

Comprendre la réactivité d'un métakaolin

Koffi Julien N'dri¹, Claire Roiland², Annabelle Phelipot¹, Laurent Le Pollès², Christophe Lanos¹

¹: Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique Université de Rennes

²: Institut des Sciences Chimiques de Rennes Université de Rennes

RESUME Dans le contexte du développement durable, l'étude de l'évolution du potentiel réactif des sols argileux activés thermiquement pour des applications cimentaires ou géopolymères est pertinente. Cette étude compare quatre argiles naturelles composées de kaolinite, de quartz, d'illite et de goéthite en proportions variables, en s'intéressant plus particulièrement à leur niveau de cristallinité et à son impact potentiel sur leur réactivité chimique sans anticiper sur l'évaluation de leur réactivité pouzzolanique. L'objectif principal est d'évaluer les différences de cristallinité entre ces argiles à l'aide de multiples techniques analytiques. Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR) ont été réalisées afin de caractériser la structure cristalline des minéraux présents et de les classer selon leur degré de cristallinité. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux obtenus par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide ²⁷Al. L'interprétation des résultats de ces différentes analyses met en évidence une corrélation entre le degré de cristallinité des argiles et leur réactivité.

Mots-clefs Métakaolin, Calcination Flash, Cristallinité, RMN du solide, Réactivité

I. INTRODUCTION

Les métakaolins, produits par activation thermique de la kaolinite, sont des matériaux amorphes ou partiellement amorphes, largement étudiés pour leurs propriétés pouzzolaniques et leur réactivité dans les systèmes cimentaires. Bien que leur structure apparaisse désordonnée à l'échelle cristallographique, leur ordre local révèle une grande diversité de coordinations atomiques et d'environnements chimiques, notamment autour des atomes d'aluminium et de silicium. Selon (Izadifar *et al.*, 2020), la déshydroxylation de la kaolinite résulte de l'élimination d'eau par condensation de groupes hydroxyles adjacents. Ce processus induit la formation de nouvelles coordinations de l'aluminium, notamment en configurations tétraédriques Al^{IV} et pentacoordonnées Al^V. Cependant, l'étude des configurations en Al ne permet pas d'expliquer entièrement les proportions observées d'aluminium en coordinations locales IV, V et VI. Des études complémentaires (Rocha et Klinowski, 1990) ont mis en évidence une réorganisation de l'ordre local du silicium lors de la transformation de la kaolinite en métakaolin. Cette réorganisation génère une gamme d'environnements structuraux notés Q_m(nAl), où m désigne le nombre d'atomes de silicium voisins et n le nombre d'aluminium de substitution, pouvant coexister avec Al^{IV}, Al^V et Al^{VI}. Cette complexité structurale traduit une hétérogénéité de la phase amorphe du métakaolin dans laquelle peuvent subsister des régions anhydres, des hydroxyles résiduels isolés, ainsi que des configurations Q₄ et Q₃ typiques de silicates partiellement réticulés. Ces observations soulignent la nécessité d'études approfondies pour mieux comprendre la structure fine du métakaolin et ses implications sur sa réactivité.

Les argiles et minéraux argileux varient en termes de composition chimique, de structure et de concentration sous l'effet de l'altération atmosphérique et hydrothermale et aussi des conditions environnementales. Ces phyllosilicates se présentent sous forme de feuillets à l'échelle microscopique et sont composés de minéraux argileux tels la kaolinite, l'illite, la montmorillonite issue de la bentonite et la latérite, ainsi que des impuretés réparties sous forme de minéraux associés tels que le quartz, les carbonates, les feldspaths et les oxydes de fer et d'aluminium.

La kaolinite est constituée de deux feuillets aluminates et silicates, et de deux surfaces intercalaires distinctes. Les couches adjacentes sont liées par une liaison hydrogène impliquant des groupes aluminols (Al-OH) et siloxane (Si-O). Ses feuillets élémentaires sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (Fernandez *et al.*, 2011). La faible substitution isomorphe entre les couches tétraédriques et octaédriques entraîne une faible capacité d'échange cationique et une faible surface spécifique (Prandel *et al.*, 2017) (Rengasamy *et al.*, 1975). L'étude de (Parker, 1969) confirme qu'il existe diverses kaolinites naturelles constituées de feuillets sensiblement identiques qui diffèrent entre elles par la façon dont ces feuillets sont empilés. (Brigatti *et al.*, 2006) ont indiqué que le degré variable de désordre « couramment observé dans les minéraux kaoliniques peut être expliqué en termes de défauts d'empilement ou d'anomalies » dans la structure cristalline. Selon (Cases *et al.*, 1982), la présence de certains ions, tels que le fer, entre les couches interfoliaires ou dans la couche octaédrique, semble principalement responsable des variations des propriétés physicochimiques, en particulier du nombre de défauts aléatoires des kaolinites. En effet, une forte teneur en fer structural est corrélée à la fréquence des défauts structuraux et peut être associée à un déplacement de la position de la vacance octaédrique. Ce type de défaut a pour conséquence de créer, dans la kaolinite désordonnée, des domaines où la structure hydroxylique devient semblable à celle de la dickite. Les kaolinites les plus désordonnées possèdent une teneur en fer qui peut atteindre environ 1% exprimée en Fe₂O₃ et une proportion de configuration hydroxylique de type dickite d'environ 50% (Mestdagh *et al.*, 1982). (Brindley *et al.*, 1986) confirment cela en montrant que plus la teneur en goëthite (Fe₂O₃) est élevée plus le désordre structural des minéraux kaoliniques est important. Le désordre structural présent dans les argiles brutes constitue un facteur déterminant à leur réactivité pouzzolanique après calcination comme l'ont montré (Tironi *et al.*, 2012)(Bich *et al.*, 2009). En effet, plus le désordre structural est important, plus la réactivité pouzzolanique et la résistance à la compression sont importantes par rapport à une argile plus cristalline avec une teneur équivalente en kaolin. (Drits et Tchoubar, 1990) ont effectué des calculs détaillés établissant que certains défauts sont à l'origine des variétés structurales des kaolinites. Selon (Brigatti *et al.*, 2006), les diagrammes DRX des kaolinites ordonnées et désordonnées se différencient par la structure des pics (étroits et nets) pour des kaolinites ordonnées, larges et moins bien définis pour des kaolinites désordonnées. La spectroscopie IR permet de déterminer le désordre structural et d'estimer un classement des échantillons analysés en trois catégories (ordonnée, partiellement ordonnée et désordonnée) selon leur indice de cristallinité (Brindley *et al.*, 1986). La spectroscopie IR se présente donc comme une méthode capable d'estimer le degré d'ordre et désordre de la kaolinite mal cristallisée.

Le présent article vise à caractériser en détail la composition chimique et la distribution des environnements atomiques dans différentes argiles et dans les métakaolins associés, afin d'élucider les mécanismes sous-jacents à leur formation et leur comportement réactif. Une analyse quantitative de ces argiles hétérogènes par les techniques telles que l'infrarouge (IR), l'ATG, la DRX et la RMN du ²⁷Al semble nécessaire pour comprendre leur réactivité liée à l'apparition des coordinations en Al^V et Al^{IV} dans les argiles calcinées.

II. MATERIAUX ET METHODES

Cet article présente l'étude d'ordre structural de quatre argiles naturelles H, B, K2 et S riches en kaolinite à des proportions différentes et d'autres minéraux tels que le quartz (SiO_2), des oxydes de fer (Fe_2O_3 , FeOOH) et d'illite ou muscovite. Ces argiles ont été calcinées entre 500 et 800°C à l'aide d'un calcinateur Flash (Rojo *et al.*, 2016) équipé d'un brûleur à gaz (propane). La technique de calcination Flash permet d'obtenir des matériaux métastables avec des morphologies complexes présentant une meilleure réactivité chimique et pouzzolanique. Nous avons déterminé la composition minéralogique initiale ainsi que celle des produits de calcination de ces argiles après une calcination Flash avec une température de consigne de 750°C (Rojo *et al.*, 2016). Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre FTIR Nicolet Avatar 320. Des échantillons de quelques milligrammes ont été dispersés sur le support afin d'enregistrer des spectres optimaux dans les plages de 4000 à 400 cm^{-1} avec une moyenne de 16 scans. Le degré de désordre structural des kaolinites a été déterminé par deux approches numériques basées sur les indices de cristallinité.

- (i) L'approche de (Russell et Fraser, 1994)(Madejová et Komadel, 2001) consiste à calculer un indice de cristallinité à partir des intensités de certains modes vibrationnels $\text{CI}_1 = I(\nu_1) / I(\nu_3)$ et $\text{CI}_2 = I(\nu_4) / I(\nu_1)$, avec $I(\nu_1)$, $I(\nu_3)$ et $I(\nu_4)$ les intensités de la bande d'élongation OH à 3695, 915 et 3620 cm^{-1} respectivement. Les kaolinites peuvent ainsi être classées en termes de structures :

- peu ordonnées si $\text{CI}_1 < 0,7$ et $\text{CI}_2 > 1,2$,
- partiellement ordonnées si $0,7 < \text{CI}_1 < 0,8$ et $0,9 < \text{CI}_2 < 1,2$,
- ordonnées si $\text{CI}_1 > 0,8$ et $\text{CI}_2 < 0,9$.

- (ii) La seconde méthode (Bich *et al.*, 2009)(Cases *et al.*, 1982) basée sur un ensemble de pics situés entre 3500 et 3700 cm^{-1} , plus précisément, les vibrations de valence des groupes OH traduits par des bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3655, 3672, 3695 cm^{-1} , correspondant aux groupes OH de surface externe sensible aux perturbations des liaisons hydrogènes dues à des déplacements ou à des substitutions isomorphes. Les OH situés au sein de la couche de gibbsite (forme cristalline de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$) présentent une absorption à une fréquence de 3620 cm^{-1} correspondant à des OH internes (Parker, 1969). Cette méthode est quantifiée par le rapport des intensités suivantes :

- P_0 est le rapport des raies I/I_0 (3620 cm^{-1}) et I/I_0 (3700 cm^{-1}).
- P_2 est le rapport des raies I/I_0 (3670 cm^{-1}) et I/I_0 (3650 cm^{-1}),

P_0 et P_2 représentent la transmittance calculée pour chaque échantillon, avec (I) l'intensité transmise avec l'échantillon et (I_0) l'intensité sans échantillon.

Selon (Bich, 2005)(Cases *et al.*, 1982), la kaolinite est dite bien ordonnée si $P_0 > 1$ et $P_2 < 1$, et désordonnée, si la bande à 3670 cm^{-1} disparaît et P_2 ne peut pas être défini.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces quatre argiles ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'PERT PRO MPD dans une configuration $\theta-\theta$, équipé d'un tube PANalytical à anticathode de Cu (45kV- 40mA) filtré par du Ni ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et d'un détecteur rapide à haute résolution RTMS PANalytical X'Celerator en mode scanning (2,2 mm de longueur active). L'enregistrement est effectué entre 4° et 75° en 2θ . La détermination de l'indice de cristallinité par la diffraction des rayons X apparaît parfois difficile à obtenir à cause de la présence d'autres minéraux entraînant parfois des chevauchements des pics. La méthode de l'indice de Hinckley (HI) (Plançon *et al.*, 1988) s'est avérée moins efficace à cause de sa sensibilité aux impuretés telles que le quartz, les hydroxydes de fer, la smectite et l'halloysite provoquant des changements des valeurs des indices de cristallinités (IC) et des écart-types importants dans les résultats (Aparicio et Galán,

1999)(Aparicio *et al.*, 2006). L'indice nommé AGFI (Aparicio-Galán-Ferrell Index) défini par Aparicio et Galán a ici été préféré à l'indice HI. L'indice AGFI est la somme des intensités ou hauteurs de pics des minéraux kaoliniques 1-10 (IA) et 11-1(1B) divisée par deux fois la hauteur du pic de la réflexion 020 (IC). Selon (Aparicio et Galán, 1999)(Aparicio *et al.*, 2006), les kaolinites sont considérées à :

- Faible défaut si l'indice AGFI est compris entre 1,25 et 1,6,
- Fort défaut, si l'indice AGFI est inférieur à 0,9,
- Défaut moyen, si l'indice AGFI est intermédiaire.

Les analyses thermiques ont été effectuées à l'aide d'une ATG-TD « Pyris Diamond » Perkin Elmer sur un échantillon placé dans un creuset en platine ($m = 11,527$ mg). L'analyse est effectuée entre l'ambiante 25°C et 950°C avec une rampe de chauffe de 5°C/mn, sous un flux de N₂O₂ (100 ml/mn) suivi d'un palier isotherme de 15 minutes sous air synthétique (80 ml/mn). La méthode des tangentes a été utilisée pour mesurer la perte d'eau liée à la déshydroxylation des minéraux argileux dans le but de déterminer la teneur des composés minéralogiques qui les constituent. La mesure consiste à relever des pertes de masse, lors de la déshydratation et la déshydroxylation entre 25 et 950°C. En se référant aux estimations et compositions minéralogiques obtenues en DRX à partir du logiciel « Profex », l'ATG nous a permis de faire une comparaison des proportions obtenues. La difficulté à déterminer les teneurs des compositions minéralogiques (kaolinite et illite) après calcination résulte de la présence de l'illite qui a une température de déshydroxylation pouvant interférer avec celle de la kaolinite.

Les expériences RMN du ²⁷Al ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance III 300, dans un champ magnétique de 7 Tesla pour les argiles brutes avec une simple impulsion, un temps de relaxation (D₁) de 3 s et un nombre de scans (NS) de 256. Les expériences de RMN du ²⁷Al des argiles calcinées ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance III 600, dans un champ magnétique de 14 Tesla à l'aide d'une simple impulsion, un temps D₁ de 2 s et NS égal à 5120. Les échantillons sont placés dans des rotors en zirconium de 4 mm et une rotation à l'angle magique de 12 kHz est appliquée. Un champ magnétique plus élevé a été préféré pour les argiles calcinées, de sorte à réduire les effets quadripolaires du second ordre (éliminer les bandes latérales de rotation). Cela permet d'obtenir une meilleure résolution et de différencier les différentes résonances (Smith et van Eck, 1999). Les déplacements chimiques du ²⁷Al ont été référencés au nitrate d'aluminium (Al(NO₃)₃) en solution dans D₂O, avec un signal bien défini à 0 ppm ($\delta_{iso} = 0$ ppm).

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les spectres infrarouges des argiles H, B, K2 et S (Tableau 1) ont été analysés afin d'attribuer les bandes d'absorption caractéristiques. Cette attribution, couplée à une évaluation qualitative basée sur certaines signatures spectrales spécifiques, permet d'estimer le degré de désordre structural de ces différentes argiles. Les kaolinites peuvent se distinguer par les différences de position et d'intensité relative de leurs bandes d'élongation OH. En effet, le désordre dans la kaolinite est détectable principalement dans la région d'élongation OH. Quatre bandes d'absorption bien résolues, situées approximativement à 3695, 3670, 3650 et 3620 cm⁻¹, traduisent un ordre structural élevé des échantillons. Alors que les bandes à 3620 et 3700 cm⁻¹ restent globalement inchangées, le doublet à 3669 cm⁻¹ et 3652 cm⁻¹ peut être remplacé par une seule bande large à 3653 cm⁻¹ avec un épaulement à 3668 cm⁻¹. Ce motif est typique des kaolinites désordonnées ou partiellement ordonnées (Brigatti *et al.*, 2006). Un élargissement général de toutes ces bandes confirme un fort

degré de désordre dans la kaolinite. Les spectres IR des argiles brutes illustrant les bandes entre 3620 et 3700 cm^{-1} sont présentés (Fig. 1). Le résultat du calcul des indices de cristallinité est résumé dans le Tableau 1.

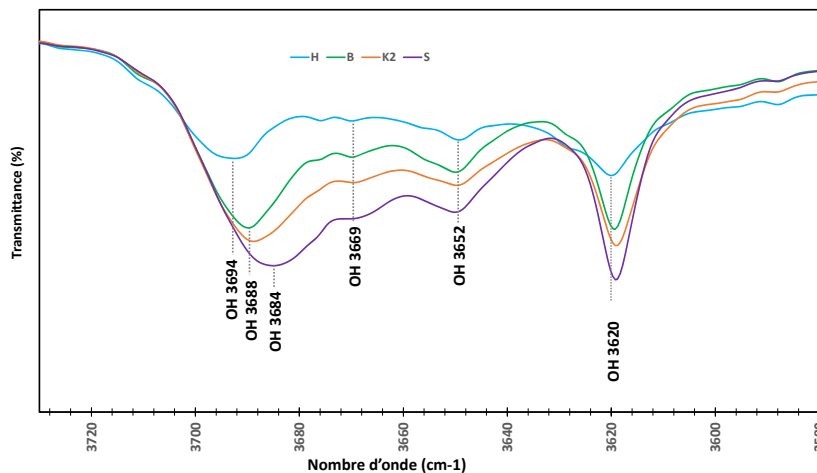


FIGURE 1. Spectres IR des argiles brutes

TABLEAU 1. Lien entre la structure cristalline et les résultats obtenus en IR

Argiles	CI ₁	CI ₂	P ₀	P ₂	Types de défauts	
					Règle de (Bich, 2005)	Règle de (Madejová et Komadel, 2001)
H	0,30	1,11	1,11	0,86	Bien ordonnée	Non respectée
B	0,38	1,01	1,01	0,90	Bien ordonnée	Non respectée
K2	0,42	1,01	1,01	0,98	Bien ordonnée	Non respectée
S	0,44	1,05	1,05	1,04	Non respectée	Non respectée

Les diagrammes DRX des argiles brutes (Fig. 2) montrent qu’elles sont principalement constituées de kaolinite (K) de quartz (Q) d’illite (I) et d’oxyde de fer (hématite (H) et goethite (G)). Les argiles S, K2 et B brutes présentent de très forts pics de kaolinite ($2\theta = 12,34^\circ$). La faible intensité du pic à $2\theta = 12,34^\circ$ dans l’argile H avant calcination indique qu’elle a une structure moins ordonnée que les argiles S, K2 et B. La comparaison des diagrammes de diffraction des argiles brutes et leurs produits de calcination montrent une diminution des pics de kaolinite (K) après calcination à 750°C . Dans le cas de l’argile H, tous les pics correspondant à la kaolinite ont disparu indiquant une perte de cristallinité très importante.

La cristallinité de la kaolinite présente dans les minéraux argileux peut être évaluée à partir de l’analyse du fond diffus de la diffraction des rayons X (DRX), notamment dans l’intervalle angulaire $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour quantifier ce paramètre (Hinckley, 1962) (Plançon *et al.*, 1988). Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d’adopter la méthode développée par (Aparicio *et al.*, 2006) aux argiles brutes, en raison de sa simplicité d’application et de sa pertinence pour les systèmes contenant majoritairement de la kaolinite et d’autres minéraux associés. Les indices AGFI obtenus sont résumés dans le Tableau 2.

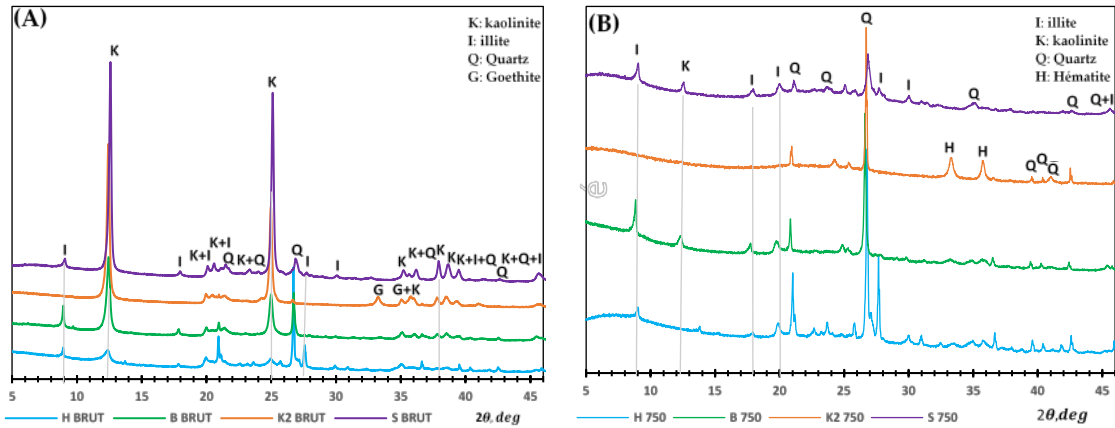


FIGURE 2. Diagrammes DRX des argiles avant (A) et après calcination (B)

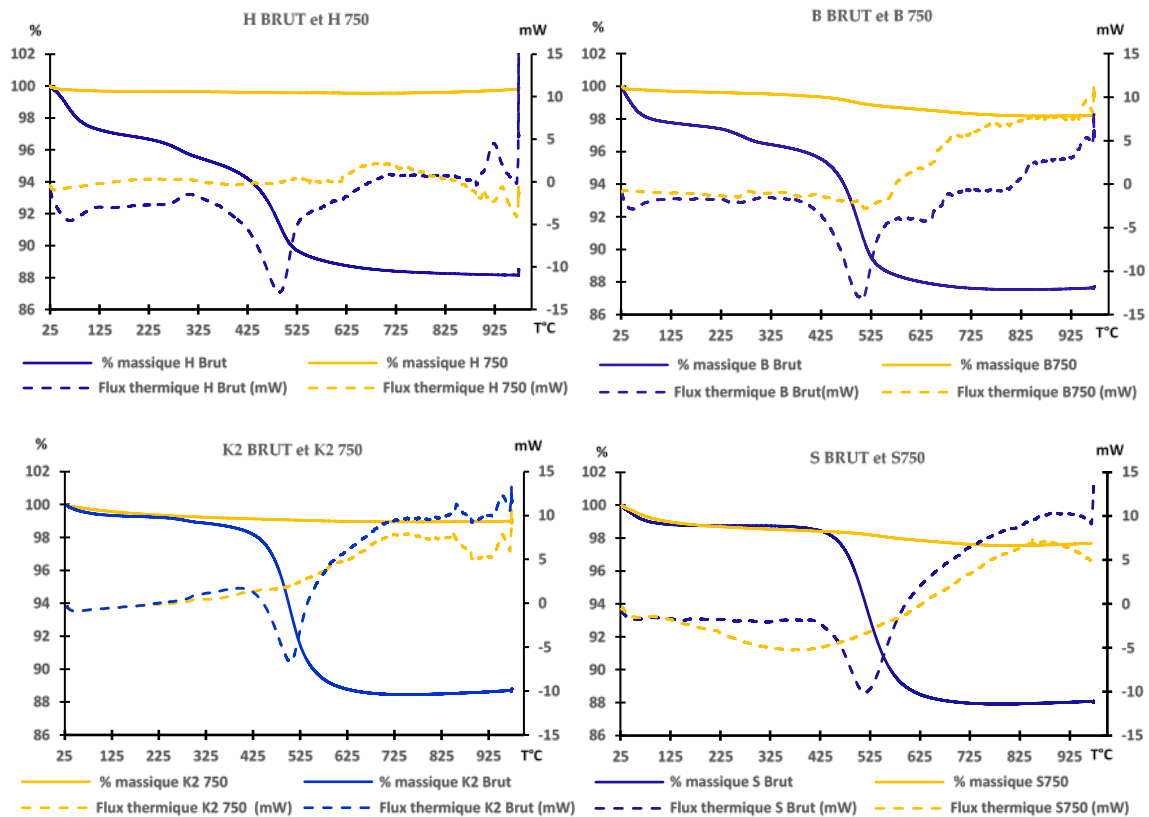


FIGURE 3. Thermogrammes ATG des argiles avant (bleu) et après calcination (jaune)

TABLEAU 2. Lien entre la structure cristalline et les résultats DRX. Q: Quartz, I: Illite, G: Goethite

Argile	AGFI	Minéraux associés	Types de défauts
H	0,61	Q, I, G	Kaolin à fort défaut
B	0,84	Q, I, G	Kaolin à fort défaut
K2	0,84	Q, G	Kaolin à fort défaut
S	1,04	Q, I, G	Kaolin à défaut moyen

L'analyse thermogravimétrique (Fig. 3) des échantillons d'argiles brutes et calcinées à 750 °C a permis de distinguer différentes étapes de pertes de masse associées à des processus physicochimiques spécifiques :

- Entre 25 et 200 °C, une perte due à l'évaporation de l'eau adsorbée,
- Entre 200 et 400 °C, une perte correspondant principalement à la déshydroxylation de la goethite, entraînant sa transformation en hématite,
- Entre 400 et 800 °C, une perte de masse attribuée à la déshydroxylation de la kaolinite (formation de métakaolin) et de l'illite (formation de méta-illite).

Sur la base de ces paliers thermiques, les teneurs relatives en métakaolin, en méta-illite, ainsi qu'en kaolinite résiduelle en fin de calcination ont été estimées. Les résultats quantitatifs obtenus sont présentés dans le Tableau 3. Les teneurs en minéraux argileux des argiles brutes sont estimées à l'aide de la méthode de Rietveld sur les analyses DRX. Ces teneurs, couplées aux pertes de masse identifiées par ATG, permettent d'estimer les teneurs des minéraux argileux transformés ou non transformés par une calcination à 750°C.

TABLEAU 3 : Teneur en argile avant et après calcination

Argile	Argile brute		Argile Calcinée à 750°C				
	Teneur en kaolinite (%)	Teneur en Illite (%)	Métakaolin (%)	Meta-illite (%)	Kaolinite restante (%)	Illite restante (%)	Taux de déshydroxylation (%)
H	49	28	48	27	Traces	Traces	99
B	74	12	58	9	15	2	79
K2	86	0	68	0	18	0	73
S	84	12	77	11	7	1	92

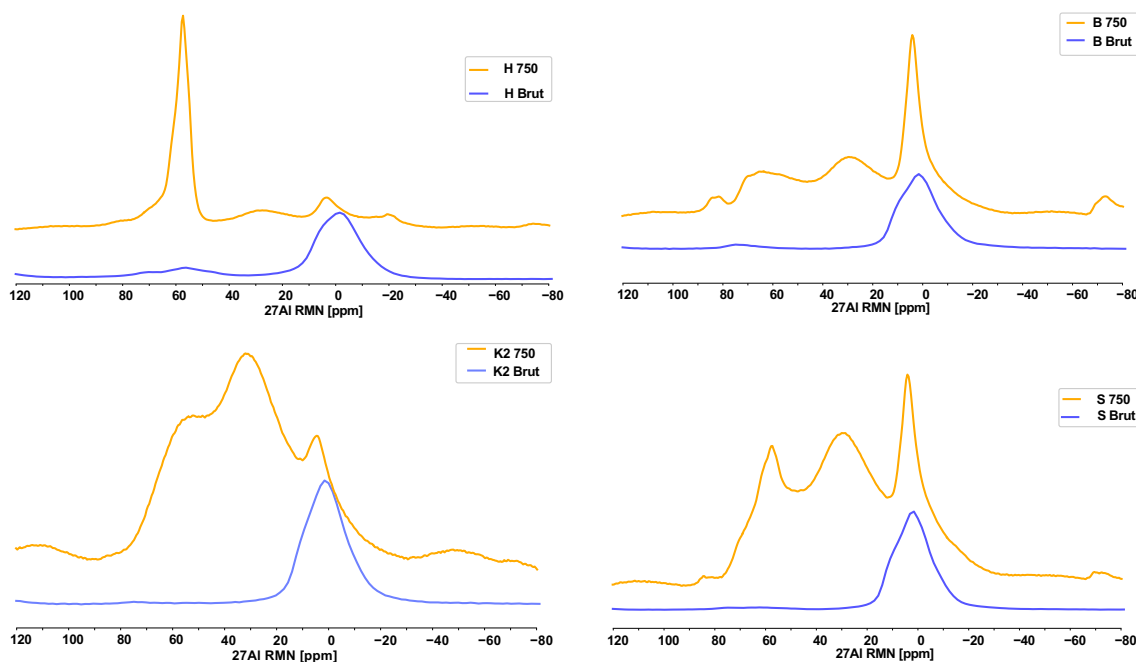


FIGURE 4. Spectres RMN du 27Al des argiles H, B, K2, et S avant et après calcination

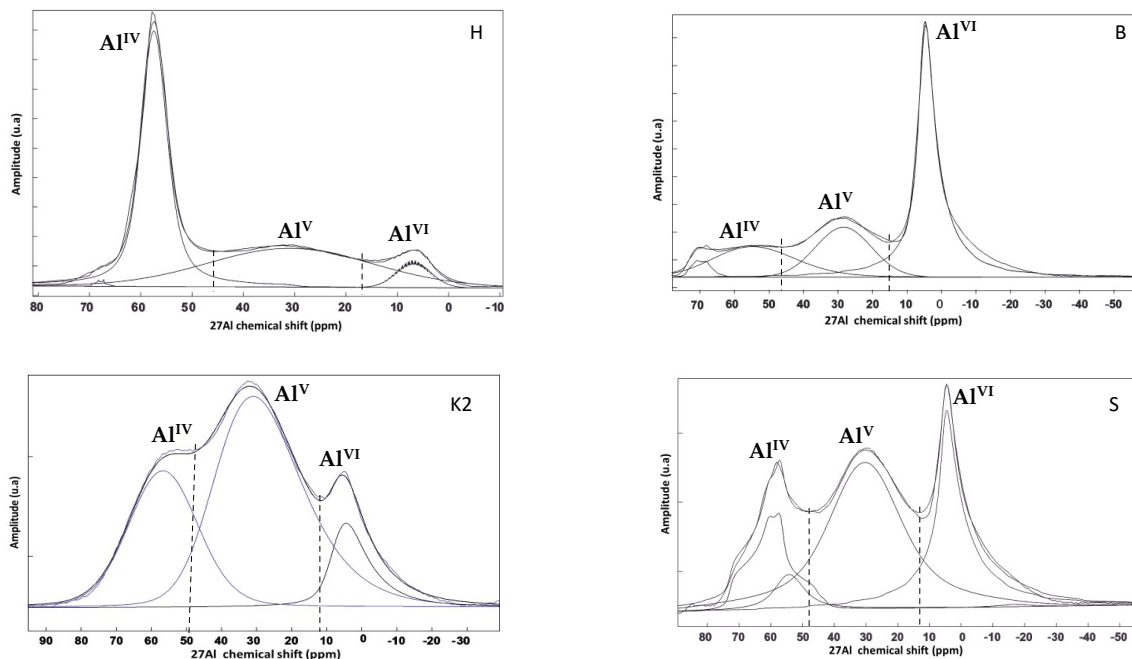


FIGURE 5. Spectres RMN MAS ^{27}Al des argiles H, B, K2 et S après calcination à 750°C . L'ajustement de chaque spectre est représenté par la courbe rouge.

L'analyse des spectres RMN (Fig. 5), traités à l'aide du logiciel DMFit (Massiot *et al.*, 2002), a permis de mettre en évidence la répartition des différents environnements de coordination de l'aluminium dans les échantillons de métakaolin thermiquement activés. Les ajustements sont réalisés en utilisant le modèle simplifié de Czjzek (CZ simple) afin de traduire le caractère désordonné de poudres comme des argiles naturelles (Zunino et Scrivener, 2024) associé dans certains cas (lorsqu'on observe deux populations distinctes) au modèle analytique traduisant l'interaction quadripolaire au second ordre dans le cas de système cristallin ou semi-cristallin (« int2quad » du logiciel Dmfit). L'association de ces deux modèles permet de simuler précisément la forme de raie quadripolaire affectée par l'anisotropie chimique, l'interaction quadripolaire (via la constante quadripolaire C_Q et η_Q) et l'orientation aléatoire (cas des poudres) (Jourdan, 2024)(Dabachi, 2017). Ces modèles ont permis de mettre en évidence l'existence de deux ou plusieurs structures du même environnement, légèrement différentes (Massiot *et al.*, 2002). Elles ont révélé la présence significative de sites en coordination tétraédrique Al^{IV} et penta-coordonnée Al^{V} , accompagnés d'une proportion résiduelle non négligeable d'aluminium en coordination octaédrique Al^{VI} dans tous les échantillons analysés.

La présence des sites Al^{IV} ($\delta_{\text{iso}} \approx 20 - 90$ ppm) est cohérente avec la formation d'un réseau aluminosilicaté désordonné à la suite de la déshydroxylation de la kaolinite. Les sites Al^{V} ($\delta_{\text{iso}} \approx 20 - 50$ ppm), souvent interprétés comme des états de transition ou des environnements structuraux perturbés, témoignent d'un réarrangement local de la structure après la calcination. Enfin, les sites Al^{VI} ($\delta_{\text{iso}} \approx 0 - 20$ ppm) indiquent une déshydroxylation incomplète ou la persistance de domaines faiblement réactifs. Les proportions obtenues à partir des ajustements principaux (donnée en %) sont résumés dans le Tableau 4, confirmant une évolution structurale vers une organisation amorphe, dominée par des environnements à coordination basse.

Les résultats obtenus après traitement des spectres RMN du ^{27}Al de ces argiles montre que les argiles riches en kaolinite (S, K2, B) présentent une forte proportion de Al^{VI} à l'état brut ($> 95\%$), car

la kaolinite contient l'aluminium exclusivement en coordination octaédrique. À l'inverse, les argiles riches en illite, étudiées par (Carroll *et al.*, 2005) et (Fernandez *et al.*, 2011), présentent une forte teneur en aluminium en coordination tétraédrique Al^{IV} avant calcination. Cela est confirmé, par l'argile H, plus riche en illite (28%) et moins en kaolinite, qui montre une proportion plus importante de Al^{IV} avant calcination (13,05%) et plus encore après calcination (~ 58%).

La présence de Al^{IV} (coordination intermédiaire qui n'existe pas dans les structures cristallisées à température ambiante) dans les échantillons calcinés résulte de la déstructuration partielle de la kaolinite (et parfois de l'illite) sous l'effet de la chaleur, formant une phase amorphe ou métakaolinique. La proportion de Al^{IV} est maximale dans K2 (58%) qui ne contient pas d'illite, ce qui pourrait nous emmener à penser que la formation d' Al^{IV} est due à la réorganisation de la kaolinite seule.

TABLEAU 4. Lien entre la structure cristalline (ordre/désordre) et les proportions relatives obtenues par RMN et ATG (KDM : Kaolin à défauts Moyen, KFD : Kaolin à Fort défauts)

Argile	Structure cristalline (selon DRX)	Perte (%) en Al^{VI}	Taux (%) en Al^{IV}	Taux (%) en Al^{IV}
H	0,61 (KFD)	37	57	43
B	0,84 (KFD)	81	44	56
K2	0,84 (KFD)	87	67	33
S	1,04 (KDM)	66	76	24

L'analyse comparative de ces 4 argiles, à partir des résultats de la RMN, de l'ATG et de la DRX, résumée sur la Fig. 5, montre que la structure cristalline influence le type de réorganisation structurale après calcination. L'argile S, la mieux structurée des quatre argiles, favorise l'apparition de Al^{IV} confirmant les résultats obtenus par (Rocha et Klinowski, 1990) montrant que la formation d'aluminium pentacoordiné est une étape transitoire avant d'atteindre la coordination Al^{IV} lors d'une calcination de kaolinite fortement cristalline. Cette phase Al^{IV} est décrite par (Rocha et Klinowski, 1990) comme des défauts structuraux largement et aléatoirement répartis dans les régions, et associés à une quantité notable de groupe OH résiduels. L'argile H structurellement plus désordonnée favorise directement la formation de Al^{IV} en passant très peu par un état intermédiaire stable. En effet, sa structure déjà amorphe favorise la transformation rapide en métakaolin Al^{IV} .

Les argiles K2 et B, bien qu'aillant des structures à défaut similaires, réagissent de façon différente à la transformation thermique. L'argile K2 favorise la formation de Al^{IV} et l'argile B la formation de Al^{IV} . Le désordre structural n'est donc pas une condition suffisante pour expliquer la formation d'une phase stable en aluminium pentacoordiné. La composition chimique est peut-être également un facteur de cette réaction.

En ce qui concerne la réactivité thermique, l'argile S ayant la structure la mieux ordonnée, favorise une excellente conversion en métakaolin, montrant qu'une argile à structure ordonnée peut être aussi très réactive, selon la nature des liaisons Al-OH.

L'argile H présente une conversion exceptionnelle (98%) avec une quasi-absence de kaolinite en fin de calcination. Confirmant ainsi qu'une argile à structure désordonnée favorise mieux la conversion en métakaolin qu'une argile plus structurée (Tironi *et al.*, 2012). Autrement dit, les kaolinites dites désordonnées se déshydroxylent généralement à des températures plus basses que les kaolinites ordonnées.

Les argiles K2 et B, de structure quasi similaire selon la DRX, réagissent de façon presque identique en analyse thermique (ATG). Elles produisent respectivement un taux de conversion en métakaolin de 79 et 78% et un taux de kaolinite non réagi de 21 et 20%. Leur différence se situe au niveau de la formation de Al^V et Al^{IV} certainement liée à la présence d'illite dans l'argile B.

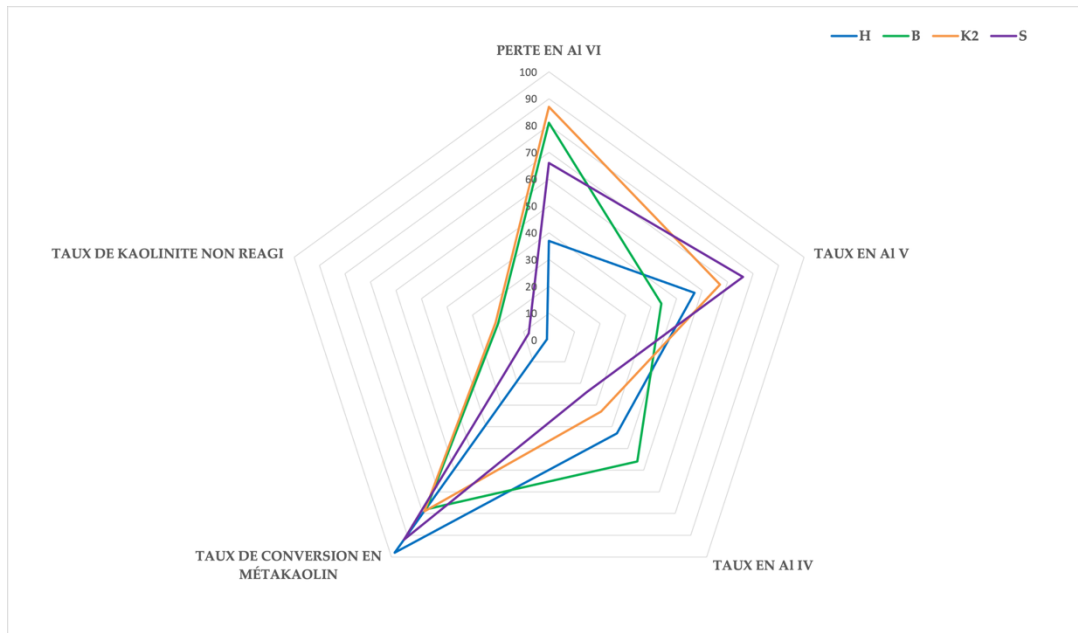


FIGURE 6. Digramme de comparaison multicritère des 4 argiles à partir des résultats des analyses RMN du ²⁷Al, de l'ATG et de la DRX

CONCLUSION

Quatre argiles riches en kaolinite, à des proportions différentes, ont été caractérisées par la DRX, l'IR, l'ATG et la RMN du ²⁷Al afin de comprendre leur réactivité au sens de la conversion en métakaolin et à la formation des différentes coordinations en environnement IV, V, et VI de l'aluminium. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Une argile à structure cristalline ordonnée permet une transformation progressive passant par une étape transitoire en formant du Al^V avant la formation de métakaolin de structure Al^{IV}.
- Une argile à structure très désordonnée favorise une transformation plus rapide avec un fort taux de conversion en métakaolin.
- Les argiles K2 et B, bien que structurellement proches en DRX, révèlent que la nature du désordre est un facteur déterminant dans la réactivité des argiles mais que leur composition minéralogique reste prédominante.
- L'apparition de l'environnement Al^{IV} peut être corrélée au degré de désordre initial et à la présence d'illite dans l'argile. C'est un bon indicateur de la capacité à former un métakaolin.

Les méthodes de classification du taux de cristallinité par la spectroscopie infrarouge, proposées par (Bich *et al.*, 2009) et (Madejová *et al.*, 2001), ont permis d'importants progrès dans la caractérisation des argiles. Toutefois, leur efficacité reste limitée lorsqu'il s'agit d'échantillons naturels complexes. En effet, la présence concomitante d'illite et d'impuretés minérales telles que

le quartz et les oxydes métalliques (Fe_2O_3) modifie significativement les spectres infrarouges, rendant difficile l'identification fiable des bandes caractéristiques des phases kaoliniques. Ces modifications spectrales peuvent induire des chevauchements de bandes ou des déplacements de pics qui compromettent la précision des classifications. Par conséquent, dans le cas des argiles naturelles hétérogènes, une approche combinée incluant d'autres techniques structurales (DRX ou RMN) apparaît nécessaire pour contourner les limites inhérentes aux méthodes infrarouges seules. Une analyse plus approfondie par RMN MAS du ^{29}Si , en complément des résultats obtenus par RMN MAS du ^{27}Al , constituerait une étape essentielle pour affiner notre compréhension de l'évolution structurale du métakaolin, en particulier dans le cas des argiles naturelles hétérogènes. Cette approche combinée permettrait d'évaluer plus précisément les modifications du réseau silicaté au cours de la déshydroxylation, et d'identifier les interactions potentielles entre les différents environnements structuraux présents dans ces matériaux complexes.

REFERENCES

- Aparicio, P., Galán, E., 1999. Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurements. *Clays Clay Miner.* 47, 12–27. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470102>
- Aparicio, P., Galán, E., Ferrell, R.E., 2006. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay Miner.* 41, 811–817. <https://doi.org/10.1180/0009855064140220>
- Bich, C., 2005. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique (These de doctorat). Lyon, INSA.
- Bich, Ch., Ambroise, J., Péra, J., 2009. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Appl. Clay Sci.* 44, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014>
- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G., 2006. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 19–86. [https://doi.org/10.1016/S15724352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S15724352(05)01002-0)
- Brindley, G.W., Kao, C.-C., Harrison, J.L., Lipsicas, M., Raythatha, R., 1986. Relation Between Structural Disorder and Other Characteristics of Kaolinites and Dickites. *Clays Clay Miner.* 34, 239–249. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340303>
- Carroll, D.L., Kemp, T.F., Bastow, T.J., Smith, M.E., 2005. Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 28, 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2005.04.001>
- Cases, J.-M., Liétard, O., Yvon, J., Delon, J.-F., 1982. Étude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1982.7566>
- Dabachi, J., 2017. Etude par RMN du solide multi-noyaux et modélisation des paramètres RMN de fluorures et d'oxyfluorures inorganiques (phdthesis). Le Mans Université.
- Drits, V.A., Tchoubar, C., 1990. The Modelization Method in the Determination of the Structural Characteristics of Some Layer Silicates: Internal Structure of the Layers, Nature and Distribution of the Stacking Faults, in: Drits, V.A., Tchoubar, C. (Eds.), *X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures: Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 233–303. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74802-8_8
- Fernandez, R., Martirena, F., Scrivener, K.L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. Concr. Res.* 41, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>

Hinckley, D.N., 1962. Variability in “crystallinity” Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner. Natl. Conf. Clays Clay Miner.* 11, 229–235. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1962.0110122>

Home | dmfit - D.Massiot - URL <https://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/> (accessed 5.9.25).

Izadifar, M., Thissen, P., Steudel, A., Kleeberg, R., Kaufhold, S., Kaltenbach, J., Schuhmann, R., Dehn, F., Emmerich, K., 2020. Comprehensive Examination of Dehydroxylation of Kaolinite, Disordered Kaolinite, and Dickite: Experimental Studies and Density Functional Theory. *Clays Clay Miner.* 68, 319–333. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00082-w>

Jourdan, J., 2024. Rôle de l’aluminium dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins, replacé dans le contexte général de la pouzzolanité pour des ciments à bas taux de CO₂ (phdthesis). Sorbonne Université.

Madejová, J., Komadel, P., 2001. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods. *Clays Clay Miner.* 49, 410–432. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490508>

Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G., 2002. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 40, 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>

Mestdagh, M.M., Herbillon, A.-J., Rodrique, L., Rouxhet, P.G., 1982. Évaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1982.7567>

Parker, T.W., 1969. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Miner.* 8, 135–141. <https://doi.org/10.1180/claymin.1969.008.2.02>

Plançon, A., Giese, R.F., Snyder, R., 1988. The Hinckley index for kaolinites. *Clay Miner.* 23, 249–260. <https://doi.org/10.1180/claymin.1988.023.3.02>

Prandel, L.V., Dias, N.M.P., Da Costa Saab, S., Brinatti, A.M., Giarola, N.F.B., Pires, L.F., 2017. Characterization of kaolinite in the hardsetting clay fraction using atomic force microscopy, X-ray diffraction, and the Rietveld method. *J. Soils Sediments* 17, 2144–2155. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1654-z>

Rengasamy, P., Krishna Murti, G.S.R., Sarma, V.A.K., 1975. Isomorphous Substitution of Iron for Aluminium in Some Soil Kaolinites. *Clays Clay Miner.* 23, 211–214. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230308>

Rocha, J., Klinowski, J., 1990. ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Phys. Chem. Miner.* 17, 179–186. <https://doi.org/10.1007/BF00199671>

Rojo, A., Phelipot-Mardelé, A., Lanos, C., Molez, L., 2016. Optimisation du processus d’activation thermique par calcination flash – Cas de matériaux argileux. *Acad. J. Civ. Eng.* 34, 647–654. <https://doi.org/10.26168/ajce.34.1.78>

Russell, J.D., Fraser, A.R., 1994. Infrared methods, in: Wilson, M.J. (Ed.), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 11–67. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3_2

Smith, M.E., van Eck, E.R.H., 1999. Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 34, 159–201. [https://doi.org/10.1016/S0079-6565\(98\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6565(98)00028-4)

Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2012. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Constr. Build. Mater.* 28, 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064>

Zunino, F., Scrivener, K., 2024. Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination. *Cem. Concr. Compos.* 146, 105380. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105380>