



21^{ème} Colloque annuel du Groupe Français des Argiles



**15-17 Mai 2024
ISTerre, Grenoble**

Programme scientifique

Formation

Caractérisation structurale de lamellaires désordonnés

Mercredi 15/05 – Salle convivialité ISTerre

2:00-3:00 pm: Accueil

Amphitéâtre Wilfried Kilian (ISTerre)

3:00-4:30 pm: Christine Taviot-Guého

Caractérisation structurale de lamellaires désordonnés : Interstratification de fragments polytypiques
Structural characterization of disordered lamellar structures: Interstratification of polytypic fragments

5:00-6:30 pm: Bruno Lanson

Caractérisation structurale de lamellaires désordonnés : Turbostratisme
Structural characterization of disordered lamellar structures: Turbostratism

Jeudi 16/05

Amphitéâtre Wilfried Kilian (ISTerre)

9:30-11:00 pm: Alejandro Fernandez-Martinez

Caractérisation structurale de lamellaires désordonnés : Ordre local et fonction de distribution de paires
Structural characterization of disordered lamellar structures: Short-range order and pair distribution function (PDF)

Colloque annuel

12:00-2:00 pm: Accueil + Déjeuner / Lunch (Salle convivialité ISTERre)

Amphithéâtre Wilfried Kilian (ISTERre)

2:00-2:50 pm : **Conférence invitée** : Catherine Dejoie (Introduction Alejandro Fernandez-Martinez)

Matériaux argileux du passé, source d'inspiration pour les matériaux de demain

2:50-3:10 pm: M.A. Escobal, G.L. Lecomte-Nana, R.T. Candidato Jr. & J.-R. Duclere

Preliminary investigation of fluorescent carbon dots-based phyllosilicate composites for potential biomedical applications

3:10-3:30 pm: F. Parrotin, E. Tertre, S. Billon, M. Descostes & S. Savoye

Effect of acidification on the confining properties of analcime-rich rocks towards the diffusive transport of water and ions

3:30-3:50 pm: A. D'Angelo, E. Paineau, S. Rouzière, S. Rols, P. Launois

La structure des nanotubes d'imogolite : une question de plus de 50 ans réexaminée par des expériences de diffusion des rayons X et des simulations de dynamique moléculaire

3:50-4:20 pm: Pause café - Coffee break (Salle convivialité ISTERre)

4:20-5:10 pm: **Conférence invitée** : Didier Tichit (Introduction Vanessa Prevot)

Pourquoi les HDL peuvent contribuer à relever de nombreux défis environnementaux

5:10-5:30 pm: E. Mouro, M. Paris, A.-C. Gaillot & D. Deneele

Physico-chemical characterization of calcinated clays used as supplementary cementitious materials

5:30-5:50 pm: F. Hubert, E. Le Gougec, E. Tertre, S. Hillier, A. Beaudoin, P. de Bouët du Portal, P. Lagrange & G. Rousseaux

Mécanisme de gonflement osmotique des sols argileux : cas spectaculaire des « mottureaux »

5:50-6:10 pm: I.Q. Maury Njoya, G.L. Lecomte-Nana, Y. El Hafiane, C. Peyratout & B. Nait-Ali

Formulation and functionalization of durable porous silicate ceramics for water filtration – Incorporation of agro waste and biosourced additives

6:15-7:15 pm: **Assemblée Générale du GFA**

7:20-10:00 pm: Buffet dinatoire – Dinner (Salle convivialité ISTERre)

Vendredi 17/05 – Amphit atre Wilfried Kilian

8:50-9:40 am: **Conférence invitée** : Erwan Paineau : Prix junior GFA 2023 (Introduction Fabien Hubert)

Apport des expériences de rayons X r solv es en temps pour étudier les nanomatériaux argileux : application aux nanotubes d' mogolite

9:40-10:00 am: H. Verron & B. Merckx

Présentation des activités du laboratoire ERM, focus sur le projet Tracell

10:00-10:20 am: P. Dörfler, B. Malvoisin, B. Lanson, M. Lanson, S. Sentenac, A. Fernandez-Martinez-& F. Brunet

Natural Layered Double Hydroxides Formation in Serpentinites

10:20-10:50 am: Pause café - Coffee break (**Salle convivialité ISTERre**)

10:50-11:10 am: F. Guillemin, G. Lecomte-Nana, Y. El Hafiane, C. Peyratout, A. Smith & M. Duttine

Influence des ions fer sur le frittage de kaolin sous atmosphère contrôlée

11:10-11:30 am: E. Tertre, T. Dabat, J. Wang, S. Savoye, F. Hubert, B. Dzas, C. Tournassat, C.I. Steefel & E. Ferrage

Influence of salinity gradients on the diffusion of water and ionic species in dual porosity clay samples

11:30-11:50 am: N. M. Moudji  Noubissie, D. Tsozu , A. Nzeugang Nzeukou, J.R. Mache & N. Fagel

Min ralogie et propriétés physiques des sols de la zone Soudano-Sahélienne du Cameroun

11:50 am-2:00 pm: Repas – Lunch break (**Salle convivialité ISTERre**)

2:00-2:50 pm: **Conférence invitée** : Charline Giguet-Covex (Introduction Stanislav Jelavić)

Lake sediment DNA: what do we know about taphonomic mechanisms and the role of clays?

2:50-3:10 pm: : M. Ounacer, R. Coustel, D. Cornu, G. Ona-Nguema, F. Besson, C. Carteret M. Abdelmoula & C. Ruby

Interaction of hydroxylchloride green rust with phosphate anions: stabilization and ionic exchange

3:10-3:30 pm: E. André, D. Cornu, L. Pérez Ramirez, P. Durand, J.-J. Gallet, F. Bournel, F. Rochet, C. Ruby, C. Carteret & R. Coustel

Dehydration Mechanism of Na and K birnessites: A Comprehensive Multitechnique Study

3:30-3:50 pm: S. Jelavić, B. Lanson & M. Szczerba

Glycerol intercalation in smectites

3:50 pm: Pause café - Coffee break (**Salle convivialité ISTerre**)

Les posters seront visibles pendant l'ensemble des pauses café et des pauses repas dans la salle de convivialité de l'ISTerre

D.G. Gil-Gavilán, J.R. Ruiz, F.J. Romero-Salguero & V. Prevot

Elaboration of various Co-Al layered double hydroxides/ graphene oxide composites for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation

D. Launai, V. Robin & E. Joussein

Impact de la nature du métakaolin dans la fabrication de géomatériaux

E. Topalović, A. Čobić & N. Tomašić

Exploring the genesis and mineralogical composition of karst bauxite deposits in Croatia

Hao Wang, Claude Forano, Mohamed Sarakha & Vanessa Prévot

Photocatalytic degradation of persistent herbicides in water by ZnAl, ZnCr-LDH and derived mixed oxide photocatalysts



21^{ème} Colloque annuel du Groupe Français des Argiles



**15-17 Mai 2024
ISTerre, Grenoble**

Résumés

Matériaux argileux du passé, source d'inspiration pour les matériaux de demain

C. Dejoie¹

¹*European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, France*
Courriel : catherine.dejoie@esrf.fr

En raison de leurs propriétés spécifiques, les matériaux argileux ont été utilisés très tôt dans l'Histoire en tant que matériaux de construction, support d'écriture, ou pour façonner des objets à caractère utilitaire, artistique ou religieux. Parmi les différents types d'objets manufacturés, les céramiques, généralement composées d'un corps argileux et d'une couche décorative, occupent une place importante. Les céramiques Jian à glaçures noires développées sous la dynastie Song en Chine (960-1279 AD) se distinguent par la présence à leur surface d'un oxyde de fer particulier, la phase ϵ -Fe₂O₃, qui se forme à la suite du procédé de cuisson dans un four de type dragon [1]. Cet oxyde de fer présente des propriétés magnétiques exceptionnelles, ce qui le rend particulièrement attractif aujourd'hui pour des applications modernes. A la même époque, de l'autre côté de l'océan, la civilisation Maya (période classique et post-classique 300-1500 AD) a développé un pigment bleu à base d'argile et d'indigo, le Bleu Maya [2]. En dépit du climat chaud et humide, ce pigment a fait preuve d'une longévité exceptionnelle comme l'attestent les fresques des temples de Mésoamérique toujours visibles aujourd'hui. Ce premier pigment hybride synthétique de l'histoire est aujourd'hui une source d'inspiration pour l'élaboration de matériaux hydrides modernes [3]. Les céramiques Jian et le Bleu Maya constituent deux exemples où la nature des matériaux argileux utilisés a donné naissance à des composés aux propriétés uniques, avec un écho dans le passé mais également dans notre société moderne.

Références :

- [1] Dejoie C. *et al.* (2014) Learning from the past: rare ϵ -Fe₂O₃ in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares. *Scientific Reports*, **4**, 4941.
- [2] Van Olphen H. (1966) Maya Blue: a clay-organic pigment? *Science*, **154**, 645-646.
- [3] Dejoie C. *et al.* (2014) Crystal structure of an indigo@silicalite hybrid related to the ancient Maya Blue pigment. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 28032-28042.

Lake sediment DNA: what do we know about taphonomic mechanisms and the role of clays?

Charline Giguet-Covex¹, Stanislav Jelavić², Anthony Foucher³, Ludovic Gielly⁴ & Marina Morlock Dejoie⁵

¹*EDYTEM, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, 73376 Le Bourget-du-Lac, France*

²*Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTERre, F-38000 Grenoble, France*

³*Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, UVSQ, LSCE, Gif-sur-Yvette, France*

⁴*Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, LECA, 38000 Grenoble, France*

⁵*Umeå University, Dept. of Ecology and Environmental Science, Umeå, 901 87, Sweden-
Courriel : charline.giguet-covex@univ-smb.fr*

Lake sediment DNA (sedDNA)-based approaches have great potential to address important and novel questions in palaeoecology, palaeoenvironment, palaeoclimate and on the history of past human societies. However, determining the extent to which lake sediment DNA records represent the past composition of living organisms is crucial to providing reliable answers to these questions. The reliability of DNA records is linked to, but not limited to, methodological aspects of molecular biology. The taphonomic processes that lead to the record of organisms in sediments must also be considered. Taphonomy - 'taphos' for burial and 'nomos' for law - as applied to lake sediments, involves the study of the processes of production at source (on land or in the water and [sediment] column, depending on the organisms of interest), transport and deposition, and preservation at each step in this chain of processes. The conditions that drive taphonomic processes can vary between sites and over time, the biological group and the type of DNA being studied (i.e. extracellular DNA (exDNA), intracellular DNA (inDNA) or total DNA). Some sedDNA studies have addressed these considerations. In this communication, we will present the state of our knowledge on lake sedDNA taphonomic processes, with a particular focus on exDNA, its relationship to clays and the implications for palaeostudies.

Apport des expériences de rayons X résolues en temps pour étudier les nanomatériaux argileux : application aux nanotubes d'imogolite

E. Paineau¹

¹Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France
Courriel : erwan-nicolas.paineau@universite-paris-saclay.fr

L'imogolite est un nanotube d'aluminosilicate naturel, décrit pour la première fois en 1962 par Yoshinaga et Aomine [1]. Contrairement à d'autres fibres argileuses telles que la sépiolite ou l'halloysite, il n'existe aucun gisement pour l'imogolite. En revanche, il est possible de produire facilement des analogues synthétiques par voie hydrothermale. La synthèse offre également l'avantage de contrôler la cristallochimie, le diamètre, la forme (mono ou double-parois) et la nature des interfaces (hydrophile ou hydrophobe) [2]. Ces nanotubes représentent un système modèle pour différents champs disciplinaires allant des mécanismes de croissances à la physique des systèmes autoorganisées avec des applications potentielles comme nanoréacteurs photoactifs en catalyse.

L'objectif de cette présentation est d'offrir un aperçu sur l'apport des expériences de spectroscopie d'absorption X (XAS) et de diffusion de rayons X couplées à de l'analyse quantitative pour suivre *in situ* des processus cinétiques et/ou thermodynamiques. Ces approches seront illustrées sur la base de trois exemples liés aux nanotubes d'imogolite d'aluminogermanate :

1. Suivi du mécanisme de croissance des nanotubes en condition hydrothermale par quick-XAS et mise en évidence de structures tubulaires transitoires (Figure 1a) [3].
2. Auto-organisation des nanotubes depuis le régime dilué jusqu'à l'état sec par lévitation acoustique couplée à la diffusion de rayons X aux petits angles (Figure 1b) [4]
3. Etude de l'évolution structurale de nanotubes d'imogolite pendant un recuit thermique par diffraction et spectroscopie d'absorption X [5]

Au-delà des imogolites, nous montrerons que ces expériences ouvrent de nouvelles perspectives pour revisiter certains thématiques de la communauté des argiles tels que les propriétés de gonflement des smectites ou les transitions de phases sous l'effet d'un champ externe (pression, température, écoulement, champs électrique ou magnétique...).

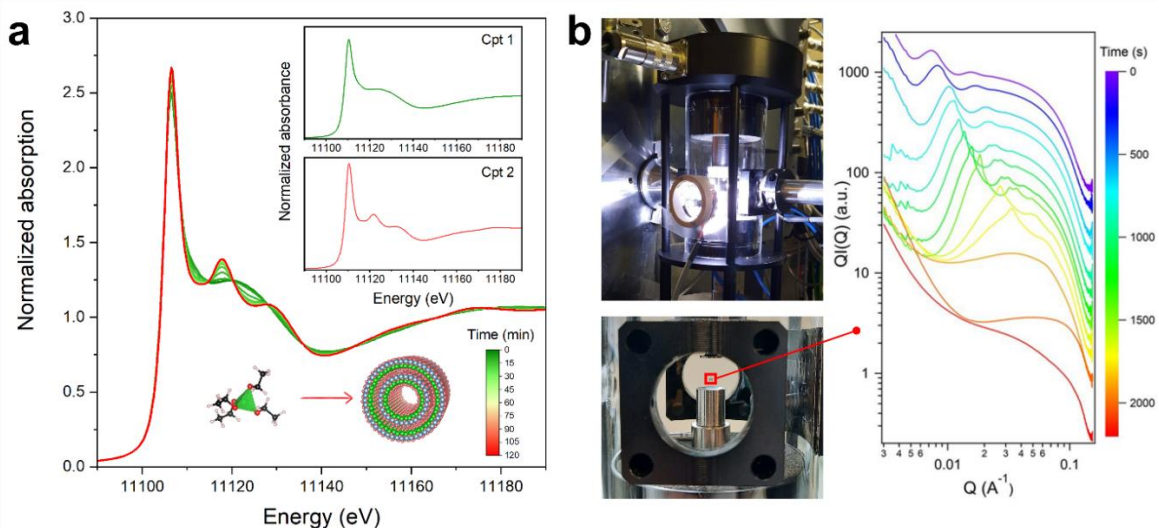


Figure 1. (a) Evolution des spectres XANES en fonction du temps lors de la croissance de nanotubes d'imogolite. (b) Evaporation d'une goutte de suspension de nanotubes dans un dispositif de lévitation acoustique et suivi de l'évolution structurale par diffusion de rayons X aux petits angles.

Références :

- [1] Yoshinaga & Aomine (1962) Imogolite in some ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **8**, 22-29
- [2] Paineau E. (2018) Imogolite nanotubes: a flexible nanoplatform with multipurpose applications. *Appl. Sci.* **8**, 1921
- [3] Paineau E. et al. (2024) Nonclassical growth mechanism of double-walled metal-oxide nanotubes implying transient single-walled structures. *Small*, 2308665
- [4] Hotton C. et al. Evaporation induced self-assembly of imogolite nanotubes in levitation: exploring phase transitions and material shapping. *under review*
- [5] Monet G. et al. (2021) Mechanims of structural reordering during thermal transformation of aluminogermanate imogolite nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, **125**, 12414-12423

Pourquoi les HDL peuvent contribuer à relever de nombreux défis environnementaux

D. Tichit

ICGM, Univ. Montpellier, CNRS UMR 5253, ENSCM, Montpellier, France

Courriel : didier.tichit@enscm.fr

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont été très utilisés jusqu'aux années 2010 comme adsorbants, précurseurs de catalyseurs, vecteurs de principes actifs, additifs de polymères. Ces applications exploitent leurs propriétés intrinsèques: facilité de synthèse, variété de composition, capacité d'échange anionique, expansion du domaine interfoliaire, effet mémoire, biocompatibilité. Toutefois, dès 2000 avec la première publication rapportant l'exfoliation de HDL [1] et ensuite à partir de 2009, la première étude sur leur utilisation comme photocatalyseur pour la réaction d'évolution d'oxygène (OER) [2], une nette inflexion s'est produite. De nouveaux types de matériaux composites et hiérarchiques ont été développés qui ont multiplié les domaines d'applications des HDL. Les étapes clés de cette évolution et leurs implications dans l'obtention de catalyseurs performants seront évoquées dans la présentation.

Les travaux effectués ces vingt dernières années mettent en évidence deux faits majeurs à la base des nouvelles applications des HDL. Il s'agit de l'obtention: (i) de nanofeuillets par des méthodes de plus en plus optimisées; (ii) d'auto-assemblages avec d'autres types de matériaux lamellaires et de structures hiérarchiques à partir de divers agents structurants (Cu_2O , SiO_2 , MOF ...). Ces structures conduisent à des matériaux multifonctionnels, de surfaces spécifiques et porosités élevées. Elles permettent une meilleure accessibilité aux sites actifs, améliorent les transports de matière et d'électrons, et les résistances mécaniques. Des effets de synergie résultent des hétérojonctions et de la présence de sites de différentes natures. Ces propriétés expliquent le remarquable essor actuel des matériaux à base de HDL en photocatalyse, électrocatalyse, électrophotocatalyse pour la dissociation de l'eau avec production d'hydrogène et/ou d'oxygène (HER et OER), électrodes, adsorbants de divers polluants et le stockage de CO_2 .

L'obtention de nanofeuillets de HDL est un défi du fait de leur densité de charge élevée. Au sein de la famille des matériaux lamellaires, une particularité des HDL est que des nanofeuillets peuvent être obtenus par exfoliation en phase liquide ou solide et directement par synthèse.

Les méthodes d'exfoliation en phase liquide montrent une remarquable évolution méthodologique depuis d'une part l'obtention de quelques feuillettes superposés jusqu'aux feuillettes individualisés et d'autre part l'élimination progressive des composés toxiques. Le travail pionnier utilisant un surfactant anionique et des solvants organiques [1] a été suivi d'une méthode très utilisée d'exfoliation dans le formamide avec intercalation d'un anion d'acide aminé et ensuite de NO_3^- sous forte agitation ou ultrasons. Un progrès significatif d'un point de vue des applications a été l'exfoliation dans l'eau [3]. Plus récemment, la difficile exfoliation de HDL intercalé par les carbonates au moyen de sonde ultrasons a été réalisée [4]. Un saut qualitatif fondamental a été l'exfoliation du HDL solide par traitement plasma Ar créant par ailleurs de nombreux sites actifs de faible coordination [5]. La coprécipitation directe de nanofeuillets de HDL a été initiée par la synthèse dans les nanoréacteurs formés par les domaines aqueux d'une micro-émulsion [6]. D'autres approches telles que les ablations laser pulsées de métaux en milieu aqueux [7], les synthèses hydrothermales en présence de H_2O_2 [8] ou l'adsorption d'inhibiteurs en surface [9] ont été ensuite développées.

Les matériaux composites et hiérarchiques présentent une diversité de synthèse et de composition qui reflète l'adaptabilité exceptionnelle, voire unique, des HDL. L'obtention de nanofeuillets a permis par auto-assemblage feuillettes-à-feuillettes de concevoir des photocatalyseurs ZnCr-HDL/Titanate et électrocatalyseurs NiFe-HDL/GO plus performants que leurs constituants respectifs [10,11]. Les structures hiérarchiques poreuses 3D obtenues à partir de divers agents structurants augmentent remarquablement l'efficacité des sites actifs, le transport de matière et d'électrons. Trois types d'approches les plus remarquables se distinguant par la nature du structurant seront considérées. En utilisant des billes de SiO_2 , l'ajustement des paramètres de coprécipitation du HDL permet d'obtenir des structures coeur-couronne, coeur-coquille ou sphères creuses [12]. Les sphères creuses NiFe-

HDL@SiO₂ sont plus actives pour l'OER que NiFe-HDL. La structure coeur-couronne Cu₂O@ZnCr-HDL obtenue à partir de cubes de Cu₂O est un photocatalyseur capable d'effectuer la dissociation de H₂O à la fois en O₂ et H₂ sous lumière visible [13]. L'épitaxie ou bien la transformation isomorphique de MOF en HDL, du fait de la diversité de composition et de la porosité de cet agent structurant, offre des possibilités infinies d'obtention de structures originales. Des nanofeuillets, nanocages dodécaédriques, nanocubes, bâtonnets, coquilles imbriquées, microsphères ont été synthétisés par hydrolyse alcaline ou dissolution du MOF [14]. Ces matériaux sont des photocatalyseurs et supercondensateurs parmi les plus performants.

La présentation montrera donc que le renouveau d'intérêt actuel pour les HDL résulte d'un travail et d'un savoir-faire acquis depuis de nombreuses années sur ces matériaux qui sont certainement encore loin d'avoir livré tout leur potentiel tant leur adaptabilité est exceptionnelle.

Références:

- [1] Adachi-Pagano M., Forano, C. & Besse J.-P. (2000) Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chem. Commun.* **1**, 91-92.
- [2] Silva CG, Bouizi Y, Fornés V & García H. (2009) Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13833-13839.
- [a] Gautam R. K., Singh A. K. & Tiwari I. (2022) Nanoscale layered double hydroxide modified hybrid nanomaterials for wastewater treatment: A review. *J. Mol. Liquids*, **350**, 118505.
- [3] Hibino, T. & Kobayashi, M. (2005) Delamination of layered double hydroxides in water. *J. Mater. Chem.* **15**, 653–656.
- [4] Carrasco, J. A., Harvey, A., Hanlon, D., Lloret, V., McAteer, D. Sanchis-Gual, R., Hirsch, A., Hauke, F., Abellan, G., Coleman, J. N. & Coronado, E. (2019) Liquid phase exfoliation of carbonate-intercalated layered double hydroxides. *Chem. Commun.*, **55**, 3315.
- [5] Wang, Y., Zhang, Y., Liu, Z., Xie, C., Feng, S., Liu, D., Shao, M. & Wang, S. (2017) Layered Double Hydroxide Nanosheets with Multiple Vacancies Obtained by Dry Exfoliation as Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 5867–5871.
- [6] Hu, G., Wang, N., O'Hare, D. & Davis, J. (2005) One-step synthesis and AFM imaging of hydrophobic LDH monolayers. *Chem. Commun.*, 287–289.
- [7] Hur, T. B., Phuoc, T. X. & Chyu, M. K. (2010) New approach to the synthesis of layered double hydroxides and associated ultrathin nanosheets in de-ionized water by laser ablation, *J. Appl. Phys.* **108**, 114312.
- [8] Yan, Y., Liu, Q., Wang, J., Weia, J., Gao, Z., Mann, T., Li, Z., He, Y., Milin Zhang, M. & Liu, L. (2012) Single-step synthesis of layered double hydroxides ultrathin nanosheets, *J. Colloid Interf. Sc.*, **371**, 15–19.
- [9] Yu, J., Martin, B. R., Clearfield, A., Luod, Z. & Sun, L. (2015) One-step direct synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets. *Nanoscale*, **7**, 9448–9451.
- [10] Gunjekar, J. L., Kim, T. W., Kim, H. N., Kim, I. Y. & Hwang, S. J. (2011) Mesoporous Layer-by-Layer Ordered Nanohybrids of Layered Double Hydroxide and Layered Metal Oxide: Highly Active Visible Light Photocatalysts with Improved Chemical Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14998–15007.
- [11] Ma, W., Ma, R., Wang, C., Liang, J., Liu, X., Kechao Zhou, K. & Sasaki, T. (2015) Superlattice of Alternately Stacked Ni FeHydroxide Nanosheets and Graphene for Efficient Splitting of Water, *ACS Nano*, **9**, 1977–1984.
- [12] Zhang, C., Shao, M., Zhou, L., Li, Z., Xiao, K. & Wei, M. (2016) Hierarchical NiFe Layered Double Hydroxide Hollow Microspheres with Highly-Efficient Behavior toward Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33697–33703.
- [13] Wang, C., Ma, B., Xu, S., Li, D., He, S., Zhao, Y., Han, J., Wei, M., Evans, D. G. & Duan, X. (2017) Visible-light-driven overall water splitting with a largely-enhanced efficiency over a Cu₂O@ZnCr-layered double hydroxide photocatalyst, *Nanoenergy*, **32**, 463–469.
- [14] Wang, G., Huang, D., Cheng, M., Chen, S., Zhang, G., Lei, L., Chen, Y., Du, L., Li, R. & Liu, Y. (2022) Metal-organic frameworks template-directed growth of layered double hydroxides: A fantastic conversion of functional materials, *Coord. Chem. Rev.*, **460**, 214467.

Dehydration Mechanism of Na and K birnessites: A Comprehensive Multitechnique Study

E. André¹, D. Cornu¹, L. Pérez Ramirez^{2,3}, P. Durand⁴, J.-J. Gallet^{2,3}, F. Bournel^{2,3},
F. Rochet^{2,3}, C. Ruby¹, C. Carteret¹, R. Coustel¹

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

² Sorbonne Université, CNRS (UMR 7614), Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, 75252 Paris Cedex 05, France

³ Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, F-91192 Gif-sur-Yvette, France

⁴ Université de Lorraine, CNRS, CRM2, F-54000 Nancy, France

Courriel : damien.cornu@univ-lorraine.fr

Thanks to its reactivity, birnessite plays an important role at the interface between soil and water, with suspected involvement in key biogeochemical cycles, including those of nitrogen and iron. Moreover, birnessite is currently under scrutiny for its potential applications in energy storage and dihydrogen production. Notably, the water content within its interlayer space significantly impacts the structural stability of birnessite and its suitability for diverse applications¹.

To better understand the relationship between birnessite and water, the present work is devoted to study the impact of hydration on structural, spectroscopic, and electronic properties of sodium (Na) and potassium (K) birnessites were rigorously examined across a range of conditions, from ambient to complete dehydration. Employing Density Functional Theory (DFT) simulations, structural models were derived for lamellar $A_{0.33}MnO_2 \cdot xH_2O$ (where $A = Na^+$ or K^+ , and $x = 0$ or 0.66), based on triclinic birnessite², and subsequently compared with experimental findings for $Na_{0.30}MnO_2 \cdot 0.75H_2O$ and $K_{0.22}MnO_2 \cdot 0.77H_2O$ materials. Various analytical techniques, including Thermal Gravimetric Analysis coupled with Differential Scanning Calorimetry (TGA-DSC), X-ray Diffraction (XRD), Infrared (IR) spectroscopy, and Near Ambient Pressure X-ray Photoemission Spectroscopy (NAP-XPS), were employed to comprehensively characterize both types of birnessite.

The results unveiled a two-stage process of complete birnessite dehydration. Initially, water removal from the interlayer of fully hydrated birnessite (bir_A) down to a molar H_2O/A ratio of approximately 2 (bir_B) resulted in gradual shrinkage of the interlayer distance, with reductions of 3% for Na birnessite and 1% for K birnessite. Subsequently, in the second stage, water-free (bir_C) domains exhibiting shorter interlayer distances (20% for Na birnessite, 10% for K birnessite) emerged, coexisting with bir_B domains. Ultimately, bir_B domains were essentially transformed into bir_C as complete dehydration was attained.

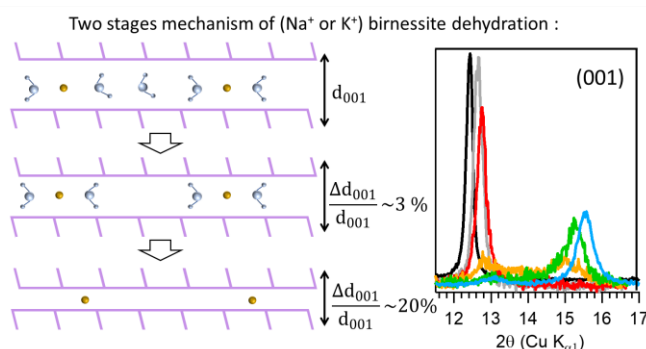


Figure 1 Scheme of the déshydratation of the birnessite (left) and X-ray diffractogram of Na birnessite for increasing pumping times(right)

Références :

- 1 C. Mang, J. Luo, P. Cao, X. Zhang, M. Rao, G. Li and T. Jiang, *Chemosphere*, 2022, **287**, 132293.
- 2 V. A. Drits, B. Lanson and A.-C. Gaillot, *American Mineralogist*, 2007, **92**, 771–788.

Natural Layered Double Hydroxides Formation in Serpentinites

P. Dörfler¹, B. Malvoisin¹, B. Lanson¹, M. Lanson¹, S. Sentenac¹, A. Fernandez-Martinez^{1,2} & F. Brunet¹

¹ISTerre, Université Grenoble Alpes, 1381, rue de la Piscine, 38610 Gières, France

²ESRF, 71 Av. des Martyrs, 38000 Grenoble, France

Courriel : paula.dorfler@univ-grenoble-alpes.fr

Serpentinization describes the hydration and oxidation of mantle minerals such as olivine and pyroxene to form serpentine minerals, magnetite, brucite and hydrogen. Brucite often contains a considerable amount of Fe²⁺. The formation of hydrogen is buffered by the equilibrium between Fe-component in this ferroan brucite and magnetite. While at T > 200 °C, magnetite formation explains at first order the measured concentrations of hydrogen, the generation of hydrogen at lower temperatures is not well understood. The low temperature phase assemblage consists mostly of Fe-brucite and layered double hydroxides such as pyroaurite [1] or iowaite [2, 3].

To gain a better understanding of the reaction pathways at lower temperatures, experiments exposing brucite suspensions to water at 105 and 130 °C were performed by [4]. Their study showed that brucite oxidation may be charge compensated by incorporation of CO₃²⁻, leading to pyroaurite formation. At the same time, ferric (Fe³⁺) brucite, described for the first time during these pioneering experiments, was another reaction product forming after 3-7 days. In ferric brucite, deprotonation accounts for charge balance in the structure.

We propose an experimental approach to investigate further how the parameters (CO₂-availability, oxygen fugacity and T) change the reaction pathway of brucite. First results from ambient temperature experiments with brucite suspensions exposed to synthetic air showed that pyroaurite formation correlates with the amount of CO₂ dissolved in the water and that brucite oxidation to form ferric brucite under these conditions is limited. This finding implies that LDH formation is favored and that it is likely not preceded by deprotonation and thus hydrogen production to form ferric brucite under ambient conditions.

Our experiments will provide better thermodynamic and kinetic constraints as well as insights on the involved reaction mechanisms to understand and model low temperature serpentinization.

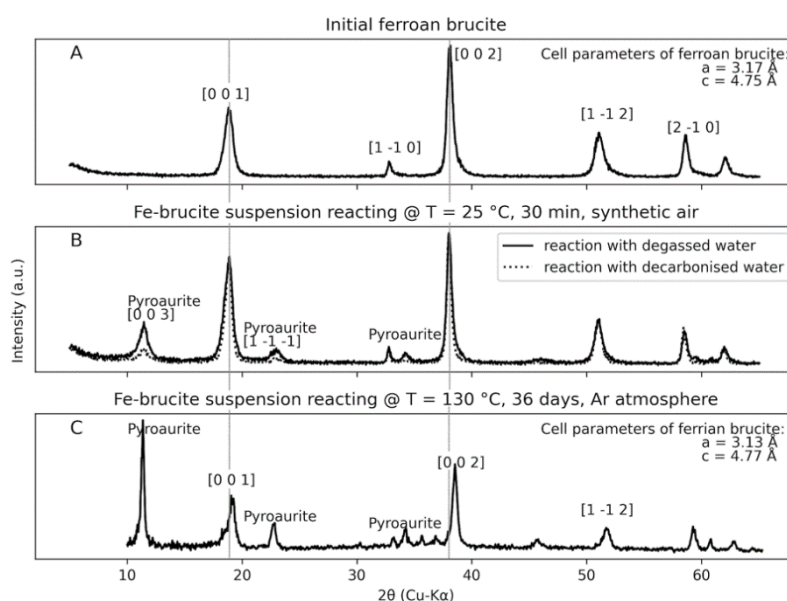


Figure 1. XRD results of A: (Fe_{0.2},Mg_{0.8})(OH)₂, B : after reaction with degassed water, app. 20 wt. % of pyroaurite formed vs. 10 wt. % of pyroaurite after reaction with decarbonised water, C : ferric brucite (note shift in [001] and [002]) and pyroaurite formed, data from [3].

Remerciements :

Cette étude a été financée par l'ANR (JCJC NaturaLDH).

Références :

- [1] Boschi, C., Dini, A., Baneschi, I., Bedini, F., Perchiazzi, N., & Cavallo, A. (2017). Brucite-driven CO₂ uptake in serpentized dunites (Ligurian Ophiolites, Montecastelli, Tuscany). *Lithos*, **288**, 264-281.
- [2] Bach, W., Garrido, C. J., Paulick, H., Harvey, J., & Rosner, M. (2004). Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15 N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **5**(9).
- [3] Klein, F., Humphris, S. E., & Bach, W. (2020). Brucite formation and dissolution in oceanic serpentinite. *Geochemical Perspectives Letters*, **16**, 1-5.
- [4] Carlin, W., et al. "FeIII-substituted brucite: Hydrothermal synthesis from (Mg_{0.8}FeII_{0.2})-brucite, crystal chemistry and relevance to the alteration of ultramafic rocks." *Applied Clay Science*, **234**, 106845.

Preliminary investigation of fluorescent carbon dots-based phyllosilicate composites for potential biomedical applications

M.A. Escobal^{1,2,3}, G.L. Lecomte-Nana², R.T. Candidato Jr.^{1,3}, & J.-R. Duclere²

¹Physics Department, Mindanao State University- Iligan Institute of Technology, A. Bonifacio Avenue, 9200, Iligan City, Philippines

²Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

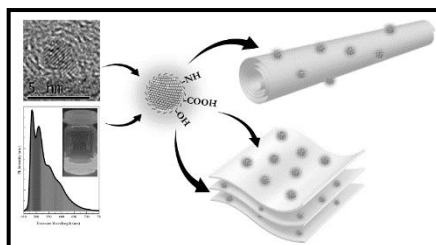
³Center for Nanoscience Research, Premier Research Institute of Science and Mathematics (PRISM), Mindanao State University- Iligan Institute of Technology, A. Bonifacio Avenue, 9200, Iligan City, Philippines

E-mail : mariel.escobal@unilim.fr

Carbon dots (CDs) and their functionalized composites have emerged as promising nanomaterials, boasting unique optical properties, biocompatibility, and ease of synthesis. Despite their potential, the realization of fluorescent CDs in the solid state remains a challenge due to aggregation-induced luminescence quenching [1].

In this study, we explore the fabrication of fluorescent carbon dots-based phyllosilicate (CDs@phyllosilicate) composites employing a facile method that involves embedding CDs into the phyllosilicate matrix. Through the confinement of CDs via intercalation or surface adhesion within the phyllosilicate structure, a uniform dispersion can be achieved, effectively preventing luminescence quenching in the solid state [2].

Herein, CDs were prepared via solvothermal synthesis of perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) and urea. Photoluminescence (PL) spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) confirmed the formation of nanosized, spherical CDs with fluorescence emissions extending towards the near-red region. Furthermore, FTIR analysis identified the presence of carboxyl, hydroxyl, and amine functional groups on the synthesized CDs, suggesting potential enhancement of their affinity for



phyllosilicate via hydrogen bonding and electrostatic interactions.

Synthesized CDs were used hereafter as intercalants or surface modifiers to make fluorescent CDs@phyllosilicate composites. Three phyllosilicates (montmorillonite (MMT), palygorskite (PLG), and halloysite (HNT)) were investigated to elucidate the effects of CDs dispersion within the clay matrix in the composites' structural, morphological, and optical properties. Thus, this work presents a possible strategy of fusing CDs@phyllosilicate with strong fluorescence emission useful in biomedical applications.

Références:

[1] Ai, L., Song, Z., Nie, M., Yu, J., Liu, F., Song, H., Zhang B. & Lu, S. (2023). Solid-state Fluorescence from Carbon Dots Widely Tunable from Blue to Deep Red through Surface Ligand Modulation. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**(12), e202217822.

[2] Zhai, Y., Shen, F., Zhang, X., Jing, P., Li, D., Yang, X., Zhou, D., Xu, X. & Qu, S. (2019). Synthesis of green emissive carbon dots@ montmorillonite composites and their application for fabrication of light-emitting diodes and latent fingerprints markers. *Journal of colloid and interface science*, **554**, 344-352.

Elaboration of various Co-Al layered double hydroxides/ graphene oxide composites for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation

D.G. Gil-Gavilán^{1,2}, J.R. Ruiz¹, F.J. Romero-Salguero¹ & V. Prevot².

¹*Departamento de Química Orgánica, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España*

²*Université Clermont Auvergne, CNRS, INP Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont-Ferrand, France*

Email : dolores_gema.gil_gavilan@uca.fr/q52gigad@uco.es

In recent years, there has been a significant focus on the advancement of clean and renewable energy sources, largely due to the depletion of traditional fossil fuels such as oil, gas and coal. Hydrogen, generated through the process of water splitting, is emerging as a crucial solution in this transition. As a result, researchers are currently studying innovative hybrid materials as potential catalysts to facilitate this process.

Layered double hydroxides (LDH) are inorganic layered materials with positively charged brucite-like layer capable of interacting with different interlayer anions [1] and other compounds such as graphene oxide (GO) to form composites. These composites have demonstrated their efficiency as photocatalysts for hydrogen production under visible light [2]. However, the photocatalytic performance of pure Co-Al LDH is hindered by slow charge carrier mobility. Therefore, incorporating graphene into LDH-based composites could enhance the photocatalytic performances due to the role of GO as an ideal electron transport bridge, facilitating charge separation during the photocatalytic reaction.

It is widely recognized that the synthetic method particularly in adjusting factors such as particle size, interlayer anion and composites formation significantly influences the photocatalytic activity. In this work Co-Al LDH with different interlayer anions (CO₃²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻) and composites with GO have been synthesized using either coprecipitation, urea hydrolysis or epoxide methods. LDH with different particle sizes have been obtained to study in the future the influence of this parameter on hydrogen photocatalytic production. All the synthesized materials have been characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), particle size measurements by laser diffraction and ICP-MS. XRD analyses were developed to confirm the crystalline structure of the synthesized materials. FTIR was measured to corroborate the structure of LDH by the appearance of the typical bands attributable to O-H, NO₃⁻, CO₃²⁻ and M-O vibrations. XRD and FTIR techniques confirmed the nature of the anion between LDH layers. Particle size measurements corroborated the size in the synthesized LDH, decreasing in the following order : urea method (more than 1000 nm) > coprecipitation (200 nm-1000 nm) > epoxide method (less than 100 nm). ICP-MS analyses were performed to determine the Cobalt and Aluminum amounts, in addition to the metal ratio. As it was expected the metal ratio of the synthesized LDH was close to 3.

Acknowledgements :

The authors are grateful to the Ministerio de Ciencia e Innovación for the projects PID2022/142657OB-I00/MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER,UE and PDC2022-133973-I00/AEI/10.13039/501100011033 (Mecanismo de Recuperación y Resiliencia de la Unión Europea-Next Generation EU), Consejería de Universidad, Investigación e Innovación from Junta de Andalucía (Project ProyExcel_00492), FQM-346 group and Feder Funds. D.G. G.-G. would like to thank the mobility fellowship supported by Programa Propio de Investigación 2023 of Instituto de Estudios de Posgrado (Universidad de Córdoba) and the HDL group of Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).

References :

- [1] Forano C., Constantino U., Prevot V. & Taviot-Gueho C. (2013) Faiza Bergaya, Gerhard Lagaly Editors. Handbook of Clay Science, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, Volume 5 Techniques and Applications. Chapter 14.1, 745-782.

[2] Kumaresan A., Yang S., Zhao K., Ahmad N., Zhou J., Zheng Z., Zhang Y., Gao Y., Zhou H. & Tang Z. (2019) *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6(7)**, 1753-1760.

Influence des ions fer sur le frittage de kaolin sous atmosphère contrôlée

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

¹*Institut de Recherche sur les Céramiques, UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 12 rue Atlantis 87000 Limoges, France*

²*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université de Bordeaux Montesquieu, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer 33600 Pessac, France*

Courriel : fleur.guillemin@unilim.fr

Les évolutions environnementales et sociétales [1] poussent l'industrie à améliorer le processus de formation des céramiques. Dans ce contexte, le traitement thermique, étape déterminante après la mise en forme, et garantissant la consolidation du matériau et ses propriétés d'usage, se voit modifier pour prendre en compte l'utilisation des énergies renouvelables. La nature et la cinétique des transformations physico-chimiques sont modifiées à travers la variation de l'atmosphère environnante, des modes de transfert thermique et l'apport d'éléments mineurs. Les céramiques à base de silicates et plus précisément de phyllosilicates sont largement répandues [2]. L'enjeu est de pouvoir identifier et anticiper les impacts de telles modifications afin de mieux prévoir les performances d'usage de ces céramiques.

Le présent travail de recherche s'intéresse à la kaolinite, de formule générale $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$. Une matière première modèle a été sélectionnée pour cette étude : un kaolin fourni par la société Imerys. Le comportement de celle-ci est étudié à l'état naturel et en présence d'ajouts maîtrisés de constituants fondants (fer). En se basant sur la littérature [3], des ajouts de 5 et 10% théoriques de Fe sont réalisés par voie chimique. L'étude est réalisée sous atmosphère (air, argon, azote) et cycle thermique contrôlés. Ces choix sont faits en se basant sur les diagrammes d'Ellingham et les pressions partielles d'oxygène [4] : l'air se situe environ à $2 \cdot 10^{-1}$ atm et l'argon et l'azote à environ $2 \cdot 10^{-6}$ atm.

Des analyses physico-chimiques telles que la fluorescence X, la diffraction des rayons X sont réalisées pour connaître la composition chimique et minéralogique des matériaux étudiés. L'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie sont mises en œuvre afin d'implémenter le socle de connaissance sur le comportement au frittage de ces types de phyllosilicates. La connaissance de l'environnement du fer dans la matière et des liaisons entre le fer et la kaolinite sont obtenues par spectroscopie Mössbauer et RMN du solide. Des observations en microscopie électronique à balayage ont permis d'identifier l'impacte du changement d'atmosphère et de la concentration en fer des phases formées. Ces analyses permettent de montrer que le fer permet d'abaisser la température de formation de certaines phases, principalement la mullite secondaire et la cristobalite. Indépendamment de la concentration en fer, la diminution de la pression partielle d'oxygène, induite par le changement d'atmosphère, permet également de diminuer ces températures.

Références :

- [1] (2020) *Stratégie nationale bas-carbone – La transition écologique et solidaire vers la neutralité carbone (synthèse)*, Ministère de la transition écologique et solidaire
- [2] Caillère S., Rautureau M. & Hénin S. (2004) *Les argiles*, Septima
- [3] Soro N.S. (2003) *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite*, Thèse de l'Université de Limoges
- [4] Gaskell D.R. (1995) *Introduction to the thermodynamics of materials*, Taylor & Francis, 3rd edition

Mécanisme de gonflement osmotique des sols argileux : cas spectaculaire des « mottureaux »

F. Hubert¹, E. Le Gougec¹, E. Tertre¹, S. Hillier², A. Beaudoin³, P. de Bouët du Portal⁴, P. Lagrange⁴ & G. Rousseaux³

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

²*The James Hutton Institute, Craigiebuckler, Aberdeen AB15 8QH, Scotland, UK*

³*Institut Pprime – CNRS, Université de Poitiers - ISAE-ENSMA, 86073 Poitiers, France*

⁴*Réserve Naturelle Nationale « Michel Brosselin », 85580 Saint-Denis-du-Payré, France*
Courriel : fabien.hubert@univ-poitiers.fr

Au sein du marais poitevin, la 2^{ème} plus vaste zone humide française, la réserve naturelle nationale « Michel Brosselin » offre un cadre de conservation unique de l'évolution des sols argileux de prairies humides qui ont quasiment disparu avec la mise en culture. Le caractère exceptionnel de ce paysage est lié à l'abondance des « mottureaux », des monticules de diamètre pluri-décimétrique qui peuvent s'élever jusqu'à plus de 40 cm au-dessus de la surface du sol. En surface, les mottureaux dessinent une grande diversité de motifs sur des dizaines d'hectares qui ont été précédemment décrits par Fernand Verger [1], mais leur morphogénèse reste inexpiquée.

À l'échelle de la parcelle, les mottureaux se présentent comme un système auto-organisé. Cependant l'hypothèse de morphogénèse par auto-organisation se heurte à celle actuelle de la formation des mottureaux proposée dans la littérature [2] qui se base sur le remplissage des fentes de retrait par des agrégats de surface lors du ruissellement; mécanisme n'induisant pas a priori d'organisation en surface. Ce constat nous a conduit à formuler une nouvelle hypothèse sur le moteur de formation des mottureaux qui pourrait avoir une origine uniquement physico-chimique, et ainsi être dû au simple gonflement osmotique du sol si les conditions sont réunies.

L'hypothèse du gonflement osmotique implique trois contraintes : i) une proportion majoritaire d'argiles gonflantes (smectites), ii) une proportion suffisante de sodium (Na) adsorbée sur les surfaces des argiles et iii) une salinité suffisamment faible pour ne pas inhiber le gonflement. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que : i) les sols sont très argileux (fraction argileuse >45 wt%) ; ii) les smectites sont en proportion relativement faibles (<30 wt%) en comparaison des sols du même type (Vertisols), indiquant que la quantité de smectites ne peut expliquer seule l'émergence des mottureaux ; iii) les surfaces des argiles présentent une proportion suffisamment élevée de sodium échangeable (ESP>15%) pour activer le gonflement osmotique (à 20/40 cm de profondeur). Les résultats montrent donc que l'hypothèse du gonflement osmotique pour la formation des mottureaux est possible compte tenu du contexte pédologique de cet environnement. Néanmoins l'activation du mécanisme nécessite de rendre compte de la dynamique hydrique faisant intervenir les mélanges entre eau de pluie et eau salée pour expliquer son activation. Nous avons donc défini un indicateur qualitatif simple de la dynamique hydrique des mottureaux : le rapport sodium sur calcium (Ca) échangeables (Na_{ech}/Ca_{ech}) qui traduit sur le moyen/long terme la compétition entre l'infiltration de l'eau douce apportée par les pluies (apport Ca) et les remontées d'eau salée provenant d'une nappe fossile située en profondeur (seul apport de Na). Le rapport Na_{ech}/Ca_{ech} montre que dans les zones à mottureaux, l'infiltration d'eau douce en profondeur permet l'abaissement de la salinité, ce qui n'est pas le cas dans la zone sans mottureau qui reste sous l'influence marquée de l'eau salée dès la surface, inhibant ainsi le gonflement osmotique.

Remerciements :

Ce projet a obtenu le soutien financier du CNRS à travers les programmes interdisciplinaires de la MITI, dans le cadre de l'appel à projets « auto-organisation ».

Références :

- [1] Verger, F. (1964) *Mottureaux et gilgais*. Annales de Géographie (Vol. 73, No. 398, pp. 413-430). Armand Colin.
- [2] Verger, F. (1994). *Un microrelief provoqué par l'alternance dessiccation/humidification : les gilgais*. Sécheresse (Montrouge), 5(3), 211-217.

Glycerol intercalation in smectites

S. Jelavić¹, B. Lanson¹ & M. Szczerba²

¹*Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Université Gustave Eiffel, ISTERre, F-38000 Grenoble, France*

²*Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland*
Courriel : stanislav.jelavic@univ-grenoble-alpes.fr

Intercalation of organic compounds is an important environmental reaction for preservation or degradation of organic matter but also a strategy for developing hybrid nanocomposites based on clay minerals. The interaction between water molecules, cations and organic compounds in the interlayer control the stability of the intercalated complex. The intercalation capacity is a function of layer charge and the orientation of the intercalated compound with respect to basal planes of smectite. The orientation of intercalated compounds, however, is difficult to measure directly and is thus a source of uncertainty for understanding the properties and stability of intercalated complexes.

To elucidate the influence of cations, layer charge and water content on the orientation of an organic compound in the interlayer, we used glycerol (propane-1,2,3-triol) and a range synthetic saponites with layer charges from 0.8 – 1.4 per formula unit (pfu). Saponite suspensions containing 30% of glycerol were prepared in 1 mM solutions of either CaCl₂ or SrCl₂ and shaken for 24 h at 90 °C to increase the rate of otherwise sluggish intercalation kinetics. We prepared the oriented slides by filtering method and analysed them in a humidity controlled chamber starting at 90% relative humidity (RH) in steps of 10% until the final rh of 10%, and then back to 90% rh to assess the reversibility of reaction. The whole analysis cycle took approximately 48 h.

We observed that the orientation of glycerol in Ca- and Sr-saturated smectites varies as a function of RH. At high RH, glycerol is oriented parallel to the basal plane (layer-to-layer distance ~16.3 Å) whereas at low RH the glycerol orients vertically with respect to the basal plane (~18.3 Å). There is gradual change in layer-to-layer distance going from high to low RH implying that either interlayer concentration of glycerol increases, or the angle between basal plane and glycerol molecule gradually changes as a function of RH. The lower the layer charge of smectite, the lower the difference between layer-to-layer distance at high and low RH, stressing the interplay between charge density and water content on the orientation of interlayer compounds. The likely process for the variation of glycerol orientation within the interlayer is a simultaneous coordination of secondary hydroxyl group of glycerol to cations and the formation of a hydrogen bond between the primary hydroxyl of glycerol and the hydroxyl groups on the surface of the octahedral sheet at low water activity, and diminished at high. We corroborated this interpretation by observing that the change in molecule orientation occurs also for propane-1,2-diol (high RH ~15.8 Å vs. low RH ~18.0 Å) but not for propane-1,3-diol, which forms a monolayer parallel to the basal plane regardless of RH (high RH ~14.8 Å vs. low RH ~14.4 Å).

Our results suggest that humidity affects the orientation of organic compounds in the smectite interlayer. This finding is important for elucidating the effects of environmental conditions on the stability of intercalated organic compounds and open new avenues for tailoring the properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites based on clay minerals.

Impact de la nature du métakaolin dans la fabrication de géomatériaux

D. Launai¹, V. Robin¹ & E. Joussein¹

¹*Laboratoire E2Lim « Eau et Environnement Limoges », Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060, Limoges, France*

Courriel : dorian.launai@unilim.fr

Le ciment Portland (OPC) est un matériau largement utilisé dans l'industrie de la construction, bien qu'il présente des impacts environnementaux négatifs liés notamment à ses émissions de CO₂ qui représentent à elles seules 7 % des émissions mondiales [1]. Une alternative potentielle à cet OPC peut passer par l'utilisation de la synthèse de nouveaux géomatériaux à activation alcaline à base entre autres de phyllosilicates (classiquement kaolin/métakaolin-MK). Ces derniers ont pour objectif d'être une source importante de silicium et d'aluminium favorisant la néoformation de phases secondaires cristallines ou pseudo-amorphes et ainsi d'incrémenter les propriétés physico-chimiques ou d'usage. Une source particulièrement utilisée dans la littérature est le MK. Cependant, de nombreux MK industriels existent et diffèrent en termes de composition chimique ou minéralogique, de traitement et donc de réactivité. L'objectif de cette étude est donc de mieux comprendre le rôle de différents métakaolins sur les propriétés de géomatériaux à activation alcaline en termes de résistance, cinétique de réaction, minéralogie, etc...

Pour cela, divers MK, préalablement caractérisés (chimie, minéralogie, réactivité), sont intégrés dans 2 formulations à base d'un activateur sodico-calcique avec des ratios Na/Ca de 0.5, 1 et 1.5 afin d'observer leur impact sur les propriétés des géomatériaux. Les échantillons subissent ensuite un temps de séchage de 3, 6 et 18 jours. Chaque géomatériau est finalement caractérisé par diverses méthodes structurales i.e. diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique, ainsi que les propriétés d'usage (résistance en compression). L'ensemble des résultats permettront de mettre en évidence le rôle de la nature du MK sur les différents produits néoformés, des propriétés physico-chimiques qui en découlent ainsi que des propriétés structurales.

Références :

- [1] Global Cement and Concrete Association, GCCA. (2021). GLOBAL CEMENT AND CONCRETE INDUSTRY ANNOUNCES ROADMAP TO ACHIEVE GROUNDBREAKING 'NET ZERO' CO₂ EMISSIONS BY 2050. gccassociation.org. <https://gccassociation.org/news/global-cement-and-concrete-industry-announces-roadmap-to-achieve-groundbreaking-net-zero-co2-emissions-by-2050/>

La structure des nanotubes d'imogolite : une question de plus de 50 ans réexaminée par des expériences de diffusion des rayons X et des simulations de dynamique moléculaire

A. D'Angelo^{1,2}, E. Paineau¹, S. Rouzière¹, S. Rols² et P. Launois¹

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

²Institut Laue Langevin, 38042 Grenoble, France

Courriel : pascale.launois@universite-paris-saclay.fr

De fines particules fibreuses d'argile aluminosilicatée, appelées imogolite, ont été observées pour la première fois en 1962 au Japon. Dix ans après la découverte de l'imogolite, en 1972, Cradwick et ses collaborateurs en ont proposé un modèle structural [1]. De composition nominale $\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{H}_4$, un nanotube d'imogolite (NTI) est formé d'une couche de gibbsite di-octaédrique $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ courbée et de tétraèdres $\text{SiO}_3(\text{OH})$ isolés reliés par trois atomes d'oxygène à des octaèdres d'aluminium. Son groupe ponctuel est $\text{C}_{2\text{N}h}$, N étant le nombre de tétraèdres de silicium le long d'une circonférence. La troisième date importante dans le développement de la recherche sur l'imogolite est 1977, avec la première synthèse des NTI. Il existe aujourd'hui un consensus sur le fait que les NTI synthétiques ont un diamètre plus grand (une valeur N plus grande) que les NTI naturels et que ce diamètre (valeur N) peut dépendre de la méthode de synthèse.

Après une introduction qui rappelle les étapes clés des études sur l'imogolite et les incohérences entre certains résultats, nous présenterons nos travaux qui ont été menés sur des NTI synthétiques pour lesquels des diamètres externes allant de 2,2 à 3,2 nm ont été rapportés, ainsi qu'une valeur de $N=12$ [2]. Nous avons réalisé des expériences de diffusion des rayons X (DRX) sur des nanotubes en suspension et sur le même échantillon sous forme de poudre sèche. L'analyse des diagrammes DRX est basée sur des simulations de dynamique moléculaire permettant d'obtenir des NTI dont la structure a été minimisée en énergie avec différentes valeurs de N. Nous montrons que l'échantillon est constitué d'un mélange de nanotubes avec $N=13$ et $N=14$ [3]. Notre étude indique une forte déformation des nanotubes à l'état sec, ce qui rend l'analyse des diagrammes DRX assez délicate. Les études DRX dans la littérature sont discutées au regard de nos résultats.

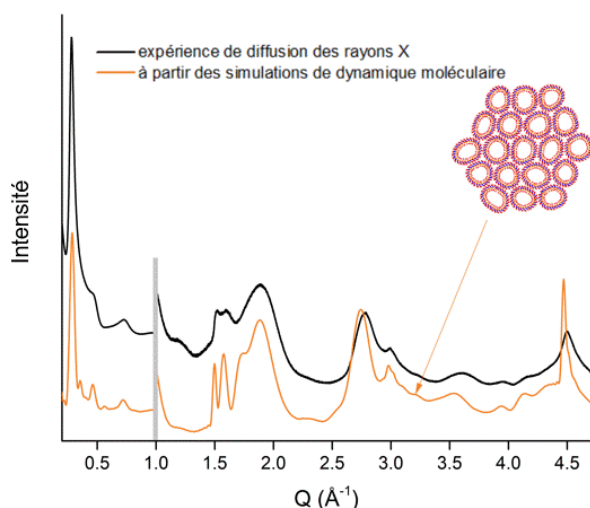


Figure. Comparaison entre expérience de diffusion des rayons X (poudre sèche) et simulation de dynamique moléculaire. En insert : fagot de nanotubes déformés, vu de dessus

Références :

- [1] Cradwick P. et al. (1972) Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nat. Phys. Sci.* **240**, 187-189
- [2] Alvarez-Ramírez F. (2007) Ab initio simulation of the structural and electronic properties of aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes with imogolite-like structure. *Phys. Rev. B* **76**, 125421
- [3] D'Angelo A. et al. (2023) The atomic structure of imogolite nanotubes: a 50 years old issue reinvestigated by X-ray scattering experiments and molecular dynamics simulations. *Appl. Clay Sci.* **242**, 107043

Formulation and functionalization of durable porous silicate ceramics for water filtration – Incorporation of agro waste and biosourced additives

I.Q. Maury Njoya¹, G.L. Lecomte-Nana¹, Y. El Hafiane¹, C. Peyratout¹ & B. Nait-Ali¹

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

E-mail : iffat_goudsiyyah.maury_njoya@unilim.fr

According to the World Health Organization (WHO), more than 1.1 billion people lack access to safe drinking water [1]. Drinking water resources have more than halved, while the world's population continues to grow. This population is increasing by around 80 million people a year, which means an annual increase in demand for fresh water of around 64 billion cubic meters. It is estimated that 90% of the 3 billion people expected to be added to the population by 2050 will be in developing countries, many in regions where the current population lacks sustainable access to drinking water and sanitation [2].

Today, ceramics are an effective alternative for water purification by filtration. Porous ceramic became one of the most important products because of their numerous benefits: improved operability resulting from a more robust filtration material, simplified operations, maintenance and long life cycle [3]. Ceramic filters can remove micro-organisms and are also effective in reducing water turbidity. Impregnation with bioactive compounds such as silver is often used to improve their performance, particularly in the removal of micro-organisms. The properties of ceramic filters can also be improved by moderate incorporation of organic adsorbent or by grafting organic molecules such as alkoxysilane.

To all this, the present work is focused on the development of sustainable, high-performance filters and membranes based on silicate ceramics (based on West Cameroonian clays and groundnut husks (C) used as pore forming agent) for water treatment, passing through the mastering of the pore architecture, filtration efficiency, antifouling properties of the silicate ceramic membranes considering energy transitions, sustainability and circular economy issue. To achieve this, three raw clays were selected: KG (M), MY3 (I) and Hal (H). These materials were chosen because of their abundance and their beneficial properties. Different samples were prepared and the proportion of the pore-forming agent were 0, 20 and 25% (by weight). All the samples were shaped by uniaxial pressing and treated at 1100 °C. Results showed that, weight loss values were <12% (for 0% C), <28% (for 20% C) and <31% (for 25% C). Total Porosity was highest with 25% C (varied from 29-58%). As such the more the pore-forming agent, the more the porosity. Barry and al [4] used groundnut husks and obtained 71% of porosity.

Acknowledgment :

This study is financed by CNRS

References :

- [1] WHO (2018) Réseau international pour le traitement et la bonne conservation de l'eau à domicile, combattre les maladies véhiculées par l'eau à la maison.
- [2] ONU/UNESCO (2019) Ne laisser personne pour compte.
- [3] Achiou B., Elomari H., Ouammou M., Albizane A., Bennazha J., Alami Y.S., El Amrani I.E. & Aaddane A. (2016) Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan (Central Middle Atlas). *Journal of Materials and Environmental Science*, **7**, 196–204.
- [20] Barry K., Lecomte-nana G.L., Seynou M., Faucher M., Blanchart P., Peyratout C. (2022) Comparative Properties of Porous Phyllosilicate-Based Ceramics Shaped by Freeze-Tape Casting, *Ceramics* **5**, 75–96.

Minéralogie et propriétés physiques des sols de la zone Soudano-Sahélienne du Cameroun

N. M. Moudjié Noubissie^{1*}, D. Tsozué¹, A. Nzeugang Nzeukou¹, J.R. Mache² & N. Fagel³

¹ *Department of Earth Sciences, University of Maroua, P.O. Box 814, Maroua, Cameroon*

² *Department of Mining Engineering, School of Geology and Mining Engineering, University of Ngaoundéré, P.O. Box 115, Meiganga, Ngaoundéré, Cameroon*

³ *AGEs, Department of Geology, University of Liege, Quartier Agora, 4000 Liege, Belgium*

* nerinekemo2019@gmail.com

La recherche de techniques et méthodes de construction résilientes, adaptées et à moindre coût à base d'échantillons argileux dans la zone Soudano-Sahélienne du Cameroun est l'un des défis majeurs dans cette région. L'objectif de ce projet est de déterminer la minéralogie et les propriétés physiques d'échantillons argileux de la zone soudano-sahélienne du Cameroun afin de les valoriser comme matière première pour la fabrication d'éco-briques. Cinquante-six échantillons de sols prélevés dans les régions du Nord (Ouro-Harissou, Pitoa) et de l'Extrême-Nord (Maga, Djidoma, Garey, Guidigu, Yagoua, Datchéka) du Cameroun ont été analysés pour déterminer leur composition minéralogique, leur distribution granulométrique et leur plasticité. Les matériaux argileux étudiés sont de couleur brun jaunâtre à jaune brunâtre sombre. Ils sont constitués de kaolinite (14%) associée à de faibles quantités d'illite (4%) et de smectite (2%) mal cristallisés. Les minéraux argileux sont associés aux quartz (57%), feldspath potassique (17%), plagioclase (5%) et à des traces de calcite, dolomite, anhydrite, amphibole et augite. Sur le plan de la granulométrie, la fraction silteuse (2-63 μ m) est dominante (52 à 85%), suivie de la fraction sableuse (>63 μ m, 3 à 48%), ce qui confère aux matériaux une texture silteuse à silteuse très fine. La projection des données dans le diagramme de Winkler (1954) démontre que certains échantillons conviennent pour la fabrication de briques. Les limites de plasticité et de liquidité varient respectivement entre 14 et 23% et 29 et 46% pour un indice de plasticité variant entre 13 et 25%. Le diagramme de Holtz and Kovacs (1981) permet de classer les échantillons comme étant de plasticité faible à moyenne pour la plupart et de plasticité élevée pour certains. Dans le diagramme de Bain et Highley (1979), les échantillons présentent une extrusion acceptable à maximale pour certains ou convenable pour la fabrication de briques.

Physico-chemical characterization of calcinated clays used as supplementary cementitious materials

E. Mouro¹, M. Paris¹, A.-C. Gaillot¹ & D. Deneele^{1,2}

¹*Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France*

²*GERS-GIE, Univ. Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France*
Courriel : elouan.mouro@cnrs-imn.fr

The use of calcinated clays as supplementary cementitious materials (SCM) has increased over the past decades in an effort to reduce the carbon footprint of the cement industry. Like other SCM, calcinated clays can partially replace the clinker (mainly made from calcinated CaCO₃ and calcinated clays), whose preparation emits a large amount of CO₂. This emission is caused by the high calcination temperature required, and the emission of CO₂ caused by the thermal decomposition of CaCO₃ during the calcination. The cement industry represents therefore 8% of the global anthropogenic emission. However, the reaction mechanisms associated with the thermal activation of the clays are not completely understood. The formation of 4-fold and 5-fold aluminum during the calcination process was shown to be one of the key elements explaining the reactivity; other factors are still to be determined. The understanding of the reaction mechanisms is fundamental to optimize the calcination temperature of the clay, and to broaden the types of clays eligible for an application as SCM.

In this study, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) were used to understand the evolution of the local environment of the Si and Al atoms, as well as the dehydroxylation process. Transmission Electron Microscopy (TEM), coupled with Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy (EDX), was used to perform a morphological and chemical characterization of the clay particles.

Interaction of hydroxylchloride green rust with phosphate anions: stabilization and ionic exchange

M. Ounacer¹, R. Coustel¹, D. Cornu¹, G. Ona-Nguema², F. Besson¹, C. Carteret¹,
M. Abdelmoula¹, & C. Ruby¹

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

²Sorbonne Univ., CNRS, Muséum National D'Histoire Naturelle, IRD, IMPMC, F-75005,
Paris, France

Courriel: mohamed.ounacer@univ-lorraine.fr

Green rusts (GRs), $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n) \text{A}^{n-}, m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ where A^{n-} is an intercalated anion, are known for their high reactivity towards various organic and inorganic pollutants. They are promising reagents for hydrogen production through electrolysis, and they may be involved in the emergence of life as inorganic membranes for the transport of phosphate and polyphosphate. However, the weakness of these materials is their high reactivity, as they are quickly oxidized in the air and even could undergo a dismutation in separated Fe^{II} and Fe^{III} rich compounds under anoxic conditions. Stabilization of this material is therefore a major challenge. Hereby, the addition both of HPO_4^{2-} and Fe^{II} species is an efficient way to obtain a stable GR. Similarly, adding of silicate [1] or bacterial formation of GR [2] have been reported to be another possible manner to improve the stability of GR.

In this study, we investigated the role of phosphate and excess of ferrous species in order to obtain a single stable hydroxylchloride GR type 1 (GR1Cl) [3]. To avoid the formation of secondary phases, firstly various parameters such as total iron concentration and ferrous to ferric ratio were adjusted. Next, the role of adding phosphate ($[\text{HPO}_4^{2-}]:[\text{Fe}_{\text{tot}}] = 1:10$) as a stabilizing agent was investigated and was shown to remarkably contribute to stabilize GR. Finally, X-ray diffraction analysis reveals the first experimental evidence of exchanging chloride by phosphate anions. XRD pattern of Figure 1 shows a larger interlayer distance observed after the contact between GR1Cl and phosphate anions, close to the one observed previously for hydroxysulfate GR type 2 (GR2SO₄) [4], indicating that tridimensional anion was inserted into the structure, which was expected upon the exchange of Cl^- with HPO_4^{2-} leading therefore to the formation of hydroxyphosphate GR2 (GR2HPO₄) with 001 and 002 peaks as exhibited on Figure 1. This result provides the first evidence of the formation of GR2HPO₄ in a chloride medium.

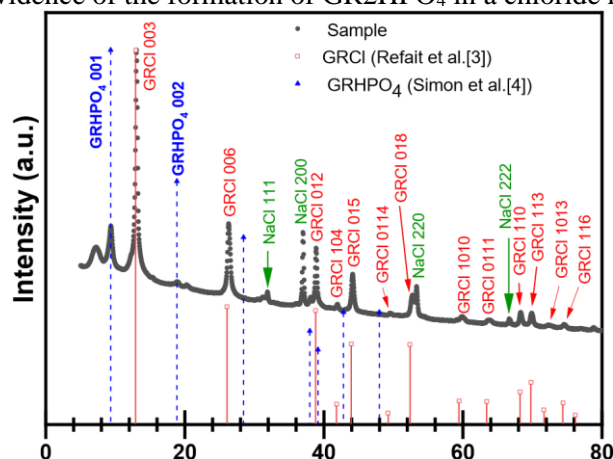


Figure 1 X-ray diffractogram of chlorinated green rust $2q$ ($^\circ$) exchanged with HPO_4^{2-} anions.

Références :

- [1] W. Yin, J. Ai, L.-Z. Huang, D.J. Tobler, H.C.B. Hansen, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**, 7876–7883.
- [2] G. Ona-nguema, M. Abdelmoula, F. Jorand, O. Benali, A. Géhin, J.C. Block, J.-M.R. Génin, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 16-20.
- [3] Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Genin, *Corros. Sci.*, 1998, **40**, 1547-1560.
- [4] L. Simon, J.-M.R. Genin, Ph. Refait, *Corros. Sci.*, 1997, **39**, 1673-1685.

Effect of acidification on the confining properties of analcime-rich rocks towards the diffusive transport of water and ions

F. Parrotin^{1,2,3}, E. Tertre¹, S. Billon¹, M. Descostes^{3,4} & S. Savoye²

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

² Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-Chimie, 91191 Gif-sur-Yvette, France

³ ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., 92320 Chatillon, France

⁴ Centre de Géosciences, MINES Paris, PSL University, 77300 Fontainebleau, France

Presenting author: flora.parrotin@univ-poitiers.fr

The sandstone aquifer of the Tchirézrine II formation containing analcime cement and some levels of analcime-rich rock called analcimolite (i.e. rocks with analcime content > 50 wt%) is expected to be mined *via In Situ* acid Recovering (ISR) ^[1] to recover its uranium. The underlying Abinky formation consists of analcimolite several tens of meters thick, with, below, the Téloua III, a sandstone aquifer containing also analcime. Prior to any potential exploitation of Tchirézrine II by ISR, reactive transport models need to be developed to assess the effect of acid injection into Tchirézrine II on the confining properties of the Abinky formation that separates the two aquifers of Tchirézrine II and Téloua II.

Analcime (NaAlSi₂O₆·H₂O) belongs to the zeolite group: a hydrated tectosilicate presenting isomorphic substitutions of Si⁴⁺ by Al³⁺ leading to a negative charge in its structure, compensated by hydrated Na⁺. This study aims to understand the confinement properties (i.e. diffusion coefficients) of analcimolite for water and ions under both neutral and acidic pH gradients. A previous study ^[2] performed with analcimolite powders in contact with HCl and H₂SO₄ solutions showed that H⁺-for Na⁺ exchange was the main reaction of the H⁺ consumption for pH ranging from 3.6 to 6 (until 30 meq/100 g). Other results obtained with analcimolite blocks immersed in solutions with pH < 2 showed, in addition to cationic exchange, an amorphisation of the analcime (due to the dissolution), leaving only analcime skeletons composed mainly of silicon, as well as a porosity opening.

In this study, Through-Diffusion experiments ^[3] (TD) of water and ions were first performed with analcimolite blocks under conditions of their stability, i.e. pH ~ 8-9 (NaHCO₃) and by considering salinity gradients between upstream and downstream aqueous reservoirs. Diffusivity (i.e. effective diffusion coefficient normalised to self-diffusion coefficients in bulk water for the tracer of interest) for water tracer (HDO) under such pH condition is ~ 0.009, while that of Cl⁻ obtained with salinity gradients of 10⁻¹ M and 10⁻² M and that of SO₄²⁻ at 10⁻² M, are significantly higher (i.e. ~0.020, 0.023 and 0.060 respectively). Conversely, the absence of salinity gradients shows that the diffusivity of ³⁶Cl⁻ using a constant salinity of 10⁻² M NaCl solution at pH 9 is around ten times lower (~ 0.002) compared to that of Cl⁻ under salinity gradients. These results highlight under salinity gradients, an accelerated transport of anions compared to water, probably due to their co-diffusion with cations (i.e. Na⁺ here), whose their diffusive transport are enhanced. Secondly, TD experiments performed under acidic gradients (upstream reservoir with 10⁻¹ M H₂SO₄; downstream reservoir with NaHCO₃ at pH ~ 8-9), involving diffusion of HDO, H⁺ and SO₄²⁻ species, led to the destabilisation of the porous medium. This study will present (i) the monitoring of analcimolite dissolution during experiments thanks to aqueous analyses as well as (ii) the possible destabilisation of initial mineral phases (analcime and chlorite-Fe) occurring in the rocks and precipitation of other phases (such as Si-amorphous, SO₄-bearing minerals) by post-mortem characterisation. These data will be discussed regarding the variation of diffusion coefficient values obtained for water tracer and anions throughout the acidification of the porous medium.

[1] Sereedkin M., Zabolotsky A., Jeffress G. (2016). In situ recovery, an alternative to conventional methods of mining: Exploration, resource estimation, environmental issues, project evaluation and economics. *Ore Geology Reviews* **79**, 500–514.

[2] Parrotin, F., Dazas, B., Billon, S., Chedozeau, R., Savoye, S., Descostes, M., Tertre, E. (2024). Role of zeolite content on the sorption properties of analcime-rich rocks from the Abinky Formation (Niger). *Sci. Total Environ.*

925, 171615.

[3] Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., Prêt, D., Dabat, T., Ferrage, E. (2018). Diffusion of water through the dualporosity swelling clay mineral vermiculite. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 1899–1907.

Influence of salinity gradients on the diffusion of water and ionic species in dual porosity clay samples

E. Tertre¹, T. Dabat¹, J. Wang², S. Savoye², F. Hubert¹, B. Dazas¹, C. Tournassat^{3,4}, C.I. Steefel⁴ & E. Ferrage¹

¹ *Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP/HydrASA, Poitiers, France*

² *Université Paris-Saclay, CEA, SPC, Gif-sur Yvette, France*

³ *ISTO, UMR 7327, Univ. Orleans, CNRS, BRGM, OSUC, Orléans, France*

⁴ *Earth Environmental Sci. Area, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA*

Presenting author: emmanuel.tertre@univ-poitiers.fr

Diffusion is the main transport process of chemical species in natural clayey rocks. Most of the published data, especially in the context of nuclear wastes storage [1], consider tracer diffusion under constant salinity gradients. However, even though salinity gradients can occur in environmental conditions, diffusion of ions in charged clayey porous material under such gradient have been rarely studied. Under salt gradient, the rare existing studies evidenced that pore diffusion coefficients of cations are mainly controlled by those of the associated anions, and then by the salt's [2]. Moreover, studies were performed by considering porous materials made of smectite displaying osmotic swelling in water-saturated conditions, and leading then to an ill-defined interlayer volume. Then, to assess (i) the role played by interparticle and interlayer porosities and (ii) the effect of salinity gradient on diffusion of water and ions in dual porous media rich in swelling clays, diffusion experiments were carried out with vermiculite, a mineral that does not present any osmotic swelling under water-saturated conditions. Water and ions diffusion experiments were performed using a through-diffusion setup previously used [3]. Experiments were performed using samples prepared with a 0.1-0.2 μm size fraction of vermiculite with a well-known particle morphology and an interparticle porosity of 25% (total porosity of 50 %). Diffusion data were collected by considering two experimental conditions : (i) with salinity gradient between up and downstream reservoirs (10^{-2} or 1 mol/L NaCl in the upstream, using HDO, Na^+ and Cl^- as tracers; systematic osmosed water in the downstream), and (ii) with an absence of salinity gradient (NaCl solution fixed at 10^{-2} or 1 mol/L in both reservoirs, using HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ as tracers at ultra-trace concentrations). Experimental data were interpreted using both a classical Fickian diffusion model and with a reactive transport code, CrunchClay [4] that can handle multi-porosity diffusion processes in the presence of charged surfaces.

Effective diffusion coefficients (D_e) of water (HDO and HTO) interpreting experimental data are found to be independent of the presence of salinity gradient or not, while diffusion of anions and cations are highly impacted by this parameter. Under no salinity gradient, with an increase of salinity, D_e values for $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{22}\text{Na}^+$ increase and decrease, respectively. Such behavior is in agreement with the reduction of anionic exclusion and increase of adsorption of cations with an increase of salinity. Under salinity gradient, the same behavior is observed for Cl^- , while that of Na^+ contrasts drastically because in this case, Na^+ diffusion is totally controlled by that of Cl^- . In this presentation, by combining experimental and simulated data obtained with Crunchclay, we will demonstrate that (i) the flux of water diffusing through vermiculite interlayer porosity is minor compared to that diffusing through the interparticle porosity, and (ii) a model considering at least three types of porous volumes (interlayer, diffuse layer interparticle, and bulk interparticle) is necessary to reproduce consistently the variations of neutral and charged species diffusion as a function of salinity gradient conditions.

[1] Bourg I.C. et al. (2003). Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *J. Contam. Hydrol.*, 61, 293-302.

[2] Kemper W.D. et al. (1966). Diffusion of Salts in Clay-Water Systems I. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 30, 534–540.

[3] Tertre E. et al. (2018). Diffusion of water through the dual porosity swelling clay mineral vermiculite. *Environ. Sci. Technol.*, 52, 1899-1907.

[4] Tournassat C. et al. (2015). Ionic Transport in Nano-Porous Clays with Consideration of Electrostatic Effects. *Rev. Mineral. Geochem.*, 80, 287–329.

Exploring the genesis and mineralogical composition of karst bauxite deposits in Croatia

E. Topalović¹, A. Čobić¹ & N. Tomašić¹

¹University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Geology, Horvatovac 102B, 10000 Zagreb, Croatia

Courriel : ena.topalovic@geol.pmf.unizg.hr

Croatia hosts numerous karst bauxite deposits that were extensively mined for the aluminum industry during the 20th century, with approximately 27.5 million tons of bauxite material recovered during this period [1]. Given the current rapid increase in demand for rare earth elements (REE), bauxite represents a promising potential source, as it can contain over 1000 mg/kg of REE [2].

In this study, a total of 44 bauxite samples were collected from seven bauxite sites located in Lika and the Dalmatia regions. Three bauxite deposits are of Triassic-age (Grgin brijeg, Rudopolje, and Vrace) and four of Eocene-age (Tošići-Dujići, Jukići-Đidare, Stari Gaj, and Gljev). While previous studies have conducted bulk mineralogical and geochemical analyses on these bauxite deposits [3, 4], a precise characterization of their genesis and the provenance remains incomplete.

It is proposed that Triassic bauxites formed in situ through bauxitic processes at the onset of the Alpine orogeny, coinciding with emersion during the Ladinian to Carnian age [3]. The parent material for these bauxites includes Ladinian clasts and pyroclasts [3]. The formation of Eocene bauxites correlates with the Pyrenean orogenic phase during the Middle Eocene period, resulting in emersion and the accumulation of bauxite material over Upper Cretaceous and Lower Paleogene limestones [3].

The aim of this study is to investigate bauxite mineralogy, especially REE minerals and their distribution within the deposits. Additionally, we aim to trace the origin of the bauxite material and link it precisely to the geological events that occurred in this area and triggered bauxite formation. To achieve these objectives, an array of sophisticated analytical techniques will be employed, including qualitative and quantitative X-ray diffraction analyses, scanning electron microscopy (SEM), and geochemical assessments utilizing inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Additionally, geochronological investigations will be conducted on select minerals to ascertain the age of the bauxite material, facilitating its contextualization within the broader geological framework.

This research endeavors to elucidate the genesis, mineralogy, and geological significance of Croatian karst bauxite deposits, offering valuable insights into their potential as sources of REE and their role within the regional geological context.

Références :

- [1] Vujec S. (1994) Rudarstvo u Hrvatskoj. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, **8**, 11-17.
- [2] Maksimović Z. & Pantó G (1996) *Authigenic Rare Earth Minerals in Karst-Bauxites and Karstic Nickel Deposits*. In : *Rare Earth Minerals, Chemistry, Origin and Ore Deposits*. London, UK : Chapman & Hall.
- [3] Marković S. (2002) *Hrvatske Mineralne Sirovine*. Zagreb, Croatia: Hrvatski geološki institute.
- [4] Tomašić N., Čobić A., Bedeković M., Miko S., Ilijanić N., Gizdavec N. & Matošević M. (2021) Rare earth elements enrichment in the Upper Eocene Tošići-Dujići bauxite deposit, Croatia, and relation to REE mineralogy, parent material and weathering pattern. *Minerals*, **11**, 1260.

Présentation des activités du laboratoire ERM, focus sur le projet Tracell

H. Verron^{1,2} & B. Merckx¹

¹Laboratoire ERM, Bâtiment B8 1^{er} étage, 7 rue Albert Turpain, 86000 Poitiers, France

²Laboratoire IC2MP, UMR 7285, Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex

Courriel : heloise.verron@erm-poitiers.fr

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

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

De plus, notre collaboration avec le monde universitaire nous a permis de développer des techniques innovantes pour la caractérisation de la porosité des matériaux, notamment grâce à l'autoradiographie. Au sein du laboratoire Posinam, unique en Europe, ERM peut imprégner des échantillons avec une résine dopée au ¹⁴C et effectuer une analyse précise de la distribution porale par une technique d'autoradiographie numérique. Il est ainsi possible de déterminer localement la porosité spécifique du matériau analysé. Un projet de recherche est en cours pour développer une cellule de diffusion permettant la visualisation en temps réel de la diffusion d'un traceur à travers un géomatériau. Ce projet est en collaboration avec l'équipe HydrASA, le BRGM et la société Ai4r.

Notre parc analytique et notre expertise nous permettent également d'accompagner des projets de recherche et développement en établissant des protocoles expérimentaux inédits et innovants en faisant le lien entre le monde de la recherche et le monde industriel pour répondre aux questionnements de ces derniers.

Photocatalytic degradation of persistent herbicides in water by ZnAl, ZnCr-LDH and derived mixed oxide photocatalysts

Hao Wang, Claude Forano, Mohamed Sarakha & Vanessa Prévot

Université Clermont Auvergne, CNRS, INP Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France
Courriel : Hao.WANG2@doctorant.uca.fr

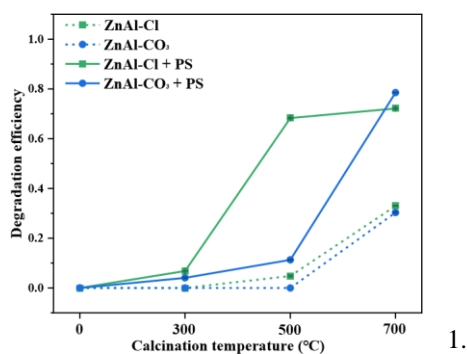
An intensive use of persistent herbicides in agriculture has caused serious health and environment problems[1]. Chloridazon (CLZ), for instance, is a selective herbicide belonging to the group of pyridazine-derivatived pesticides, and it is absorbed by the plant's roots. It exhibits mobility in various soil types and may contaminate surface and groundwater, posing risks to human health. Exposure to chloridazon can lead to symptoms such as apathy, dyspnea, hyperventilation, paralysis, even death[2]. Transition metals containing Layered Double Hydroxides (LDH), materials with tuneable chemical composition and unique lamellar structure, have received extensive advertence in recent years because of their photoactivity, and particularly for the photocatalytic degradation of various pollutants, such as bisphenol A, orange II. Furthermore, upon thermal treatment, the layered structures of LDHs collapse and transform into non-stoichiometric metastable mixed metal oxides. This transformation can enhance catalytic activity by increasing surface area and improving redox properties[3].

In this study, our objective is to investigate the photocatalytic degradation of CLZ using LDHs and calcined LDHs as photocatalysts, while closely examining the influence of LDH composition on their photocatalytic properties. To achieve this, ZnAl-Cl, ZnCr-Cl, ZnAl-CO₃ and ZnCr-CO₃ were synthesized combining co-precipitation and anion exchange with carbonate. This two-step synthesis approach was chosen over direct carbonate LDH phase preparation to ensure comparable levels of crystallinity and purity of LDH phases for accurate comparison. Furthermore, these materials underwent calcination at different temperatures to produce derived mixed oxides.

Then, the photodegradation of CLZ by these different materials under 365 nm irradiation in water was carried out. When the calcination temperature is higher than 300°C, the LDH started to demonstrate a photodegradation ability towards CLZ. As shown in Fig.1, the addition of an oxidant such as persulfate (PS) can greatly improve the photodegradation efficiency of CLZ, leading for instance to 78.5% of CLZ degradation in 1h using ZnAl-CO₃ calcined at 700°C+PS

system. The influence of the different parameters Figure

CLZ degradation efficiency by ZnAl-Cl or on the CLZ photodegradation will be discussed. ZnAl-CO₃ and calcined derivatives with/without PS



system. [CLZ] = 100 μM, [photocatalyst]= 0.48g/L, [PS] = 0 or 1 mM, under 365nm irradiation

Acknowledgment : Supported by the China National Scholarship Fund 2023.

References :

- [1] Shukla, G., et al., *Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad*. Environ Int, 2006. **32**(2): p. 244-7.
- [2] El-Said, W.A., et al., *Synthesis of mesoporous silica-polymer composite for the chloridazon pesticide removal from aqueous media*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(2): p. 2214-2221.

- [3] Ali Khan, A., M. Tahir, and N. Khan, *LDH-based nanomaterials for photocatalytic applications: A comprehensive review on the role of bi/trivalent cations, anions, morphology, defect engineering, memory effect, and heterojunction formation*. Journal of Energy Chemistry, 2023. **84**: p. 242-276.