paris Centre de géosciences, Université PSL, 35 rue St Honoré, 77330 Fontainebleau, France

Courriel : michael.descostes@orano.group

Les minéraux argileux sont bien connus pour intervenir tout du long du cycle minier : depuis l'exploration (indicateurs des processus diagénétiques et hydrothermaux à l'origine de la formation de gisements d'uranium), à l'exploitation de gisements (boues de forage à base bentonitique, minéraux pénalisant dans la consommation d'acide liée à la dissolution du minerai), jusqu'à la maîtrise de l'empreinte environnementale (rétention de pénalisants) et du réaménagement des sites miniers (couverture solide, géomembranes, traitement des eaux).

La cristallogénèse, la solubilité et les propriétés d'échanges cationiques tant vis-à-vis des éléments majeurs que des traces voire ultra-traces sont les principales caractéristiques sondées dans le cadre des études de R&D intéressant l'impact environnemental des activités minières d'uranium. Plusieurs exemples seront discutés au cours de cette présentation, allant de la simple caractérisation à l'intégration de ces propriétés dans des simulations de type transport réactif, depuis l'échelle de l'expérimentation en laboratoire jusqu'à celle du bassin versant ou du gisement.

Ainsi, la cristallogénèse de la chlorite, Fe ou Mg, permet dans certains cas de pouvoir discriminer les termes sources à l'origine de marquages chimiques enregistrés en aval hydraulique de sites miniers. Souvent observée comme produit d'altération de la biotite, la chlorite peut également être déstabilisée en contexte granitique soumis à l'altération hydrothermale et météorique amenant à la formation d'hydroxydes ferriques. Ces minéraux participent avec la smectite et la kaolinite à la rétention de l'uranium mais également du radium, principal descendant radioactif de la chaîne de l'uranium. A cette occasion, des caractérisations spectroscopiques dédiées (absorption X ou fluorescence) sont mises en œuvre pour confirmer la rétention de l'uranium. L'ensemble de ces résultats permet ensuite d'alimenter les scénarios de gestion à long terme des 200 Mt de stériles et des 50 Mt de résidus de traitement issus de l'exploitation d'uranium en France.

La stabilité des minéraux argileux en contexte minier est également étudiée. Dans le cadre des aquifères au contact de gisements sédimentaires de type roll front, la présence de smectite authigène (beidellite) ou allogène (montmorillonite) est regardée de très près. En effet, présentant une capacité d'échange cationique élevée, la smectite participe activement à la régulation de la composition des eaux souterraines. Relativement stables en conditions acides rencontrées lors d'exploitation minière par In Situ Recovery, les smectites conservent ainsi leurs propriétés de rétention et constituent donc un piège puissant et réversible pour le ²²⁶Ra et le H⁺[1]. Leur présence, même à quelques pourcents, est cartographiée aujourd'hui pour optimiser la consommation d'acide et optimiser les stratégies de réhabilitation.

Enfin, par extension, certaines zéolites (analcime et clinoptilolite) font l'objet d'études dédiées pour leurs propriétés de rétention[2]. La clinoptilolite est par exemple utilisée pour piéger le ²²⁶Ra dans le cadre du traitement des eaux d'exhaure.

References:

- [1] Bonnet, M., Robin, V., Parrotin, F.; Grozeva, N., Seigneur, N., Guillon, S., Purevsan, B., Batbaatar, M.E., Descostes, M. (2025). Etude du rôle des minéraux argileux dans l'impact d'un pilote d'exploitation d'uranium par in situ recovery (ISR) acide : des expériences en colonne au pilote associés à la modélisation de transport réactif. 22^{ème} Colloque national du Groupe Français des Argiles (GFA), Limoges, France, Juin 03-06.
- [2] Parrotin, F., Tertre, E., Billon, S., Prêt D., Descostes, M., Savoye, S. (2025). Confinement properties of zeolite-rich rocks with respect to water and various ionic tracers. 22^{ème} Colloque national du Groupe Français des Argiles (GFA), Limoges, France, Juin 03-06.

Identification et localisation des minéraux marqueurs d'altération hydrothermale par spectroscopie Vis-NIR-SWIR portable

F. Baron¹, M. Salmon¹, C. Glaas², A. Genter², G. Rumbach², G. Knobelock³, G. Bozetti³, & P. Patrier¹

¹ Université de Poitiers, CNRS, IC2MP, Poitiers, France

² ÉS-Géothermie, Strasbourg, France

³ Université de Strasbourg, CNRS, ITES, Strasbourg, France

Courriel : fabien.baron@univ-poitiers.fr

La spectroscopie visible et proche infrarouge de terrain (Vis-NIR-SWIR : Visible-Near InfraRed-Short Wave InfraRed) est depuis plusieurs dizaines d'années une technique de routine pour la plupart des entreprises minières que ce soit dans un contexte d'exploration ou d'exploitation. Cette technique robuste peut être utilisée lors des phases d'exploration en cours de forage aussi bien sur cuttings que sur carottes. Plus récemment, cette technique a été appliquée avec succès dans le contexte d'exploration des réservoirs géothermiques du Fossé rhénan afin de localiser et identifier les minéraux d'altération liées aux circulations de fluides hydrothermaux ^[1]. En effet, la spectroscopie Vis-NIR-SWIR permet de caractériser de manière fiable les minéraux d'altération (e.g. minéraux argileux, carbonates, sulfates...) puisqu'elle sonde la vibration des groupements moléculaires spécifiques composant ces minéraux (e.g. OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻...).

La sensibilité de la technique pour les groupements OH permet de faire un focus sur les minéraux hydroxylés et/ou hydratés présents dans une roche ou des sédiments même s'ils sont en très faible quantité. Le traitement des spectres Vis-NIR-SWIR (e.g. dérivée seconde, décomposition) permet d'identifier la nature des minéraux d'altération et de suivre l'évolution minéralogique mais également cristallographique de ces minéraux au cours de la phase d'exploration. Le couplage avec une étude par diffraction des rayons-X et méthode Rietveld (simulation de diffractogramme) permet d'envisager une calibration de la spectroscopie Vis-NIR-SWIR afin d'obtenir des données quantitatives.

Dans un contexte d'altération hydrothermale, ces identifications et ces évolutions sont essentielles afin de repérer les zones de circulation et de caractériser le réservoir géothermique par couplage avec les données géophysiques de puits. L'application sur des roches cristallines comme le granite a déjà été réalisée avec succès ^[1], mais la question se pose sur l'applicabilité de cette méthodologie sur des roches sédimentaires avec une histoire évolutive plus complexe d'un point de vue minéralogique. Dans ce type de roche, la signature spectrale liée à la diagenèse doit être découplée de la signature hydrothermale afin de mettre en évidence les zones de circulations de fluides géothermiques.

Remerciements :

Cette étude est financée par ÉS-Géothermie et le PEPR sous-sol « Fossé Rhénan ».

Références :

- [1] Glaas C., Vidal J., Patrier P., Girard J.-F., Beaufort D., Petit S., Genter A. (2019) How Do Secondary Minerals in Granite Help Distinguish Paleo- from Present-Day Permeable Fracture Zones? Joint Interpretation of SWIR Spectroscopy and Geophysical Logs in the Geothermal Wells of Northern Alsace. *Geofluids*, 8231816.

Les argiles, matières premières clé pour l'industrie céramique mais dont toutes les subtilités ne sont pas encore comprises

M.Perronnet

*Science & Technology, Ceramics & Building products, Imerys Talc Europe, 2 place edouard
Bouillères, 31000, Toulouse, France*

Courriel : murielle.perronnet@imerys.com

Les minerais de kaolin se trouvent dans deux types de gisements : primaires et secondaires. Les gisements primaires résultent de l'altération de roches granitiques. L'altération des feldspaths et des micas entraîne la formation de kaolinites, mélangées à des micas, du quartz et des feldspaths résiduels. Le kaolin de Cornouailles, au Royaume-Uni, en est un bon exemple. Les gisements secondaires résultent de la sédimentation de fines particules issues de l'altération des roches et des sols, ce qui entraîne une teneur en kaolinite plus élevée dans la matrice que dans le gisement primaire. On en trouve par exemple dans la région de l'Amazonie au Brésil.

Selon l'origine des gisements de kaolin, le traitement du minerai est adapté à l'application visée. Cette présentation donne un aperçu de ses utilisations potentielles dans l'industrie céramique traditionnelle, depuis celle de la terre cuite, pour laquelle les « argiles rouges » sont adaptées, jusqu'à celle des arts de la table, où du kaolin à haute blancheur et plasticité est utilisé. Enfin, nous nous concentrerons sur l'industrie sanitaire, pour laquelle la recette céramique est préparée sous forme liquide et coulée dans le moule. Il est donc nécessaire de maîtriser la vitesse de prise, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les particules sédimentent et forment un cake façonnable, ce qui implique de maîtriser la rhéologie d'une suspension à haute teneur en solides.

Même si la céramique traditionnelle a une longue histoire, les scientifiques, notamment ceux qui se spécialisent dans la minéralogie des argiles, ont encore des défis techniques à relever : par exemple, l'allègement tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques, ou la valorisation de certains déchets, permettant ainsi d'économiser du kaolin pour les générations futures.

Jeudi 5 juin (matin)

Session « Générale »

Conférence plénière

Prix Jacques Mering 2024

Laurent Michot

Laboratoire Phenix, CNRS Sorbonne Université, Paris

Courriel : laurent.michot@sorbonne-universite.fr

LamelODF : un nouveau logiciel de cartographie de l'orientation des minéraux lamellaires par diffraction en 2D

B. Dazas¹, E. Ferrage¹, F. Hubert¹, B. Gregoire¹, E. Tertre¹ & L. Michot²

¹*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, Poitiers F-86073, France*

²*Phenix CNRS-UPMC-Sorbonne Université UMR 8234, 4 place Jussieu case courrier 51, Paris 75005, France*

Courriel : baptiste.dazas@univ-poitiers.fr

L'analyse par diffraction des minéraux lamellaires connaît une évolution significative grâce aux avancées technologiques et méthodologiques récentes. Les détecteurs à comptage de photons hybrides (HPC) [1-2] et l'augmentation de la brillance des lignes synchrotron [3] ont permis de passer de l'analyse unidimensionnelle (1D) traditionnelle à l'acquisition routinière de clichés de diffraction bidimensionnels (2D). L'évolution vers la diffraction 2D offre des perspectives inédites pour l'analyse texturale des matériaux contenant des minéraux lamellaires, notamment dans la cartographie de l'orientation des particules. Ce type de cartographie nécessite cependant de pouvoir traiter des milliers de clichés de diffraction 2D ce qui s'avère être un facteur limitant de son utilisation.

Pour faciliter l'application de cette approche, le logiciel LamelODF a été développé. Basé sur le langage MATLAB ce dernier comprend l'ensemble des outils nécessaires de l'acquisition au traitement des diffractogrammes 2D, et jusqu'à la spatialisation des fonctions de distribution d'orientation (FDOs) des particules. LamelODF rend l'analyse de l'orientation accessible à la communauté tout en préservant la rigueur mathématique de l'approche par la méthode de Maximum d'Entropie développée par Dabat et al. [4]. LamelODF ouvre ainsi de nouvelles voies pour la caractérisation spatialisée de la minéralogie et la texturation des matériaux argileux [5] et plus globalement de l'ensemble des matériaux contenant des lamellaires.

Références :

- [1] Dabat, T., Hubert, F., Paineau, E., Launois, P., Laforest, C., Grégoire, B., et al. (2019). A general orientation distribution function for clay-rich media. *Nature Communications*, **10**, 5456. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0>
- [2] Donath, T., Šišak Jung, D., Burian, M., Radicci, V., Zambon, P., Fitch, A. N., et al. (2023). EIGER2 hybrid-photon-counting X-ray detectors for advanced synchrotron diffraction experiments. *Journal of Synchrotron Radiation*, **30**, 723–738.
- [3] Shin, S. 2021. New era of synchrotron radiation: fourth-generation storage ring. *AAPPS Bulletin*, **31**.
- [4] Taguchi, T., Brönnimann, C. and Eikenberry, E. F. 2008. Next generation X-ray detectors for in-house XRD. *Powder Diffraction*, **23**, 101–105.
- [5] Geoffroy, V., Dazas, B., Ferrage, E., Berenguer, F., Boissard, C., Michot, L. J., et al. 2022. Soil crusting: New insight from synchrotron 2D micro X-ray diffraction mapping of clay-particle orientation and mineralogy. *Geoderma*, **428**, 116096.

Préservation des artefacts en terre crue : la minéralogie quantitative au service des tablettes mésopotamiennes.

J. Maucourt¹, B. Dazas¹, A. Bourgès², A. Bouquillon², F. Hubert¹, A. Liégey³, L. Mimaud¹ & V. Patai⁴

¹*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, Poitiers F-86073, France*

²*Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 75001 Paris, France*

³*Conservatrice, 12 rue J.-B. Potin, 92170 Vanves, France*

⁴*Musée du Louvre, 75058 Paris Cedex 01, France*

Courriel : jeanne.maucourt@univ-poitiers.fr

L'écriture cunéiforme, apparue vers 3400 avant notre ère en Mésopotamie (actuel Irak), est l'une des premières formes d'écriture au monde. Son support privilégié est la terre crue, utilisée pour façonner les tablettes. Ces dernières, fragiles, sont sensibles aux dégradations, voire à la destruction totale. De plus, l'enfouissement qu'elles ont subi participe à la contamination en sels favorisant ensuite l'apparition d'efflorescences sous l'effet des variations d'humidité, provoquant alors fissures et craquelures, et induisant une perte de lisibilité des surfaces inscrites. Pour endiguer ces phénomènes et traiter des objets particulièrement altérés, un traitement inspiré de méthodes de conservation des pierres de taille et de l'architecture de terre a été mis au point [1]. Ce protocole consiste en une consolidation de la tablette avec de l'ortho-silicate de tétraéthyle (TEOS) suivi d'un dessalement par immersion dans de l'eau. La consolidation permet de garantir l'intégrité de ces objets en terre crue durant les bains de dessalement. L'interaction entre le TEOS et les différents composants de la terre crue reste cependant à ce jour méconnue, empêchant la maîtrise de son utilisation dans la prévention et la remédiation des dégradations.

La caractérisation minéralogique de ces objets constitue une étape préliminaire essentielle. Une étude a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres de roche totale de cinq tablettes provenant de quatre régions différentes (deux de Suse, et une de Kish, Uruk et Larsa). Les quantifications Rietveld des diffractogrammes de poudres désorientées révèlent que les minéraux argileux constituent 40 à 60% des échantillons de terre crue. Ces minéraux argileux sont principalement des 2:1 et 2:1:1 (illite, smectite, chlorite et interstratifiés), avec la présence supplémentaire de palygorskite et potentiellement de serpentine.

Pour approfondir la description minéralogique des argiles, un fractionnement séquentiel a été réalisé sur l'échantillon d'une tablette administrative (AO 2663) datant de la 1^{ère} dynastie de Babylone (1894-1595 avant notre ère) de la collection du musée du Louvre. L'échantillon a été séparé en 7 sous-fractions : <0,02 µm, 0,02-0,05 µm, 0,05-0,1 µm, 0,1-0,2 µm, 0,2-2 µm, 2-20 µm, 20-50 µm par centrifugation. Après normalisation à 100%, les résultats révèlent une signature spécifique : une faible quantité de sable et de limons grossiers (~8%), une majorité de limons fins et d'argiles grossières (~60% entre 0,2 et 20 µm), ainsi qu'une proportion significative d'argiles fines (~30% <0,2 µm).

Les analyses DRX et la quantification minéralogique en cours permettront d'affiner la caractérisation des minéraux argileux retrouvés dans les fractions granulométriques des tablettes. Cette meilleure compréhension de leur composition constituera le point de départ à la création de répliques de tablettes nécessaires pour tester le traitement au TEOS sur des échantillons modèles.

Résultats obtenus sur la plateforme de "minéralogie environnementale" à l'IC2MP et échantillon prodigué par le musée du Louvre. Les auteurs sont également reconnaissants envers le programme du gouvernement français "Investissements d'Avenir" (EUR INTREE, référence ANR-18-EURE0010), le programme interdisciplinaire "défi Needs" du CNRS (Projets TRANSREAC & DARIUS), ainsi que l'Union européenne (FEDER) et la "Région Nouvelle Aquitaine" pour avoir fourni le soutien financier à cette étude.

[1] A. Liégey, A. Bouquillon, P. Recourt, V. Bout, et B. André-Salvini, « Les tablettes cunéiformes en terre crue du musée du Louvre », CRBC, no 28, p. 29- 36, 2010.

Hybrid clay pigments: the influence of lamellar clays and intercalation on structural properties

M. Guillot¹, S. Rochut¹, J.F. Lambert¹ & M. Jaber¹

¹ *Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France*

Courriel : maeva.guillot@sorbonne-universite.fr

Clay-based materials are widely used as hosts for organic and inorganic compounds, particularly in the development of hybrid pigments [1]. In this study, two clay minerals, saponite (industrial synthetic clay) and montmorillonite (synthetic montmorillonite), were investigated for the synthesis of stable hybrid pigments [2]. The objective was to compare two intercalation strategies to determine the most effective approach for obtaining a stable pigment with enhanced colour stability that could be further used in applications such as paintings, cosmetics and so on.

Organic (Cetyltrimethylammonium bromide - CTAB, β -cyclodextrin - β -CD) and inorganic (aluminium and zinc salts) compounds, known to interact with dyes, were intercalated using two different strategies: (i) pre-modification of montmorillonite before dye adsorption and (ii) simultaneous insertion of all components [3].

Characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray fluorescence (XRF), revealed that pigments synthesized via the second approach exhibited higher intercalation efficiency and stability, with increased d_{001} distances. In contrast, pre-modified clay composites faced steric hindrance, limiting further dye insertion. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed interactions between the clay and intercalated species, while adsorption kinetics and isotherm studies highlighted significant differences between clays. Notably, montmorillonite showed a greater dye adsorption capacity, whereas among saponite composites, Zn-Sap exhibited the highest dye uptake. Stability assessments by observing the dye releasing revealed that the most stable pigments were those incorporating the surfactant (CTAB), both in saponite- and montmorillonite-based systems. Additionally, Sap-(Al-Bet) also exhibited remarkable chemical stability, suggesting that interactions with the aluminium component contribute to a reinforced hybrid structure.

These findings underscore the impact of molecular arrangement in hybrid pigment design. By identifying the most effective intercalation strategy, this study provides insights into optimizing pigment synthesis for potential applications in various fields.

References:

- [1] G.T.M. Silva, C.P. Silva, M.H. Gehlen, J. Oake, C. Bohne and F.H. Quina (2018) Organic/inorganic hybrid pigments from flavylum cations and palygorskite. *Applied Clay Science*, **162**, 478-486.
- [2] L.C.B. Lima, F.C. Silva, E.C. Silva-Filho, M.G. Fonseca, G. Zhuang and M. Jaber (2020) Saponite-anthocyanin derivatives: the role of organoclays in pigment photostability. *Applied Clay Science*, **191**, 105604.
- [3] L.C.B. Lima, F.C. Silva, E.C. Silva-Filho, M.G. Fonseca and M. Jaber (2020) Saponite-anthocyanin pigments: slipping between the sheets. *Microporous and Mesoporous Materials*, **300**, 110148.

Comment obtenir des hydroxydes double lamellaires à base de manganèse et de fer stables ?

A. Nelson, R. Coustel, C. Ruby & D. Cornu*

Université de Lorraine, CNRS, LCPME, Nancy F-54000, France

Courriel : damien.cornu@univ-lorraine.fr

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des argiles dont les feuillets sont constitués de cations divalents et trivalents coordonnés à des ions hydroxydes. Les charges positives de ces feuillets sont compensées par des anions situés dans l'espace interfeuillaire. Les cations peuvent être à valence fixe, comme l'aluminium et le magnésium dans l'hydrotalcite, ou des métaux de transition tels que le fer ou le manganèse, capables de jouer le rôle de cations divalents ou trivalents. Cette particularité confère à ces HDL une réactivité rédox, utile dans diverses applications telles que la dégradation de molécules organiques¹, la photothérapie², ou encore comme contre-électrodes pour la production d'hydrogène³. Cependant, cette réactivité constitue également une faiblesse, car ces HDL s'oxydent rapidement à l'air. Or comme le montrent certains résultats antérieurs obtenus par diffraction des rayons X (DRX) qui révèlent souvent une présence significative d'oxydes plutôt que d'HDL⁴.

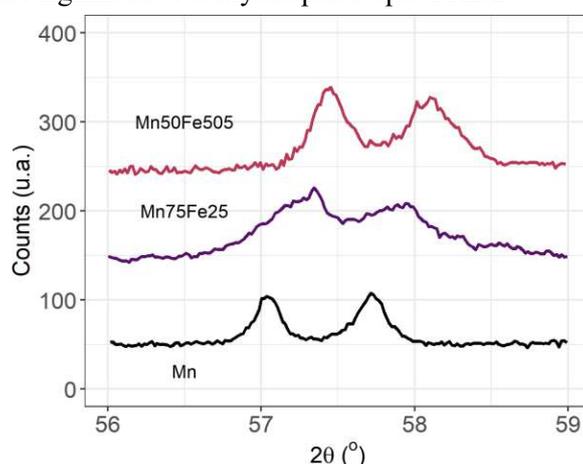


Figure 1. Partie du diffractogramme des HDL Mn et Fe/Mn montrant l'évolution des pics (300) et (301) de la structure $P31m$ des HDL comportant uniquement du manganèse, puis des proportions croissantes de fer.

Nous avons prouvé l'existence d'HDL monométalliques contenant uniquement du manganèse⁵, nous avons étendu notre étude aux composés binaires contenant à la fois du manganèse et du fer, ainsi qu'à l'étude de leur stabilité dans le temps. La figure 1 suggère que notre méthode de synthèse, par précipitation et oxydation, permet d'obtenir une solution solide de chaque élément dans la structure. En effet, le paramètre de maille a , lié à la taille des cations, diminue à mesure que la quantité de fer, dont le rayon ionique est plus grand que celui du manganèse, augmente.

Des résultats préliminaires montrent que l'incorporation de Fe dans l'HDL Mn augmente sa stabilité en solution. Cette HDL substituée est stable en milieu anoxique jusqu'à un mois, plutôt que de se dismuter en une journée. La substitution de l'anion interfoliaire par du phosphate est aussi un élément intéressant pour augmenter la stabilité de cette structure. Cette étude est complétée par la modélisation DFT, qui permet de prédire la stabilité et la structure de ces HDL substituées.

Références :

- 1 G. Chen, L. Nengzi, B. Li, Y. Gao, G. Zhu and X. Cheng, *Science of The Total Environment*, 2019, **695**, 133963.
- 2 Y. Ruan, X. Jia, C. Wang, W. Zhen and X. Jiang, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 11729–11732.
- 3 Y. Zheng, K. Sun, J. Pang, J. Hou, G. Wang, W. Guo, L. Wang, X. Guo and L. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **925**, 166754.
- 4 M. Zarei, T. Ebadi, B. Ramavandi and S. J. Peighambaroudost, *Surfaces and Interfaces*, 2023, **43**, 103571.
- 5 D. Cornu, R. Coustel, G. Renaudin, G. Rogez, A. Renard, P. Durand, C. Carteret and C. Ruby, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 11787–11796.

Stabilité d'un hydroxyphosphate Fe^{II}-Fe^{III} obtenu par échange d'ions d'un précurseur rouille verte chlorurée

W. Sdiri^{1,4}, R. Coustel¹, M. Ounacer¹, G. Ona-Nguema², D. Cornu¹, C. Despas¹, M. Mallet¹, C. Truong³, W. Nitschke³, S. Duval³, M. Abdelmoula¹, L. Bergaoui⁴, C. Ruby¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LCPME, Nancy F-54000, France

²Sorbonne Université, CNRS UMR 7590, Muséum National D'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Faculté des Sciences et Ingénierie, Campus Pierre & Marie Curie, 4 Place Jussieu, Paris F-75005, France

³Aix Marseille Univ, CNRS, BIP (UMR 7281), Marseille, France

⁴Laboratoire EcoChimie, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies (INSAT), Université de Carthage, Tunis, Tunisie

Courriel : christian.ruby@univ-lorraine.fr

La rouille verte (RV) est un hydroxyde double lamellaire (HDL) monométallique caractérisé par la formule $[\text{Fe}^{II}_{1-x}\text{Fe}^{III}_x(\text{OH})_2]^{x+}((x/n) \text{A}^{n-}, m \text{H}_2\text{O})^x$, où A^{n-} est un anion et la charge des feuillets x est proche de 0,25-0,33. La teneur élevée en Fe^{II} dans la RV facilite sa transformation en phases ferriques lors de l'exposition à l'air, ce qui se produit par le transport d'électrons et de H⁺ dans les feuillets d'oxyhydroxydes. Ces propriétés particulières ont récemment conduit à émettre l'hypothèse que la RV a servi d'élément interfacial clé des structures minérales sur la Terre primitive, contribuant potentiellement à l'émergence de la vie [1]. Dans le modèle proposé, le transport d'espèces phosphatées (PO₄) à travers les espaces inter-lamellaires de la RV est considéré comme générant un excès de polyphosphates induit par le couplage au transfert d'électrons entre les espèces réductrices et oxydantes présentes sur les faces opposées d'un nanocristal de RV. Ce travail est consacré à l'étude des conditions de formation de la rouille verte phosphatée {RV(PO₄)} à partir de la RV chlorurée {RV(Cl)} comme précurseur. Dans une étude précédente [2], il a été démontré que le précurseur était stabilisé soit en présence d'un excès de Fe^{II} aqueux, soit lorsqu'une faible concentration de PO₄ était ajoutée à la solution initiale (rapport molaire PO₄ : Fe = 0,1).

Une suspension aqueuse de RV(Cl) stabilisée par PO₄ a été soumise à l'ajout d'une quantité croissante de PO₄ afin de forcer l'échange anionique entre Cl⁻ et PO₄. De nouveaux pics de diffraction aux petits angles ont été détectés uniquement pour un rapport PO₄ : Fe supérieur à 0,7. La distance interlamellaire correspondante au nouveau pic à plus bas angle est de 1.1 nm, une valeur très proche de celle mesurée précédemment pour l'hydroxysulfate RV. Cependant, le diffractogramme de la RV(PO₄) ne présente pas les pics de diffraction aux hauts angles généralement observés pour les HDL. Les pics de diffraction de RV(Cl) ont presque disparu pour PO₄ : Fe = 1,33, la valeur critique correspondant à une transformation complète de RV(Cl) en RV(PO₄). Pour des quantités plus élevées de PO₄ (PO₄ : Fe = 2,3), la DRX ainsi que les spectres Raman et Mössbauer suggèrent une possible transformation minéralogique de la RV(PO₄) en une nouvelle phase. Les anions Cl⁻ initialement présents dans la RV(Cl) ont été entièrement libérés dans la phase aqueuse d'après les résultats obtenus en chromatographie ionique. La concentration de phosphate mesurée en solution ne représente que 75 % des valeurs attendues pour la RV PO₄, ce qui confirme la formation de phosphate de fer supplémentaire. En conclusion, la réactivité de la RV(Cl) avec le phosphate s'est produite en 3 étapes en fonction de l'augmentation de la quantité de PO₄ : (i) adsorption de PO₄ sur la surface de la RV(Cl), (ii) échange anionique de Cl⁻ par des espèces de PO₄ conduisant à la formation de RV(PO₄) (iii) transformation minéralogique partielle de la RV(PO₄) en un phosphate de fer séquestrant une quantité significativement plus élevée de PO₄.

Références :

- [1] Duval S., Branscomb E., Trolard F., Bourrié G., Grauby O., Heresanu V., Schoepp-Cothenet B., Zuchan K., Russell M.J., Nitschke W. (2020) *Applied Clay Science* **195**, 105737.
[2] Ounacer M., Coustel R., Cornu D., Ona-Nguema G., Besson F., Carteret C., Abdelmoula M., Ruby C., (2024), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **703**, 135409.

Spéciation de l'aluminium dans les matériaux de type saponite en fonction du pH de synthèse

L. Dzene¹, P. Dutournié¹, S. Rigolet¹, L. Vidal¹, B. Lassalle-Kaiser², D. Vantelon² & E. Paineau³

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, 68093 Mulhouse, France

²Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, 91190 Saint Aubin, France

³Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay 91405, France
Courriel : liva.dzene@uha.fr

Les matériaux de type saponite offrent un large éventail d'applications potentielles, notamment en catalyse hétérogène [1]. Bien qu'ils soient faciles à synthétiser, les mécanismes de formation restent encore à comprendre. L'objectif de cette étude était d'étudier une éventuelle corrélation entre la spéciation de l'aluminium en phase solide et en solution lors de la synthèse de matériaux de type saponite.

Le rapport molaire OH:Si initial a été varié de 0,18 à 2,14, ce qui a conduit à un pH du surnageant après synthèse de 7 à 13. La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée en combinant la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide de l'²⁷Al et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES). La proportion d'Al tétraédrique obtenue par les deux techniques indépendantes était en excellente concordance. Ainsi, il a été observé que pour des valeurs de pH entre 7 et 10, 60 à 65 % de l'aluminium dans la phase solide était en coordination tétraédrique. Au-delà de pH 10 ce pourcentage augmentait jusqu'à 81 % (Figure 1) [2]. Ces résultats ont été corrélés à la spéciation de l'aluminium en solution. En effet, au-dessus d'une valeur de pH de 10, tout l'aluminium disponible se présente sous la forme soluble Al(OH)₄⁻ tétraédrique, ce qui coïncide avec l'augmentation de l'aluminium en coordination tétraédrique dans le solide.

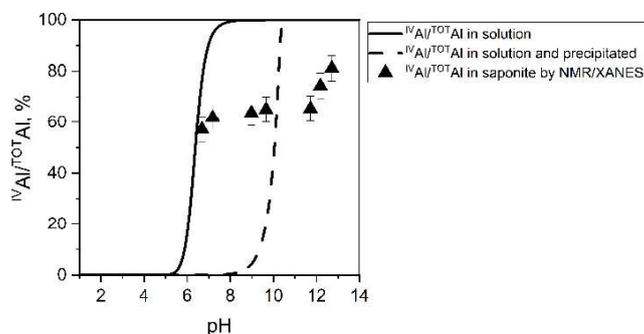


Figure 1. Pourcentage d'aluminium tétraédrique en fonction du pH par rapport à la quantité totale d'aluminium aqueux (ligne noire continue) et par rapport à la quantité totale d'aluminium en considérant les formes aqueuses et solides (ligne noire discontinue) ainsi que le pourcentage d'aluminium tétraédrique dans le solide déterminé par les spectroscopies RMN et XANES (triangles pleins).

En conclusion, bien que de manière générale la spéciation d'une espèce en solution aqueuse n'a pas de lien avec sa configuration dans le solide, les résultats de cette expérience montrent que pour les minéraux argileux une corrélation existe entre la spéciation et la structure solide. L'étude des précurseurs de la phase solide semble intéressante à explorer dans le futur.

Références :

- [1] Zhou C.-H., Zhou Q., Wu Q. Q., Petit S., Jiang X. C., Xia S. T., Li C.S. & Yu W. H. (2019). Modification, hybridization and applications of saponite: An overview. *Applied Clay Science* **168**, 136-154. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>
- [2] Dzene L., Dutournié P., Rigolet S., Vidal L., Lassalle-Kaiser B., Vantelon D., & Paineau E. (2025). Coordination of aluminum in saponite-like material as a function of synthesis pH. *Clays and Clay Minerals* **73**, e8, 1–7. <https://doi.org/10.1017/cmn.2024.41>

Posters

Influence of texture on the diffusion of water in polyphasic porous clay media

R. Aghlmand¹, E. Tertre¹, B. Dazas¹, F. Hubert¹, C. Tournassat^{2,3} & E. Ferrage¹

¹ IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France

² Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans–CNRS–BRGM, 45071 Orléans, France

³ Earth and Environmental Sciences Area, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA, USA

Courriel : reza.aghlmand@univ-poitiers.fr

The peculiar properties of clay minerals, such as low hydraulic conductivity, high specific surface area and ionic exchange capacity, have led to their use for various purposes, including municipal or nuclear waste disposals to limit the migration of contaminants in the environment.

In this context, the prediction of water diffusion in clay-rich media is of primary importance, as the diffusion prediction of ionic solutes is generally based on this inert tracer. Recent studies have shown that preferred orientation of clay particles, like the porosity value, is a key parameter for correctly predicting water diffusion in pure clay systems [1-3]. The aim of this work is to further investigate water diffusion in natural polyphasic porous clay media and to quantify the respective influence of various textural factors on water diffusion at the centimeter scale. These factors include porosity, clay particle orientation, mineralogical composition including proportion of clays and non-porous/non-clay minerals (e.g., quartz or carbonate), and mineral organization. For this purpose, a combination of both numerical modeling and laboratory experiments will be used.

The first part of this project focuses on numerical calculations to obtain effective diffusion coefficients of water in composite virtual maps using CrunchClay reactive transport code [4]. Each pixel of these virtual maps can be assigned (i) a given mineral (clay or non-clay) and (ii) a given porosity and clay particle orientation. CrunchClay calculations are then performed to determine the overall tortuosity and effective diffusion coefficient values of water. The obtained results allow identifying and ranking the influence of each textural factor on water diffusion. This is a prerequisite for performing calculations on more complex maps from natural polyphasic porous clay media, for which the obtained overall diffusion coefficients will be compared to data obtained from laboratory through-diffusion experiments conducted with HDO tracers.

Références :

- [1] Dabat, T., Porion, P., Hubert, F., Paineau, E., Dazas, B., Grégoire, B., Tertre, E., Delville, A. & Ferrage, E. (2020). Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. *Applied Clay Science*, **184**, 105354.
- [2] Asaad, A., Hubert, F., Ferrage, E., Dabat, T., Paineau, E., Porion, P., Savoye, S., Gregoire, B., Dazas, B., Delville, A. & Tertre, E. (2021). Role of interlayer porosity and particle organization in the diffusion of water in swelling clays. *Applied Clay Science*, **207**, 106089.
- [3] Ferrage, E., Hubert, F., Dabat, T., Asaad, A., Dazas, B., Grégoire, B., Savoye, S. & Tertre, E. (2023). Anisotropy in particle orientation controls water diffusion in clay materials. *Applied Clay Science*, **244**, 107117.
- [4] Tournassat, C., Steefel, C.I., Fox, P.M. & Tinnacher, R.M. (2023). Resolving experimental biases in the interpretation of diffusion experiments with a user-friendly numerical reactive transport approach. *Scientific Reports*, **13**, 15029.

Enjeux de la caractérisation des composites argiles/algues pour les applications en nutrition animale

C. Dazon, C. Le Verge and Pi Nyvall¹

¹OLMIX SA, ZA du Haut du Bois, 56580 Bréhan, France

Courriel : cdazon@olmix.com

Dans le contexte de construction d'une chaîne alimentaire-santé cohérente et respectueuse de l'environnement, le groupe Olmix propose des solutions naturelles de nutrition-santé pour les animaux et les plantes. La clef de l'élaboration de produits innovants et efficaces dans cet objectif repose sur une connaissance étendue de la structure et des propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés, permettant ainsi l'optimisation des processus utilisés. Parmi les solutions proposées par le groupe Olmix, les composites à base d'argiles cationiques et d'algues/extraits d'algues constituent une gamme complète de produits agissant sur plusieurs des facteurs : le bien-être et les performances des animaux en élevage, notamment l'hygiène de l'environnement, le risque mycotoxine, l'efficacité et le bien être digestif.

La caractérisation des composites argile/algue est un challenge. Au-delà de sa plus-value sur la compréhension du lien entre les propriétés physico-chimiques et les performances observées *in vivo*, elle permet d'anticiper les évolutions de formulations selon les mises à jour des directives européennes relatives à l'autorisation/interdiction d'ingrédients entrant dans la composition de compléments alimentaires pour l'alimentation des animaux. Elle offre aussi la possibilité de concevoir de nouvelles innovations sur la base des connaissances récoltées. Également, dans un contexte industriel, l'utilisation d'un parc de techniques analytiques et méthodologiques se doit d'exiger rapidité, robustesse et opérationnalité des protocoles de mesures et déploiement en routine. La figure ci-après illustre une structure de composite argile/algue proposée par Olmix entrant dans la formulation d'un de ces produits appelé le MTX+[®] utilisé en prévention du risque mycotoxine. Comment les biomolécules d'intérêt issues des algues s'organisent-elles dans la structure en feuillet des argiles smectites ? Quelle est la stabilité du matériau dans une condition environnementale donnée ? Quel est l'impact des paramètres de processus sur les propriétés physico-chimiques et leur bioactivité ?

La Diffraction des Rayons-X (DRX), méthode de référence pour révéler la structure des argiles et les éventuelles modifications structurales dues à l'insertion de biomolécules dans les feuillets ne peut à elle seule suffire pour répondre à toutes ces interrogations. D'autres techniques analytiques peuvent compléter cette connaissance : potentiel zêta, surface spécifique, adsorption d'eau, thermogravimétrie, microscopie électronique (MET et MEB) mesure de densité pour n'en citer que quelques-unes. Si la combinaison de cet ensemble de méthodes offre une meilleure compréhension de la complexité du matériau, elle révèle aussi des défis typiquement industriels allant de la sélection de matières premières argileuses homogènes au sourcing pertinent des algues et du type d'extraits utilisés.

Dans ce poster, nous proposons d'exposer cette problématique de caractérisation et des enjeux industriels associés au travers de différents produits Olmix contenant des argiles comme le MTX+[®].

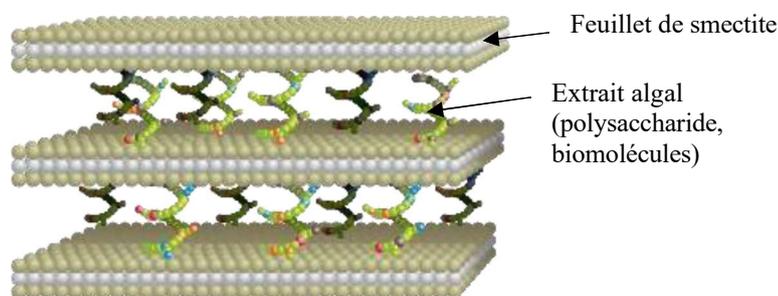


Figure 1. Schéma d'un composite argile/algue composant le MTX+[®].

Systemes à base d'argile pour la libération stimuli-contrôlée de molécules actives

A. Dumont¹, A. Dhaini¹, J. Brendlé¹, A. Maillard², A. Mustapha² & S. Pluchon², T. Georgelin²

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Université de Haute Alsace, 3 rue bis Alfred Werner, 68000, Mulhouse, France

²Centre Mondial de l'Innovation Roullier, 27 Avenue Franklin Roosevelt, 35400, Saint-Malo, France

Courriel : aurelie.dumont@uha.fr

Ces dernières années, l'utilisation de matériaux réactifs à des stimulus a suscité un intérêt dans divers domaines, tels que la médecine, la cosmétique, l'agriculture... En effet, ces matériaux peuvent agir comme des muscles artificiels, des biocapteurs ou délivrer des molécules actives avec un ciblage efficace [1].

Divers stimulus sont déjà utilisés pour libérer une molécule d'un matériau porteur. Par exemple, la variation de pH, de lumière, de température, de champ magnétique, de force ionique ou l'application d'un potentiel redox offrent un large éventail d'applications. Une action spatio-temporelle « on-off » est recherchée pour une libération à la demande [2] et pour minimiser la dispersion autour de la cible, où les molécules libérées pourraient créer des dommages. De nombreuses publications démontrent la capacité d'argiles telles que la kaolinite, la montmorillonite ou les nanotubes d'halloysite à charger des molécules. Les argiles sont des matériaux hôtes non toxiques, compatibles avec des applications en biologie, médecine, pharmacie, agroalimentaire... Ce sont également des matériaux économiques et écologiques. Les argiles synthétisées peuvent être fonctionnalisées afin d'intercaler des molécules d'intérêt dans l'espace inter-lamellaire. Néanmoins, les études sur les systèmes sensibles aux stimulus utilisant des argiles comme support pour la libération de molécules actives, sont moins nombreuses que celles portant sur les matériaux polymères. Cependant, les molécules hydrosolubles sont plus efficacement piégées dans les argiles que dans les polymères [3]. De plus, les polymères sont moins efficaces pour empêcher la dégradation des molécules hôtes, et la libération est parfois trop peu durable [3]. Obtenir à la fois un effet protecteur, et la capacité à libérer une molécule hôte reste un défi. Dans ce but, des nano-composites à base d'argile sont développés et présentent des comportements efficaces en réponse aux stimulus.

Dans cette présentation, l'utilisation et la structure d'argiles fonctionnalisées et de nano-composites à base d'argile comme systèmes de réponse aux stimulus sont exposés.

Références :

- [1] Wei M., Gao Y., Li X., & Serpe M.J. (2016). Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry*, **8**, 127-143.
- [2] Bruneau M., Bennici S., Brendle J., Dutournie P., Limousy L., & Pluchon S. (2019) Systems for stimuli-controlled release: Materials and applications. *Journal of Controlled Release*, **294**, 355-371.
- [3] Khatoun N., Chub M.Q., Zhou C.H. (2020) Nanoclay-based drug delivery systems and their therapeutic potential. *J. Mater. Chem. B*, **8**, 7335-7351.

Synthesis and characterization of Hybrid talc like materials (HTM) for dye encapsulation and use as specific reagent for 3D Printing

T. Dullin^{1,2}, A.S. Schuller¹, J. Brendlé² & C. Ley¹

¹LPIM, UHA, 3b rue Alfred Werner, 68093, Mulhouse, France

²IS2M, CNRS-UMR7361, UHA, 3b rue Alfred Werner, 68093, Mulhouse, France

Courriel: tristan.dullin@uha.fr

The sol-gel process enables the formation of clay-mimicking compounds having unique properties [1]. This one-step method is performed at room temperature and involves the use of an organotrialkoxysilane (OTAS) ($\text{RSi}(\text{OR}')_3$, where R stands for an organic moiety with different functionalities and R' for a methyl or ethyl group)) as silicon sources, an aqueous or organic-solvent based solution of magnesium salt, and in some cases, an aqueous solution of sodium hydroxide [2]. By this way, the organic moieties are covalently bonded to the silicon of the tetrahedral sheets, pointing in the interlayer space and present at the surface. Since many OTAS are on the market, tailor made Hybrid Talc-like Materials (HTM) can be prepared.

The objective of this study is to compare HTM made from one or a mixture of OTAS (methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS), 3-aminopropyltrithoxysilane (APTES), phenyltriethoxysilane (PTES) & 3-glycidopropyltriméthoxysilane (GPTMS)), their abilities to encapsulate dyes and participate in a Digital Light Processing (DLP) radical polymerization through methacrylate functions [3]. Different key parameters governing the formation of HTM were studied among which are the type of magnesium and silicon sources and the reaction time. Absolute ethanol was chosen as a solvent and the Si to Mg molar ratio in the mixture was equal to 4/3 as needed in an HTM. In each case, the pH was adjusted to 9 by addition of an aqueous solution of sodium hydroxide before being left under stirring for different durations. The solids were then recovered by centrifugation and dried at 60°C. The samples collected after drying presented different textures from viscous to grindable solids. X-Ray diffraction patterns displayed all four peaks. The first one between 4.9 and 7.9 2 θ degrees and the others around 22; 35.5; 59 2 θ degrees, correspond to (0 0 1), (0 2 0, 1 1 0), (1 3 0, 2 2 0) and (0 6 0) reflections, respectively, characteristic of an HTM [4]. Based on the (0 0 1) reflection, the calculated basal distances corresponding to the sum of the layer and interlayer thickness vary from 11.2 to 18.5Å depending on the silicon sources. The position of the (0 6 0) reflection agrees with the presence of divalent cations in the octahedral sheet as expected for a talc structure. ²⁹Si solid state NMR enabled gathering valuable information related to the different silicon species as well as the degree of condensation. T¹, T² and T³ species where Tⁿ stands for $\text{RSi}(\text{OM})(\text{OSi})_{n-1}(\text{OH})$ (M being Si or Mg) can be observed on the spectra with T³ contributions accounting between 15 and 50%. FTIR and ¹³C solid state NMR shows the presence of TX in the different samples. The printing with HTM filled resins is underway and will allow to characterize the efficiency of the encapsulated die in DLP 3D printing.

[1] J.C. Gallégo et al. (2008) New J. Chem., 32, 407-412.

[2] S. Badshah, C. Airolto (2011) Chem. Eng. J., 166, 420-427.

[3] A. Gineika et al. (2004) Ceramics International, 50, 48106-48116.

[4] N.T. Whilton et al. (1998) J. Mater. Chem., 8(8), 1927-1932.

Incorporation of natural clay in aerogels for efficient heavy metals removal from water

N.Francisco^{1,2}, L.Maia², G.Lemes², J.Brendlé¹ & D.Rosa²

¹*Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR7361, Université de Haute-Alsace, 3b rue Alfred Werner, 68093, Mulhouse, France*

²*Center for Engineering, Modeling, and Applied Social Sciences (CECS), Federal University of ABC (UFABC), Avenida dos Estados 5001 – Bangú, 09210-580, Santo André, Brazil*

Courriel : nelson.francisco@uha.fr

One of the major global issues of the past few decades has been the contamination of water, which is regarded as the most valuable resource in the world [1]. Because of the rising levels brought on by population increase, urbanization, industrialization, and agricultural intensification, anthropogenic activities have led to contamination of particular concern [2]. Thus, it is a public health priority to address this issue. To protect ecosystems and avoid negative impacts, pollutants in wastewater must be effectively removed.

Depending on the nearby human activity, wastewater may contain a variety of potential toxic element such as solvents, plastics, heavy metals. The latter class of hazardous pollutants haven been studied, especially cadmium, chromium, copper, manganese, nickel and zinc. In this context, adsorption has been selected as an effective, low-cost and environmentally friendly way to remove heavy metals from water. Therefore, cellulose-based aerogels have been synthesized. Not only aerogels are effective thanks to their high porosity and large specific surface, but cellulose is a sustainable and abundant resource found in plants [3,4].

The present work focused on the development of sustainable and high-performance aerogels synthesized through a sol-gel process using citric acid as cross-linking agent, cellulose and chocofofe clay mineral extracted in the north of Brazil. A series of aerogels was prepared by using different weight ratio between cellulose and cross-linking agent (1:1, 1:1.4 and 1:2) in order to find the best conditions. In a second step, different amounts of clay (1wt%, 3wt%, 5wt%, 10wt%, 20wt%) were added in a mixture containing cellulose and citric acid. The samples were characterized by a set of technics (Fourier-transformed infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, water sorption and zero charge point determination. Th The pollutant retention abilities were investigated in simulated effluent containing the six coexisting ions in a 0.6 mmol.L⁻¹ aqueous solution (0.1 mmol.L⁻¹ of each metal) using high performance liquid chromatography. It was evidenced that the addition of clay in aerogel enables an improvement of the heavy metals retention compared to the pristine aerogels. Amounts as high as 37.4% for cadmium, 53.1% for manganese, 33.7 for nickel, 18.6% for zinc and even 100% for chromium were indeed obtained in these conditions, underlining the efficiency of these new compounds.

Acknowledgement :

This research was funded by CNPq (308053/2021-4 and 403934/2021-4) and FAPESP (2024/23595-4, 2023/14598-7, 2022/01382-3, 2021/14714-1, 2020/13703-3). The authors thank the UFABC. CAPES (Code 001). REVALORES Strategic Unit. CAPES (001). and Multiuser Central Facilities (CEM - UFABC).

References :

- [1] Abedpour H, Moghaddas JS, Borhani MN, Borhani TN (2023) Separation of toxic contaminants from water by silica aerogel-based adsorbents: A comprehensive review. *Journal of Water Process Engineering*
- [2] Hinton RGK, Kalin RM, Banda LC, et al (2024) Mixed method analysis of anthropogenic groundwater contamination of drinking water sources in Malawi. *Science of The Total Environment*
- [3] Chen Y, Liu Y, Li Y, et al (2020) Functional wastepaper-montmorillonite composite aerogel for Cd²⁺ adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*
- [4] Yun H, Jung S, Choi J, et al (2024) Highly efficient sorbent utilizing regenerated cellulose as an eco-friendly template for humic acid removal and oil–water separation processes. *Sep Purif Technol*

Bioweathering of nano-sized nontronites by soil bacteria

M. Grybos¹, P. Billard², L. Michot³ & C. Mustin²

¹*E²Lim UR 24133, Université de Limoges, 87060 Limoges Cedex*

²*LIEC, UMR7360, Université de Lorraine et CNRS, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy*

³*PHENIX, UMR8234, Sorbonne Université et CNRS, 75252 Paris*

Courriel : malgorzata.grybos@unilim.fr

Clay minerals, ubiquitous constituents in soils, are constantly exposed to indigenous bacteria. Under oxic conditions, these microorganisms can accelerate clay dissolution (i) directly, by scavenging growth-limiting nutrients from mineral surfaces¹, and (ii) indirectly, by releasing acidic metabolites that lower pore-water pH, and/or organic ligands that chelate cations². This study quantified the relative contributions of proton-promoted (*acidolysis*) and ligand-promoted (*complexolysis*) dissolution during microbially driven clays weathering.

Nano-sized nontronite NAu-2 (40–400 nm, 900 m² g⁻¹) was selected as a model phyllosilicate and exposed to 37 bacteria extracted from 3 contrasting soils: Podzol (A and E horizons), Luvisol (A et B horizons), and Rendzina (A horizon). To avoid uncontrolled Nau-2 aggregation and adhesion to bacteria cell surfaces, the clay was uniformly embedded in a biocompatible, porous silica gel synthesized from TEOS via a sol-gel method³. The doped gels were transferred to 96-well microplate containing Fe-depleted Bushnell Hass medium, with or without bacterial inoculum. Under these conditions, immobilized Nau-2 served as the sole Fe source for bacteria. Incubations were carried out aerobically at 28 °C for five days and the treated with hydroxylamine to dissolve reprecipitated Fe. To isolate the role of organic ligands from simple proton-driven dissolution, we compared each bacterial treatment to an abiotic control using HNO₃ at the same final pH.

All 37 soil isolates tested, belonging to the genera *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Streptomyces*, *Aerococcus*, *Sporosarcina*, *Peñibacillus*, *Arthrobacter*, *Staphylococcus*, *Phyllobacterium* and *Pedobacter*, dissolved Nau-2. Their bioweathering capacity, quantified as μmol Fe released g⁻¹ NAu-2, spanned an order of magnitude: from < 10 μmol g⁻¹ in the least active to > 90 μmol g⁻¹ in the most active strains, and was unrelated to bacterial growth rate. Each isolates acidified the medium from an initial pH 5.5, and at any given pH, mobilized 2-17 time more Fe than abiotic HNO₃ controls, highlighting the important role of secreted ligands in Nau-2 dissolution. Complexolysis dominated the dissolution process, contributing up to 90% of the Fe released, especially for podzol-originated strains, whereas rendzina-originated bacteria produced far fewer chelators. *Burkholderia* spp. from the podzol E horizon were the most aggressive weathers, lowering pH to 2.2 and mobilizing up to 2% of the Nau-2 structural Fe. These finding show that the geochemical environment in which a strain evolves strongly influence its capacity to secrete acidifying and chelating agents and, in turn, to drive mineral dissolution. Bacteria provenance therefore emerges as a key determinant of microbial weathering potential, with podzol-adapted bacteria evidently pre-conditioned for rapid clay breakdown.

References :

[1] Grybos et al. (2022) *Minerals*, **12**(7), 812. [2] Kalinowski, B.E. et al. (2000) *Chem. Geology*, **169**, 357-370. [3] Grybos, M. et al. (2010) *J. Colloid Interf. Sci.*, **343**, 433-438

Impact du métakaolin et des activateurs sur les propriétés des matériaux à activation alcaline

D. Launai¹, V. Robin¹ & E. Joussein¹

¹Laboratoire E2Lim « Eau et Environnement », Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060, Limoges, France
Courriel : dorian.launai@unilim.fr

Le ciment Portland ordinaire (OPC) est largement utilisé dans le secteur de la construction. Toutefois, sa production nécessite une consommation significative de calcaire [1] et engendre d'importantes émissions de gaz à effet de serre, représentant environ 5 à 8% des émissions mondiales de CO₂ [2]. Une alternative potentielle à l'OPC réside dans la synthèse de nouveaux matériaux à activation alcaline (AAM), notamment à base de phyllosilicates (généralement kaolin/métakaolin). Ces derniers constituent des sources majeures de silicium et d'aluminium, favorisant la néoformation de phases secondaires cristallines ou pseudo-amorphes, et améliorant ainsi les propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux. Le métakaolin (MK) est couramment cité dans la littérature comme précurseur de choix pour les processus d'activation alcaline [3]. Cependant, il existe de nombreux MK industriels, différant par leur composition chimique et minéralogique, leur mode de traitement, et donc leur réactivité. Parmi les réactifs utilisés pour l'activation alcaline, les réactifs à base de carbonates ont montré des caractéristiques intéressantes en tant que liant ainsi qu'un rôle de nucléation additionnelle susceptibles d'améliorer les propriétés des géomatériaux [4]. Les objectifs de cette étude sont (i) d'évaluer les propriétés des AAM (résistance mécanique, cinétique de réaction et phases néoformées) dans un système d'activateurs composé de Ca-Na-CO₃-OH, et (ii) d'analyser l'influence du type de MK sur ces propriétés.

Divers MK préalablement caractérisés (chimie, minéralogie et réactivité) ont été incorporés dans deux formulations, présentant des rapports molaires Na/Ca de 0.5, 1 et 1.5 afin d'observer leur influence sur les propriétés des AAM formés. Les échantillons ont ensuite été soumis à des cures de 3, 6 et 18 jours puis caractérisés à l'aide de différentes méthodes, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS), la résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN) des noyaux ²⁷Al et ²⁹Si, ainsi que par des essais fonctionnels tels que la résistance à la compression.

Ces analyses ont permis de mettre en évidence la formation de nouvelles phases minérales réactives au cours du temps en fonction du rapport molaire Na/Ca et du type de MK entre autres des phases carbonatées : gaylussite, pirssonite et calcite. Parallèlement, la dissolution du MK conduit au développement de phases silicatées, notamment des C-(Na)-S-H. La nature et la proportion de ces phases minérales influencent significativement les propriétés fonctionnelles des matériaux formés, en particulier leurs résistances mécaniques, avec des résistances à la compression moyennes pouvant être multipliées par un facteur seize selon les formulations utilisées.

Références :

- [1] Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D. & Gartner E.M. (2008) Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, **38**, 115-127.
- [2] Scrivener K.L. & Kirkpatrick R.J. (2008) Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, **38**, 128-136.
- [3] Jiang T., Liu Z., Tian X., Wu J. & Wang L. (2024) Review on the impact of metakaolin-based geopolymer's reaction chemistry, nanostructure and factors on its properties. *Construction and Building Materials*, **412**, 134760.
- [4] Chan C.L. & Zhang M. (2023) Effect of limestone on engineering properties of alkali-activated concrete: A review. *Construction and Building Materials*, **362**, 129709.

Influence de la cristallogénie sur l'altération (bio)géo-chimique des argiles ferrifères : étude expérimentale sur système modèle

D. Masson¹, V. Robin¹, M. Grybos¹ & F. Baron²

¹E2Lim UR 24133, Université de Limoges, 123 av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex

²IC2MP UMR CNRS 7285, Université de Poitiers, 4 rue M. Brunet, 86022 Poitiers Cedex

Courriel : delphine.masson@ird.fr

Les minéraux argileux, omniprésents dans l'environnement, constituent l'une des phases solides très réactives et jouant un rôle majeur dans la disponibilité des éléments métalliques tels que le fer. Leur altération dans le milieu naturel dépend des conditions (bio)physico-chimiques ainsi que des propriétés cristallographiques des minéraux. Cependant, la compréhension des effets de la cristallogénie sur les processus d'altération biologique reste difficile en raison de la forte hétérogénéité intrinsèque des échantillons naturels.

Dans cette étude nous avons examiné la mobilisation du fer à partir de deux argiles synthétiques riches en fer, en présence de bactéries isolées du milieu naturel (*Pseudomonas* sp. et *Mycobacterium* sp.). L'emploi d'argiles synthétiques – permettant de contourner la complexité des matrices naturelles – a permis de contrôler précisément la composition chimique et la localisation des substitutions isomorphiques : $(\text{Si}_{6.86}\text{Fe}^{3+}_{1.14})(\text{Fe}^{3+}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.14}$ et $(\text{Si}_{7.4}\text{Fe}^{3+}_{0.6})(\text{Fe}^{3+}_{3.4}\text{Mg}_{0.6})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.2}$. Afin d'éviter l'agrégation, ces argiles (<100 nm) ont été incorporées dans un gel de silice poreux² et soumises à des conditions biotiques et abiotiques contrôlées. Toutes les expériences d'incubation ont été réalisées en conditions aérobies, à 20 °C, sur une période de 9 jours, dans une gamme de pH allant de 2 à 6 avec agitation continue. Nous avons suivi la croissance bactérienne, l'évolution du pH et la concentration en fer solubilisé (fraction < 0,2 µm). À la fin de l'incubation, un traitement par hydroxylamine a permis de quantifier le fer précipité ou adsorbé à la surface des minéraux, représentant un indicateur de la fraction de fer potentiellement biodisponible.

Les résultats montrent que, quelle que soit la cristallogénie des argiles étudiées, les incubations biotiques induisent une acidification du milieu et la production d'exsudats organiques. Pour les deux argiles, la libération de fer était systématiquement plus élevée en présence de bactéries comparée aux conditions abiotiques à pH équivalent. Cela indique que la complexation du fer par les exsudats bactériens, en plus de l'acidification, joue un rôle significatif dans la solubilisation du fer. Cependant, la quantité de fer extraite par l'hydroxylamine dépendait principalement de l'acidité du milieu, suggérant que les exsudats bactériens n'avaient pas d'effet notable sur la précipitation ou l'adsorption du fer. Globalement, l'intensité de l'altération biologique variait selon les couples argiles/bactéries, ce qui indique que la mobilisation du fer dépend à la fois de la cristallogénie du minéral et de l'activité microbienne spécifique associée à ce dernier.

Références :

[1] Parrello et al. (2016) Siderophore-mediated iron dissolution from nontronites is controlled by mineral crystallogénie. *Front. Microbiol.*, **7**, 423.

[2] Grybos et al. (2022) Bioavailability of Colloidal Iron to Heterotrophic Bacteria in Sediments, and Effects on the Mobility of Colloid-Associated Metal (loid) s. *Minerals*, **12**(7), 812.

Effect of peanut shells on the properties and microstructure of porous ceramics using clays.

I.Q. Maury Njoya¹, G.L. Lecomte-Nana¹, V. Chaleix², Y. El Hafiane¹, A. Lengo Mambu² & C. Peyratout¹

¹*IRCER (Institute of Research for Ceramics) Laboratory, University of Limoges, 12 Rue Atlantis, 87068, Limoges, France.*

²*LABCIS (Laboratoire des Agroressources, Biomolécules et chimie pour Innovation en Santé), University of Limoges, 2 Rue du Dr Marcland, 87025, Limoges, France.*

E-mail : iffat_qoudsiyyah.maury_njoya@unilim.fr

This research is part of the CNRS-Africa joint research program entitled GRAAL-EMC2. The present work focuses on the development of sustainable, high-performance filters and membranes based on Cameroonian clays and peanut shells [1] for water treatment. The targeted filtration fields for this porous silicate ceramics are microfiltration (0.1 – 10 μm) and/or ultrafiltration (0.001 – 0.1 μm). To achieve this, three raw clays were selected (denoted H, K and M) together with agro waste (peanut shells denoted C). These materials were chosen because of their abundance and their beneficial properties. Different samples were prepared and the proportion of peanut shells was 0, 20 and 25 wt%. All the samples were shaped by uniaxial pressing and sintered at 1100 °C, 5 °C/min with a soaking time of 1 h.

The essential results showed that, the mineralogical composition of clays H and K consists of clay phases halloysite and kaolinite respectively while that of clay M consists mostly of montmorillonite and kaolinite. The major secondary phase identify in all clays consists of quartz. XRD analysis of C indicates the presence of cellulose as major phase. After sintering of all samples at 1100 °C, weight loss values obtained were <31 % while open porosity varied between 15 to 59 % and diametrical compressive strength varied from 1-6 MPa. SEM images agreed with the porosity values obtained. Additional research is required to incorporate biosourced additives into samples to improve their filtration properties, as well as the development of ceramics through additive manufacturing for complex shapes.

Acknowledgment :

This study is finance by CNRS project JRP GRAAL EMC2.

References :

[1] Barry, K.; Lecomte- Nana, G.L.; Sory, N.; Ouedraogo, M.; Sawadogo, L.; Sawadogo, M.; Sanou, I.; Seynou, M.; Zerbo, L.; Blanchart, P. Mullite Effect on the Ceramic Filters Effectiveness in the Removal of Arsenic from Borehole Water from Burkina Faso. *Open Ceramics* **2024**, *20*, 100679.

Confinement properties of zeolite-rich rocks with respect to water and various ionic tracers

F. Parrotin^{1,2,*}, E. Tertre¹, S. Billon¹, D. Prêt¹, M. Descostes² & S. Savoye

¹ IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 / Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France

² ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., 92320 Chatillon, France

³ Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-Chimie, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Courriel : flora.parrotin@univ-rennes.fr

The Abinky formation in the southern sector of Imouraren (Niger) consists of three distinct facies, each characterized by specific mineralogical and grain organisation, but all containing analcime, an ANA-type zeolite (>70 wt%). Reduced facies contains Fe-chlorite, oxidized facies includes hematite, and the ‘transition’ facies is intermediate. Due to the low permeability of these analcime-rich rocks, diffusion is expected to be the dominant transport mechanism. However, no data on transport properties in zeolite-rich formations have been reported, and the mobility of water and ionic solutes remains unknown. This study aims to characterize diffusion in the three facies of the Abinky formation, identifying key controls on water and ion transport prior to any anthropogenic perturbation. These findings provide a necessary baseline before assessing the impact of in situ recovery with H₂ SO₄ (ISR; [1]) from the overlying uranium-bearing Tchirézrine II aquifer [2] on the confinement properties of the Abinky aquitard.

Through-diffusion experiments using water tracers (HDO and HTO) showed that water diffusion (effective diffusion coefficient from 1.3 to 2 × 10⁻¹¹ m²/s) is primarily controlled by pore throat size rather than total porosity. A dual-porosity model was required, distinguishing a fast-transport network (open, low-tortuous zones) from a slow one (confined, tortuous zones). Despite variations in diffusion coefficients, all data are interpreted with capacity factors equal to total external porosity measured by water impregnation (excluding crystal water in zeolite micropores). This confirms that water behaves as an inert tracer and that micropores contribute negligibly to migration. For ionic tracers in reduced facies, ³⁶Cl⁻ is partially excluded from external pores (anionic exclusion) and slightly adsorbed (~9 × 10⁻² meq/100 g), a very small value compared to the cation exchange capacities of such rocks (up to ~40 meq/100 g for H⁺ and NH₄⁺ [3]). In contrast, ²²Na⁺ exhibits strong adsorption due to isotopic exchange with ²³Na⁺ in the analcime framework, leading to a diffusivity ~4 times higher than that of water. This dataset is a first step in constraining reactive transport models of water and solutes in zeolite-rich porous media under environmental conditions and prior to anthropogenic disturbances such as in situ acid leaching.

Acknowledgements:

The authors thank B. Dazas for support with XRD Rietveld refinement and associated discussion E. Chanvry and D. Virlogieux for sampling in Niger. This work was funded by Orano Mining, the French “Investissements d’Avenir” program (ANR-18-EURE-0010), the EU (ERDF), and Région Nouvelle-Aquitaine.

References:

- [1] Seredkin M., Zabolotsky A. & Jeffress G. (2016) *In situ recovery, an alternative to conventional methods of mining: Exploration, resource estimation, environmental issues, project evaluation and economics*. Ore Geology Reviews 79, 500–514.
- [2] Billon S. & Patrier-Mas P. (2019) *Diagenetic and hydrothermal history of the hosting formation of the Imouraren uranium deposit (Tchirezrine 2 formation – Tim Mersoï basin, Niger)*. Journal of African Earth Sciences 160, 103637.

Influence de la formulation de pâtes argileuses sur les propriétés de plasticité et le comportement au séchage

T. Perrot, M. Bienia, J. Bourret, A. Aimable, M. Lacroix, C. Peyratout & B. Naït-Ali

IRCER UMR CNRS 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068

Limoges, France

Courriel : Thomas.perrot@unilim.fr

Les pâtes plastiques argileuses sont façonnées par l'humanité depuis plusieurs dizaines de milliers d'années [1]. Cet état plastique demeure le plus utilisé au sein des céramiques traditionnelles en termes de tonnage, notamment par l'industrie de la terre cuite et des arts de la table. Lors de la fabrication de céramiques, l'ajout d'eau confère aux matériaux des propriétés rhéologiques permettant le façonnage. Néanmoins, cette eau doit être éliminée au cours du séchage et cette étape peut représenter près d'un tiers de la consommation énergétique totale du procédé [2].

C'est pourquoi, dans le but de diminuer l'empreinte énergétique de la fabrication de pièces céramiques, nous avons étudié l'influence de l'addition de différents adjuvants tels que le silicate de sodium [3], l'hexamétaphosphate de sodium [4] et un éther polycarboxylate sur deux types de terres argileuses : une terre kaolinitique et une terre illitique. Nous avons également testé l'influence de l'empilement granulaire par substitution de la phase argileuse par des particules plus grosses (sable fin de quartz) et des particules plus petites (silice colloïdale) [5;6]. L'objectif était de diminuer la quantité d'eau de façonnage requise.

L'impact de ces adjuvants et de l'empilement granulaire a été évalué en mesurant les variations des limites d'Atterberg, qui caractérisent les transitions : (i) entre l'état liquide et l'état plastique, (ii) entre l'état plastique et l'état semi-solide, ainsi que la limite de retrait de séchage [6]. Les propriétés viscoélastiques des mélanges ont été analysées en fonction de la teneur en eau. Enfin, l'influence des additifs et de l'empilement granulaire sur la vitesse de séchage a également été évaluée.

Cette étude a mis en évidence une corrélation entre la limite de plasticité et les modules viscoélastiques, ainsi qu'un ralentissement de la vitesse de séchage provoqué par certains dispersants. L'utilisation de dispersants n'a pas permis de réduire la quantité d'eau nécessaire au façonnage des pâtes plastiques, en revanche, une diminution nette est observée lorsque l'empilement granulaire est optimisé.

Remerciements :

Nous remercions, pour nous avoir fourni gracieusement les matières premières de notre étude : la société IMERYS pour les terres kaolinitiques et la société CHRYSO pour les éthers polycarboxylates.

Références :

- [1] P. Vandiver, O. Soffer, B. Klima, et J. Svoboda, « The Origins of Ceramic Technology at Dolni Věstonice », *Science*, vol. 246, no 4933, p. 1002- 1008, nov. 1989, doi: 10.1126/science.246.4933.1002.
- [2] B. Nait-Ali, A. Alzina, N. Lauro, et D. S. Smith, « Perspectives in drying of ceramics », *Open Ceramics*, vol. 17, p. 100554, mars 2024, doi: 10.1016/j.oceram.2024.100554.
- [3] M. KORNMAN, *matériaux de construction en terre cuite -fabrication et propriétés*. Septima, 2005.
- [4] P. Liu, S. Wang, L. Ge, M. Thewes, J. Yang, et Y. Xia, « Changes of Atterberg limits and electrochemical behaviors of clays with dispersants as conditioning agents for EPB shield tunnelling », *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 73, p. 244- 251, mars 2018, doi: 10.1016/j.tust.2017.12.026.
- [5] M. G. RANDALL, « Particle Packing Characteristics », *Metal Powder Industry*, 1989.
- [6] A. ATTERBERG, « Die Plastizität der Tone », *Internationale Mitteilungen fuer Bodenkunde*, vol. 1, p. 10- 43, 1911.

Caractérisation physico-chimique et valorisation des argiles d'altération du massif volcanique de l'Ankaratra à Madagascar

V.S. Randresiarison^{1,2}, N. Fagel¹ & A.J. Mandimbiharison²

¹ AGEs (Argile, Géochimie et Environnements sédimentaires), Département de Géologie, Université de Liège, Allée du six Août, 14, 4000 Liège, Belgique

²Génie Géologique, Université d'Antananarivo, Présidence de l'Université d'Antananarivo, 101-Antananarivo, Madagascar
Courriel : sorayarand@gmail.com

Les artisans du district d'Arivonimamo à Madagascar utilisent les nombreux affleurements argileux pour produire des briques de terres cuites. Les échantillons argileux sont principalement issus de l'altération de roches magmatiques et métamorphiques affleurant dans la région. Ces roches font partie d'un vaste massif, d'une centaine de kilomètres entre les villes d'Arivonimamo et Antsirabe (i.e. massif de l'Ankaratra). L'objectif de ce travail est de caractériser les minéraux argileux du district d'Arivonimamo, d'identifier les pistes de valorisation et de quantifier les ressources argileuses disponibles à l'échelle régionale.

L'étude préliminaire a permis d'échantillonner des profils d'altération développés sur des roches granitiques migmatitisées, des migmatites et des migmatites granitoïdes. Dix-sept échantillons prélevés sur 3 sites ont été analysés par diffraction de rayon X (XRD) et spectrométrie de fluorescence X (XRF) afin de déterminer leur composition minéralogique et chimique. L'estimation qualitative et quantitative de la minéralogie a été réalisée à l'aide des logiciels Eva et Topas (® Bruker). Des analyses par granulométrie laser et la détermination des limites d'Atterberg apportent des informations complémentaires sur propriétés géotechniques de ces dépôts (i.e. proportion des fractions argileuses dans les échantillons, plasticité). Les dépôts argileux de la zone d'étude se composent de minéraux primaires hérités du substrat (10 à 43% de quartz, 11 à 26% de micas, 9 à 22% de feldspaths potassiques et de l'ordre de 15% de chlorite) et de minéraux secondaires issus d'une altération chimique modérée à intense liée aux conditions climatiques tropicales. Les minéraux secondaires sont représentés majoritairement par la kaolinite (30 à 81%), associée à des proportions variables d'oxydes et hydroxydes de fer (1 à 19% d'hématite, 3 à 17% de goéthite) et d'hydroxydes d'aluminium (4 à 36% de gibbsite). La chimie des dépôts argileux présente une prédominance de la silice (26 à 64% de SiO₂), de l'alumine (24 à 30% Al₂O₃) et du fer (jusqu'à 27% Fe₂O₃), en accord avec les interprétations minéralogiques. Les oxydes MgO, CaO, MnO, K₂O et P₂O₅ sont présents en trace (< 2%). L'analyse granulométrique a montré un pourcentage élevé en fraction silteuse (35 à 83% de particules comprises entre 2 et 63 microns) associée à une fraction argileuse minoritaire (2 à 17% de particules < 2 microns). La fraction sableuse varie d'un échantillon à un autre (1 à 63% de particules > 63 microns), probablement en lien avec du ruissellement de surface. Les limites d'Atterberg indiquent une limite de plasticité comprise entre 10 et 40 et une teneur en eau qui varie d'un facteur 2 (de 30 à 60%).

Un échantillonnage complémentaire sera réalisé afin d'étudier la variabilité spatiale de la minéralogie et de la granulométrie des dépôts argileux. L'objectif est d'estimer l'étendue des couches riches en kaolinite afin de comparer les ressources régionales malgaches avec les gisements de kaolinite exploités à l'échelle mondiale.

Remerciement :

Cette étude est financée par Erasmus+

Référence :

[1] Delubac G, Rakotoarison W, Rakotonanahary. 1964. *Etudes géologiques et prospection des feuilles au 1/100000, Miarinarivo et Arivonimamo (26p)*

Présentation des activités du laboratoire ERM

H. Verron¹ & B. Merckx¹

¹Laboratoire ERM, Bâtiment B8 1^{er} étage, 7 rue Albert Turpain, 86000 Poitiers, France
Courriel : heloise.verron@erm-poitiers.fr

Depuis sa création en 1989, ERM propose son expertise dans le domaine de la caractérisation des minéraux argileux. Grâce à la collaboration étroite entre notre bureau d'études et le laboratoire IC2MP de l'université de Poitiers, et plus particulièrement l'équipe HydrASA, nous développons des solutions techniques de pointe pour caractériser le plus finement possible les minéraux argileux.

Du fait de la structure et de la grande réactivité des minéraux argileux, leur caractérisation fine reste très complexe. La connaissance des structures des minéraux argileux couplée à des analyses précises (DRX, analyses chimiques, observations et analyses au MEB...) nous permet d'établir une identification et une quantification précise de chaque phase argileuse contenue dans un matériau hétérogène.

Notre bureau d'études a également développé son activité dans la caractérisation des matériaux de construction d'origine minérale (pierre, mortiers, bétons) et notamment dans les matériaux du patrimoine. Dans ce cadre, l'identification et la quantification des minéraux argileux contenus dans les pierres d'un édifice peut s'avérer crucial pour la mise en place des stratégies de restauration. De même, les minéraux argileux peuvent être employés dans certains protocoles de restauration, plus particulièrement pour les protocoles de dessalement par compresses par advection.

Nos compétences et notre parc analytique nous permettent également d'accompagner des projets de développement en apportant des moyens analytiques spécifiques, en établissant des protocoles expérimentaux innovants, ou en montant des projets complexes nécessitant du personnel de recherche dédié.

Impact of intercalated anions and trivalent metal cations on the photocatalytic activity of Zn-based LDH derived mixed oxide

Hao Wang¹, Claude Forano¹, Monier Guillaume², Réveret François¹, Mohamed Sarakha¹,
Vanessa Prévot¹

¹Université Clermont Auvergne, CNRS, INP Clermont, Institute de Chimie de Clermont- Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France.

²Université Clermont Auvergne, CNRS, INP Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Courriel: Hao.WANG2@doctorant.uca.fr

Layered double hydroxides (LDHs) containing transition metals, are materials with tunable chemical compositions and unique lamellar structures, which have attracted considerable attention in recent years due to their photoactivity, particularly for the photocatalytic degradation of various pollutants. The chemical, physical, and electronic properties of LDHs are strongly influenced by the nature of their constituent cationic metals and interlayer anions. Particularly, modifying the structural composition of LDH can significantly impact their photocatalytic performance [1].

In this study, a series of Zn-based LDH with different trivalent metal cations (Al^{3+} , Cr^{3+} , and Ga^{3+}) and various interlayer anions (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , and SO_4^{2-}) were synthesized by coprecipitation and subsequent anionic exchange. All samples were then calcined at 500°C to obtain the derived mixed metal oxides. Upon thermal treatment, the layered structures of the LDHs collapsed and transformed into non-stoichiometric metastable mixed metal oxides. Such chemical transformation can enhance the photocatalytic activity by increasing surface area and improving redox properties [2].

To investigate the photocatalytic activity of LDOs, the photodegradation efficiency of chloridazon (CLZ) was evaluated for each catalyst after 4 h UVA irradiation in the presence of persulfate (PS). As shown in Fig.1, the type of intercalated anion played an important role in the catalytic performance. Oxides derived from Cl^- intercalated materials showed the highest photocatalytic activity, whereas NO_3^- and SO_4^{2-} intercalated precursors showed intermediate performance. Conversely, CO_3^{2-} intercalated samples demonstrated the lowest photocatalytic activity. Additionally, the nature of the trivalent metal cation affected the photocatalytic performance, although to a lesser extent compared to the effect of the intercalated anions. This behavior can be attributed to the significant influence of both the intercalated anions and the trivalent metal cations on the structural and morphological transformations occurring during the calcination of LDH. These transformations, in turn affect the electronic properties and defect formation within the resulting LDOs, ultimately changing their photocatalytic performance. To gain deeper insight into the underlying mechanism, further characterizations, including XPS, TEM, and PL analyses, are required to investigate the correlation between the material structure, defect formation, and photocatalytic performance.

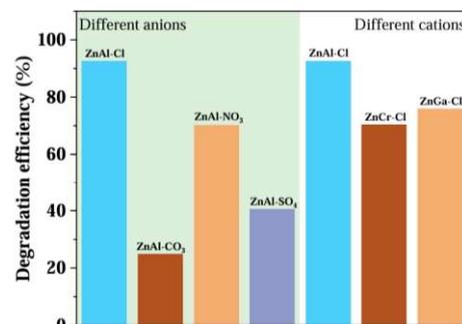


Figure 1. Effect of different anions and cations in Zn-based LDO on CLZ photodegradation efficiency.

Remerciements:

Supported by the China Scholarship Council (CSC) 2023.

Références :

[1] Yan, H., M. Wei, J. Ma, D. G. Evans, and X. Duan. (2010) The Journal of Physical Chemistry A, 114: 7369-76.

[2] Ali Khan, A., M. Tahir, and N. Khan, (2023) Journal of Energy Chemistry. 84: p. 242-276.