

VARIATIONS DES PROPRIETES D'ADSORPTION  
D'EAU DE LA MONTMORILLONITE-LITHIUM EN FONCTION  
DU TRAITEMENT THERMIQUE

R. BLANC et M. ESCOUBES

*Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, Université Claude Bernard, Lyon I  
69621 — Villeurbanne*

(Reçu le 23 Mars 1973)

Water vapor adsorption on lithium montmorillonite from Marnia and Camp Berteaux was studied after heat treatment in vacuum between 120 and 500°C. From gravimetric and calorimetric data it was possible to follow the effects due to migration of some of the lithium cations into silicate skeleton: decrease of adsorption capacity, decrease of the number of active energetic sites, alteration of the mode of hydration (instability of expanding stages); then the effects due to internal dehydration: total loss of lamellar adsorption.

L'altération thermique d'une montmorillonite par un chauffage modéré vers 200–300° est particulièrement marquée en présence de cations compensateurs lithium. Mise en évidence par Hofmann – Klemen [1], elle se traduit essentiellement par une forte diminution de la capacité d'échange, des propriétés de solvation et des manifestations d'expansion lamellaire. Ces différents effets ne s'observent ni sur une hectorite (absence de lacunes octaédriques), ni sur une beidellite (absence de charges "octaédriques"). Hofmann – Klemen les ont attribués à une diffusion "irréversible" des ions lithium de très petite taille à partir de leur position interfoliaire jusque dans le réseau silicate au niveau des sites octaédriques libres.

Par la suite de nombreuses études ont montré que le phénomène est beaucoup plus complexe.

1. La diffusion du lithium et la fermeture des feuillets ne sont jamais complètes aux températures modérées [2], en particulier l'espacement 9.6 Å n'est observé qu'aux faibles pressions relatives de vapeur d'eau, mais le minéral altéré immergé dans l'eau manifeste aux rayons X la présence de plusieurs espacements interstratifiés [3]. Certains interprètent ceci par la présence de feuillets de type beidellite par exemple au sein d'un même cristallite [2]. D'autres réfutent cette hétérogénéité excessive et considèrent l'interstratification 9.6–17 Å comme la résultante d'un effet dynamique, la durée de vie de chaque espacement solvaté étant fortement réduite en présence de cations peu nombreux [3].

2. Le phénomène n'est pas irréversible [2]. La capacité d'échange est partiellement ou totalement restaurée par action de divers agents tels des solutions salines en excès [2], des solutions aqueuses d'ammoniac [4], le glycol, le diméthyl sulfoxyde [5], ou même par l'eau en autoclave à 250° [2].

3. La migration en sites octaédriques est mise en doute par certains auteurs [6], [7]. En particulier, Tettendorst montre que les variations du spectre infra-rouge décrit entre 400 et 5000  $\text{cm}^{-1}$  s'accordent avec un départ des cations de leur position interfoliaire (la bande de valence du silicium avec les oxygènes des couches de base est déplacée), mais non avec leur migration en position octaédrique (la bande de valence du silicium avec les oxygènes des couches intermédiaires reste inchangée). De plus, certaines variations du spectre sont observables pour des cations comme le calcium dont la taille est incompatible avec une migration en sites octaédriques.

Nous nous proposons d'apporter une contribution à ce problème en suivant, par méthodes gravimétrique et microcalorimétrique couplées [8], l'adsorption d'eau à 25° sur des échantillons de montmorillonite lithique altérés par traitement thermique: l'analyse simultanée des prises de poids et des variations de chaleur isostérique au cours de l'adsorption d'eau est susceptible d'apporter un grand nombre de renseignements sur le comportement des minéraux altérés. En effet [9]:

- Les chaleurs différentielles d'adsorption aux très faibles pressions relatives de vapeur d'eau caractérisent l'état de la surface externe si les feuilletts sont totalement fermés après traitement thermique.

- Les autres chaleurs différentielles mesurées expérimentalement tiennent compte simultanément des énergies d'interaction de l'eau avec les surfaces interfoliaires et des effets thermiques de modifications du solide qui comportent d'une part l'expansion du réseau cristallin et d'autre part le mouvement des cations de leurs cavités hexagonales vers la phase adsorbée et même librement dans la phase adsorbée [10– 11].

- Les étapes de l'hydratation se traduisent ainsi simultanément par des discontinuités sur les courbes calorimétriques et pondérales.

### Technique expérimentale et résultats

Le couplage d'une thermobalance Uginé – Eyraud B 60 (précision 1/10 mg) et d'un microcalorimètre différentiel Richard – Eyraud (précision supérieure à  $10^{-2}$  calorie) dans un montage d'adsorption a été décrit précédemment [8]. Sur des échantillons de 100 à 300 mg, il permet de décrire l'isotherme à l'aide d'une quinzaine d'incrémentes de pression choisis entre  $10^{-1}$  et 25 torrs au cours desquels la tension de vapeur d'eau de l'évaporateur est maintenue parfaitement constante. On note simultanément les prises de poids et les dégagements de chaleur. On en déduit la chaleur isostérique d'adsorption avec une reproductibilité supérieure à 10% et une précision absolue de l'ordre de 15%.

Les échantillons sont saturés en lithium par échange ionique. Après séchage, ils subissent différents traitements thermiques sous vide de  $10^{-4}$  torr dans l'enceinte même des mesures d'adsorption:

Traitement limité à deux heures: 120° – 200° – 250° – 300° – 350° – 400°.

Traitement prolongé jusqu'à 60 heures à 250° – 300° – 350°.

On analyse, in situ, sur l'échantillon altéré, l'adsorption d'eau et on dose ensuite le nombre de sites d'échange résiduels par l'ion complexe cuivrique de l'éthylène diamine en solution [12], le dosage du cuivre se faisant par absorption atomique.

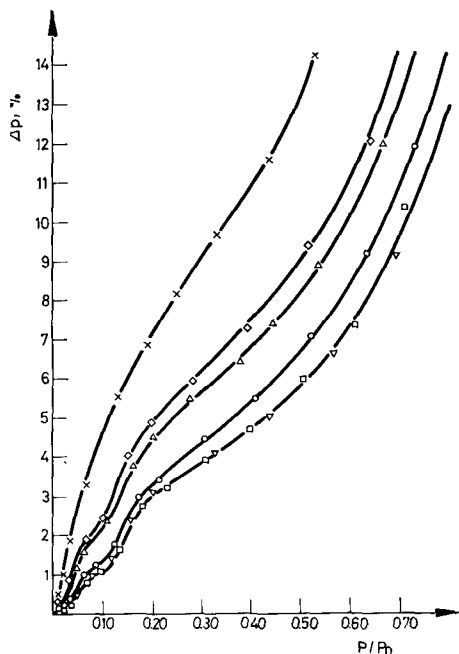


Fig. 1. Montmorillonite de Marnia. Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C après chauffage sous vide deux heures à: 120° ×, 200° ◇, 250° △, 300° ○, 350° □, 400° ▽

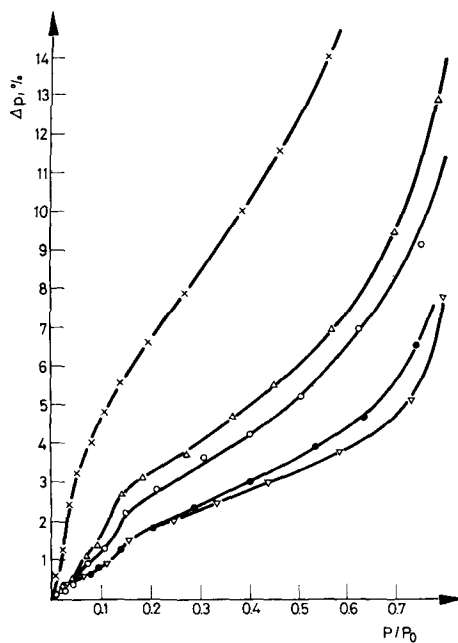


Fig. 2. Montmorillonite de Camp Berteaux. Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C après chauffage sous vide 2 heures à: 120° ×, 250° △, 300° ○, 400° ▽, 60 heures: 300° ●

A titre de comparaison et afin d'éviter les erreurs d'impuretés, chaque étude a été effectuée sur deux minerais différents: Marnia et Camp Berteaux. La capacité d'échange dosée par le complexe cuivrique sur le produit naturel est dans le premier cas de 1.12 meq/gramme de produit séché à 110° et dans le deuxième cas de 0.95 meq/gramme.

Les résultats expérimentaux font l'objet des figures 1 à 7. Nous retiendrons les points suivants:

1. Après traitements thermiques entre 200 et 300°, ou même 400°, si la durée du chauffage est limitée à deux heures:

— Les isothermes des figs. 1 et 2 illustrent:

Une diminution de capacité d'adsorption, du moins aux pressions relatives inférieures à 0.8. Elle est très marquée entre 120 et 250°, elle est fonction du temps de chauffage, et elle tend vers une limite (les courbes correspondant aux traitements 300—350—400° pendant deux heures sont pratiquement confondues):

L'apparition de discontinuités nettes aux pressions relative 0.04 et 0.125.

— Les courbes de chaleurs correspondantes des figs. 3 et 4 mettent en évidence une modification du profil énergétique. Alors que la courbe est à peu près constamment décroissante après traitement à 120° et atteint rapidement des valeurs

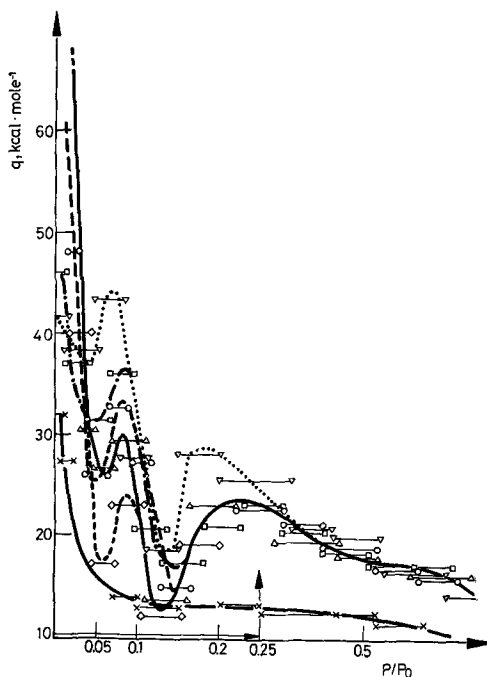


Fig. 3. Montmorillonite de Marnia. Profil énergétique de l'adsorption d'eau à 25°C après chauffage sous vide 2 heures à : 120°  $\times$ — $\times$ , 200°  $\diamond$ — $\diamond$ , 250°  $\triangle$ — $\triangle$ , 300°  $\circ$ — $\circ$ , 350°  $\square$ — $\square$ , 400°  $\nabla$ — $\nabla$

inférieures à 13  $\text{Kcal.mole}^{-1}$ , on observe pour les minéraux altérés deux maximums qui débutent en pression relative sensiblement aux discontinuités de l'isotherme et les chaleurs d'adsorption sont nettement plus élevées sur l'ensemble du domaine exploré. Dans le détail, on remarque que :

Le départ des courbes atteint 50  $\text{Kcal.mole}^{-1}$  après traitement à 250° puis chute jusqu'à une valeur limite 35–40  $\text{Kcal.mole}^{-1}$  pour les traitements 350–400° (2 heures).

La courbe est décroissante jusqu'à  $P/P_0 = 0.04$  mais la décroissance est de moins en moins marquée au fur et à mesure de l'altération.

Le premier maximum atteint des valeurs de plus en plus fortes.

Le deuxième maximum débute à  $P/P_0 = 0.125$ , s'étale jusqu'à la pression relative 0.75 et il est sensiblement toujours le même.

— Enfin la fig. 5 montre qu'en prolongeant le chauffage à 250° pendant 60 heures, la chaleur d'adsorption initiale devient inférieure à 30 Kcal.mole<sup>-1</sup> alors que le reste de la courbe n'est guère modifié.

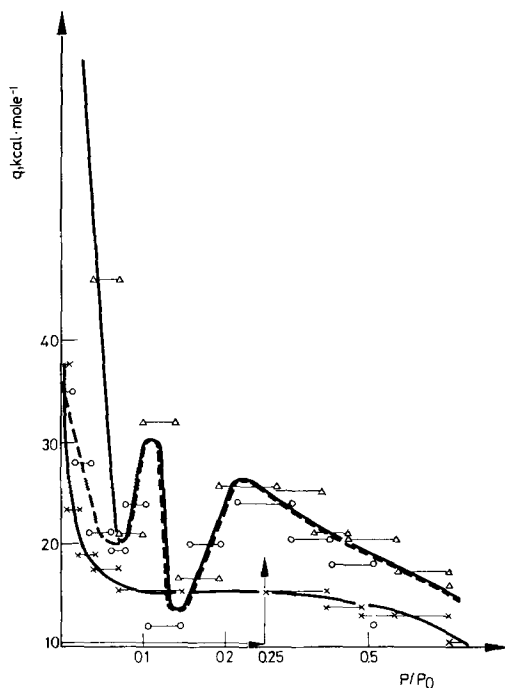


Fig. 4. Montmorillonite de Camp Berteaux. Profil énergétique de l'adsorption d'eau à 25°C après chauffage sous vide deux heures à : 120° x—x, 250° Δ—Δ, 300° ○—○

Les dosages de sites d'échange qui accompagnent ces études permettent de proposer, en pourcentage de sites résiduels, les valeurs du tableau suivant.

Traitement thermique	Marnia	Camp Berteaux
250° 2 heures		40 à 46 %
250° 60 heures	30 %	
300° 2 heures	26 %	25 %
350° 2 heures	16 %	

2. Après traitement thermique entre 300° (si la durée du chauffage est suffisamment prolongée) et 500° :

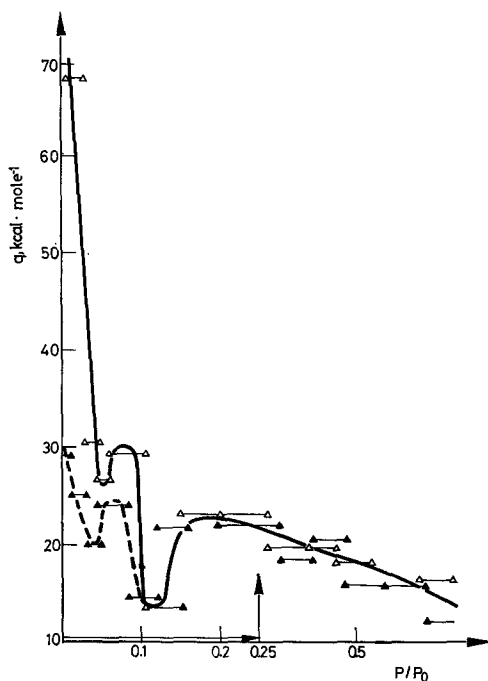


Fig. 5. Montmorillonite de Marnia. Influence du temps de chauffage à 250°C sur le profil énergétique de l'adsorption d'eau: 2 heures  $\triangle$ — $\triangle$ , 60 heures  $\blacktriangle$ --- $\blacktriangle$

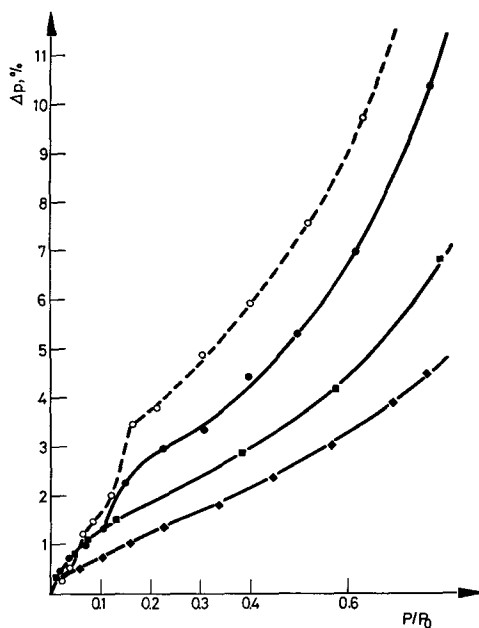


Fig. 6. Montmorillonite de Marnia. Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C après chauffage sous vide: 60 heures à 300° ●, 7 heures à 350° ■, 2 heures à 500° ▲. (Rappel de l'isotherme après 2 heures à 300°C ○---○)

La limite d'altération est dépassée. La capacité d'adsorption diminue encore mais les prises de poids aux très faibles pressions relatives sont alors paradoxalement légèrement plus fortes; une seule discontinuité est ensuite observée à  $P/P_0 = 0,125$  et elle devient progressivement insensible (fig. 6).

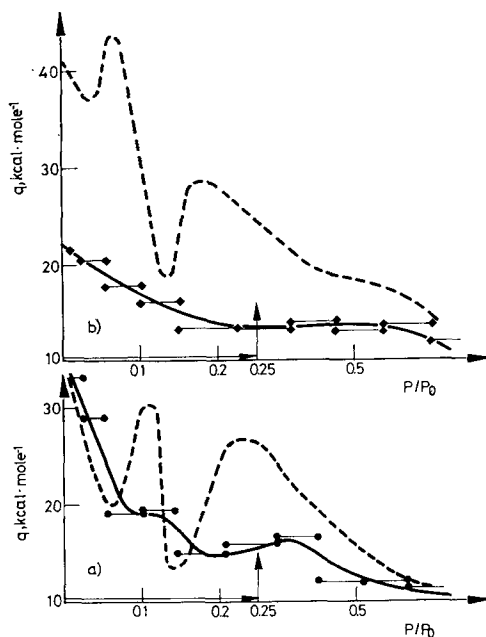


Fig. 7. 7a: Montmorillonite de Camp Berteaux. Profil énergétique de l'adsorption d'eau à 25°C après 60 heures de chauffage à 300°C ●—●. (En tirets, rappel de la courbe après deux heures de chauffage à 300°.) 7b: Montmorillonite de Marnia. Profil énergétique de l'adsorption d'eau à 25°C après 2 heures de chauffage à 500° ●—●. (En tirets, rappel de la courbe après deux heures de chauffage à 400°C)

Les courbes de chaleur correspondantes (en traits pleins sur les figures 7a et 7b) ne présentent sensiblement plus de discontinuités.

Après deux heures à 500°, la courbe de chaleur d'adsorption redevient exponentiellement décroissante et se situe en-dessous de 22 Kcal. par mole.

En conclusion, le chauffage de la montmorillonite lithique au-dessus de 120° entraîne:

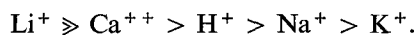
- d'abord une diminution de la capacité d'adsorption surtout nette aux faibles pressions relatives avec modification du comportement des feuillets altérés (changement de forme des isothermes et des courbes de chaleur);

- ensuite, une disparition totale de l'adsorption lamellaire qui se manifeste dès 300° si on prolonge le chauffage suffisamment longtemps.

## Interprétation — discussion

### 1. Comportement de la montmorillonite lithique désorbée deux heures à 120°

L'isotherme à 120° traduit pour cette argile à cation monovalent une forte capacité d'adsorption aux pressions relatives de vapeur d'eau analysées. Par comparaison avec notre précédente étude sur des échantillons homoioniques  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , la position et la forme de l'isotherme sont très proches de l'argile  $\text{H}^+$ , en tout cas différentes des argiles  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . La chaleur initiale d'hydratation vers 35 Kcal.mole<sup>-1</sup> permet, toujours par comparaison, de proposer l'ordre suivant :



En fait, nous avons vu le danger de ces comparaisons puisque rien ne permet d'assurer que ces divers échantillons se présentent dans le même état de désorption et d'écartement après deux heures à 120°. Dans le cas présent, étant donné la courbe de chaleur régulièrement décroissante obtenue, il semble logique de penser, comme pour les argiles  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et en accord avec de nombreux auteurs [11], [13] que l'eau s'adsorbe dès les plus faibles  $P/P_0$  sur un minéral partiellement hydraté, à la surface externe, dans les espaces lamellaires existants, tout en contribuant à écarter les feuillets encore accolés et ceci jusqu'à la réalisation de la monocouche calculable vers 12.5% environ [14], soit vers  $P/P_0 = 0.5$  sur notre isotherme expérimentale. On remarque alors que l'énergie d'adsorption chute vers la valeur de liquéfaction sans aucune manifestation de l'ouverture à deux couches comme dans le cas des argiles  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  [9].

### 2. Comportement de la montmorillonite lithique altérée par chauffage entre 200 et 300° (ou même 400° si la durée de chauffage est limitée à deux heures)

Les données expérimentales peuvent satisfaire aux considérations suivantes :

— Les feuillets chauffés au-dessus de 200° sont déshydratés et fermés; la chaleur différentielle d'adsorption au cours des premiers incréments de pression caractérise alors la surface externe. Par exemple, la valeur maximale de 85 Kcal.mole<sup>-1</sup> obtenue après traitement à 200° peut être considérée comme la chaleur d'hydratation des ions lithium compensateurs. Au-delà de 200°, une partie de ces ions lithium se trouve progressivement soustraite à l'action de l'eau. La concentration en sites actifs de la surface externe diminue. Les valeurs de l'énergie différentielle d'adsorption initiale décroissent de 55 Kcal.mole<sup>-1</sup> à 40 Kcal.mole<sup>-1</sup> environ après deux heures de chauffage à 350 ou 400°.

— L'intervention des espaces lamellaires est signalée à la pression relative 0,05 par la première cassure des isothermes et le premier maximum des courbes de chaleur, mais la concentration en ions lithium des feuillets altérés n'est plus suffisante pour stabiliser l'état d'hydratation homogène à une couche jusque vers



$P/P_0 = 0.5$ . Dès la pression relative 0.125 l'isotherme et la courbe de chaleur signalent le passage à deux couches. Les feuillets altérés ne présentent plus de stade homogène d'hydratation.

Par ailleurs, on peut penser qu'on ne met plus dans les espaces lamellaires aux faibles pressions relatives que des "îlots de molécules d'eau" sorte de cales autour des cations résiduels. Il n'y a plus de remplissage pour les premiers stades d'ouverture. Ceci explique:

d'une part, que la capacité d'adsorption soit réduite de façon aussi importante aux faibles pressions relatives;

d'autre part, que l'énergie d'adsorption lamellaire ne soit pas diminuée dans la même proportion que sur la surface externe, mais au contraire augmentée (le premier maximum est de plus en plus élevé).

Pour l'ensemble de ces traitements thermiques (réalisés rappelons-le sous vide dynamique  $10^{-4}$  torr), il est certain qu'aucune transformation profonde du réseau ne peut être mise en cause [16]. Une étude pondérale et magnétique parallèle sur les mêmes échantillons nous a permis de conclure, par un test indirect mais précis, que la déshydroxylation superficielle débute à  $200^\circ$  et que la déshydroxylation des couches internes n'intervient qu'au-delà de  $300^\circ$  [15]. Nous pensons donc que pour des traitements limités à deux heures entre  $200$  et  $350^\circ$ , l'altération, la diminution de capacité d'adsorption, la modification du comportement énergétique des feuillets vis-à-vis de l'eau, sont dues à une diffusion pure et simple mais limitée des cations lithium de petite taille dans des positions du réseau où ils sont soustraits à l'action de l'eau. (La limitation peut s'expliquer par l'impossibilité de faire diffuser aisément en couche octaédrique par exemple deux atomes  $\text{Li}^+$  compensant deux  $\text{Mg}^{++}$  en position voisine).

Toutefois, en prolongeant le chauffage à  $250^\circ$  de deux à 60 heures, on fait intervenir la déshydroxylation superficielle. Celle-ci favorise la diffusion des ions de la surface externe en libérant des "avenues de diffusion". La chaleur initiale d'adsorption devient inférieure à  $30 \text{ Kcal.mole}^{-1}$  (fig. 5) alors qu'elle reste supérieure à 40 par chauffage deux heures à  $400^\circ$  sur le même échantillon.

### *3. Comportement de la montmorillonite altérée par chauffage entre $300^\circ$ (si la durée du chauffage est suffisamment longue) et $500^\circ$*

Les discontinuités des isothermes et des courbes de chaleur s'atténuent. On tend rapidement vers une fermeture totale des espaces lamellaires (figs 6 et 7). L'adsorption à la surface externe est prépondérante. Après deux heures à  $500^\circ$  on peut raisonnablement appliquer l'équation B. E. T. à l'isotherme d'adsorption en dépit des restrictions sur lesquelles nous avons insisté pour un adsorbat polaire sur une surface hétérogène [8]. La surface calculée est sensiblement de  $70 \text{ m}^2$  par gramme d'argile lithique "Marnia" chauffée à  $500^\circ$ . Nous pensons que ce deuxième stade d'altération "totale" est dû à l'intervention de la déshydroxylation

interne. Celle-ci permet de dépasser la limite de diffusion, en permettant la migration dans le réseau silicate de tous les cations lithium.

*N. B.* — Entre 300 et 400°, la vitesse de déshydroxylation est en fait très lente, les périodes d'induction sont importantes, les conditions de vide et en particulier la présence locale de vapeur d'eau inhibitrice peuvent modifier considérablement la perte d'eau de constitution. Ces observations nous ont amenés à réaliser les chauffages prolongés entre 300 et 400° simultanément sur les deux échantillons (calorimétriques et gravimétriques), de les séparer ensuite avec remise à l'air et de les porter alors séparément quelques minutes in situ à la température de chauffage choisie avant les essais d'adsorption. Nous avons vérifié que dans ces conditions l'isotherme d'adsorption est absolument identique à celle obtenue directement sans remise à l'air.

### Conclusion

Dès 200°, la montmorillonite lithique manifeste une chute de capacité d'adsorption et une instabilité des premiers stades d'ouverture des feuillettes qui se traduit par des discontinuités sur les isothermes et les courbes de chaleur aux faibles pressions relatives (0.04 et 0.125). De 200 à 350° le phénomène s'accroît et semble tendre vers une limite. Ce stade d'altération ne peut s'expliquer que par une migration d'une partie des cations lithium de petite taille dans le réseau silicate (effet Hofmann — Klemen).

Dès 300°, si le chauffage est prolongé, ou à plus haute température, la montmorillonite lithique manifeste un deuxième stade d'altération qui se traduit par la fermeture totale des espaces lamellaires. L'adsorption sur la surface externe devient prépondérante. Cette augmentation des effets d'altération thermique de la montmorillonite lithique est due à l'intervention de la déshydroxylation interne des feuillettes.

### Bibliographie

1. V. HOFMANN, R. KLEMEN, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1950, 262, 95.
2. R. GREENE-KELLY, *Clay Miner. Bull.*, 1953, 2, 52.
3. R. GLAESER, J. MERING, *C. R. Acad. Sc.*, série D 1967, 265, 833—835, 1971, 273, 2399—2402.
4. V. C. FARMER, J. D. RUSSEL, *Clays and clay minerals*, 1971, 19, 175.
5. F. GONZALES-GARCIA, S. GONZALES-GARCIA, *An. Edafol. Fisiol. Veg.*, 1953, 12, 925.
6. L. HELLER, *Ist. Int. Clay Conf.*, Pergamon Press, Oxford, 1965, 2, 105.
7. R. TETTENHORST, *Amer. Miner.*, 1962, 47, 769.
8. M. ESCOUBES, J. F. QUINSON, J. GIELLY, M. MURAT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 5, 1689—1698.
9. J. F. QUINSON, M. ESCOUBES, R. BLANC, *Bull. Groupe Franç. des Argiles*, 1972, 1, 49—67.
10. J. W. KIJNE, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1969, 33, 539.
11. I. BARSHAD, *Clays and Clay Minerals*, 8th Nat. Conf., 1960, 84—101.

12. I. MANTIN, C. R. Acad. Sc., série D 1969, 269, 815—818.
13. R. CALVET, Bull. Gr. Fr. Argiles, 1971, 23, 2, 181.
14. R. CALVET, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 8, 3097—3104.
15. R. BLANC, M. ESCOUBES, A paraître.
16. J. MERING, Trans. Faraday Soc., 1946, 42 B, 205—212.

RÉSUMÉ — L'adsorption de vapeur d'eau sur montmorillonite lithique en provenance de Marnia et Camp Berteaux a été analysée après altération thermique sous vide entre 120 et 500°C. Les données de microgravimétrie et microcalorimétrie d'adsorption ont permis de suivre et d'analyser en fonction de la température et du temps de chauffage, d'une part les effets dus à la migration d'une partie des ions lithium dans le réseau silicate: diminution de capacité d'adsorption, diminution du nombre de sites actifs énergétiques, mais aussi modification du comportement des feuillets vis-à-vis de l'eau (instabilité des stades d'ouverture); d'autre part, les effets dus à l'intervention de la déshydroxylation interne: disparition totale de l'adsorption lamellaire.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Wasserdampf-Adsorption von aus Marnia und Camp Berteaux stammendem Lithium-montmorillonit wurde nach thermischer Veränderung im Vakuum zwischen 120 und 500°C ermittelt. Die mikrogravimetrischen und mikrokalorimetrischen Versuchsdaten ermöglichten einerseits die Wirkung der Wanderung der Lithium-Ionen im Silikatnetz als Funktion der Temperatur und der Aufheizdauer zu studieren, d.h. die Abnahme der Adsorptionskapazität sowie der Zahl der energetisch aktiven Zentren und die Änderung des Verhaltens der Lamellen gegenüber Wasser (die Instabilität der Anfangsstadien zu ermitteln. Andererseits konnten auch die durch die innere Dehydroxylierung bedingten Effekte, d.h. das vollkommene Verschwinden der lamellaren Adsorption beobachtet werden.

Резюме — Исследована адсорбция водяного пара на монтмориллоните лития после его нагревания в вакууме в пределах температур 120°—500° С. По данным гравиметрического и калориметрического анализов, соответствующих условиям нагревания, можно сделать вывод, что первый эффект обусловлен миграцией части катионов лития в силикатовый скелет: уменьшается адсорбционная емкость и число энергетически активных центров, изменяется тип гидратации; последующие эффекты обусловлены внутренней дегидратацией: наблюдается полная потеря тонкослойной адсорбции.