

CARACTERISATION DES ARGILES D'AGE MIOCENE MOYEN DE LA REGION DE LOUTAYA – ATLAS SAHARIEN -ALGERIE

CHARACTERIZATION OF CLAYS OF MIDDLE MIOCENE OF THE REGION OF LOUTAYA – SAHARAN ATLAS-ALGERIA

BACHIR LAMOURI^(1,2), LAKHDAR BOUABSA⁽¹⁾, ABDELMADJID CHOUABBI⁽¹⁾, MECHATI BOUKOFFA^(1,2), JOEL OTTEN⁽²⁾, NATHALIE FAGEL⁽²⁾

⁽¹⁾LGRN -Laboratoire Géodynamique et Ressources Naturelles, Département de Géologie, Faculté des Sciences de la Terre, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.

bachir.lamouri@univ-annaba.org

⁽²⁾UR AGEs - Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires, Département de Géologie B18, Quartier Agora Sart- Tilman, 14 Allée du 6 Août, B-4000 Liège Belgique.

RESUME

Le présent travail a pour objectif la caractérisation et la vérification d'une éventuelle valorisation des argiles d'âge Miocène moyen de la région de Loutaya- Atlas Saharien Algérie. Pour cela, une campagne d'échantillonnage à l'affleurement a été effectuée à travers ces formations. Les échantillons récoltés ont été analysés par diffraction des rayons X (XRD), Fluorescence X (XRF) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les échantillons potentiels ont fait l'objet d'analyses complémentaires par granulométrie laser, essais physicochimiques et essais de valorisation par adsorption du cuivre. Les résultats obtenus ont révélé que la beidellite est le minéral argileux dominant représentant 46 à 53% de la fraction argileuse, accompagnée de la kaolinite, de l'illite, des interstratifiés et du chlorite. Les minéraux non argileux associés sont représentés par des quantités variables de calcite, dolomite, quartz et des traces de gypse. Les analyses complémentaires ont montré que ces argiles brutes ont une capacité d'échange cationique (CEC) variant entre 24 et 30 méq./100 g et une surface spécifique (SS) comprise entre 142 et 181 m²/g. Les essais d'adsorption du cuivre ont montré que la cinétique de fixation est très rapide et que ces argiles ont un pouvoir adsorbant très performant.

MOTS CLES: Argile, Miocène, Beidellite, Loutaya, Algérie, fixation, cuivre.

ABSTRACT

The present work aims to characterize the clay deposits of middle Miocene age of the region of Loutaya –Saharan Atlas Algeria in order to evaluate their potential valorization. For this a campaign of sampling in the outcrop was programmed. The collected samples were analyzed by diffraction of the X-rays (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and Scanning electron microscopy (SEM). The potential samples were the object of complementary analyses by grading laser, physico-chemical trials and tests of valuation of adsorption of the copper. The results revealed that the beidellite is the most dominant clayey mineral, representing 46 to 53 % of the clayey fraction associated with kaolinite, illite, interstratified minerals and chlorite, plus variable quantities of calcite, dolomite, quartz and traces of gypsum. The complementary analyses showed that these raw clays have a capacity of cation-exchange (CEC) varying between 24 and 30 meq /100 g and a specific surface (SS) between 142 and 181 m²/g. The trials of adsorption of the copper showed that the kinetics of fixation is very fast and that these clays have a high adsorbing power.

KEYWORDS: Clay, Miocene, Beidellite, Loutaya, Algeria, fixation, copper.

1 INTRODUCTION

Parmi les géo-ressources naturelles les plus abondantes, qui sont devenus incontournables dans notre vie, on trouve les matériaux argileux qui sont très répandus à ciel ouvert et peu onéreux. Vu leurs propriétés spécifiques qui leur confèrent un large éventail d'utilisation dans divers secteurs d'applications, les minéraux argileux ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche tant sur le plan fondamental qu'appliqué. En l'occurrence dans le domaine environnemental comme filtres pour l'épuration des eaux industrielles ou comme membranes pour des procédés de filtration dans l'industrie agro-alimentaire [13]. Le présent travail a pour objectif la caractérisation et la vérification d'une éventuelle valorisation des argiles d'âge Miocène moyen de la région de Loutaya-Atlas Saharien - Algérie.

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels

2.1.1 Géologie du site

La région d'étude se situe au nord de la ville de Biskra et fait partie de la terminaison occidentale du massif des Aurès. Ce dernier représente une des zones les plus franches de transition entre les domaines atlasiques montagneux et plissés du Nord et les étendues plates et désertiques du Sahara septentrional au Sud [1].

Dans la région d'étude (Fig.01), seules des formations sédimentaires, datées du Trias au Quaternaire, sont connues. Elles sont considérées comme marines, lagunaires ou continentales [13 et 9]. Les formations ciblées dans le présent travail [07] correspondent à une puissante série d'argiles gris violacées renfermant une microfaune d'âge Langhien à Tortonien (m3b) qui surmonte une dalle de calcaire à algues, Oursins et polypiers d'âge Burdigalien. Vers l'Est, dans le bassin de Djammorah, ces formations sont recouvertes par des marnes brunes ou rougeâtres qui deviennent très gypseuses, annonçant ainsi les faciès évaporitiques du miocène supérieur de Branis.

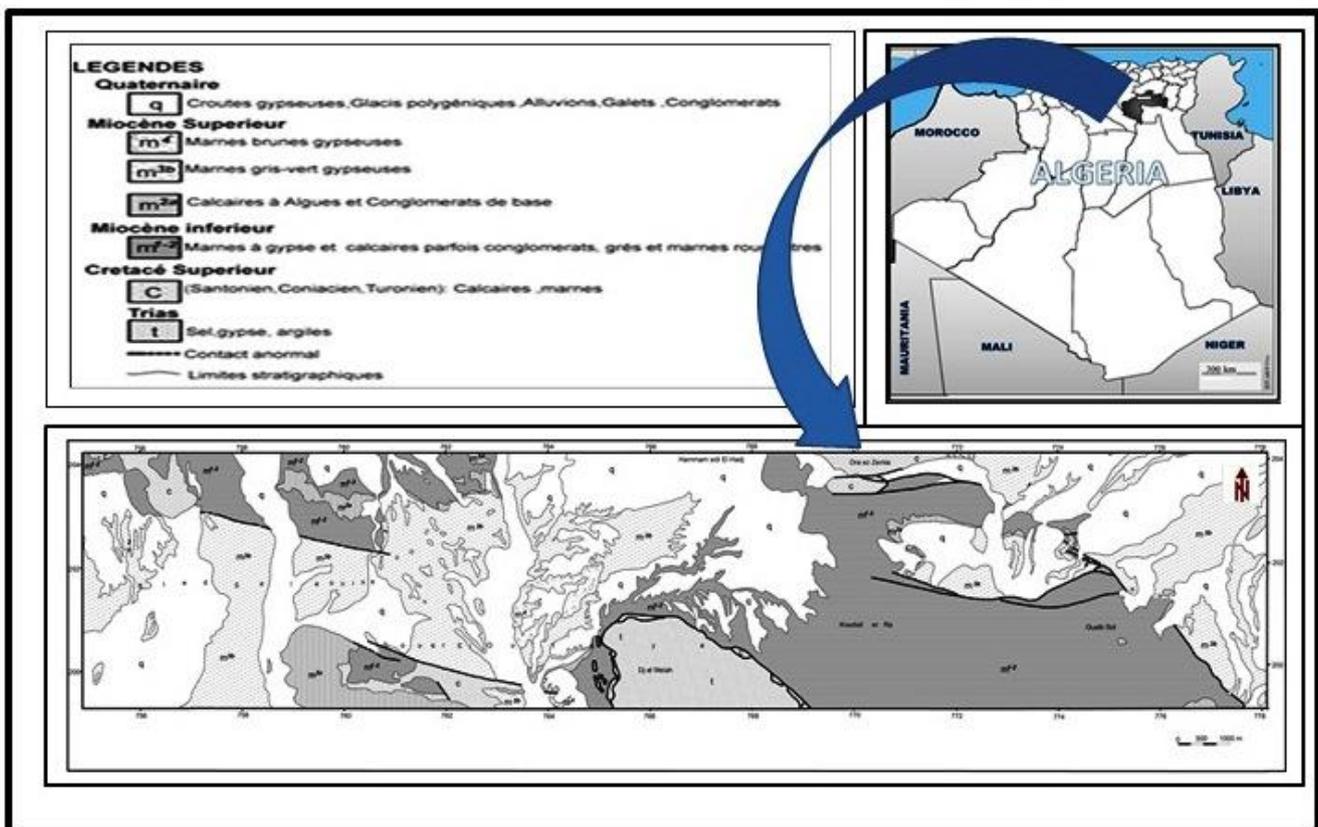


Figure 01 : Carte géologique de la zone d'étude. «Extrait de la carte géologique d'El Kantara (R. Guiraud, 1972 Modifiée)

2.2 Méthodologie

La démarche méthodologique adoptée dans ce travail comporte trois grandes étapes :

- L'échantillonnage.
- La caractérisation de la matière première (formations argileuses).

- Un essai de valorisation basé sur les données de caractérisation obtenues.

2.2.1 Méthodes analytiques

Les échantillons récoltés ont fait l'objet d'une analyse minéralogique totale (poudre désorientée) et d'une analyse

de la minéralogie de la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) sur lames orientées, selon la méthode de Moore D.M. & Reynolds [12]. Ces analyses ont été effectuées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Brucker D8 - Advance à anticathode de cuivre (Unité de Recherche Argiles, Géochimie et Environnement Sédimentaires «AGÉS» de l'Université de Liège). La semi-quantification a été estimée à l'aide des facteurs correctifs de Cook, [3] pour l'argile totale et avec ceux de Holtzapffel et Fagel [8 et 4] pour le cortège argileux. Afin d'identifier l'abondance relative de la montmorillonite et de la beidellite, des lames orientées ont été préparées et analysées selon la procédure de saturation au lithium [10 et 5].

L'analyse chimique des éléments majeurs a été réalisée sur perle (fondant utilisé : tétra borate de Li) à l'aide d'un spectromètre ARL 9400 XP XRF équipé d'une anode de Rhodium (URPGE, Université de Liège). Les analyses granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre Laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments du Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale (LCIS) de l'Université de Liège. La mesure de la CEC a été réalisée par déplacement des cations échangeables par l'acétate d'ammonium. Le dosage de l'azote total est réalisé par distillation au Buchi selon la méthode de Kjeldahl à l'Institut des Sciences de la Terre et de la Vie - Université Catholique de Louvain - La-Neuve, Belgique .

Le calcul de la surface spécifique a été réalisé par la méthode de l'essai d'adsorption du bleu de méthylène à l'aide d'un spectrophotomètre "type Prima 600" au Département de Chimie Appliquée de l'ULg, selon l'approche développée à l'université de Laval, Québec [6].

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type "FEG

- ESEM XL30" du fabricant FEI. Les images ont été obtenues par un détecteur d'électrons secondaires, après métallisation des poudres au charbon par pulvérisation.

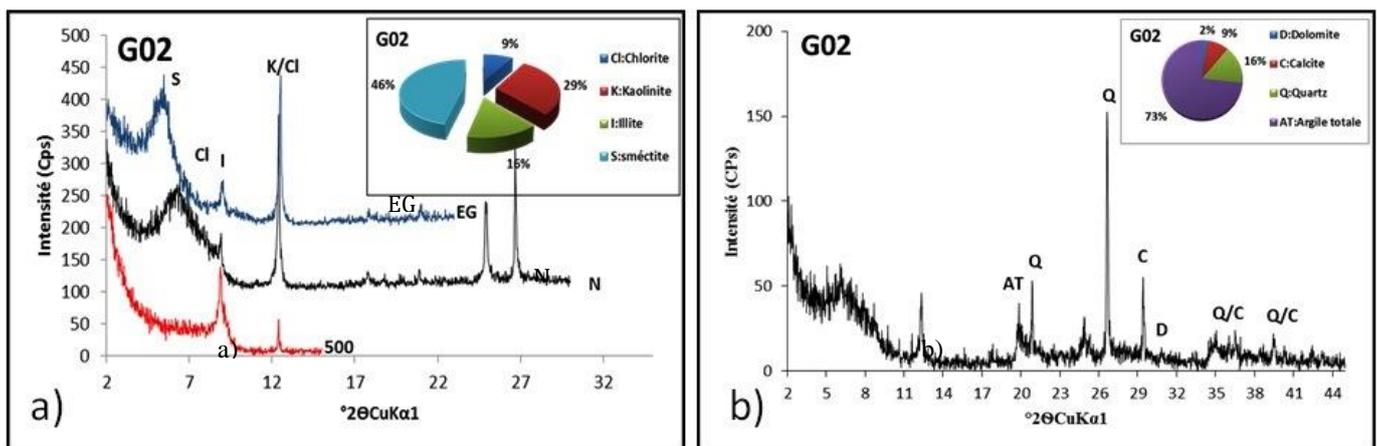
2.2.2 Essais de valorisation

Pour les essais d'adsorption, une solution mère a été préparée à partir de nitrate de cuivre hydratée ($\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à une concentration de 50 mg/l. Les concentrations de cuivre adsorbées ont été déterminées par un spectromètre d'absorption atomique de Marque Analytik Jena-AG, et de type Nov-AA. 300, utilisant une cathode de cuivre avec $\lambda = 324,8\text{nm}$, au département de Géologie-ULg. Le principe de déroulement des essais a été effectué par la mise en contact d'une quantité d'argile brute avec la solution mère du cuivre à concentration de 50 mg /l avec la prise en considération de l'influence de plusieurs paramètres (le pH, le temps de contact et la quantité d'argile). Le dosage du cuivre résiduel a été déterminé après agitation et filtration sous vide avec une membrane de $45\mu\text{m}$.

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Caractérisation minéralogique

Les résultats de l'analyse minéralogique (Figs.2et3) ont révélé que les quatre (04) échantillons sélectionnés sont constitués de 52 à 72% de fraction argileuse représentée essentiellement de 46% à 53% de smectite, de 6% à 29% de kaolinite, de 9% à 16% d'illite, de 9% à 16% de chlorite, accompagné parfois par la Palygorskite et des inter stratifiés "illite - smectite". Les minéraux non argileux présents sont du quartz (14% à 25%), de la calcite (9% à 17%), de la dolomite (2% à 7%) et du gypse (0% à 4%).



La variation minéralogique qualitative et quantitative des échantillons est le résultat du processus génétique de l'argilo-génèse contrôlant l'évolution des minéraux argileux [15].

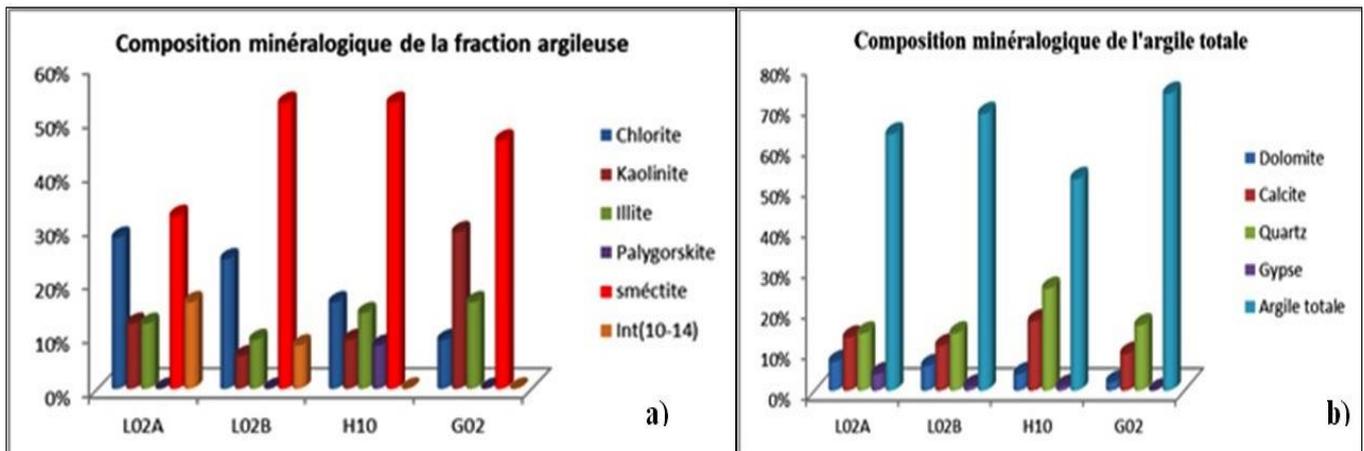


Figure 03 : Histogrammes de la composition minéralogique; a) Minéraux argileux; b) Argile totale

Le dépouillement des spectres longs effectués sur des lames désorientées a montré que la réflexion (060) se positionne

vers 1,49Å (Fig.04). Ce qui suggère une smectite de type di-octaédrique [11, 15 et 8].

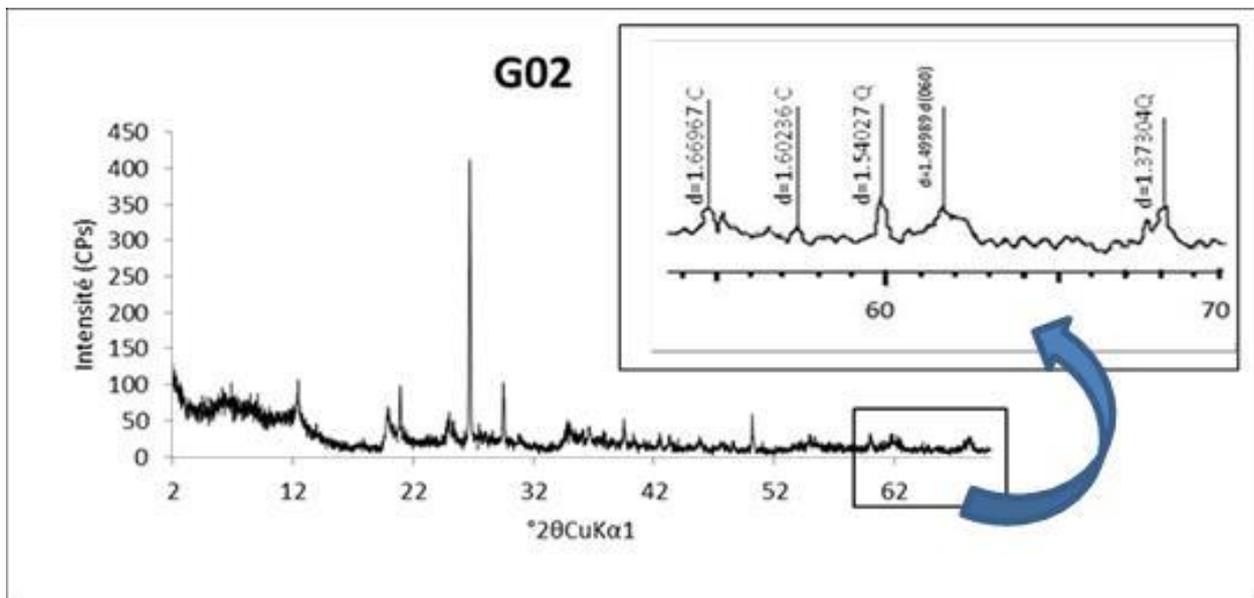


Figure 04 : Diffractogramme sur poudre désorientée montrant la position de la réflexion (060)

L'estimation de l'abondance relative de la montmorillonite et de la beidellite qui font partie du groupe des smectites di-octaédriques a été identifiée par l'interprétation des diffractogrammes des lames orientées préparées selon la procédure de saturation au lithium [10,5et14]. Cette méthode est appelée test de Hofmann et Klemen, dont le principe est d'éliminer les charges octaédriques par passage du lithium en position octaédrique [8]. En effet et

après solvatisation, les montmorillonites qui, n'ayant plus de charges tétraédriques n'auront plus de charges octaédriques et ne pouvant plus fixer l'éthylène-glycol resteront donc à 10 Å ; ceci n'est pas notre cas. En revanche, les beidellites qui possèdent des charges tétraédriques auront conservé leur aptitude de gonflement (Fig. 05), ce qui confirme que notre smectite est totalement représentée par de la beidellite [4].

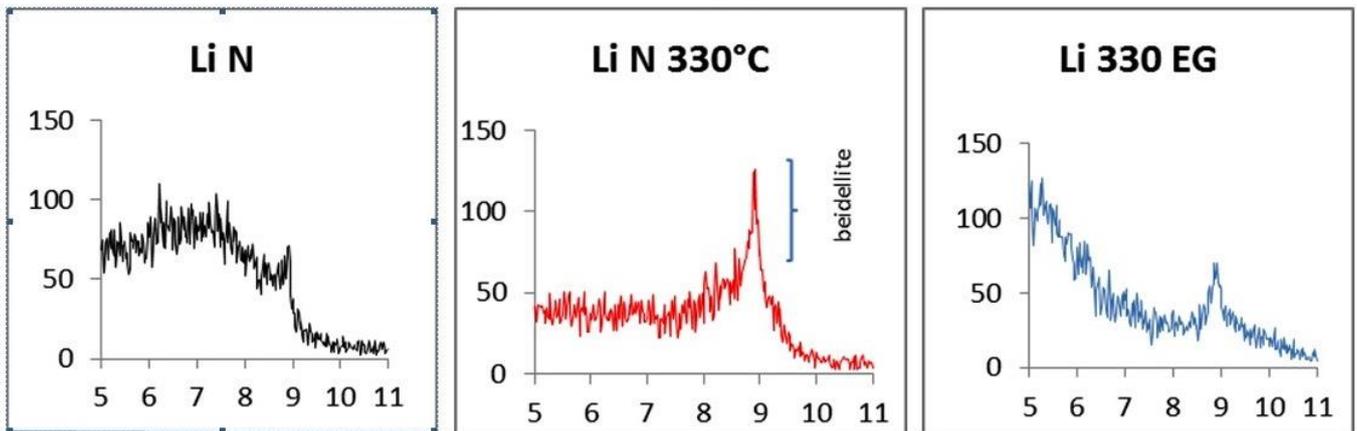


Figure 05: Diffraction patterns of samples prepared according to the "lithium saturation" method (Li N : sample saturated with lithium; Li N 330°C : sample saturated with Li after heating to 330°C for 2h; Li 330 EG : sample heated after solvation by ethylene-glycol overnight)

3.2 Characterisation physico chimique

3.2.1 Composition chimique

The chemical composition of the samples is reported in table 01. These results show that the most abundant oxides are SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO and K_2O , and are in agreement with the data of the

mineralogy. Silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) indicate the high proportion of aluminosilicates and the low proportion of quartz. Magnesium (MgO) confirms the presence of dolomite, palygorskite and beidellite. Potassium (K_2O) testifies of the presence of illite. Iron (Fe_2O_3) indicates the presence of beidellite whereas calcium (CaO) reveals the presence of carbonates and sulfates (calcite, dolomite and gypsum).

Tableau 01 : Résultats de l'analyse chimique des argiles

Ech.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	Paf	Σ	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
L2B	46,48	0,66	13,51	5,18	0,04	3,73	7,64	2,79	1,78	0,31	0,00	17,94	100,07	3,44
L2A	43,54	0,68	13,02	4,67	0,02	3,04	12,40	1,56	1,86	0,25	0,00	19,00	100,02	3,34
H10	46,40	0,65	11,67	4,75	0,03	3,88	11,36	1,00	1,66	0,27	0,00	18,45	100,12	3,98
G02	46,52	0,75	14,88	5,90	0,05	2,97	7,20	1,04	1,95	0,22	0,00	16,78	98,25	3,13

The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio varies between 3,13 and 3,98 confirming the presence of smectites [2].

3.2.2 Analyse granulométrique

The granulometric analysis (Fig.06) shows that the clay fraction (inferior to 2 μm) is of the order of 17 to 30 %, and the one between 2 and 63 μm is 70 to 82% with

absence of the fraction > 63 μm . These results confirm the data of the mineralogy and the very high rate of the clay fraction (52 - 72%) on the one hand and the very high specific surface of the samples on the other hand.

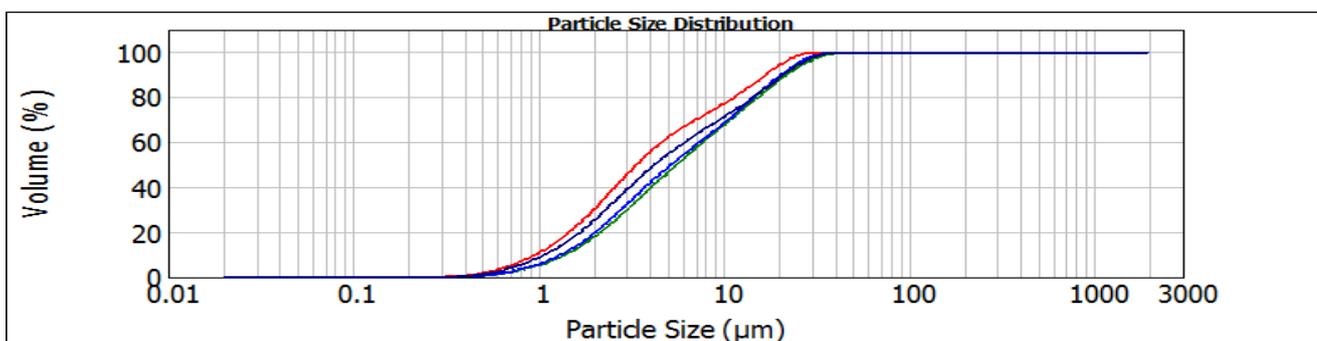


Figure 06 : Curves of granulometric analysis of different clay fractions

3.2.3 Analyse morpho structurale

Les observations au MEB ont confirmé les données qualitatives et quantitatives de l'analyse minéralogique. On constate la large dominance de la smectite sur la kaolinite.

La smectite se présente sous forme d'un empilement de feuillets qui recouvrent des paquets de plaquettes hexagonales de kaolinite (Fig.07).

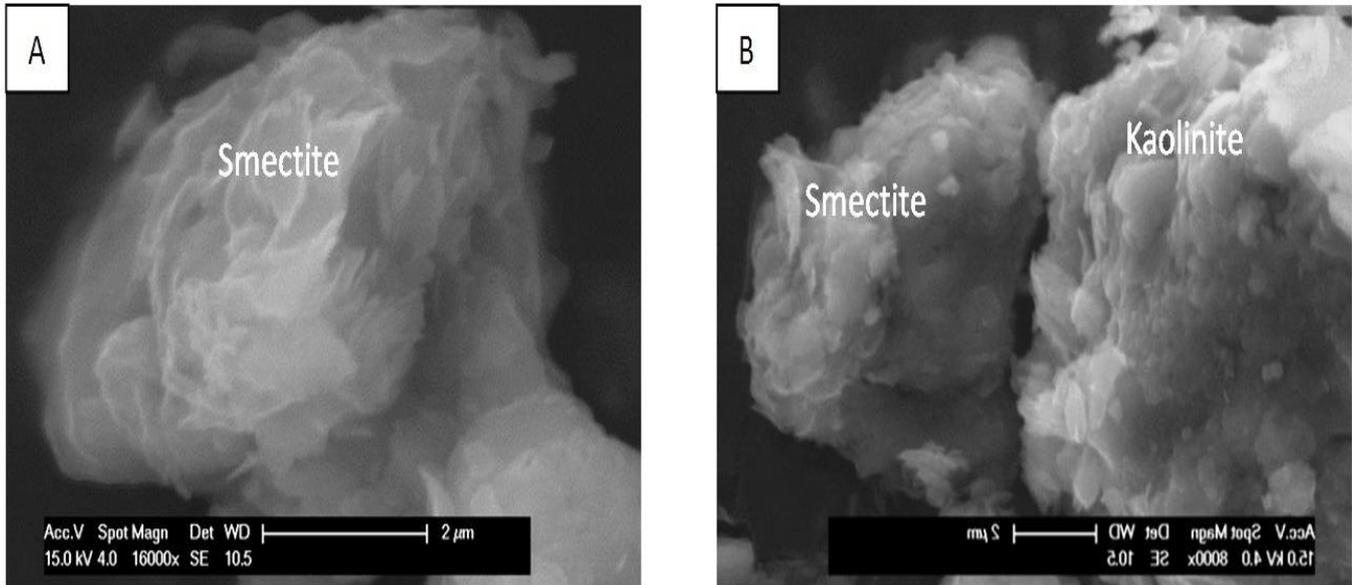


Figure 07: Photos MEB de l'argile brute. A: empilement des feuillets de smectite. B: kaolinite dans la smectite

3.2.4 Détermination de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique

Le calcul de la capacité d'échange cationique (CEC) ainsi que la surface spécifique (SS) (Tab.02) révèle que les valeurs de la CEC sont comprises entre 23, 63 et 29,83, et celles de la SS sont de l'ordre 142 à 182. Ces dernières sont légèrement inférieures aux valeurs des minéraux argileux de référence, ceci est probablement dû à l'hétérogénéité des échantillons. Il faut aussi noter que les analyses ont été effectuées sur des échantillons bruts.

Tableau 02 : valeurs de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique

Echantillon	H10	G02	L02B	L02B
CEC	23,63	29,83	29,40	29,53
SS	142	182	181	181

3.3 Essais de valorisation

3.3.1 Effet du pH

Afin de choisir les conditions optimales pour le déroulement des essais et le suivi de la cinétique d'adsorption, on a procédé à la détermination de l'intervalle idéal du pH où se déroulera le phénomène de fixation du cuivre sur l'argile en éliminant le phénomène de précipitation de cuivre sous forme d'hydroxyde de cuivre

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ d'une part et le phénomène où il n'y aura que la fixation des ions H^+ au lieu des ions Cu^{2+} par l'argile. Pour cela on a dosé le cuivre résiduel sans et avec contact avec l'argile à des valeurs de pH croissants allant de 2 à 10.

Les résultats obtenus (fig.08) montre que la précipitation du cuivre débute à un $\text{pH} > 4$ et atteint les 99% à un $\text{pH} = 10$ alors que la fixation du cuivre par l'argile se fait à un $\text{pH} > 2$ (Fig. 09). La combinaison des résultats des deux essais nous permet de retenir la valeur d'un $\text{pH} = 4$ comme valeur idéale pour les essais d'adsorption.

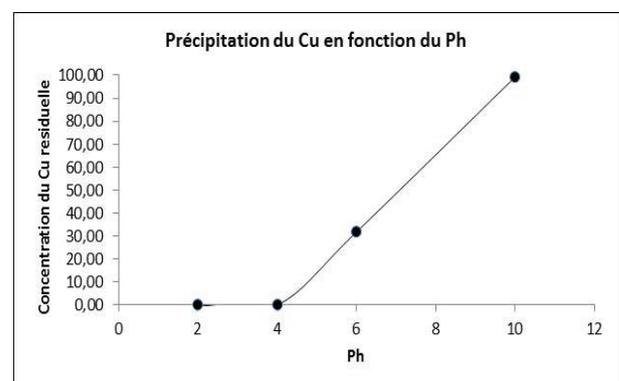


Figure 08: Précipitation du cuivre en fonction du pH

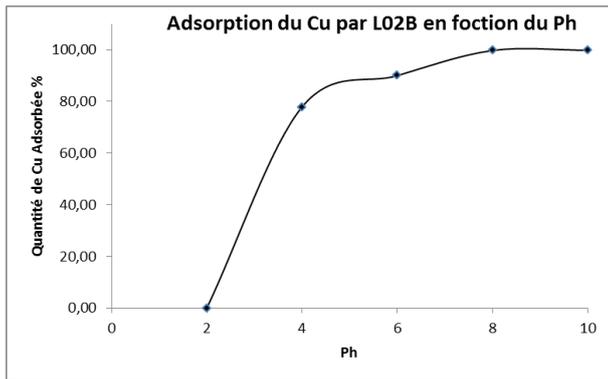


Figure 09: Adsorption du cuivre par l'argile en fonction du pH

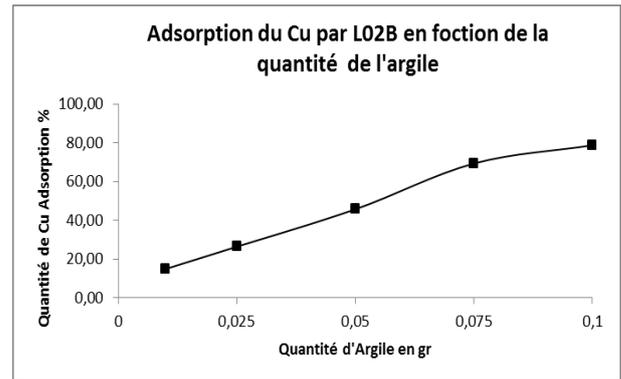


Figure 11: Adsorption du cuivre en fonction de la quantité d'argile

3.3.2 Effet de temps de contact

Pour connaître le temps de contact optimal et son influence sur l'adsorption du cuivre sur l'argile, on a mis en contact 200 mg d'argile avec 50 ml d'une solution mère dont la concentration initiale est de 50 mg/l de nitrate de cuivre ($\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et sous agitation pendant des intervalles de temps croissant (5', 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105', 120' et 180') à un pH initial de 4. Les résultats obtenus (Fig. 10) montrent que la cinétique d'adsorption était très rapide et le maximum de cuivre fixé sur l'argile est atteint dès les cinq (05) premières minutes - temps qui est pris comme référence pour le reste des essais-

3.3.3 Effet de la quantité d'argile

Pour voir l'influence de la quantité d'argile sur le phénomène d'adsorption, on a mis en contact et sous agitation, 50 ml de la solution mère avec une concentration fixe de 50 mg/l de ($\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) avec des quantités variables d'argile (10, 25, 50, 75 et 100 mg) à un temps de contact fixe de cinq (05) minutes et à pH = 4. Le résultat obtenu (Fig. 11) révèle que le rendement d'adsorption est proportionnel à la quantité d'argile.

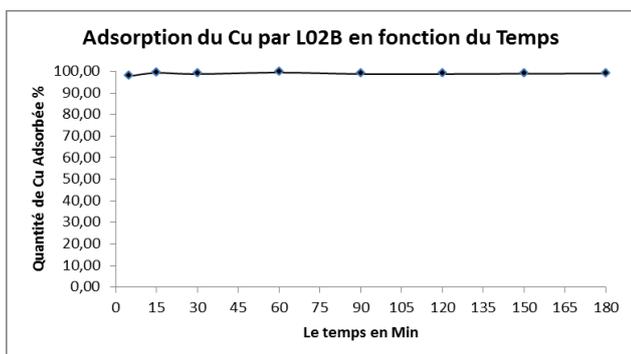


Figure 10: Adsorption du cuivre par l'argile en fonction du temps

4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La caractérisation minéralogique et physico chimique des argiles brutes d'âge Miocène moyen de la région de Loutaya a montré que celles-ci sont composées de plus de 50% de fraction argileuse. Le minéral argileux le plus abondant est la beidellite avec des propriétés physicochimiques intéressantes pour sa valorisation dans le domaine d'adsorption. Les essais d'adsorption du cuivre ont montré que la cinétique de fixation est très rapide et que ces argiles ont un pouvoir adsorbant très important. Nous avons observé après un temps de contact de 5 minutes une adsorption très élevée de cuivre, estimée à 11,3 mg par 200 mg d'argile brute. Cependant en comparaison avec les travaux antérieurs [16] effectués sur des argiles de type smectite (bentonite), un prétraitement, soit par activation ou par purification, est recommandé afin d'améliorer les capacités d'adsorption de cette argile brute.

REFERENCES

- [1] Chebbah M. (2007) : Lithostratigraphie, Sédimentologie et Modèles de Bassins des dépôts néogènes de la région de Biskra, de part et d'autre de l'Accident Sud Atlasique (Zibans, Algérie). Thèse de l'université Mantouri, Constantine 479 p.
- [2] Clément M., Lozet J. (2011) : Dictionnaire encyclopédique des sciences du sol. 733p. Edition TEC & DOC.
- [3] Cook H. E., Johnson P. P. D., Matti J. C. & Zemmels I. (1975): Methods of sample preparation and x-ray diffraction data analysis, X-ray mineralogy laboratory. pp. 999 -1007. In: Init. Repts. DSDP (Hayes D. E., Frakes L. A. et al.), 28. Washington (U.S. Govt. Printing Office).
- [4] Fagel N., Boski T., Likhoshway L. & Oberhaensli H. (2003): Late Quaternary clay Mineral record in Central Lake Baikal (Academician Ridge, Siberia). Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology, 193, 159-179.
- [5] Fagel N., C. Robert, M. Preda, J. Thorez (2001): Smectite composition as a tracer of deep circulation: the case of the Northern North Atlantic Marine Geology 172 (2001) 309-330.

- [6] Gilbert, F. D. 2004: Méthode Utilisée Pour la Détermination de la Surface Spécifique d'un Sol, Utilisation d'un Spectrophotomètre. Section géotechnique, génie civil, Université Laval, Dossier technique 10.
- [7] Guiraud R. (1972): Notice explicative de la carte géologique au 1/50 000, service géologique de l'Algérie.
- [8] Holtzapffel T. (1985): Les Minéraux Argileux : Préparation, Analyse diffractométrique et détermination, pp. 77-109. Société Géologique du Nord, France. Publication n°12
- [9] LAFFITTE R. (1939): Etude géologique de l'Aurès. Bull. Serv. Carte géol. Algérie, 2ème Série. Stratigraphie. Descriptions. Régionales. N°15
- [10] Lim, C.H., Jackson, M.L., 1986: Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. Clays. Clay Miner. 34, 346-352.
- [11] Millot G. (1964): Géologie des argiles : Altération, sédimentologie, géochimie. Ed. Masson et Cie, Paris, 499 p.
- [12] Moore D. M. & Reynolds R. C. (1989): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 332p.
- [13] Murray, H. H. (2000): Traditional and new applications for kaolin, Smectite, and Palygorskite: a general Overview: Applied Clay Science, V. 17, N°. 5-6.
- [14] Thorez J. (2000): Cation-saturated swelling physils: an XRD revisitiation. pp. 71-85 in: Proceedings of the First Latin-American Clay Conference (C.F. Gomes, editor). Associacao Portuguesa de Argilas, Madeira.
- [15] Thorez J. (2003): L'argile, minéral, pluriel. Bull. de société royale des sciences de Liège, Vol. 72, 1, pp. 19-70.
- [16] Youcef L. Achour L(2006): Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Courrier du Savoir N°7 . pp.59-65.