

# **CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE CERTAINES ARGILES UTILISEES DANS L'INDUSTRIE CERAMIQUE**

*H. Elfil, E. Srasra et M. Dogguy*

Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Unité de Chimie Appliquée,  
BP.95-2050 Hammam-Lif, Tunisie

(Reçu le 7 Juin 1994)

## **Abstract**

The physico-chemical characterization of three samples of clay used in Nabeul (TUNISIA) ceramic industry are studied by some methods: chemical analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, differential thermal and thermogravimetry analysis, dilatometry, measurement of surface areas and cation exchange capacities. The samples are kaolino-illitic clay, but they differ in crystallinity and in the rate of quartz and iron.

A quantitative estimation of the ratio kaolinite/illite by three methods (X-ray diffraction, infrared spectroscopy, differential thermal analysis) are proposed.

**Keywords:** dilatometry, DTA-TG, IR, kaolino-illitic clay, physico-chemical characterisation, X-ray

## **Introduction**

Compte tenu de l'exploitation croissante des réserves nationales en argiles utilisées dans l'industrie céramique et dans le but de trouver un minéral de remplacement, nous avons procédé à l'identification et la caractérisation de certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique de Nabeul (Tunisie).

Dans la nature, les argiles sont souvent constituées d'un mélange de plusieurs minéraux argileux, on parle alors d'argiles mixtes. Dans l'industrie céramique, on distingue quatre types d'argiles [1]:

– Les argiles réfractaires: Ce sont des argiles essentiellement kaolinitiques riches en alumine (25 à 45%) et renfermant peu d'alcalins.

– Les argiles pour produits blancs: ce sont des argiles renfermant des teneurs en  $Fe_2O_3$  inférieures à 1%. Elles sont généralement kaolinitiques mais moins riches en alumine que les précédentes.

– Les argiles pour produits grésés: elles renferment des fondants (alcalins et alcalino-terreux) et elles sont le plus souvent des argiles mixtes illito-kaolinitiques.

– Les argiles pour produits de terre cuite et faïence: ce sont des argiles de type extrêmement varié, généralement impures mais renfermant le plus fort pourcentage d'illite.

## Techniques d'études-échantillons

### *Analyse chimique*

Les échantillons d'argiles sont attaqués par un mélange de trois acides ( $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ ); tous les éléments passent en solution, excepté la silice ( $\text{SiO}_2$ ) qu'on dose par gravimétrie [2]. Les autres éléments, tels que Al, Fe, Ti, Mg et Ca, sont dosés par complexométrie avec l'EDTA [2], alors que Na et K sont dosés par Spectrophotométrie de flamme.

### *Diffraction des Rayons X (DRX)*

L'étude aux DRX a été réalisée sur "diffractomètre Philips" PW 1050/81 avec la radiation  $\text{K}\alpha_{1,2}$  du cuivre. Deux types de diffractogrammes sont étudiés:

- Diffractogrammes de poudre désorientée où apparaissent toutes les raies ( $h, k, l$ ).
- Diffractogrammes de films orientés obtenus par sédimentation et permettant de suivre la périodicité de l'empilement des feuillettes, c'est à dire les réflexions (001), sur lesquelles l'identification est basée.

### *Spectroscopie Infra Rouge (IR)*

Les analyses IR ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type "Perkin Elmer" 783. Les échantillons sont utilisés sous forme de pastille contenant 2 mg d'argile mélangés à 200 mg de KBr.

### *Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)*

Les analyses ont été faites à l'aide d'un appareil ATD-ATG couplées de type SETARAM 2400. La vitesse de chauffage est de  $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### *Analyse dilatométrique*

L'analyse dilatométrique des matières premières céramiques fournit des indications intéressantes sur le comportement au chauffage en précisant les variations (dilatation-retrait) linéaires en fonction de la température et de la vitesse avec lesquelles elles se produisent. Les échantillons sont préparés sous forme de barreaux étirés dans une filière ordinaire et séchés entre 30 et 40°C.

Les analyses ont été faites par mesure directe à l'aide d'un dilatomètre ADAMELHOMARGY (série D124).

### *Mesure de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique*

Les surfaces spécifiques ( $A_s$ ) sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile et à l'aide de la formule suivante:

$$A_s = M_f Am \cdot 6,02 \cdot 10^{-2} \quad \text{en m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

avec  $Am$ : surface de la molécule du bleu de méthylène ( $135 \text{ \AA}^2$ ) [4].

$M_f$ : est la quantité en milliéquivalent (még) du bleu de méthylène, adsorbée par 100 g d'argile, c'est la capacité d'échange cationique ( $CEC$ ). Elle est déterminée au point où la courbe de l'isotherme d'adsorption cesse d'être linéaire (voir figure 7).

La  $CEC$  représente la quantité des cations interfoliaires échangeables, elle est exprimée en még par 100 g d'argile calcinée. Elle est déterminée, en plus de la méthode des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène [3], à l'aide du complexe à l'éthylène diamine de cuivre [5], qui est un cation très sélectif et se fixe irréversiblement sur l'argile.

### *Echantillons*

Les échantillons étudiés sont d'origines diverses:

- Une argile Tunisienne provenant du gisement Touila de la région de Tabarka (AT).
- Deux argiles importées: il s'agit d'un kaolin Anglais (KA) et d'une argile blanche anglaise (AB).
- Deux autres argiles pures ont été utilisées comme références, un kaolin Français (K) et une illite de Mantana (I).

Un indice "p" suit parfois le nom de l'argile pour signifier que l'échantillon a été purifié.

## **Caractérisation physico-chimique**

### *Analyse chimique*

L'analyse chimique des échantillons est donnée dans le tableau 1. Nous constatons que:

- Le rapport ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est compris entre 1 et 2 pour les échantillons purifiés  $\text{AT}_p$  et  $\text{KA}_p$ . Nous pouvons déduire que les deux minéraux sont des mélanges de kaolinite ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ ; [8]) et de mica ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$ ; [7]). Ce rapport est de 5 pour AB, il est relativement élevé et correspond certainement à un minéral siliceux.

**Tableau 1** Composition chimique des argiles

Element constituant / % massique	Echantillon			
	AT	AT <sub>p</sub>	KA	AB
SiO <sub>2</sub>	58	47.1	50.2	73.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	31.8	32.1	14.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	2.7	0.9	0.8
CaO	0.3	0.3	0.3	0.5
MgO	0.4	0.5	0.55	0.4
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.6	0.25	0.38
K <sub>2</sub> O	1.25	1.35	1.75	1.42
TiO <sub>2</sub>	0.8	0.9	0.1	0.1
Perte au feu	12.9	14.9	13.6	6.9
Total	99.1	100.15	99.75	98.4

**Tableau 2** Variation de la composition massique en fer en fonction de la granulométrie de l'argile Tabarka (AT)

Granulométrie / µm	Ø < 38	38 < Ø < 53	53 < Ø < 125	125 < Ø < 250	250 < Ø < 400
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	1.9	2	2.2	2.4

– La perte au feu est comparable pour les échantillons AT, AT<sub>p</sub> et KA mais elle est plus faible pour AB, ce qui confirme le caractère siliceux de cet échantillon.

– Le taux de fer est élevé dans l'argile AT comparé à celui des autres échantillons. Dans le but de le réduire dans l'échantillon tunisien nous avons procédé à des coupures granulométriques. L'analyse du fer est donnée alors dans le tableau 2. Il apparaît que ce taux décroît de 30%, tout en restant élevé (1,7%), quand la taille des grains diminue. Il est probable que le fer est contenu dans le réseau cristallin, d'ailleurs son taux se trouve plutôt accru après purification.

### *Diffraction des Rayons X (DRX)*

Les figures la, b, c présentent respectivement les spectres de diffraction des échantillons bruts, (AT, KA, AB) sous forme de films orientés.

On voit apparaître, sur ces figures, des pics fins de différentes intensités à 7.2, 3.6, 2.4 et à 1.8 Å. Il sont relatifs à la kaolinite et correspondent respectivement aux plans 001, 002, 003 et 004 [9]. D'autres pics, relativement plus larges et de faibles intensités, apparaissent à 10.0, 5.0, 3.34 et à 2.0 Å. Ils correspondent respectivement aux plans 001, 002, 003 et 004 d'une illite [9]. Les

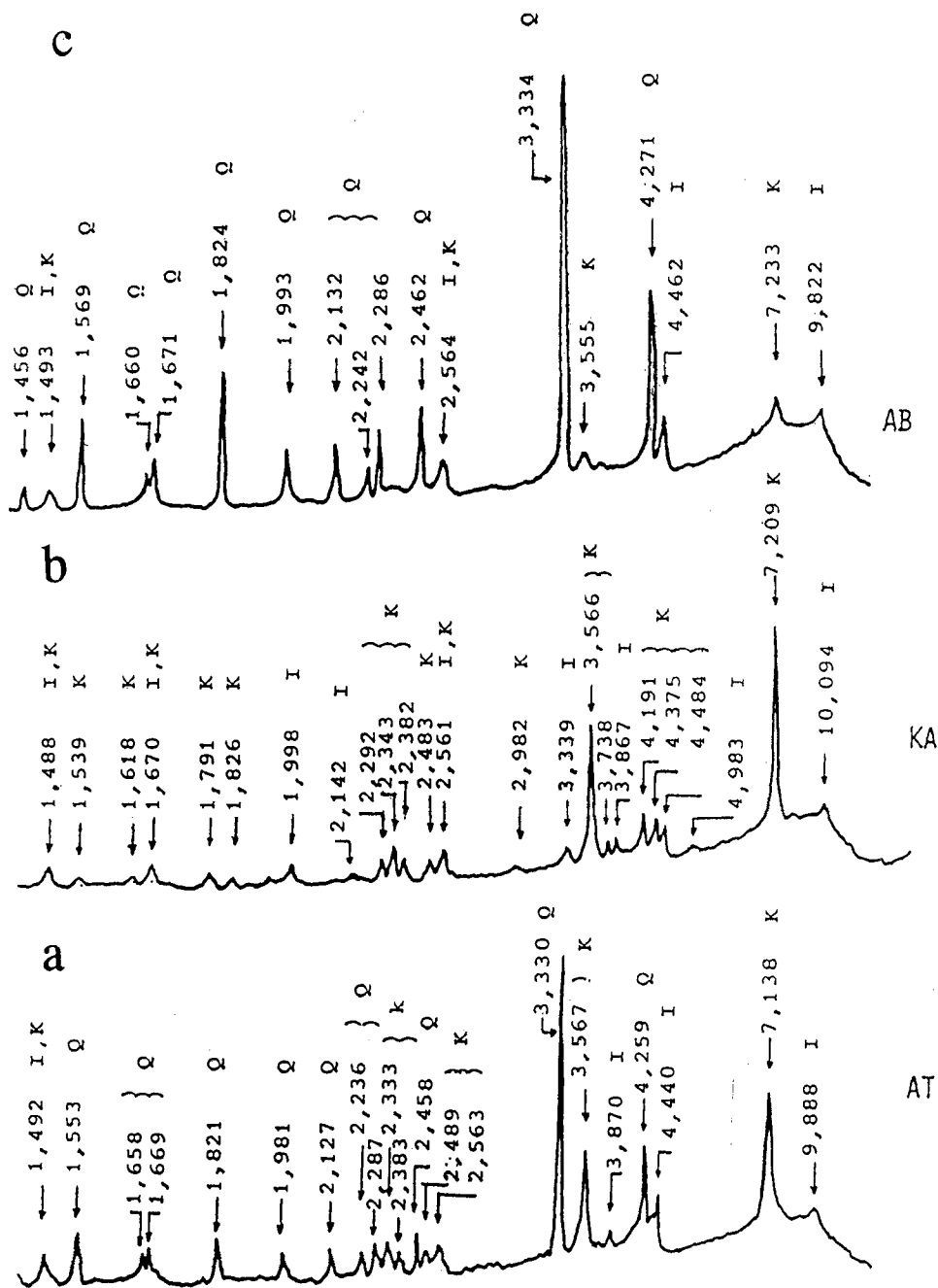


Fig 1 Diagrammes RX des échantillons bruts sur films orientés ( $d_{(001)}$  en  $\text{\AA}$ )

raies situées à 4.23 et 3.35 Å révèlent la présence du quartz [10] dans les échantillons AT et AB. Ces raies sont absentes dans les spectres de diffractions de l'échantillon AT<sub>p</sub> (fig. 2a). Par contre elles persistent encore dans celui de AB<sub>p</sub> (fig. 2c) qui est un minéral très concentré en silice comme l'a montré l'analyse chimique. Il apparaît donc d'après l'étude aux DRX que:

– Le kaolin Anglais (KA) est une argile mixte kaolino-illitique, relativement bien cristallisé avec des groupes de réflexions bien résolus [9], tels que les trois pics situés à 4.48, 4.37 et à 4.19 Å (fig. 2b).

– L'argile de Tabarka (AT<sub>p</sub>) est une kaolino-illitique mal cristallisée (groupes de pics mal résolus situés à 4.48, 4.37 et à 4.19 Å; fig. 2a) contenant du quartz.

– L'argile blanche anglaise (AB) est constituée essentiellement de quartz, d'illite et de kaolinite en faible quantité.

### *Spectroscopie Infra Rouge (IR)*

L'examen des spectres IR (fig. 3) montrent:

a – un ensemble de bandes qui caractérisent un minéral argileux de type kaolinitique [12] et [13]:

– quatre bandes de vibration Al–OH de valence à 3685, 3658, 3640 et 3610 cm<sup>-1</sup>.

– trois bandes de vibration Al–OH de déformation à 937, 912 et 875 cm<sup>-1</sup>.

– deux bandes de valence Si–O à 1115 et 1100 cm<sup>-1</sup>.

– trois bandes de déformation Si–O à 640, 600 et 470 cm<sup>-1</sup>.

– une bande de valence Si–O–Si à 1030 cm<sup>-1</sup>.

– une bande de valence Si–O–Al à 1005 cm<sup>-1</sup>.

– deux bandes de déformation Si–O–Al à 694 et 540 cm<sup>-1</sup>.

b – La disparition de certaines bandes dans les spectres des échantillons purifiés. Elles sont attribuables à des impuretés associées à l'argile, comme le cas du quartz dont les bandes sont situées à 800 et 780 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière disparaît dans les spectres des échantillons purifiés et n'existe pas dans celui de KA.

c – Le massif d'absorption se trouvant vers 3450 cm<sup>-1</sup> et la bande de déformation à 1630 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques des vibrations OH de l'eau d'hydratation de l'argile.

Un examen détaillé des quatre bandes de valence Al–OH observées (fig. 4) montre un déplacement de 10 cm<sup>-1</sup>, par rapport à celles observées dans la littérature [12], qui peut être dû à une substitution partielle probable de l'Al par le Fe ou le Mg dans les sites octaédriques. En outre, le doublet situé à

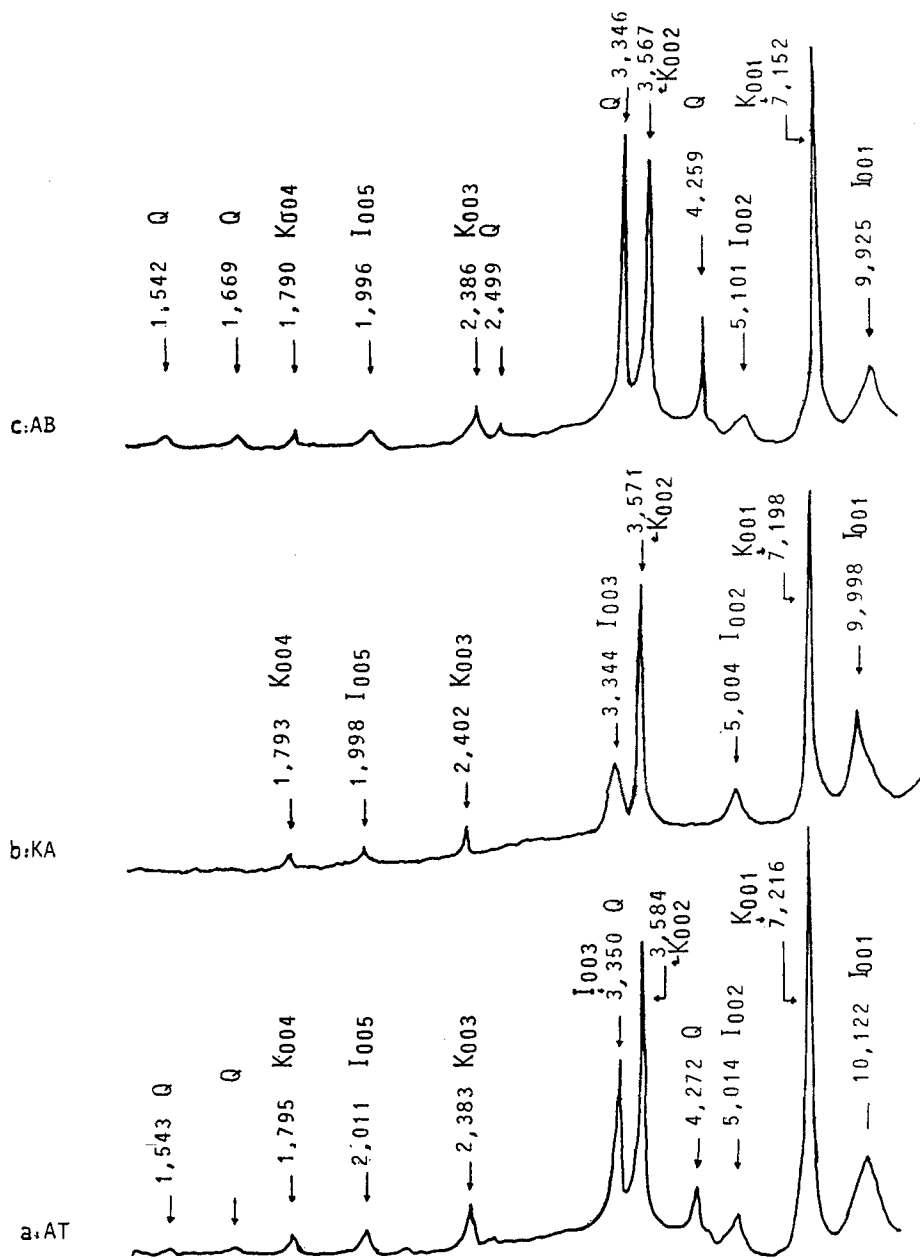


Fig 2 Diagrammes RX des échantillons purifiés en poudre ( $d_{(hkl)}$  en Å)

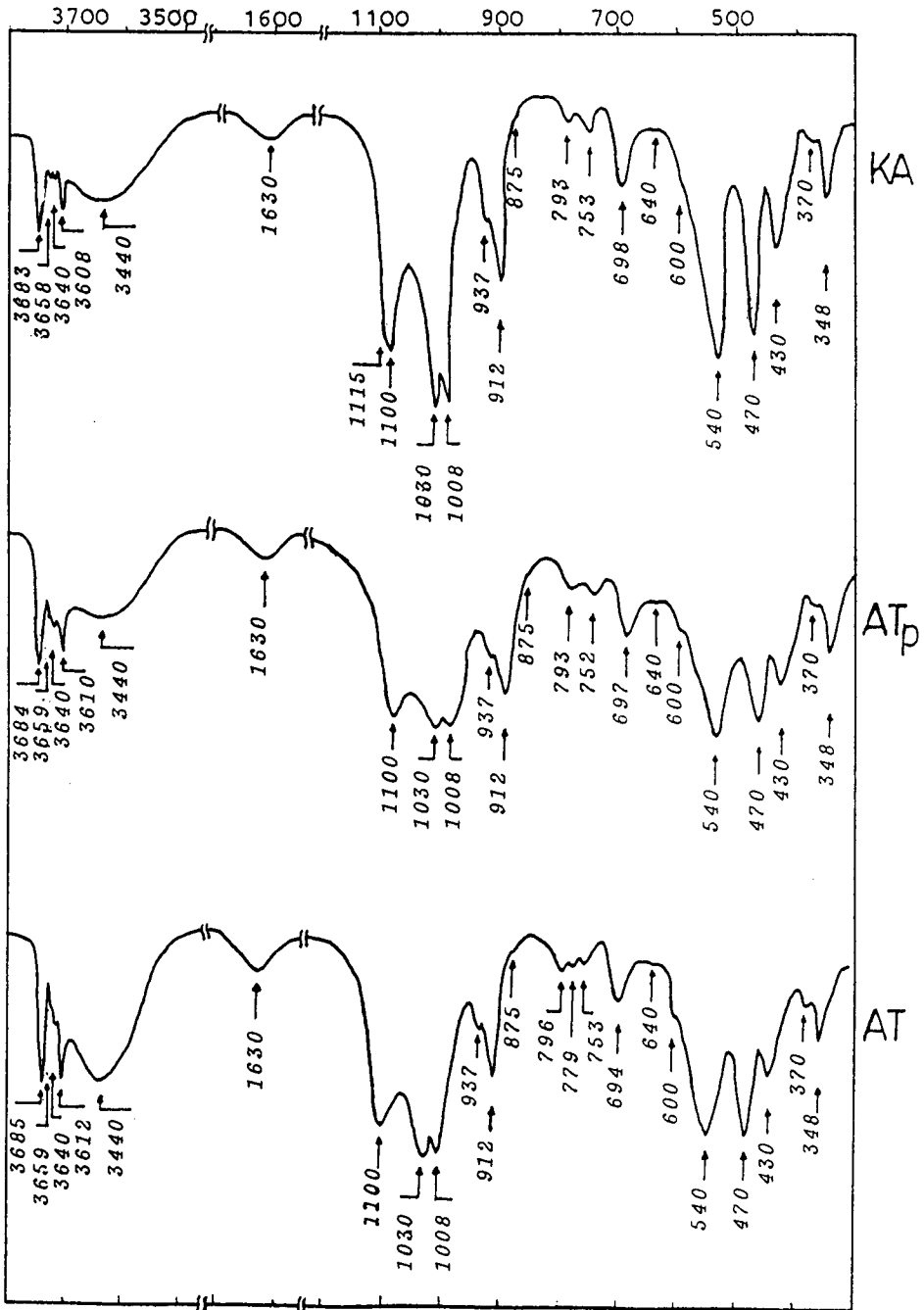


Fig. 3 Spectres IR des échantillons AT, AT<sub>p</sub>, KA



3658 et 3642  $\text{cm}^{-1}$ , est mieux résolu dans le spectre KA que dans celui de AT<sub>p</sub>, ce qui s'explique par une meilleure cristallinité de l'échantillon KA [9].

### Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie

Les spectres d'analyse thermique ATD-ATG couplées des différents échantillons (fig. 5, tab. 3) mettent en évidence:

– Un premier pic endothermique à basse température, de faible intensité, correspondant au départ d'eau d'hydratation. Le pourcentage en poids de cette perte calculée d'après les courbes ATG varie de 0,6 à 1,8%.

– Un pic endothermique apparaît dans l'intervalle de température 520–550°C selon l'échantillon, est attribué à une déshydroxylation de l'argile [14]. Le pourcentage en poids de cette perte varie de 9.5 à 11.8%.

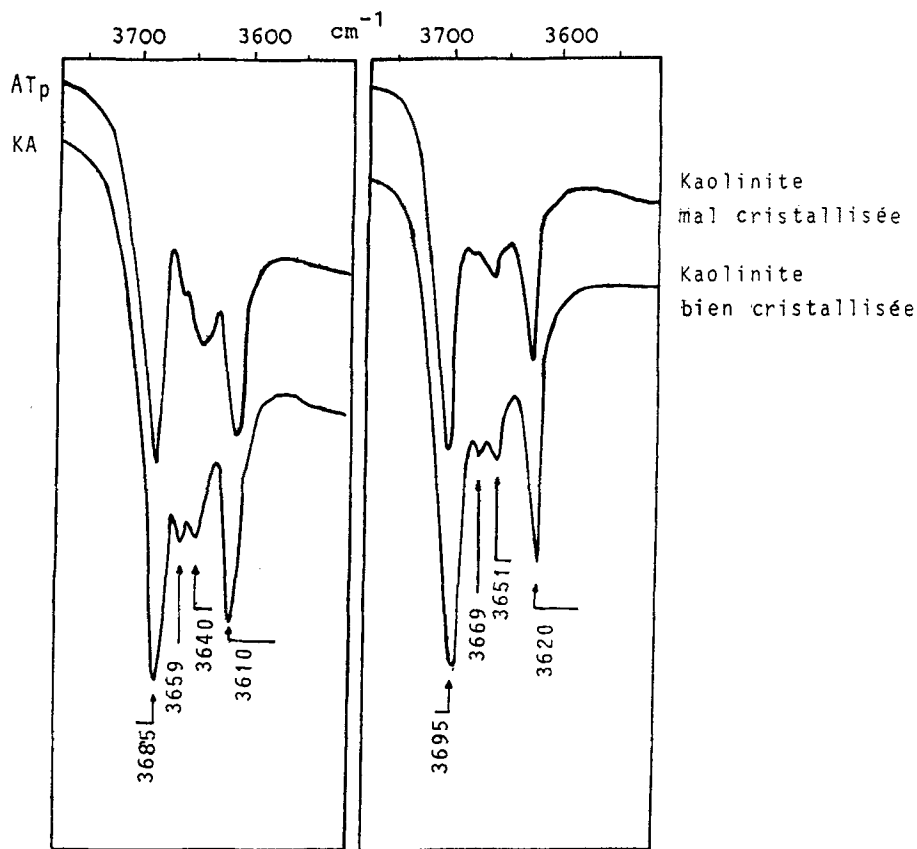


Fig. 4 Comparaison par IR de la cristallinité des échantillons AT<sub>p</sub> et KA par rapport à la littérature

**Tableau 3** Tableau de valeurs d'analyse thermique – Température du maximum des pics-Perte en masse de l'échantillon

Echantillon	AT	AT <sub>p</sub>	KA	AB
T / °C du 1 <sup>er</sup> pic	100	100	85	90
1 <sup>ère</sup> perte en masse / %	1.2	1.8	0.6	1.0
T / °C du 2 <sup>ème</sup> pic	542	545	538	530
2 <sup>ème</sup> perte en masse / %	9.5	11.8	11.6	4.2
T / °C du 3 <sup>ème</sup> pic	955	958	980	960
Perte de masse totale / %	12.9	14.6	13.6	7.2

– Un pic exothermique, apparaît vers 950–990°C et qui ne correspond pas à une perte de masse, indique une transition de phase du produit amorphe dûe à la décomposition de la kaolinite [14]. L'intensité et la température correspondant au pic dépendent de la cristallinité du minéral. En effet, ce pic s'élargit et se manifeste à une température plus basse avec moins d'intensité quand le minéral est moins cristallisé [15]. L'observation de ces deux pics nous permet de conclure que l'argile KA est mieux cristallisée que l'argile AT<sub>p</sub>.

L'échantillon AB présente des pertes en poids plus faibles, ceci est dû certainement au taux élevé du quartz. D'ailleurs le pic endothermique, correspondant à une perte d'"OH" de la kaolinite et qui apparaît à 530°C, est modifié par celui de la transformation du quartz à 573°C [5] (fig. 5 AB).

### Analyse Dilatométrique

Les courbes d'analyse dilatométrique de nos échantillons (fig. 6) sont comparables et présentent une allure intermédiaire résultante des courbes d'une illite et d'une kaolinite [15], ils mettent en évidence:

– Une faible et lente dilatation s'étalant jusqu'à 490°C. Elle est encore plus faible pour KA.

– Un premier retrait notable qui s'achève vers 890°C, correspondant à la réaction endothermique caractéristique d'une kaolinite, traduit le départ de l'eau de constitution. Il présente un pseudo-palier de pente négative, conduit par l'illite qui contrebalance le retrait propre à la kaolinite dans ce domaine de température [17]. L'échantillon AT présente un palier entre 490 et 580°C qui peut être dû à la présence du quartz. En effet, le retrait du kaolin peut être contrarié par l'expansion du quartz dûe à la transformation précédemment citée [15].

– Un second retrait d'amplitude moyenne entre 895 et 955°C, auquel correspond le début de cuisson et le frittage du produit [17].

– Un troisième retrait, plus important pour KA, s'amorce vers 950°C et s'achève vers 1050°C, il correspond à l'effet exothermique de la transition de phase de la kaolinite décomposée.

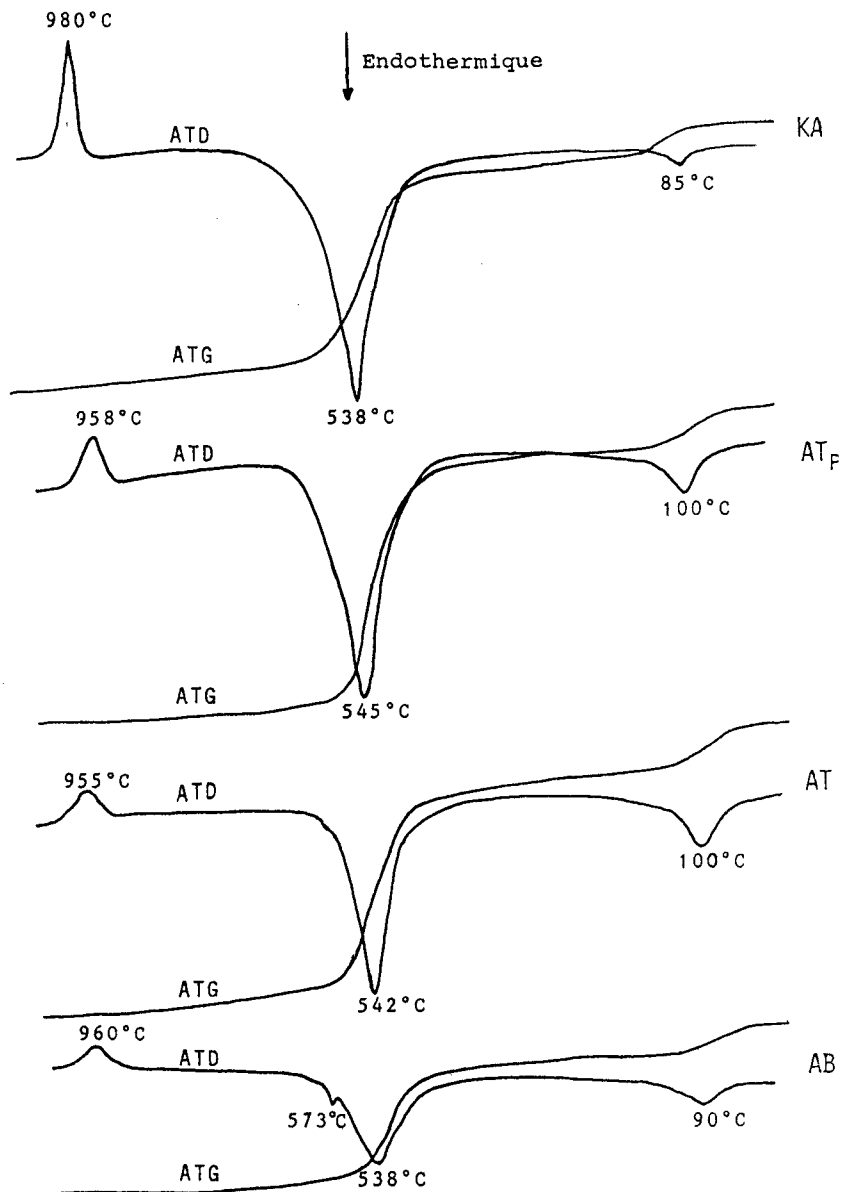


Fig. 5 Courbes ATD-ATG couplées des échantillons étudiés

– Un quatrième retrait important à pente rapide commence vers 1050°C jusqu'à la fin de cuisson, correspondant à la recristallisation et conduisant à une structure constituée de fins cristaux disséminés au sein d'une matrice de nature vitreuse dont la plasticité s'accuse quand la température croît [17].

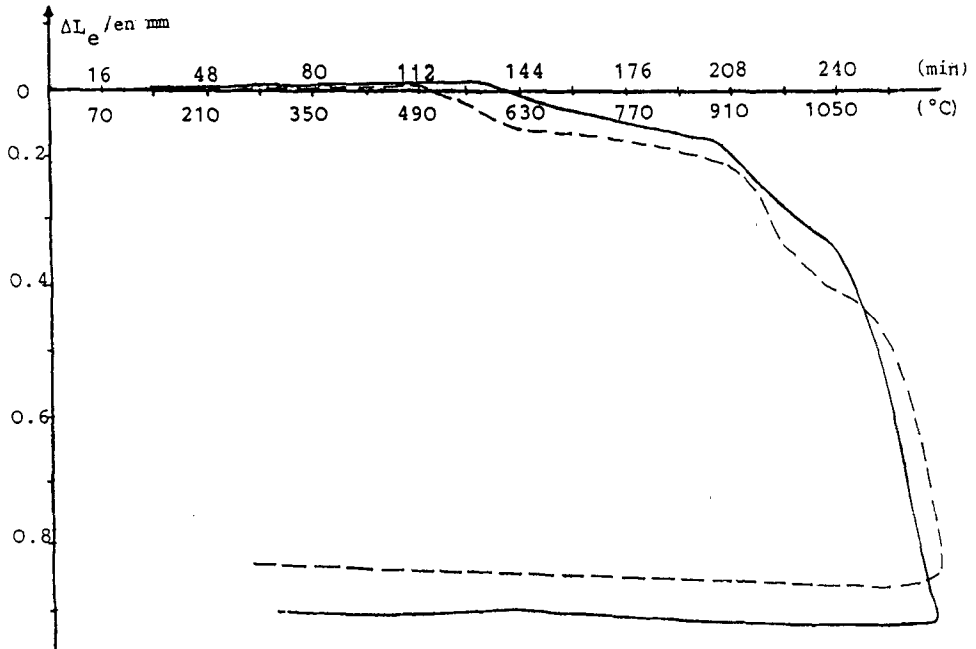


Fig. 6 Courbes dilatométriques des échantillons AT (—) et KA (---).  
Longueur des échantillons:  $L_e$  (AT)=24.8 mm;  $L_e$ (KA)=20.1 mm

### *Surface spécifique ( $A_s$ ) et Capacité d'Echange Cationique (CEC)*

Les valeurs de  $A_s$  et de CEC des différents échantillons sont déduites à partir des isothermes d'adsorption (fig. 7) et consignées dans le tableau 4.

Nous remarquons que les valeurs ( $A_s$  et CEC) des échantillons bruts sont inférieures à celles des échantillons purifiés et que les deux méthodes utilisées pour la détermination de la CEC sont comparables.

La valeur de  $A_s$  trouvée pour l'argile AT est assez élevée, elle est certainement dû à la mauvaise cristallinité du minéral [8]. Ce qui confirme que la détermination de  $A_s$  et CEC ne peut être suffisante pour l'identification des minéraux argileux. En effet, la surface des minéraux kaolinitiques cristallisés est faible et inférieure à 25 m<sup>2</sup>/g [18], alors que celle des minéraux illitiques peut atteindre 120 m<sup>2</sup>/g [18].

**Tableau 4** Tableau de valeurs des *As* et *CEC*

Echantillon	CEC (1)	CEC(2)	<i>As</i> / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
	még/100 g d'argile calcinée		
AT	10.6	9.7	69.1
AT <sub>p</sub>	15.9	15.3	106.5
KA	3.9	3.7	26.0
AB	8.0	6.6	50.4

(1) méthode de l'éthylène diamine de cuivre

(2) à partir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène

Pour le *CEC*, elle est comprise entre 3 et 5 pour les kaolinites et entre 10 et 40 még/100 g d'argile calcinée pour les illites [19].

### Estimation pondérale de la kaolinite et de l'illite par DRX, IR et ATD

Dans le but de déterminer la composition en kaolinite et en illite d'un minéral argileux, nous avons procédé à l'établissement de courbes d'étalonnage par les trois techniques d'analyses suivantes:

- Diffraction des rayons X
- Spectrophotométrie IR
- Analyse thermique différentielle

Nous disposons pour établir ces courbes de deux échantillons purs, un kaolinite (K) et une illite (I).

#### *Courbe d'étalonnage établie par DRX*

Pour ce faire, nous avons préparé dans les mêmes conditions des films orientés sur des lames de verre pour différentes compositions. Nous sommes intéressés à la mesure de la hauteur et l'intensité des raies K(001) à 7,2 Å et I(001) à 10 Å (fig. 8).

Dans le but de trouver une corrélation entre la hauteur ou l'intensité des raies et la composition, nous avons alors tracé les courbes:

$$H_R = H_K / (H_I + H_K) = f(\text{composition en kaolinite}); \text{ et}$$

$$I_R = I_K / (I_K + I_I) = f(\text{composition en kaolinite}).$$

où  $H_K$ ,  $H_I$ ,  $I_K$  et  $I_I$  représentent respectivement les hauteurs des raies K(001) et I(001) et leurs intensités respectives.

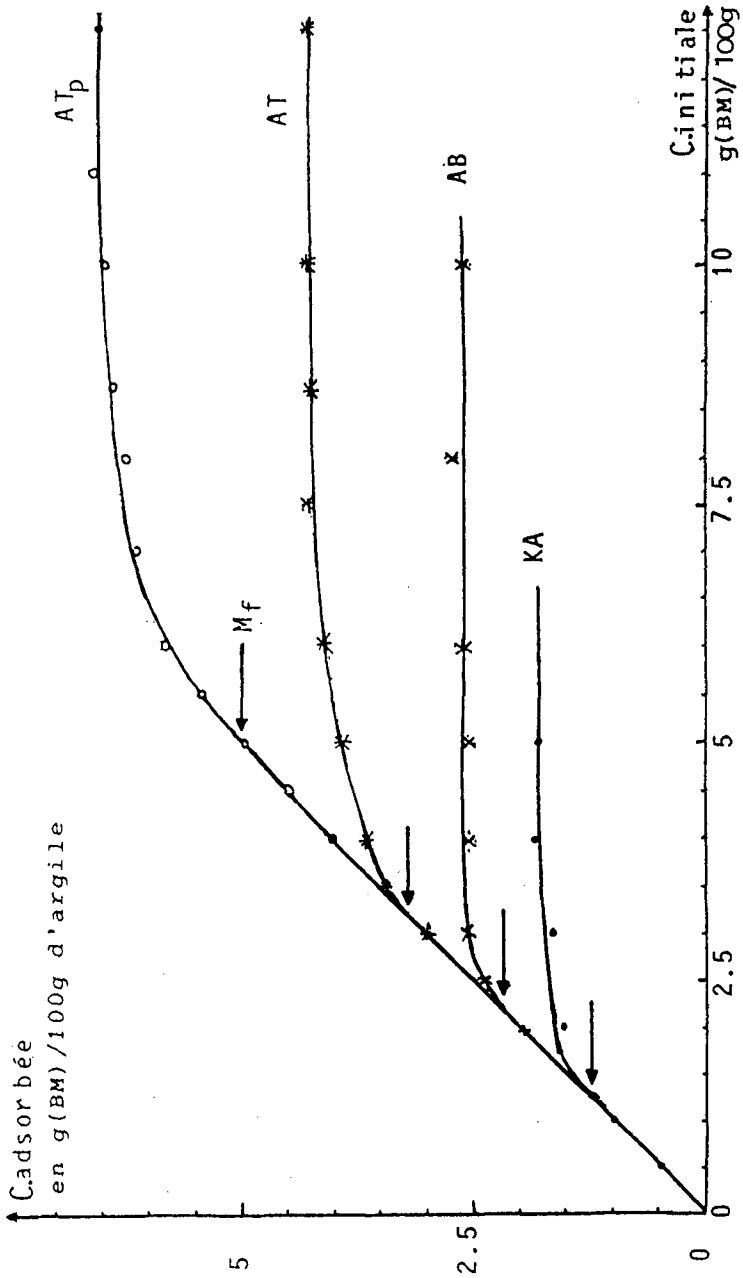


Fig. 7 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène des échantillons AT, AT<sub>p</sub>, KA et AB

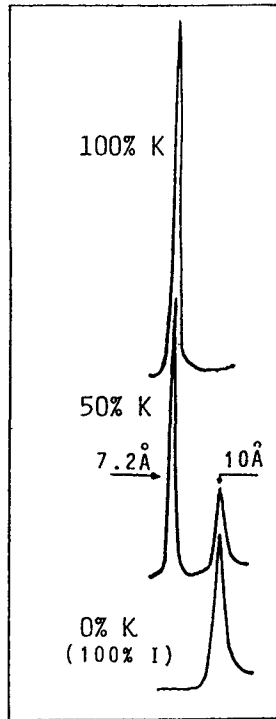


Fig. 8 Evolution des raies 001 de la kaolinite en fonction de la composition du mélange

Ces deux courbes sont représentées sur la figure 9. Nous remarquons qu'elles ne sont pas linéaires. En effet, théoriquement l'intensité de la raie est fonction de la fraction massique ( $W_p$ ) du composant p et du coefficient d'atténuation de la masse du mélange  $\mu$  [10]:

$$I_p = K_p W_p / \mu$$

avec  $K_p$  est une constante qui dépend de la nature du composant et des conditions opératoires

$$\mu = W_a \mu_a + W_b \mu_b + \dots W_p \mu_p + \dots$$

$\mu_p$ : coefficient d'atténuation de chaque constituant ( $\mu_K=30.8$  et  $\mu_I=50.9$ ) [10].

Sachant que  $W_I=1-W_K$ , il s'en suit alors:

$$I_R = \frac{I_K}{I_K + I_I} = \frac{K_K W_K}{K_K W_K + K_I W_I} = \frac{K_K W_K}{K_I + (K_K - K_I) \cdot W_K}$$

où  $K_K \neq K_I$ , la courbe représentant la variation de  $I_R$  en fonction de la composition ne peut être donc linéaire.

Certaines remarques s'imposent quant à la précision du dosage aux DRX utilisant cette courbe d'étalonnage. En effet, autant la détermination de la composition du mélange pour les teneurs en kaolinite ( $W_K < 60\%$ ) est relativement précise, elle reste médiocre, sinon imprécise, pour les teneurs fortes ( $W_K > 60\%$ ).

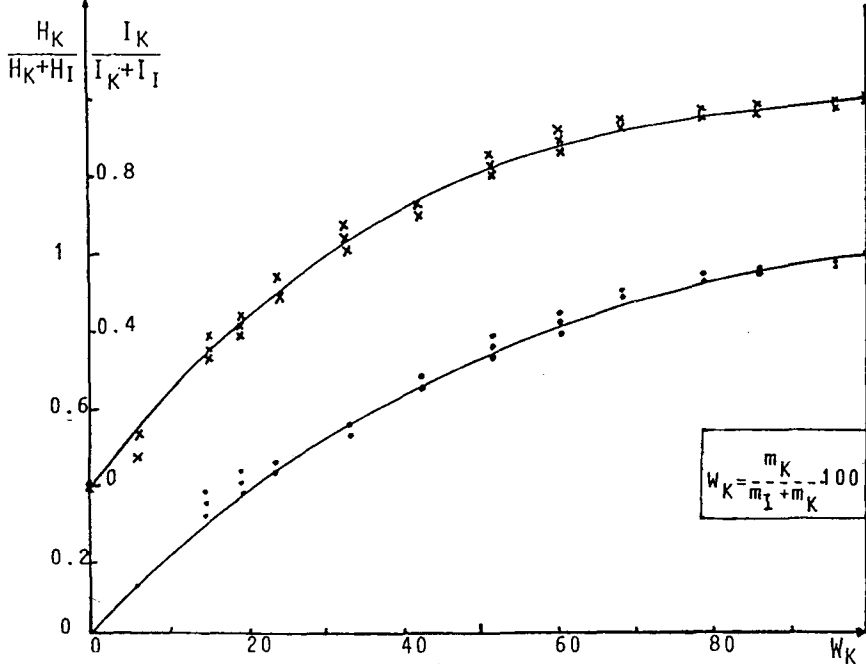


Fig. 9 Courbes d'étalonnage établies par DRX.

+ courbe relative à l'intensité des raies; • courbe relative à la hauteur des raies

### Courbe d'étalonnage établie par spectrophotométrie (IR)

La comparaison d'un spectre IR d'une kaolinite à celui d'une illite (fig. 10) montre que l'intensité de la bande de déformation, Si-O-Al à  $540 \text{ cm}^{-1}$ , diminue fortement en passant de la kaolinite à l'illite, alors que la bande de déformation, Si-O à  $470 \text{ cm}^{-1}$ , ne varie presque pas.

L'étude du rapport ( $H_R$ ) des hauteurs des deux bandes ( $H_{\text{Si-O-Al}}/H_{\text{Si-O}}$ ) servira donc comme élément de détermination de la composition de l'échantillon.

Des échantillons de compositions différentes, bien broyés et intimement mélangés, sont alors utilisés pour la préparation des pastilles. La courbe d'étalonnage montre alors la variation du rapport  $H_R$  en fonction de la composition  $W_K$  (fig. 11), elle est linéaire et le coefficient de corrélation est de 0,978.



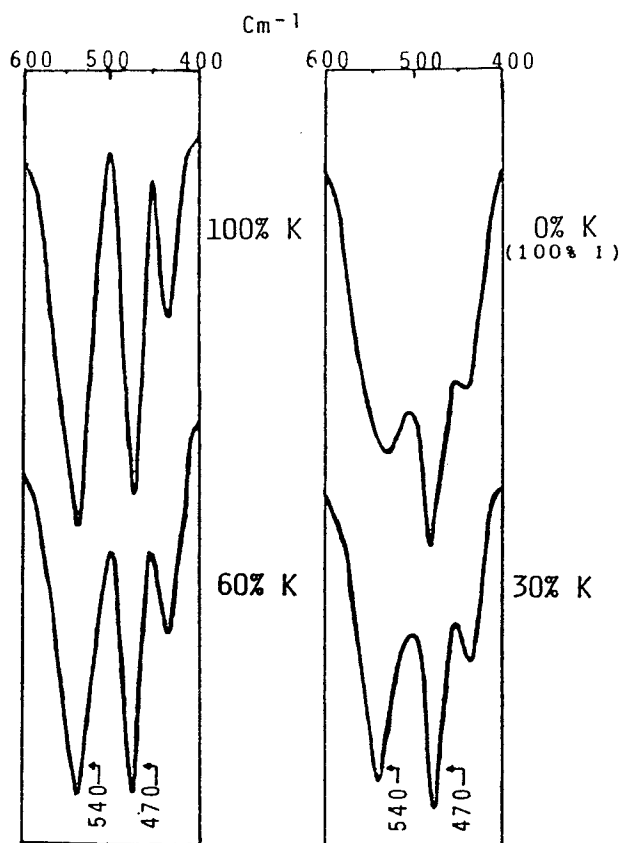


Fig. 10 Evolution des intensité des bandes à 540 et 470  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la composition kaolinite-illite

### *Courbe d'étalonnage établie par ATD*

Nous savons, que l'aire du pic est proportionnelle à la quantité de matière présente dans l'échantillon qui est responsable de l'effet thermique. D'un autre côté, alors que le phénomène thermique dans les kaolinites est nettement accentué aux températures moyennes de 500 à 600°C, le pic endothermique observé dans les illites est assez large et s'amorce à 480°C (fig. 12). Mettant à profit ces remarques, nous avons procédé à la préparation d'échantillons de compositions différentes de la même manière que pour l'étude précédente.

Nous avons alors reporté la surface (mesurée à l'aide d'un planimètre digital Ottplan 700/710) par unité de masse en fonction du pourcentage de kaolinite (fig. 13). La courbe observée est une droite et le coefficient de corrélation est de 0,998.

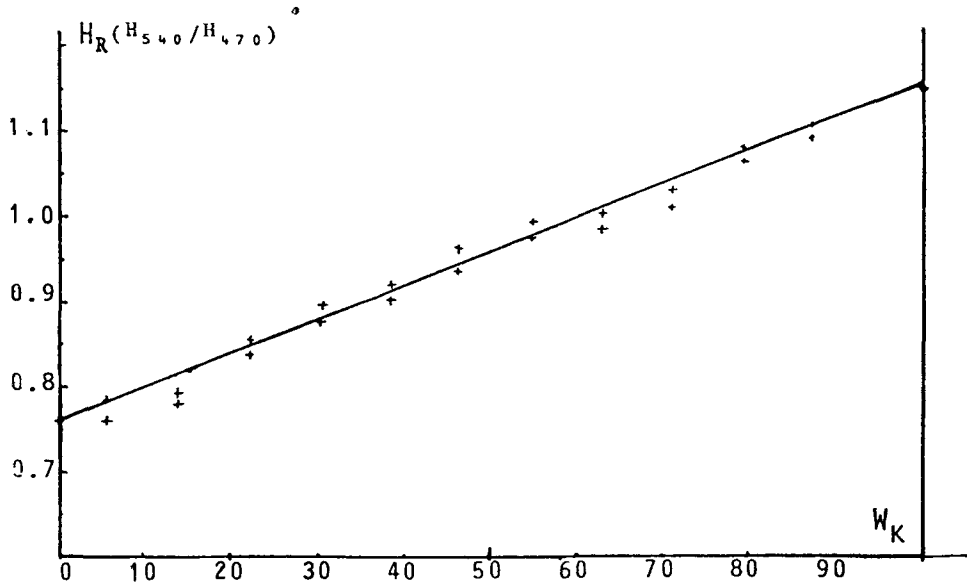


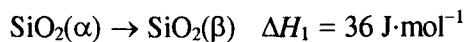
Fig. 11 Courbe d'étalonnage établie par IR

### Etude comparative des trois méthodes d'estimation

Dans ce paragraphe, nous essayons de comparer les valeurs de la composition des différents échantillons étudiés, obtenues à partir de ces courbes d'étalonnage. Dans le tableau 5 sont consignées toutes les compositions trouvées par les trois méthodes d'analyse.

Les valeurs sont proches pour chacun des deux échantillons AT<sub>p</sub> et KA. Par contre nous observons une dispersion de valeurs pour AT, AB et AB<sub>p</sub>. Or, ces deux groupes diffèrent par la richesse relative en quartz.

Intéressons nous au premier groupe: AT<sub>p</sub> et KA. Nous remarquons que l'IR et l'ATD donnent des valeurs très proches (3 à 4%) mais inférieures à celles trouvées par DRX (5 à 10%). Cette différence s'explique par le fait que nos échantillons sont riches en kaolinite ( $W_K > 60\%$ ); or, précisément c'est pour ces teneurs que la méthode aux DRX souffre d'imprécisions. Quant au deuxième groupe AT, AB et AB<sub>p</sub>, riche en quartz, l'écart observé entre les valeurs trouvées par ATD d'une part et celles trouvées par IR et DRX d'autre part est important. Ceci est aisé à expliquer si on tient compte du fait que l'enthalpie de transformation du quartz est de  $36 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  [22].



Alors que la déshydroxylation de la kaolinite ou l'illite ( $\Delta H_2$ ) est de  $7895 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  [21], nous déduisons que le changement de teneur en  $\text{SiO}_2$  s'ac-

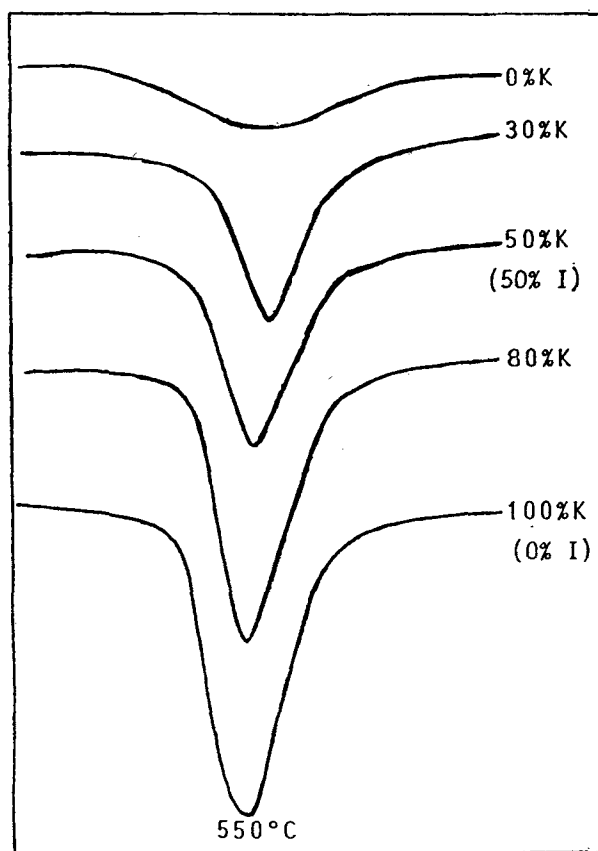


Fig. 12 Evolution de la surface du pic endothermique par ATD en fonction de la composition en kaolinite-illite

compagne d'une grande variation énergétique ( $\Delta H_2/\Delta H_1 > 200$ ), donc une grande variation de surface par unité de masse. La présence du quartz fait diminuer la précision de la méthode. Le quartz a aussi une influence sur la composition relative en kaolinite et en illite déduite de la méthode par IR. En effet, l'intensité observée à  $470 \text{ cm}^{-1}$  est due à la fois au groupement Si-O relatif au quartz, à la kaolinite et à l'illite.

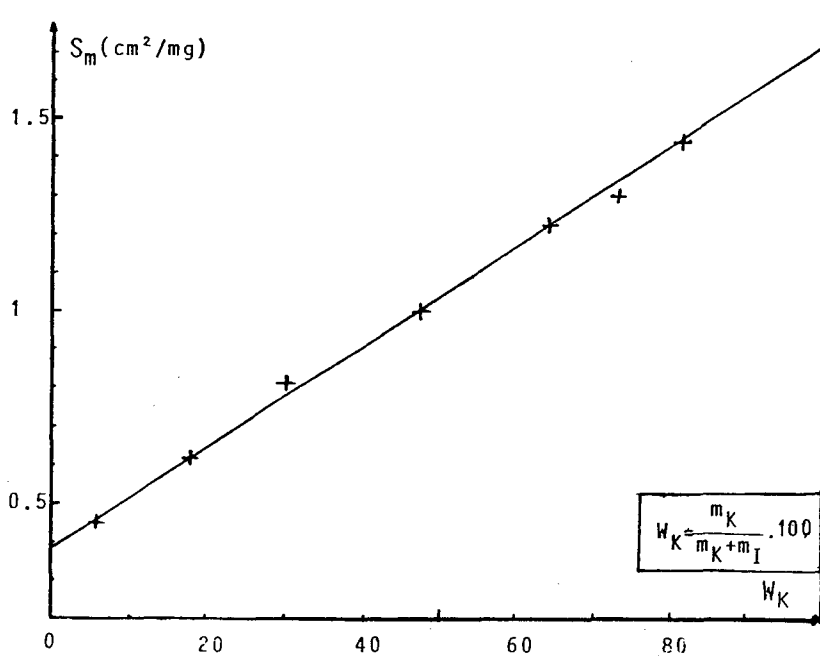
Pour les échantillon riches en quartz, nous pouvons dire que les compositions trouvées par DRX sont valables puisque sur la courbe d'étalonnage, ces derniers correspondent à des échantillons pauvres en kaolinite ( $W_K < 60\%$ ).

Pour conclure nous pouvons dire que pour les argiles pauvres en quartz la DRX, ITR et l'ATD donnent des résultats comparables, alors que pour les échantillons riches en quartz, la DRX reste la méthode la mieux indiquée.

**Tableau 5** Valeurs estimées du pourcentage en kaolinite/illite par les trois méthodes

Echantillon	Pourcentage massique en kaolinite $W_K = m_K / (m_K + m_I) \cdot 100^*$			
	IR	Méthodes		ATD
		$I_R$	$H_R$	
AT	61	72	70	36
AT <sub>p</sub>	67	73	72	65
KA	69	74	72	66
AB	26	47	43	1
AB <sub>p</sub>	41	50	48	30

\* $m_K, m_I$ : masses respectives de la kaolinite et de l'illite

**Fig. 13** Courbe d'étalonnage établie par ATD

## Conclusion

De l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus on retiendra que:

– L'argile de Tabarka (AT) est kaolino-illitique, riche en fer, probablement présent dans la maille et contenant du quartz comme impureté.

- L'argile Anglaise (KA) est kaolino-illitique pure et pauvre en fer.
- L'échantillon AB est un minéral plutôt siliceux dont le taux en argile est faible.
- L'argile de Tabarka (AT) est moins cristallisée que le kaolin anglais KA.

L'estimation du rapport kaolinite / (illite + kaolinite), a été étudiée par trois méthodes. Il apparaît que les trois techniques DRX, IR et ATD donnent des résultats comparables pour les échantillons purifiés. Par contre ceux contenant du quartz, seules l'IR et surtout la DRX fournissent des résultats probants, l'ATD n'est pas la technique adaptée dans ce cas.

## Bibliographie

- 1 C. Javey, *L'industrie Céramique*, 653 (1972) 499.
- 2 Z. Soljic, et Y. Marjanovic-Krajovan, *Chimie Analytique*, 50 (1968) 122.
- 3 Phamathi Hang et G. Brindley, *Clays Clay Minerals*, 15 (1970) 203.
- 4 J. J. Kipling et R. B. Wilson, *J. Appl. Chem. (London)*, 10 (1960) 109.
- 5 I. Mantin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 269 (1969) 815.
- 6 F. A. Bergaya, Thèse d'état, Université d'Orléans 1978.
- 7 R. C. Mackenzie, L. Heller-Kallai, A. Arahman et H. M. Moir, *Clay Minerals*, 23 (1988) 191.
- 8 H. Yan Olphen, J. J. Fripiat, *Data handbook for clay minerals and other non metallic minerals*, Pergamon Press 1979.
- 9 J. Thorez, *Practical identification of clay minerals*, Editions G. Lelotte, 1976.
- 10 G. W. Brindley et G. Brown, *Cristal of Structures of Clay minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society 1984.
11. A. Richard, Nyquist et Ronaldokagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–450 cm<sup>-1</sup>)* Academic Press Inc., 1971.
- 12 H. W. Vander Marel et H. Beutelspacher, *Atlas Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- 13 V. C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society 1974.
- 14 A. R. Carthey, *Amer. Miner.*, 40 (1955) 107.
- 15 C. A. Jouenne, *Traité de Céramique et Matériaux Minéraux*, Editions Septima, Paris 1984.
- 16 B. Sand et T. F. Bates, *Amer. Miner.*, 38 (1953) 271.
- 17 C. Cizeron, *L'industrie Céramique*, 795 (1985).
- 18 J. J. Fripiat, J. Chaussidon et Azelli, *Chimie Physique des phénomènes de surface*, Masson et Cie 1971.
- 19 R. E. Grim, *Clay Mineralogie*, MacGraw Handbook Company Inc., New York 1953.
- 20 M. Harmelin, *Thermo-analyse: que sais-je*, Presses universitaires de France 1968.
- 21 *Handbook of Chemistry and Physics*, weath 65<sup>th</sup> Edition CRC Press, 1984–1985.

**Zusammenfassung** — Mittels chemischer Analyse, Röntgendiffraktion, IR-Spektroskopie, DTA und TG, Dilatometrie, Oberflächenmessungen und Messungen der Kationenaustauschkapazität wurde eine physikalisch-chemische Charakterisierung dreier Proben von Ton vorgenommen, wie sie in der Keramikindustrie von Nabeul (Tunesien) verwendet werden. Bei den Proben handelt es sich um kaolino-illitischen Ton, sie unterscheiden sich jedoch in Kristallinität und im Quarz- und Eisengehalt.

Es wird eine quantitative Schätzung des Verhältnisses Kaolinit/Illit mit Hilfe von drei Methoden (Röntgendiffraktion, IR-Spektroskopie, DTA) vorgeschlagen.