MATÉRIAUX ARGILEUX

Structure, propriétés et applications

Ouvrage collectif sous la direction de

A. Decarreau

Groupe Français des Argiles

Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie

MATÉRIAUX ARGILEUX

Structure, propriétés et applications

Ouvrage collectif sous la direction de

A. Decarreau

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie

Groupe Français des Argiles

Ouvrages publiés par

LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE

Manipulations, exercices, problèmes corrigés.
Volume I broché, (1980), éd. V. Gabis. Epuisé.

Les transformations de phase dans les solides minéraux.
2 Volumes brochés, (1981), éds. V. Gabis et M. Lagache. Epuisés.

Les surfaces des solides minéraux.
2 Volumes brochés, (1982), éds. V. Gabis et M. Lagache.
Prix public au 1/7/1990 : 240 F.

Thermométrie et barométrie géologiques.
2 Volumes brochés, (1984), éd. M. Lagache. Epuisés.

Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux.
2 Volumes brochés, (1986), éd. G. Calas.
Prix public au 1/7/1990 : 280 F.

Initiation à la microscopie électronique par transmission. Minéralogie, Sciences des matériaux.
1 Volume broché, (1987), éd. C. Willaime.
Prix public au 1/7/1990 : 220 F.

Matériaux argileux
1 volume relié, (1990), éd. A. Decarreau.
Prix public au 1/9/1990 : 400 F.

C - Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Paris, 1990
I.S.B.N. - 2 - 903589 - 06 - 02

Les ouvrages sont en vente à la
Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Tour 16, 4 Place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05

Avant - Propos

La minéralogie des argiles a largement bénéficié ces dernières années du développement des méthodes physiques d'étude des matériaux (méthodes de diffraction, spectroscopies, ...). Les résultats existent, soit sous forme d'articles dans des revues spécialisées, soit dans des livres, en général centrés sur une technique d'approche particulière.

Il a paru utile de regrouper dans ce manuel les connaissances les plus actualisées concernant les matériaux argileux en les organisant, non plus par méthodes d'investigation, mais par grands thèmes scientifiques. Le texte comprend donc cinq parties se succédant dans un ordre logique : organisation interne du feuillet ; association de feuillets en particules ; propriétés externes, internes et d'hydratation ; hétérogénéité des matériaux. La dernière partie présente quelques exemples récents d'application des démarches précédemment exposées à des matériaux argileux d'origines variées.

Pour garder au texte un volume raisonnable, les différentes méthodes physiques sont présentées de manière très succinctes, le lecteur trouvant dans les bibliographies les références d'ouvrages de base (notamment ceux édités par la SFMC).

Les matériaux argileux concernent un vaste public venant d'horizons divers : sciences de la terre, physique et chimie des matériaux, nombreux domaines d'application industrielle. Aussi, en 1989, la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et le Groupe Français des Argiles ont organisé une école d'hiver sur ce thème à Aussois. Les enseignants de cette école ont accepté de remettre en forme les cours qu'ils avaient dispensés, pour constituer cet ouvrage. Qu'ils soient ici remerciés pour l'important effort réalisé. Ecole et ouvrage doivent beaucoup à E. Nicot (pour la SFMC) et M. Thiry (pour le GFA) : qu'ils acceptent tous nos remerciements, ainsi que B. Braconnier, du secrétariat de l'URA 721 du CNRS à Poitiers, qui a grandement contribué à la mise en forme définitive du manuscrit.

A. DECARREAU

LISTE DES AUTEURS

AMOURIC A.	CNRS - Campus Luminy, CRMC2, Case 913 13288 MARSEILLE Cédex 09
BADAUT-TRAUTH D.	Laboratoire de Géochimie des Roches Sédimentaires Université Paris-Sud, Bâtiment 504 91405 ORSAY Cédex
BAUDRACCO J.	Laboratoire de Minéralogie, UA 067 du CNRS Université Paul Sabatier, 39, Allées Jules Guesde 31062 TOULOUSE Cédex
BEREND I. CASES J. DELON J.F. FRANCOIS J.F. MICHOT L. POIRIER J.E. YVON J. WEISS J.	Centre de Recherche sur la Valorisation des Minerais et U.A. 235 du CNRS B.P. 40 54501 VANDOEUVRE LES NANCY Cédex
BERGAYA F.	C.R.S.O.C.I., CNRS, Rue de la Férollerie 45045 ORLEANS Cédex
BESSON G.	Laboratoire de Cristallographie Université d'Orléans, Rue de Chartres 45046 ORLEANS
DECARREAU A. MEUNIER A. RIGHI D. BEAUFORT D.	URA CNRS 721 "Pédologie, Pétrologie et Métallogénie de la Surface", U.F.R. Sciences Université, 40, Avenue du Recteur Pineau 86022 POITIERS Cédex
GRILLET Y.	Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, 26, rue du 141ème R.I.A. 13003 MARSEILLE Cédex
HERBILLON A.	Centre de Pédologie biologique, CNRS 17, rue Notre Dame des Pauvres, B.P. 5 54500 VANDOEUVRE-LES-NANCY
MANCEAU A.	Laboratoire de Minéralogie Cristallographie Universités Paris VI et VII, 4, Place Jussieu 75252 PARIS Cédex 05
PROST R. ROBERT M. TESSIER D.	INRA, Station de Science du Sol Route de St Cyr 78000 VERSAILLES
SANZ J.	Instituto de Ciencia de Materials, CSIC Serrano 115 28006 MADRID ESPAGNE
SUQUET H.	Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure Université P. & M. Curie, 4, Place Jussieu, Tour 54-55 75252 PARIS Cédex 05

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE - ORGANISATION INTERNE DU FEUILLET

CHAPITRE I - CONNAISSANCE DU FEUILLET 5

I.1. Montant de la charge du feuillet 7
I.2. Densité de charge des feuillets 20
I.3. Localisation de la charge 22
Bibliographie 25

CHAPITRE II. LES DIFFERENTS MODELES CRISTALLOCHIMIQUES 33

II.1. Rappel de la structure d'un phyllosilicate 2:1 35
II.2. Détermination du groupe de symétrie de la maille 38
II.3. Détermination des coordonnées des différents atomes 45
Bibliographie 55

CHAPITRE III. SPECTROSCOPIE OPTIQUE 57

III.1. Rappels sur les niveaux d'énergie des éléments de transition (3d) 59
III.2. Spectres électroniques et informations cristallochimiques 65
III.3. Limitations 70
III.4. Références choisies d'études optiques d'argiles 72
Bibliographie 72

CHAPITRE IV. RELATIONS D'ORDRE-DESORDRE DANS LA DISTRIBUTION DES CATIONS 75

Introduction 77
1. Distribution des cations au sein de la couche octaédrique 77
2. Distribution des cations au sein de la couche tétraédrique 79

A. Spectroscopie d'Absorption I.R. 81
Bibliographie 90

B. Spectroscopie d'Absorption X 91
IV.B.1. Les seuils d'absorption 93
IV.B.2. L'EXAFS : structure à courte distance 99
IV.B.3. Etudes de phyllosilicates par spectroscopie d'absorption X 111
Bibliographie 111

C. Spectroscopie Mössbauer 115
Introduction 117
IV.C.1. Interprétation des spectres Mössbauer 117
IV.C.2. Les spectres Mössbauer expérimentaux des phyllosilicates 118
IV.C.3. Attribution des signaux Mössbauer 120
Bibliographie 125

D. Spectroscopie R.M.N. 127
Résumé 129
Introduction 129
Considérations préliminaires 131
Applications de la R.M.N. 133
1. Polymérisation tétraédrique 135
2. Sites structuraux 135

3. Polyèdre de coordination 137
4. Distribution des cations tétraédriques 141
5. Distribution des cations octaédriques 147
6. Transformation kaolinite-mullite 157
Conclusions 160
Bibliographie 161

DEUXIEME PARTIE - DE LA MAILLE A LA PARTICULE

INTRODUCTION. LA DIFFUSION ELASTIQUE D'UN RAYONNEMENT PAR LA MATIERE 167

CHAPITRE I. LES DIFFERENTS MODES D'EMPILEMENT DES FEUILLETS 173

I.1. Empilement ordonné 175
I.2. Empilement semi-ordonné 178
I.3. Empilement désordonné 178
I.4. Empilement interstratifié 178

CHAPITRE II. LES CRISTAUX 181

II.1. Techniques expérimentales 183
II.2. Interprétation 184
II.3. Méthode d'étude des structures semi-ordonnées 197
Bibliographie 206

CHAPITRE III. LES POUDRES : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET INTERPRETATION DES DIAGRAMMES 209

III.1. Techniques expérimentales adaptées à l'étude des poudres 211
III.2. Interprétation des diagrammes de poudre 216
Bibliographie 227

CHAPITRE IV. FACTEURS DETERMINANT LE MODE D'EMPILEMENT 229

IV.1. Facteurs provenant de la genèse du minéral 231
IV.2. Facteurs relatifs à la composition de la couche interfoliaire 235

CHAPITRE V. LE PHENOMENE DE POLYTYPISME DES MICAS 237

V.1. Les différentes sortes de polytypisme 239
V.2. L'aspect structural 240
V.3. Structure et polytypisme 246
V.4. L'aspect "phase" des polytypes de micas 247
V.5. L'aspect croissance du polytypisme des micas 255
V.6. Conclusion 268
Bibliographie 269

CHAPITRE VI. LES INTERSTRATIFIES 273

VI.1. Etude des interstratifiés par diffraction X 275
Bibliographie 282
VI.2. Etude de l'interstratification mica-chlorite par microscopie électronique 283
Bibliographie 286
VI.3. Les phénomènes d'interstratification dans les microphyllites 288
Bibliographie 302

TROISIEME PARTIE - PROPRIETES TEXTURALES ET COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES

CHAPITRE I - QUELQUES ASPECTS DE L'ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES DES ARGILES 307

Introduction 309
Les matériaux utilisés et les problèmes à résoudre 311
Les méthodes expérimentales 313
Les résultats expérimentaux 323
Conclusions 340
Bibliographie 340

CHAPITRE II - RELATIONS EAU-ARGILE : STRUCTURE ET GONFLEMENT DES MATERIAUX ARGILEUX 343

I. Réalisation des isothermes de sorption d'eau sur tout le domaine d'activité de l'eau ($0 < a_w < 1$) 346
II. Interprétation physicochimique de l'isotherme de désorption d'eau sur tout le domaine d'activité de l'eau ($0 < a_w < 1$) 351
III. Etat et localisation de l'eau retenue par les matériaux argileux 357
IV. Le phénomène de gonflement-retrait 379
Bibliographie 384

CHAPITRE III - ORGANISATION DES MATERIAUX ARGILEUX EN RELATION AVEC LEUR COMPORTEMENT HYDRIQUE 387

Introduction 389
I. Cadre général de l'étude de l'organisation des argiles 390
II. Comportement des grands types d'argiles 398
III. Evolution de l'organisation des grands types d'argiles 413
IV. Conclusion 439
Bibliographie 440

QUATRIEME PARTIE - HETEROGENEITE CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES MATERIAUX ARGILEUX

CHAPITRE I - LA TRANSFORMATION : GEL -> SMECTITE -> GLAUCONITE 449

I. Introduction 451
II. Spécimen et méthodes 451
III. Résultats 452
IV. Conclusions 460
Bibliographie 461

CHAPITRE II - NOUVELLES TECHNIQUES D'ETUDE DES ROCHES ARGILEUSES ET DES ARGILES DES SOLS 463

Le micro - prélèvement sur lame mince pétrographique 465
Diffraction de rayons X sur très petites quantités de matière 467
Tri magnétique dans un champ à fort gradient 469
Microanalyse des minéraux argileux 469
Conclusion 470
Bibliographie 470

CHAPITRE III - ELEMENTS DE MINERALOGIE QUANTITATIVE EN MICRO-ANALYSE DES ARGILES 473

1. Préliminaires 475
2. Problème 477
3. Résolution 481
4. Conclusion 488

Bibliographie 488

CINQUIEME PARTIE - QUELQUES APPLICATIONS

CHAPITRE I. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ARGILES : UN PRAGMATISME QUOTIDIEN POUR DES TECHNOLOGIES D'AVANT-GARDE 493

1. Notion d'argile technique 495
2. Les règles du jeu 497
3. Essai de rationalisation 499
4. Conditions d'une recherche de base 507

Bibliographie 509

CHAPITRE II. ARGILES A PILIERS 511

I. Introduction 513
II. Le pontage 515
III. Argiles pontées par différents polymères inorganiques 517
IV. Pontage des argiles par les polymères aluminiques 520
V. Applications catalytiques 531

Bibliographie 532

CHAPITRE III. APPLICATION AUX ARGILES DES SOLS. GENESE, NATURE ET ROLE DES CONSTITUANTS ARGILEUX DANS LES PRINCIPAUX TYPES DE SOLS DES ENVIRONNNEMENTS VOLCANIQUES INSULAIRES 539

I. Introduction 541
II. Présentation de séquences de sols volcaniques en milieu tropical 543
III. Les constituants minéraux des grands types de sols des environnements volcaniques 544
IV. Relation entre les constituants minéraux et les conditions de genèse et d'évolution des sols 553
V. Propriétés de surface - sorption et échange 556
VI. Organisation des constituants des sols 562

Conclusion 570

Bibliographie 571

CHAPITRE IV. APPLICATION EN SEDIMENTOLOGIE : L'ARGILE FERRIFERE DES DEPOTS DU BASSIN S-O DE LA FOSSE ATLANTIS II (MER ROUGE) 577

1. Méthode d'étude classique 579
2. Spectrométrie Mössbauer 579
3. Reprise de l'étude minéralogique à partir de prélèvements de vase brute, humide, non traitée 581
4. Discussion de la transformation du matériel argileux 585
5. Conclusion 585

Bibliographie 586

PREMIERE PARTIE

ORGANISATION INTERNE DU FEUILLET

ORGANISATION INTERNE DU FEUILLET

par

G. BESSON
A. DECARREAU
A. MANCEAU
J. SANZ
H. SUQUET

Les minéraux argileux ont une composition chimique d'une extraordinaire variété. Le tableau I-1 donne une classification des minéraux argileux en 5 groupes à savoir :

1 - le groupe serpentine-kaolin caractérisé par des feuillets 1:1 non chargés. La distance basale est voisine de 7 Å lorsqu'ils ne contiennent pas d'eau interfoliaire et voisin de 10 Å en présence d'eau interfoliaire.

2 - Le groupe des minéraux non-chargés talc-pyrophyllite.

3 - les micas de distance basale 10 Å.

4 - Les chlorites caractérisées par une distance basale de 14 Å.

5 - Les smectites et les vermiculites caractérisées par des distances basales variables en fonction du contenu de la couche interfoliaire (humidité relative, liquide de solvatation, nature du cation interfoliaire).

6 - Le groupe des silicates fibreux sépiolite-palygorskite. Ils sont formés par des couches continues d'oxygène à disposition hexagonale séparées par de minces rubans de type talc associés de manière à assurer la continuité de la couche hexagonale. De ce fait les tétraèdres de silice sont inversés quand on passe d'un ruban à l'autre.

L'examen de ce tableau indique qu'un des premiers critères de classification est la valeur de la charge interfoliaire par demi-maille (unité O10(OH)2). Cette dernière est égale au bilan des substitutions isomorphiques dans le feuillet. Ensuite interviennent dans la classification l'occupation di-ou trioctaédrique de la couche octaédrique puis l'origine de la charge (substitutions isomorphiques en couches tétraédriques ou octaédrique).

La classification des phyllosilicates suivant ces critères nécessite la connaissance de la charge du feuillet et de la localisation des substitutions isomorphiques ou lacunes cationiques qui sont à l'origine de cette charge.

I-1- MONTANT DE LA CHARGE DU FEUILLET

Le montant de la charge d'un feuillet d'un phyllosilicate 2:1 gonflant peut être déterminé :

- à partir de la formule structurale
- à partir de la capacité d'échange cationique
- à partir des distances basales des complexes formés avec les ions n-alkylammoniums
- à partir des distances basales des complexes formés avec l'éthylène-glycol et le glycérol.

Examinons ces méthodes.

I-1-1 - Détermination de la charge à partir de la formule structurale

- Détermination exacte

Le calcul rigoureux de la formule structurale implique la connaissance de la composition chimique, des paramètres de la maille cristalline et de la masse volumique. En effet si V est le volume de la maille en $Å^3$, ρ la masse volumique en $g.cm^{-3}$, la masse d'une maille élémentaire est $M = NV\rho .10^{-24}$ avec N, le nombre d'Avogadro ou nombre d'atomes par unité de masse. La composition chimique étant exprimée habituellement en q % oxide AO pour chaque constituant, le nombre d'atomes de A par

TABLEAU 1 : Classification des phyllosilicates

Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par unité $O_{10}(OH)_2$	Exemples
1 - Kaolin	1:1	dioctaédrique	x ∿ 0	Kaolinite, dickite, nacrite
Serpentine	1:1	trioctaédrique	x ∿ 0	Chrysotile, antigorite, lizardite, amesite
2 - Pyrophillite	2:1	dioctaédrique	x ∿ 0	Pyrophillite
Talc	2:1	trioctaédrique	x ∿ 0	Talc, willemseite
3 - Mica	2:1	dioctaédrique	x ∿ 1	Muscovite, paragonite
	2:1	trioctaédrique	x ∿ 1	Phlogopite, biotite, lepidolite
Micas dur	2:1	dioctaédrique	x ∿ 2	Margarite
	2:1	trioctaédrique	x ∿ 2	Clintonite, anandite
4 - Chlorite	2:1	dioctaédrique	x variable	Donbassite
	2:1	di-trioctaédrique	x variable	Cookeite, sudoite
	2:1	trioctaédrique	x variable	Clinochlore, chamosite, nimite
5 - Smectite	2:1	dioctaédrique	x ∿ 0,2 - 0,6	Montmorillonite, beidellite, nontronite
	2:1	trioctaédrique	x ∿ 0,2 - 0,6	Saponite, hectorite, sauconite
Vermiculite	2:1	dioctaédrique	x ∿ 0,6 - 0,9	Vermiculite dioctaédrique
	2:1	trioctaédrique	x ∿ 0,6 - 0,9	Vermiculite trioctaédrique
6 - Palygorskite	2:1 rubans		x variable	Palygorskite
Sepiolite	2:1 rubans		x variable	Sepiolite

maille est égal à : $n_A = \frac{qNV\rho}{100M_{AO}}$ avec M_{AO} la masse molaire de l'oxyde AO. Prenons l'exemple de la saponite-K de Kozakov. Séchée par mise sous vide, sa masse volumique à l'état anhydre a été déterminée à 2,77 $g.cm^{-3}$ par picnométrie avec du xylène comme liquide de mouillage. Son volume de maille calculé à partir des paramètres cristallins est : V = a x b x d001= 5,333 x 9,233 x 10,05 = 494,86 $Å^3$. La masse molaire est donc M = 825,61 g. Le pourcentage en SiO_2 dans la saponite-K anhydre étant de 48,01%, le nombre d'atomes de Si est (48,01 x 825,61) / (100 x 60,09) = 6,60. Le tableau I-2 donne les contenus atomiques de cet échantillon.

- Détermination approchée

Habituellement la masse volumique d'un minéral et le volume de sa maille élémentaire sont inconnus ou difficiles à déterminer (mauvaise mouillabilité, déhydratation difficile,paramètres cristallins impossibles à déterminer lorsque la structure présente des défauts ...). Dans ce cas là, le type de structure étant supposé connu par diffraction X, la formule structurale est établie à partir de l'analyse chimique et de la connaissance de la charpente anionique. Ainsi on suppose que les phyllosilicates 2:1 gonflants ont une charpente anionique contenant 22 oxygènes dans une maille calcinée. On transforme les proportions pondérales fournis par l'analyse en nombre de molécules d'oxydes contenus dans 100 g de minéral calciné. Il est conseillé de prendre comme référence le minéral calciné étant donné que les argiles présentent une teneur en eau très variable. Par exemple, dans la vermiculite-Ca de Santa-Ollala à 40% d'humidité relative il y a 14,03% d'eau (tableau I-3) et 36,07% SiO_2 correspondent à 100 g de minéral hydraté ou à (36,07 x 100) / (100 - 14,03) = 41,96 g dans 100 g de minéral calciné, c'est à dire à 41,96 / 60 = 0,698 molécules de SiO_2 ((tableau I-3, colonne 1). On décompose ensuite chaque oxyde en oxygène et cations et on fait la somme des oxygènes, soit 2,8402 (colonne 2). On calcule le nombre d'atomes d'oxygène par maille puis le nombre de cations par maille (colonne 3). Ainsi, la vermiculite de Santa-Olalla contient (1,3966 x 22) / 2,8402 = 10,818 atomes d'oxygène liés à des ions Si4+ donc 5,408 cations Si^{4+}.

La formule structurale s'établit en plaçant Al^{3+}, Si^{4+}, Fe^{3+} dans la couche tétraédrique à concurrence de 4 atomes par unité $O_{10}(OH)_2$ puis en plaçant les cations Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Li^{+}, Ti^{4+}, dans les sites octaédriques du feuillet (ou de la couche interfoliaire dans le cas des chlorites). Les sites interfoliaires sont habituellement occupés par les cations Na, K, Ca. Le tableau I-3 donne les résultats obtenus avec la vermiculite-Ca de Santa-Ollala.

Il est conseillé de saturer les phyllosilicates gonflants de calcium ou mieux de strontium avant d'en faire leur analyse chimique car le domaine de stabilité de leur hydrate à deux couches est étendu en fonction de l'humidité relative. De plus, comme ils ne sont pas susceptibles d'appartenir au feuillet, la détermination de leur nombre constitue une bonne mesure de la capacité d'échange de l'argile. D'après Eberl et al. (1987), le strontium est le meilleur cation pour mesurer une CEC parce qu'il est moins sujet qu'un cation monovalent à un remplacement par des ions hydroniums durant les lavages ou dialyses et qu'il est aussi moins sujet à former des espèces interfoliaires hydroxylées que d'autres cations divalents de plus grand potentiel ionique. Ba^{2+} a un potentiel ionique plus faible que Sr^{2+} mais cet ion est difficile à analyser par spectroscopie d'absorption atomique.

Les anomalies des formules structurales sont principalement dues à des éléments dosés dans un état d'oxydation différent de celui qu'ils présentent dans le minéral (cas du fer) et à la présence d'impuretés amorphes tel que SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, hydroxydes d'aluminium.... La présence de ces impuretés même en très petites quantités entraîne de grandes divergences d'interprétation des analyses chimiques. Ainsi, la présence de 2 % d'alumine libre conduit à attribuer 20 % de la CEC à des charges tétraédriques dans une

TABLEAU I 2

Analyse chimique		Nombre de molécules dans une maille M = 825,61 g	Nombre de cations	
SiO_2	48,01	$\frac{48,01 \times M}{60,1 \times 100} = 6,60$	Si^{4+}	6,60
Al_2O_3	8,41	$\frac{8,41 \times M}{101,94 \times 100} = 0,68$	Al^{3+}	1,36
Fe_2O_3	5,07	$\frac{5,07 \times M}{159,7 \times 100} = 0,26$	Fe^{3+}	0,52
FeO	4,55	$\frac{4,55 \times M}{71,85 \times 100} = 0,52$	Fe^{2+}	0,52
MgO	24,39	$\frac{24,39 \times M}{40,36 \times 100} = 5,00$	Mg^{2+}	5,00
K_2O	5,16	$\frac{5,16 \times M}{94,2 \times 100} = 0,46$	K^{+}	0,92
H_2O	4,4			
	99,99			

- Formule structurale : $K_{0,92}(Si_{6,60}Al^{3+}_{1,36}Fe^{3+}_{0,04})\ (Mg^{2+}_{5,00}Fe^{3+}_{0,48}Fe^{2+}_{0,52})\ O_{20}(OH)_2$
- Excès de charge octaédrique = 0,48 ; déficit de charge tétraédrique = 1,40
- Charge du feuillet = 1,40 - 0,48 = 0,92
- CEC = $0,92\ 10^3/825,61$ = 1,12 meq/g argile anhydre
  $0,92\ 10^3/789,61$ = 1,16 meq/g argile calcinée

TABLEAU I 3

Analyse chimique		(1) Nombre de molécules dans 100 g calciné	(2) Nombre d'atomes d'oxygène dans 100 g calciné	(3) Nombre d'atomes d'oxygène par maille	(4) Nombre de cations	
SiO_2	36,07	0,6983	1,3966	10,818	Si^{4+}	5,408
Al_2O_3	16,16	0,1844	0,5532	4,285	Al^{3+}	2,857
Fe_2O_3	4,18	0,03046	0,09138	0,708	Fe^{3+}	0,472
FeO	0,44	0,0070	0,0070	0,054	Fe^{2+}	0,054
TiO_2	0,30	0,0044	0,0088	0,068	Ti^{4+}	0,034
CaO	5,63	0,1169	0,1169	0,906	Ca^{2+}	0,906
MgO	23,05	0,6641	0,6641	5,144	Mg^{2+}	5,144
K_2O	0,02	0,0002	0,0002	0,004	K^{+}	0,004
MnO	0,12	0,0020	0,0020	0,016	Mg^{2+}	0,016
H_2O	14,03	-				
Total	100		2,8402			

- Formule structurale : $Ca_{0,906}K_{0,004}\left[Si_{5,408}Al_{2,592}\right]\left[Mg_{5,144}Al^{3+}_{0,265}Fe^{3+}_{0,472}Fe^{2+}_{0,054}Mn_{0,016}Ti^{4+}_{0,034}\square_{0,015}\right]O_{22}$
- Masse calcinée : 774,41 g
- CEC : (0,906 x 2)/774,41 = 2,34 meq/g d'argile calcinée
- Déficit de charge tétraédrique : 2,592
- Excès de charge octaédrique : 0,265 + 0,472 + (0,034 x 2) - (2 x 0,015) = 0,775
- Bilan pour le feuillet : 2,592 - 0,775 = 1,817
- Charge interfoliaire : (0,906 x 2) + 0,004 = 1,816

montmorillonite alors que ce minéral ne comprend que des charges octaédriques. En outre, si le minéral est structuralement inhomogène, par exemple un interstratifié kaolin-smectite, la formule ne peut être établie qu'après avoir déterminé par étude en diffraction-X le pourcentage des deux constituants (Newman et Brown, 1987) .

Ce type d'analyse conduit à une formule structurale moyenne. Or de nombreux auteurs ont montré que la majorité des phyllosilicates sont caractérisés par une répartition inhomogène des substitutions isomorphiques non seulement entre les cristallites d'un même minéral (Mc Atee, 1958 a et b; Tettenhorst et Johns, 1966; Clementz et Mortland, 1974 ; Stul et Mortier, 1974; Tettenhorst et Grim, 1975; Lagaly et Weiss, 1976 ; Lagaly et al., 1976; Lagaly, 1981 et 1982; Malla et Douglas, 1985; Nadeau et al., 1985), mais encore entre les feuillets d'une même particule (Chourabi et Fripiat, 1981; Ben Hadj-Amara et al., 1987). Nadeau et al. (1981) ont montré que la distribution inhomogène des substitutions isomorphiques entre les cristallites d'un minéral était liée à une hétérogénéité de taille des particules, les particules de plus grandes taille contenant plus de substitutions tétraédriques.

Les outils actuels de micro-analyse permettent une détermination élémentaire locale (q.q.mm^3) de bonne qualité, sous réserve d'un étalonnage et d'un mode de préparation adéquats.

Plus généralement, les méthodes fondées sur l'analyse chimique ont le double attrait d'un calcul simple et d'un raisonnement direct sur la stoechiométrie. Elles sont cependant tributaires de l'analyse minéralogique quantitative et celle-ci est fondée sur un jeu d'hypothèses dont la vérification peut poser problème. On pourra se référer, pour plus de détails au chapitre consacré à ce sujet (Yvon et al., ce volume).

I-1-2 - Détermination de la charge à partir de la capacité d'échange cationique

La charge de surface des phyllosilicates est neutralisée par des cations échangeables. Elle peut avoir trois origines:
1- la dissociation amphotérique des sites de lisière (Parks et de Bruyn, 1962; Parks, 1965; Cases, 1969, Predali et Cases, 1973)
2 - Les défauts cationiques de charges dans le feuillet (Caillère et al., 1963) qui seuls dérivent du déséquilibre des charges structurales
3 - la labilité de certaines espèces du réseau (notamment du magnésium) au voisinage de l'interface (Yvon et al., 1987).

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de charges positives compensant la charge superficielle; elle est généralement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile calcinée. Ainsi, la saponite-K de Kozakov anhydre qui contient 0,92 ions potassium par maille et qui a une masse calcinée de 789,61 g a une CEC égale à : 0,92 10+3 x 100 / 789,61 = 116 meq / 100 g. Etant donné la grande diversité des états d'hydratation des argiles, il est vivement conseillé d'exprimer la CEC par rapport à 100 g d'argile calcinée.

Il est clair que seule la part de CEC résultant du défaut cationique dans le feuillet (type 2) est une propriété massique et qu' elle est, seule, à prendre en compte dans l'établissement de la stoechiométrie. Or les charges de type 1 qui dépendent du pH et de la surface spécifique latérale (Cases et al., 1968) et celles du type 3 qui dépendent de la taille et de la forme (Yvon et al., 1987) participent à la CEC. En toute rigueur, la CEC globale ne rend donc pas compte de la seule charge structurale et doit être accompagnée de mesures ou d'estimations complémentaires.

Il existe de très nombreuses méthodes de détermination de la CEC: on évoquera ici celles qui sont les plus utilisées en routine.

Les méthodes potentiométriques (méthode de Rouiller-Doirisse, 1974; Thomas, 1982). Un traitement aux résines décationisantes remplace tous les cations superficiels par des protons, l'échantillon devient alors un acide faible titrable par une base forte diluée. Si la solubilité du minéral est faible dans la zone de pH considérée, la quantitée d'ions OH- ayant réagi avec les sites superficiels est égale à la charge négative. La méthode s'applique aussi au titrage de l'argile homoionique par un acide fort, notamment pour les minéraux trioctaédriques qui s'équilibrent spontanément aux pH basiques.

Les méthodes par remplacement consistent à saturer l'argile par l'ion d'une espèce non contenue dans le matériau de départ: par exemple le strontium ou le lanthane ou un complexe aminé d'un métal de transition... puis d'évaluer par analyse chimique la quantité retenue soit quand la concentration en contre-ions s'annule (cas des cations métalliques simples) soit au point ou tout rajout se retrouve intégralement dans la solution (cas des complexes aminés, notamment de l'ion cobalti-hexamine (Mantin et Glaeser, 1960) ou de l'ion cuivre- ethylène diamine (Mantin, 1969).

Les méthodes par déplacement . Les plus connues dérivent de la méthode de Bray et Willhite (1929). Elles consistent à saturer la capacité d'échange par l'ion ammonium (en partant de l'acétate ou de l'oxalate), à éliminer l'excès de ces ions puis à doser l'ammoniaque après déplacement par une solution concentrée d'un sel alcalin ou par la soude. Les méthodes par remplacement, notamment à l'éthylène diamine cuivre ou à la cobaltihexamine se prètent aussi à cette procédure si le matériau à étudier est homoionique avant le remplacement; l'ion déplacé se titre alors dans la solution.

Il est conseillé de procéder aux échanges cationiques à pH inférieur ou voisin de 7 afin de ne pas générer trop de charges négatives sur les bords des feuillets. En effet les atomes de bord de feuillets, en basse coordination, sont susceptibles de former des sites de charge variable (ex. Al-OH$^-$) suivant le pH (Peigneur et al., 1975 ; Lagaly, 1981).

De même, il convient de se renseigner sur l'histoire des matériaux à analyser car certains adjuvants de traitement, en particulier les dispersants développent leur propre CEC (Lietard, 1977).

Remarque: L'AFNOR a publié en 1985 une norme expérimentale (X 31 - 130) relative à la détermination de la CEC et des cations échangeables; celle-ci fournit des recommandations et décrit des procédures de mesure.

I-1-3 - Détermination de la charge partir des distances basales des complexes formés avec les ions n-alkylammonium

Les ions n-alkylammonium sont substitués aux cations interfoliaires suivant la procédure mise au point par Lagaly et Weiss (Lagaly et Weiss, 1969 ; Lagaly et al., 1976). Cette procédure a été simplifiée par Ruhlicke et Kohler (1981). L'orientation des ions alkylammonium entre les feuillets silicatés dépend principalement de leur charge et, dans les minéraux de basse charge, de la longueur de la chaîne carbonnée. Les ions alkylammonium peuvent former soit une monocouche (d_{001} = 13,6 + 0,2 Å) soit une bicouche (d_{001} = 17,7 + 0,3 Å) soit une couche pseudotrimoléculaire (d_{001} = 22,0 + 0,4 Å) (Fig. I - 1) (Lagaly et Weiss, 1969, 1976 ; Lagaly, 1981, 1982). La disposition des ions alkylammonium passe d'une monocouche à une bicouche lorsque la surface A_c de ces ions placés en monocouche est supérieure à celle de la surface équivalente A_e c'est à dire à la surface des feuillets recouverts par des cations monovalents disposés en monocouche.

$$A_c(Å^2) = 5,7\, n_c + 14$$

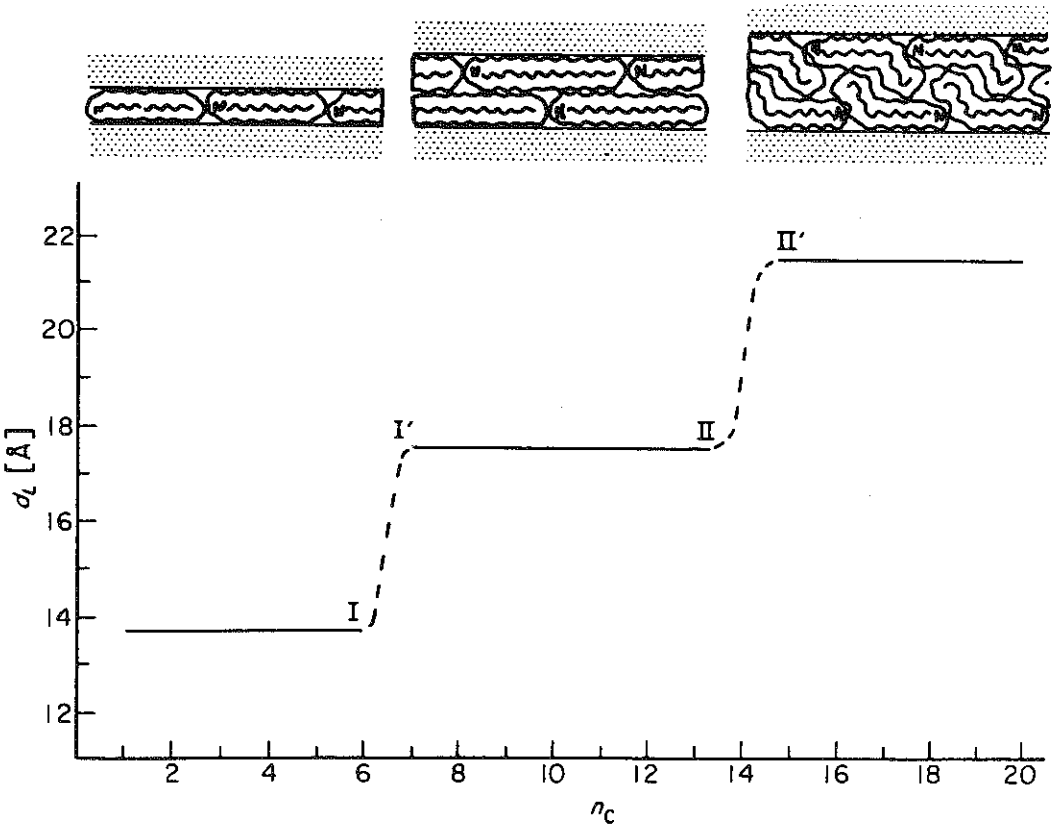


Fig.I1 : Variation de la distance basale avec la longueur de la chaîne carbonée n_C dans les smectites saturées d'ions n-alkylammonium par suite de la formation d'une monocouche ; d'une bicouche et d'une couche pseudotrimoléculaire (d'après Lagaly et al., 1976)

avec nc le nombre de carbones dans la chaîne alkyle, 5,7 et 14 $Å^2$, les surfaces occupées par un groupe -CH2- et un groupe $-NH_3^+$.

$$A_e(Å^2) = ab / 2\xi$$

avec a, b les paramètres du feuillet et ξ la charge moyenne interfoliaire en eq. par unité $O_{10}(OH)_2$ (ξ= nombre de cations interfoliaires monovalents par demi-maille). Le produit ab est respectivement égal à 46,5 $Å^2$ et à 49,0 $Å^2$ pour les minéraux dioctaédriques et trioctaédriques.

Pour la transition 1 couche / 2 couches (I-I') les deux surfaces sont égales: $(5,7 \times n_c + 14) = 1\ ab / 2\xi$. Pour la transition 2 couches / empilement pseudotri-moléculaire (II-II'), on écrira : $((5,7 \times n_c + 14) = 2\ ab / 2\xi$. On en déduit ξ la charge moyenne interfoliaire.

Pour les minéraux de haute charge, Lagaly et Weiss (1969), Lagaly (1982) ont montré que la distance basale augmente linéairement avec la longueur de la chaîne par suite de la formation dans l'espace interfoliaire d'une structure de type paraffinique (Fig. I - 2). L'augmentation moyenne de la distance basale par atome de carbone, Δd , est lié à l'angle α entre l'axe de la chaîne carbonnée et le plan du feuillet:: $\sin \alpha = \Delta d / 1,26$. La charge interfoliaire est alors déterminée en utilisant la courbe établie par Lagaly et Weiss (1969) entre l'angle α et la charge interfoliaire ξ (Fig. I- 3).

Pour les petites particules (diamètre < 800 Å), une correction doit être faite car les ions alkylammonium placés aux bords des feuillets peuvent avoir une partie de leur chaîne en dehors de l'espace interfoliaire (Lagaly et Weiss, 1971 ; Stul et Mortier, 1974; Maes et al., 1979) . L'utilisation de la fomule pour la transition 1 couche / 2 couches conduit à une surestimation d'environ 7 % de la charge des feuillets. La relation entre la longueur de chaîne critique n_c pour la transition 1 couche / 2 couches et la charge interfoliaire ξ a été établie par Lagaly (1981) pour les particules smectitiques de différentes tailles.

La méthode d'intercalation avec des ions alkylammonium a permis d'établir que la plupart des phyllosilicates gonflants présentaient une distribution de charge inhomogène. D'après Lagaly et Weiss (1970) et Lagaly et al. (1976), la charge d'un phyllosilicate peut varier d'une cristallite à l'autre parce que les feuillets ayant chacun une charge différente peuvent s'empiler de plusieurs façons: régulière (ABAB...), avec ségrégation (feuillets A ensemble et feuillets B ensemble) ou au hasard. Ceci se traduit par une large zone de transition entre les plateaux correspondant à une série non-entière de distances basales ($1 \times d001 \neq 2 \times d002 \neq ...$) et par une droite I-I' de pente très faible. On détermine alors deux valeurs pour la charge des feuillets: une valeur supérieure correspondant au point I et une valeur inférieure correspondant au point I' (Fig. I - 1).

L'étude détaillée de la zone de transition avec les méthodes mises au point pour les argiles interstratifiées permet de donner pour chaque échantillon son histogramme de distribution de charge (Lagaly et Weiss, 1976; Lagaly, 1982).

La valeur de la charge ξ obtenue avec la méthode aux alkylammoniums est inférieure à la valeur réelle x déterminée par la méthode de la formule structurale.: ξ serait inférieure de 10 à 20% à x d'après Vogt et Köster (1978) et de 20 à 30%

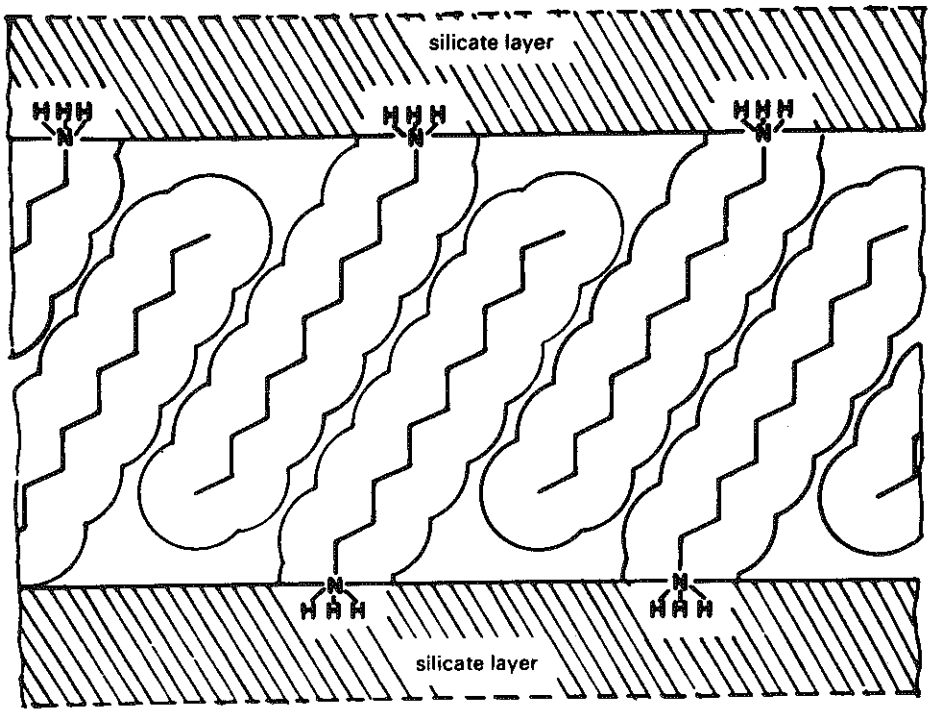


Fig .I 2 : Structure de type paraffinique formée par les chaînes alkylammonium dans l'espace interfoliaire des feuillets (d'après Lagaly et Weiss, 1969)

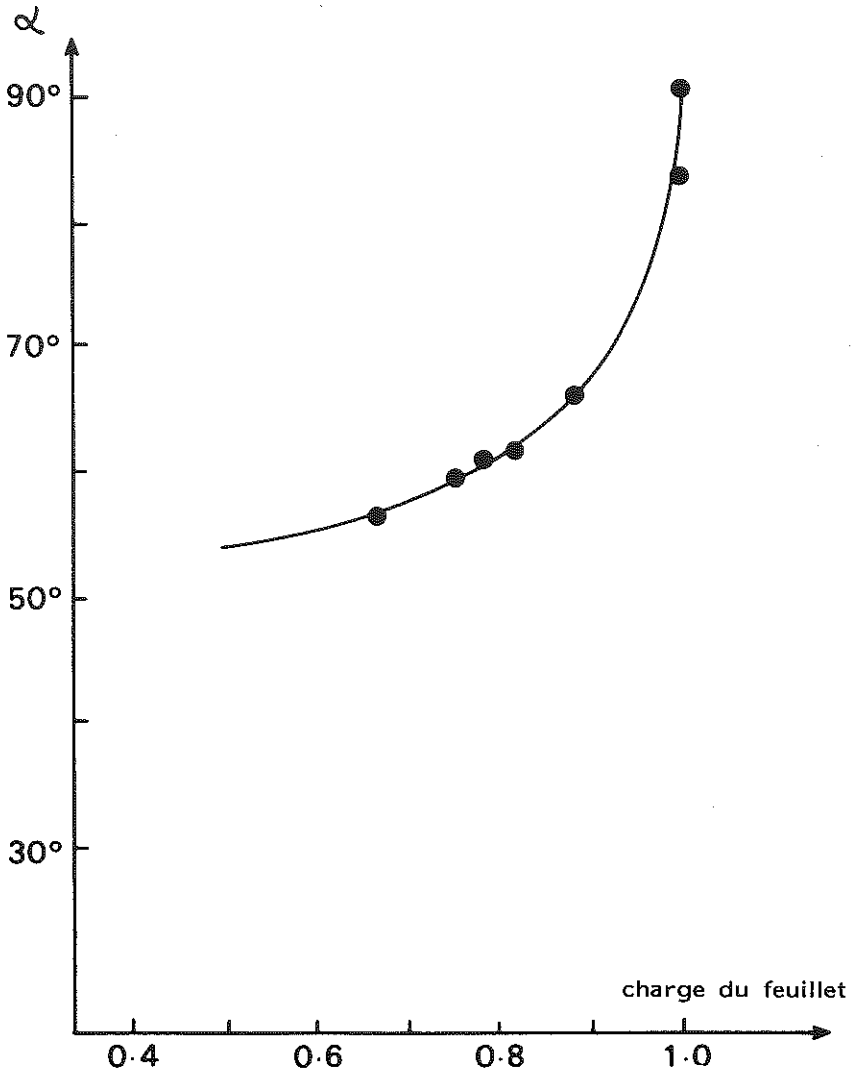


Fig.I3 : Variation de α , angle d'inclinaison de la chaîne carbonée sur le plan du feuillet silicate, avec la charge ξ du feuillet (d'après Lagaly et Weiss, 1969).

d'après Laird et al. (1989). Pour Laird et ses collaborateurs, $x = 1{,}672\ \xi - 0{,}078$. L'écart entre x et ξ, serait du non seulement l'existence de cations fixés sur les bords des feuillets et qui ne s'échangent pas avec les ions alkylammoniums, mais encore à une estimation erronnée de l'encombrement des ions R-NH3+ . Une relation empirique établie par ces auteurs permet de faire coincider la valeur de la charge établie par la méthode aux alkylammoniums et celle déterminée par la méthode de la formule structurale. Cette relation s'écrit:

$$x = \frac{38.88}{5.67\ nc + 14} - 0.078$$

D'après les mesures de surface faîtes par Nadeau (1985), le rapport des surfaces des faces aux surfaces latérales varie de 80 à 140 pour les smectites. La contribution de la CEC des bords à la CEC totale serait donc $\leq 10\%$ pour les smectites, mais beaucoup plus importante pour d'autres matériaux comme les illites où ce rapport des surfaces est voisin de 20 .

Signalons que la méthode aux alkylammoniums ne permet pas de déterminer les faibles valeurs de charge interfoliaire car la pénétration des alkylammoniums entre les feuillets implique une charge supérieure à 0,24 par demi-maille (Maes et al., 1979; Malla et Douglas, 1987).

Notons aussi que Walker (1967) et Johns et Sen Gupta (1967) ont montré que tous les complexes alkylammonium (quelque soit la longueur de la chaîne) peuvent présenter différentes distances basales correspondant à l'intercalation des chaînes alkyles avec différentes conformations. Ces différentes conformations se formeraient au cours des différentes séquences de lavage, de séchage et broyage des échantillons. préconisés par le protocole de Lagaly et Weiss, et leurs existences entâcheraient d'erreur la détermination de la charge par cette méthode. Le protocole expérimental simplifié mis au point par Ruhlicke et Kohler (1981) semble éviter ce phénomène.

I-1-4- Charge des feuillets déterminée à partir des distances basales des complexes avec l'éthylène glycol et le glycérol

L'utilisation de la solvatation des phyllosilicates dans l'éthylène-glycol et le glycérol pour en déduire une valeur de la charge des feuillets implique d'avoir un échantillon pure et non un mélange de minéraux.

Le gonflement dans l'éthylène-glycol et le glycérol d'une série de phyllosilicates trioctaédriques à charge variable (entre 0,33 et 1par $O_{10}(OH)_2$) a été étudié dans l'éthylène-glycol et le glycérol en fonction de la charge (Suquet et al., 1977; Suquet et Pézerat, 1988). Après une immersion de 48 heures dans les polyalcools liquides (parfois à 60 °C, lorsqu'il y a paresse à l'expansion), le gonflement des minéraux trioctaédriques présentait plusieurs discontinuités pour des valeurs de charge de 0,5, 0,7 et 0,8 par $O_{10}(OH)_2$ suivant la nature du cation interfoliaire et la nature du liquide de solvatation (Fig. I-4). Ces discontinuités correspondent à des limites de stabilité pour la structure du complexe organique interfoliaire et elles peuvent servir à estimer la valeur moyenne de la charge des phyllosilicates gonflants. Notons cependant que pour une charge voisine de 0,6 par $0_{10}(OH)_2$, le gonflement dans l'éthylène-glycol tend à surestimer cette charge tandis que le gonflement dans le glycérol tend à la sous-estimer (Srodon et Eberl, 1980).

Donnons en exemple la saponite de Kozakov. Saturée avec les cations Li+, Na+ et Mg^{2+} et immergée dans le glycérol, elle présente deux gonflements : une réflexion intense à 18,1 Å qui a été attribuée à la présence majoritaire de feuillets de charge

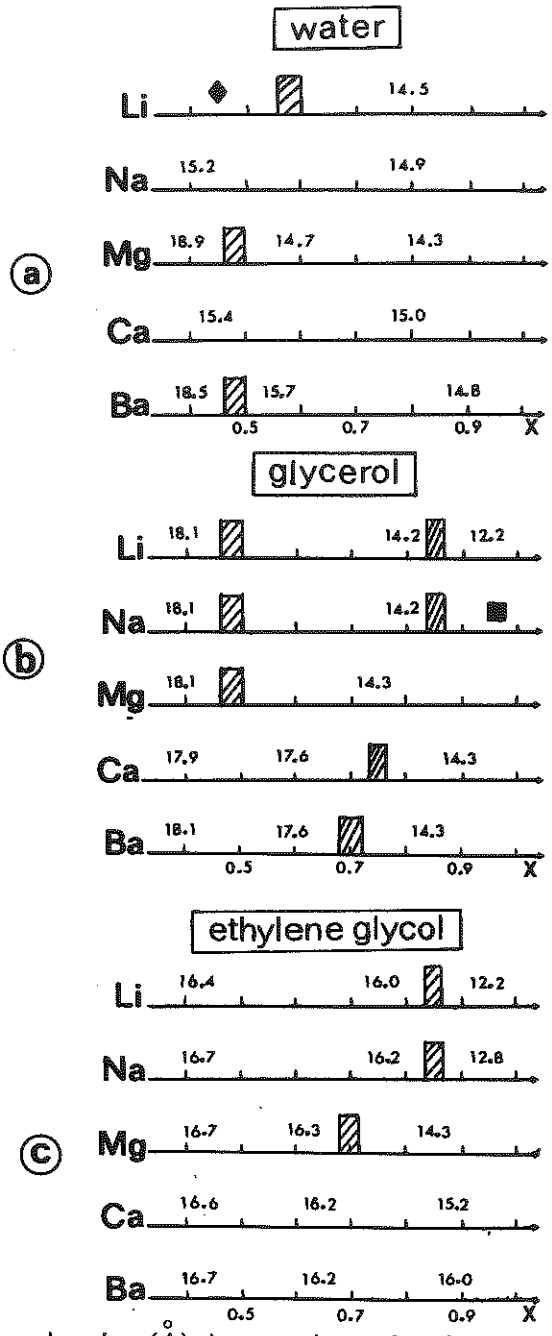


Fig.I4 : Distances basales (Å) des complexes formés par immersion dans l'eau (a), le glycérol (b) et l'éthylène glycole (c) de phyllosilicates 2:1 trioctaédriques de charge x par unité $(Si,Al)_4O_{10}$; ■ série non rationnelle ; ▨ discontinuité dans le gonflement ; ◆ gonflement illimité (d'après Suquet et Pézerat, 1988).

inférieure à 0,5 et une réflexion de faible intensité à 14,3 - 14,4 Å qui a été attribuée à l'existence de quelques feuillets de charge supérieure à 0,5 (Suquet et al., 1977).

Le gonflement des phyllosilicates 2:1 est d'autant plus aisé que la charge des feuillets est plus faible ou localisée de plus en plus dans la couche octaédrique. Ce sont les montmorillonites qui gonflent le plus facilement. Avec les cations interfoliaires Li, Na, Ca, Mg, Ba et les polyalcools liquides ou vapeur, elles forment un complexe à deux couches (16,9 - 17,1 Å avec l'éthylène glycol et 17,8 - 18,1 Å avec le glycérol).

Récemment Malla et Douglas (1985) ont montré que le protocole expérimental proposé par Ross et Kodama (1984) permettait de séparer les phyllosilicates en 4 catégories suivant leur charge : (i) complexe glycérolique à deux couches (18 Å) si la charge des feuillets est inférieure à 0,36 / $01_0(OH)_2$; (ii) complexe glycérolique à une couche (14 Å) pour les minéraux dont la charge est comprise entre 0,39 et 0,43; (3i) deux types de complexe glycérolique (10,0 et 14,0 Å) pour les minéraux dont la charge est comprise entre 0,46 et 0,57; (4i) pas de gonflement pour les minéraux de charge supérieure à 0,63 par demi-maille.

Ce protocole expérimental consiste à saturer les argiles au potassium puis de les chauffer une heure à 300 °C. Ensuite, les échantillons sont placés dans 1-2 ml de solution à 3 % de glycérol (97 % eau) et dispersés par ultra-sons. L'expansion totale est obtenue après une immersion d'une nuit à 65 °C.

I-2 - DENSITE DE CHARGE DES FEUILLETS

La densité de charge de surface par maille, δ, est égale au nombre de cations compensateurs par unité de surface. Elle peut être évaluée de plusieurs façons.

- Lorsque les valeurs de la CEC et de la surface sont connues, la densité de charge δ s'exprime par: δ (eq m-2)= CEC (eq g^{-1}) / S (m^2g^{-1}). En unités S.I., la CEC est exprimée en coulomb.kg^{-1} et δ en coulomb.m^{-2}.

Prenons en exemple la vermiculite-Ca de Santa-Ollala dont la CEC est 2,34 meq g^{-1} et dont la surface spécifique totale est voisine de 760 m^2g^{-1}, sa densité de charge est : δ = (2,43 x 10-3) / 760 = 3,08 10-6 eq m^{-2} . Ce minéral présente 1 charge négative par 0,5 nm^2 de surface (1 / (3,08 10^{-6} x 6,02 10^{23})).

En unités SI: CEC = 96500 x 2,34 10^{-3} x 10^{+3} =225 810 C Kg^{-1}

S = 76 10^4 m^2 Kg^{-1} δ = 0,297 C m^{-2}

Une montmorillonite, ayant une CEC de 96500 C Kg^{-1}, a une densité de charge voisine de 0,13 C m^{-2} soit 1 charge négative par 1,3 nm^2 de surface.

- La densité de charge peut être estimée à partir de la formule structurale. La densité est alors δ = (e x charge des cations interfoliaires) / 2ab , avec e comme charge élémentaire et a et b les paramètres de la maille. Ainsi, la vermiculite de Santa-Ollala, de paramètres a = 5,346 et b = 9,256 Å, qui contient 0, 91 Ca^{2+} en position interfoliaire, a une densité de charge égale à : δ = (1,6 10^{-19} x 2 x 0,91) / (5,346 10^{-10} x 9,256 10^{-10} x 2) = 0,294 C m^{-2}.

Surface spécifique

Le calcul de la densité de charge implique la connaissance de la surface spécifique, S, c'est à dire la surface par unité de masse qui peut être déterminée soit théoriquement soit expérimentalement.

Théoriquement, la surface spécifique peut être déterminée à partir des paramètres de maille. En effet, ces paramètres sont en grande partie déterminés par la taille de la charpente anionique et ils sont peu modifiés par les substitutions isomorphiques qui ont lieu entre cations de taille voisine. La surface spécifique d'une argile s'écrie: $S = 2\ abN / M$ où M est la masse molaire et N le nombre d'Avogadro. Cette façon de procéder suppose la contribution des bords des feuillets négligeable. Pour une momorillonite: M = 720 g ; a = 5,2Å; b = 8,9 Å. En unités SI,

$S = (2 \times 5{,}2\ 10^{-10} \times 8{,}9\ 10^{-10} \times 6{,}02\ 10^{26}) / 720\ 10^{-3} = 77{,}4\ 10^{4}\ m^2\ Kg^{-1}$

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe de l'adsorption d'une couche monomoléculaire de substance. A partir de la quantité d'adsorbat, des dimensions des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées. Les substances adsorbables sont généralement soit des gaz inertes comme l'azote, soit des molécules polaires comme l'eau ou les polyalcools. Il est difficile avec l'eau d'obtenir une couche monomoléculaire car les molécules d'eau ont tendance à se grouper autour des cations compensateurs, aussi son utilisation a été déconseillée (Quirck, 1955).

La valeur de la surface obtenue dépend du prétraitement auquel a été soumis l'échantillon (broyage, température de déhydratation, séchage par lyophilisation ou non...) et de la nature des cations interfoliaires (Greene-Kelly, 1964; Knudson et Mc Atee, 1974).

La mesure de la surface spécifique des silicates par l'isotherme d'adsorption de l'azote (ou de l'argon) donne des résultats reproductibles en dépit de leur microporosité qui en limite, en théorie, l'application. La surface spécifique S est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire Vm qui est la quantité de gaz nécessaire pour couvrir la surface avec une couche monomoléculaire. On a : $S = (s\ N\ V_o) / (V_m)$ où N =6,02 1023 , V_o= 22,4 $dm^3\ mol^{-1}$, m = masse de l'échantillon et s = section efficace de la molécule adsorbée. La valeur de V_m est déterminée à l'aide de l'équation BET suivante:

$$p / V\ (p_o - p) = 1 / (V_m\ c) + (c - 1)\ p / (V_m\ c\ p_o)$$

où p est la pression d'équilibre de l'adsorbat, p_o sa pression de saturation à la température de l'adsorption, c une constante et, V le volume du gaz adsorbé à 273°K et 1 atmosphère. En portant le premier terme de cette équation sur un graphique en fonction de p/p_o , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer V_m.

La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydration à 150-300 °C) afin d'enlever tous les gaz préalablement adsorbés. Ce prétraitement appliqué aux argiles gonflantes, entraîne d'une part la fermeture des feuillets donc l'inaccessibilité des surfaces internes aux molécules gazeuses et d'autre part, l'agglomération des particules plates en paquets rendant inaccessible certaines régions aux molécules non polaires comme N_2. En conséquence plusieurs méthodes ont été développées utilisant des molécules polaires qui peuvent pénétrer entre les feuillets, par exemple l'éthylène-glycol (Rawson, 1969; Guyot, 1969; Moore et Dixon, 1970; Eltantawy et Arnold, 1974, Chassin, 1976 a et b; Madsen, 1977), le glycérol (Diamond et Kinter, 1958) , le monoéthyl-éther de l'éthylène-glycol (EGME) (Heillman et al., 1965; Eltantawy et Arnold, 1972) et le bleu de méthylène (Hang et Brindley, 1970; Brindley et Thompson, 1970). La disposition de ces molécules sur les surfaces varie avec la charge des feuillets (Eltantawy et Arnold, 1974). Elles forment une double couche entre les feuillets de faible charge (smectites) et une simple couche entre les

feuillets de forte charge (vermiculites). Ces molécules ne peuvent donc être utilisées que lorsqu'on a identifié au préalable la nature des échantillons argileux.

Les molécules polaires vont former des couches d'épaisseur constante à la surface des minéraux. En pesant les quantités fixées, on peut estimer quantitativement la surface externe et interne des phyllosilicates gonflants (1 mg d'éthylène-glycol fixé représente une surface de 3,22 m^2 et 1 mg de glycérol, une surface de 1,967 m^2)

Récemment les mesures des surfaces spécifiques à l'aide de molécules d'eau ont été réhabilitées. Branson et Newman (1983) ont montré qu'il existait une bonne corrélation entre les surfaces spécifiques des argiles calciques déterminées par adsorption des molécules N_2 et H_2O lorsque les surfaces spécifiques étaient mesurées à partir des parties centrales des isothermes d'adsorption de l'eau. De plus, cette procédure expérimentale permet de distinguer les surfaces externes des surfaces internes (Ormerod et Newman, 1983).

Il est aussi possible de déterminer expérimentalement les surfaces spécifiques des minéraux argileux en mesurant leurs dimensions (longueur, largeur, épaisseur) en microscopie électronique par transmission. Nadeau (1985) a ainsi déterminé les dimensions des particules de 16 minéraux. En supposant une masse volumique de 2,6 g cm-3, il en a déduit leur surface spécifique (670 à 680 $m^2\ g^{-1}$ pour les smectites).

I-3 - LOCALISATION DE LA CHARGE

La connaissance d'un minéral argileux implique non seulement la détermination de sa densité de charge δ mais encore la localisation dans le feuillet des substitutions isomorphiques qui sont à l'origine de cette densité de charge.

I-3-1- Effet Hofmann-Klemen et méthode de Glaeser

La plus utilisée des méthodes pour déterminer la charge des feuillets repose sur l'observation de Hofmann et Klemen (1950). Ces auteurs remarquèrent que les montmorillonites-Li chauffées vers 200 °C perdaient leur CEC et leurs propriétés de solvatation. Ils attribuèrent ces effets à la migration du lithium vers les sites octaédriques vacants où sont localisées les charges négatives dues aux substitutions Al^{3+} - Mg^{2+}. Greene-Kelly (1953) utilisa cette observation pour différencier les montmorillonites des beidellites. La fermeture irréversible à 9,6 Å des feuillets d'une smectite gonflante après saturation au lithium, chauffage d'une nuit à 230 - 300 °C et immersion dans le glycérol, indique que toutes les charges sont d'origine octaédrique et que le minéral est une montmorillonite.Les saponites et les beidellites gonflent à 17,7 - 17,8 Å après ce traitement. Une séquence irrationnelle de réflexions basales indiquerait une interstratification et suggérerait que le minéral contient des charges d'origine tétraédrique et octaédrique.

L'effet Hofmann-Klemen peut être utilisé pour préparer une série de montmorillonites de charge variable à partir de smectites bioniques (Li et Na) afin d'étudier l'influence de la charge sur les propriétés de solvatation et les propriétés de surface (Clavet et Prost, 1971 ; Brindley et Ertem, 1971 ; Ertem, 1972 ; Clementz et Mortland, 1974 ; Clementz et al., 1974 ; Maes et al., 1979). De plus, Glaeser et al., (1972) ont montré que ces smectites bi-ioniques pouvaient être utilisées pour évaluer le nombre de charges tétraédriques. La méthode consiste essentiellement à porter sur un graphe la charge résultante (en pourcentage de la charge initiale) en fonction de la fraction de capacité d'échange saturée par Na^+. Pour une montmorillonite dont toute la charge provient de substitutions octaédriques, tous les points expérimentaux sont alignés et la droite passe par l'origine. Pour un minéral à déficit de charge tétraédrique et octaédrique, l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la charge tétraédrique.

Cette méthode repose sur l'hypothèse que toute la charge résiduelle est accessible à la mesure et que la quantité d'ion Li^+ qui ne migre pas en couche octaédrique est égale à la charge tétraédrique.

Il semble que l'hypothèse de base de l'effet Hofmann-Klemen fasse encore l'objet de discussions. L'étude des spectres infrarouges des montmorillonites-Li chauffées conduit à placer une partie des ions Li^+ au fond des cavités hexagonales (Tettenhorst, 1962 ; Russel et Farmer, 1964 ; Farmer et Russel, 1967 ; Calvet et Prost, 1971). Récemment, Ben Hadj-Amara et al. (1987) ont étudié par diffraction X aux grands angles et microscopie électronique une smectite-Ni à déficit de charge mixte (30 % de substitutions tétraédriques et 70 % de substitutions octaédriques). Ils ont montré qu'après chauffage à 400 °C les cations interfoliaires Ni^{2+} migrent vers la cavité octaédrique vacante pour compenser la totalité des charges négatives dues aux substitutions octaédriques Al-Mg.

I-3-2- Méthode de Malla et Douglas

Malla et Douglas (1987) ont montré qu'il n'y avait pas de migration en retour du Li+ des sites octaédriques même après 20 semaines d'immersion dans des solutions de chlorure de n-alkylammonium dont l'aptitude à pénétrer entre les feuillets est connu comme plus grande que celle des polyalcools (glycérol ou éthylène-glycol). Ils proposent de combiner le test Hofmann-Klemen avec une mesure de la charge rédisuelle par emploi des ions n-alkylammoniums à 65 °C (selon la procédure expérimentale définie par Ruchlicke et Kohler (1981)) pour déterminer le montant des charges d'origine octaédrique et tétraédrique d'un phyllosilicate 2:1 gonflant.

Les minéraux de basse charge, ayant une charge tétraédrique inférieure à 0,24 par $(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ ne donneront pas de complexes avec les ions alkylammoniums donc ils ne pourront pas être caractérisés par cette méthode.

1-3-3- Méthode de Chourabi et Fripiat

Chourabi et Fripiat (1981) ont proposé une autre méthode pour déterminer quantitativement le nombre de substitutions tétraédriques dans les smectites dioctaédriques mixtes (charge d'origine tétraédrique et octaédrique) et pour estimer l'hétérogénéité de la distribution des charges dans les minéraux trioctaédriques.

Cette méthode consiste à saturer les argiles d'ammonium puis de déterminer les intensités intégrées des modes normaux de vibration infrarouge de l'ion NH_4^+ à la température ordinaire et à différentes températures (100 à 600 °C). Dans les smectites-NH_4 dont l'origine des charges est purement octaédrique, tous les oxygènes de surface portent la même charge négative et les ions NH_4^+ interfoliaires appartiennent au groupe de symétrie Td. Seuls les modes normaux de vibration ν_3 et ν_4 sont alors observables vers 3250-3280 cm^{-1} et 1430 cm^{-1}. Dans les minéraux à déficit de charge tétraédrique, la charge est localisée sur les oxygènes des tétraèdres substitués. La symétrie tétraédrique de NH_4^+ disparaît au profit d'une symétrie inférieure C_{3v}, ce qui se traduit par l'apparition d'une bande vers 3040 cm-1 (ν_1) en plus des bandes précédemment observées vers 3250 cm^{-1} (ν_3), 1430 cm^{-1} (ν_4). L'intensité intégrée de la bande ν_1, est proportionnelle à celle de ν_3 et la constante de proportionalité est égale au nombre de charges d'origine tétraédrique pour les smectites dioctaédriques. Pour les minéraux trioctaédriques, cette constante traduirait l'hétérogénéité dans la distribution des

charges. Il serait souhaitable de vérifier cette interprétation avec d'autres minéraux trioctaédriques.

La proportionalité entre l'aire de la vibration ν_4 et la CEC associée à l'effet Hofmann-Klemen ont permis à Ben Hadj-Amara et al. (1977) de déterminer la fraction de charge tétraédrique d'un minéral. Ils ont comparé les aires normées des bandes à 1430 cm^{-1} d'une beidellite-NH4 et de cet échantillon saturé au nickel et traité (chauffage 24 heures à 400 °C, réouverture avec l'éthylène-glycol puis l'eau et échange par l'ammonium.) Dans l'échantillon traité (NH4-Ni), toutes les charges d'origine octaédrique ont été neutralisées par des ions Ni^{2+} et les ions NH_4^+ existant correspondent uniquement à la compensation des charges d'origine tétraédrique. Dans l'échantillon initial, la bande à 1430 cm-1 correspond aux charges d'origine tétraédrique et octaédrique. Le rapport des aires normées des bandes à 1430 cm^{-1} pour les deux échantillons donne la fraction de charge interfoliaire d'origine tréaédrique.

BIBLIOGRAPHIE

AFNOR : Normalisation Française (1985)
" Détermination de la capacité d'échange cationique et des cations échangeables"
Norme Expérimentale , X 31-130.

BEN HADJ-AMARA A. , BESSON G., TCHOUBAR C. (1987)
" Caractéristiques structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques.- I- Etudes des réflexions OOl".
Clay Miner., **22** , 305-318.

BRANSON K., NEWMAN A.C.D. (1983)
" Water sorption on O-saturated clays . I- Multilayer sorption and microporosity in some illites"
Clay Miner., **18**, 277-287.

BRAY R. and WILHITE F. (1929)
" Indian Engeneering Chemical Analysis
1st ed. 144 p.

BRINDLEY G.W., THOMPSON T.D. (1970)
" Methylene blue absorption by montmorillonites- Determination of surface areas and exchange capacities with different initial cation saturation"
Israel J.Chem., **8**, 409-415.

BRINDLEY G.W. , ERTEM G. (1971)
" Preparation and solvation properties of some variable charge montmorillonites"
Clays Clay Miner. , **19**, 399-404.

CAILLERE S., HENIN S. , (1963)
" Minéralogie des Argiles"
MASSON Ed.,

CALVET R., PROST R.(1971)

" Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays"

Clays and Clay Miner. , **19**, 175-186.

CASES J.M., CUNIN P., GRILLET Y., POIROIGNON C., YVON J. (1986)

" Methods of analysing morphology of kaolinites : Relations between crystallographic and morphological properties".

Clay Min. , **21**, 55-68.

CASES J.M. (1969)

" Point de charge nulle et structure des silicates"

J.Chim. Phys., **66** , 1602-1611.

CHASSIN P. (1974)

" Influence de la stereochimie des diols sur la formation des complexes interfoliaires de la montmorillonite calcique"

Clay Miner. , **11** , 23-30.

CHASSIN P. (1976b)

" Signification de la mesure des surfaces totales des argiles avec l'éthane 1-2-diol"

Clay Miner. , **11**, 23-30.

CHOURABI B. , FRIPIAT J.J. (1981)

"Determination of tetrahedral substitution and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium in smectite"

Clays and Clay Miner . , **29**, 260-268.

CLEMENTZ D. M., MORLAND M.M.(1974)

"Properties of reduced charge montmorillonite tetra-alkylammonium ion exchange forms"

Clays and Clay Miner. , **22**, 223-229.

CLEMENTZ D.M.; MORTLAND M.M.; PINNAVAIA T.J. (1974)

" Properties of reduced charge montmorillonites : hydrated Cu(II) ions as a spectroscopic probe"

Clays and Clay Miner . , **22**, 49-57.

DIAMOND D., KINTER E.B. (1956)
"Surface areas of clay minerals as derived from measurements of glycerol retention"
Clays and Clay Miner. , **5**, 334-347.

EBERL D.D., SRODON J.; MINGCOU L., NADEAU P.H. & NORTHROOP H.R. (1987)
"Sericite from the Silverton caldera, Colorado : correlation among structures, composition origin and particle thickness"
Am. Miner. , **72**, 914-934.

ELTANTAWY I.M. & ARNOLD P.M. (1972)
" Reappraisal of ethylene glycol monoethylether method for surface area estimations of clays".
J. Soil. Sci., **24**, 232-238.

ELTANTAWY I.M. & ARNOLD P.M. (1974)
"Ethyleneglycol sorption by homoionic montmorillonites".
J. Soil. Sci. , **25**, 99-110.

ERTEM G. (1972)
" Irreversible collapse of montmorillonite"
Clays and Clay Miner. , **20**, 199-205.

FARMER V.C. , RUSSEL J.D. (1967)
"Infrared absorption spectrometry in clay studies "
Clays and Clay Miner . , **15**, 121-142.

GLAESER R. BEGUINOT S. & MERING J. (1972)
"Detection et dénombrement des charges à localisation tétraédrique dans les smectites dioctaédriques"
C.R. Acad. Sci. , **274**, 1-4.

KNUDSON M.I. & Mc ATEE J.L. (1974)
" Interlamellar and multilayer nitrogen sorption by homoionic montmorillonites"
Clays and Clay Miner. , **22**, 59-65.

LAGALY G. (1981)

"Characterization of clays by organic compounds"

Clay Miner . , **16**, 1-21.

LAGALY G. (1982)

" Layer charge heterpgeneity in vermiculites"

Clays and Clay Miner . , **30** , 215-222.

LAGALY G. and WEISS A. (1969)

"Determination of the layer charge in mica-type layer silicates "

in Process. Intern. Clay Conf. , Tokyo, Vol. 1, L. Heller Ed.

Israel Univ. Press, Jerusalem, 61-80.

LAGALY G. and WEISS A. (1970)

" Inhomogeneous distribution in mica-type layer silicates "

Réunion Hispano-Belges de Minerales de la Arcilla, J.M. Serratosa, Ed., Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, 179-187.

LAGALY G. & WEISS A. (1976)

" The layer charge of smectitic layer silicates "

Proc. Int. Clay Conf.Mexico City, J.W. Bailey Ed. Applied Publishingn Wilmette, Ilinois, 157-172.

LAGALY G. , FERNANDEZ-GONZALES M. & WEISS A. (1976)

"Problems in layer charge determination of montmorillonites"

Clay Miner. , **11**, 175-187.

LIETARD O. (1977)

" Contribution à l'étude des propriété physicochimiques , cristallochimiques et morphologiques des kaolins "

Thèse Doc. es Sci. , Nancy JMPL, 345 pp.

MADSEN F.T., (1977)

" Surface area measurements of clay minerals by glycerol sroption on a thermobalance"

Thermochim. Acta, **21**, 89-93.

MAES A. , STUL M.S., & CREMERS A. (1979)
"Layer charge cation-exchange capacity-relationships in montmorillonite"
Clays Clay Miner . , **27**, 387-392.

MALLA P.B. & DOUGLAS L.A. (1985)
"Identification of expanding layer silicates : layer charge vs expension properties"
in Proc. Intern. Clay Conf. , Denver, L.g. Schultz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton Eds, The Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana, 277-283.

MALLA P.B. & DOUGLAS L.A. (1987)
" Problems in identification of montmorillonite and beidellite "
Clays and Clay Miner . , **35**, 232-236.

Mc ATEE J.L. (1958a)
" Heterogeneity in montmorillonite "
Clays and Clay Miner . , **5**, 279-288.

Mc ATEE J.L. (1958 b)
"Random interstratification in organophilic bentonites"
Clays and Clay Miner . , **5**, 308-317.

MANTIN I., GLAESER R. (1960)
" Fixation des ions Cobaltihexamines par les montmorillonites acides"
Bull. Gr. Fr. des Arg. , **50**, 83-88.

MODRE D.Z. & DIXON J.B. (1970)
"Glycerol vapor adsorption on clay minerals and montmorillonite soil clays"
Soil Sci. Soc. Am. Proc., **34**, 816-822.

NADEAU P.H. (1985)
"The physical dimensions of fondamental clay particules"
Clay Miner . , **20** , 499-514.

NEWMAN P.H. , FARMER C.C., Mc HARDY W.J. & BAIN D.C. (1985)
" Compositional variations in the unterrupsroth beidellite"
Am.Miner., **70**, 1004-1010.

NEWMAN A.C.D. & BROWN G. (1987)

" The chemical constitution of clays in chemistry of clays and clay minerals"

A.C.D. Newman Ed. Longman Scientific Technical , Mineralogical Soc., London , pp 22

ORMEROD E.C., & NEWMAN A.C.D. (1983)

"Water sorption on Ca-saturated clays. II- Internal and external surfaces of montmorillonite"

Clay Miner . , **18**, 289-299.

PARKS G.A. and de BRUYN, P.L. (1962)

" The zero point of charge of oxide"

J. Phys. Chem. , **66**, 967-973.

PARKS, G.A. (1965)

" The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo-complex systems"

Chem. Rev., **65**, 177-197.

PEIGNEUR P. & MAES A., CREMERS A. (1975)

"Heterogeneity of charge density distribution in montmorillonite as inferred from cobalt adsorption"

Clays and Clay Miner . , **23**, 71-75.

PREDALI J.J. and CASES J.M. (1973)

" Zeta potential of magnesian carbonates in inorganic electrolytes"

J. Coll. Int. Sci. , **45**, 449-458.

QUIRCK J.L. (1955)

" Significance of surface areas calculated from water vapour isotherms by the use of BET equation"

Soil , Scr., **80**, 423-430.

RAWSON R.A.G. (1969)

" A rapid method for determining the surface areas of aluminosilicates from the adsorption dynamics of ethylene-glycol vapour"

J. Soil. Sci. , **20**, 325-335.

ROSS G.J. & KODAMA H. (1984)

"Problems in differentiating soil vermiculites and soil smectites "

Ageom. Abstr., 1984, Annual Meeting of ASA CSSA, SSSA, Las Vehas , Nevada, p. 275.

ROUILHER J., DOIRINE M. (1974)

" Note technique sur la mesure en série de CEC- Centre de Pédologie Biologique : Vandoeuvre - Doc 18

RUHLICKE G.V. & KOHLER E.E. (1984)

"A simplified procedure for determining layer charge by n-alkylammonium method"

Clay Miner . , **16**, 305-307.

RUSSEL J.D. & FARMER V.C. (1964)

"Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite "

Clay Miner. Bull. , **5**, 443-464.

SRODON J. & EBERL D.D. (1 980)

" The presentation of X-ray data for clay minerals"

Clay Miner. , **15** , 317-320.

STUL M.S. & MORTIER W.J. (1974)

" The heterogeneity of the charge density in montmorillonites"

Clays and Clay Miner. , **22**, 391-396.

SUQUET H., IIYAMA J.T. , KODAMA H. & PEZERAT H. (1977)

" Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge"

Clay Miner. , **25**, 231-242.

SUQUET H., PEZERAT H. (1988)
" Comments on the classification of trioctahedral 2:1 phyllosilicates"
Clays and Clay Miner . , **36**, 184-186.

TETTENHORST (1962)
"Cation migration in montmorillonites"
Am. Miner . , **47**, 769-773.

TETTENHORST R. & JONES W.D. (1966)
"Interstratification in montmorillonite "
Clays and Clay Miner . , **13**, 85-93.

TETTENHORST R. & GRIM R.E. (1975)
" Interstratified clays I and II"
Am.Miner . , **60**, 49-50 and 60-65.

THOMAS F. (1982)
" Etude de l'adsorption des molécules azotées à la surface du kaolin"
Thèse 3ème Cycle , Univ. Nancy, France , 87 pp.

VOGT K. & KÖSTER H.M. (1978)
"Zur mineralogic , kristallchemic and geochemic einiger montmorillonite aus bentoniten"
Clay Miner . , **13** , 25-43.

WALKER G.F. (1967)
"Interactions of n- alkylammonium ions with mica-type layer lattices"
Clay Miner . , **7** , 129-134.

YVON J., CASES J.M., MERCIER R., DELON J.F. (1987)
"Effect of comminction on the cation-exchange "
Proc. Int. Clay. Conf. Denver 1985, L.G Schultz , H. van Olphon and F.A. Mumpton Eds.The Clay Minarals Society , Bloomington , JN 257-260.

CHAPITRE II

Les différents modèles cristallochimiques

Une fois déterminée la formule structurale grâce à l'analyse chimique, la détermination de la charge ainsi que sa localisation, un autre problème peut se poser : la détermination du groupe de symétrie de la maille.

II 1.- Rappel de la structure d'un phyllosilicate 2:1

Un grand nombre de minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1, nous ne présenterons d'exemple que pour ce type de minéral.

La structure moyenne du feuillet élémentaire est connue . Elle est constituée par l'association de couches octaédriques disposées da façon à laisser entre elles une couche octaédrique (Fig.III1). L'ensemble du feuillet peut être décrit par la répétition doublement périodique d'une maille plane orthogonale centrée dont les paramètres de maille a et b sont en général dans le rapport $b = a\sqrt{3}$ Chaque maille comprend 6 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques.

Lorsque tous les tétraèdres sont occupés par un ion Si^{4+} la neutralité électrique du feuillet est obtenue de deux façons:

- soit toutes les cavités octaédriques sont occupées par un cation bivalent (phyllosilicate trioctaédrique),
- soit deux tiers des cavités octaédriques sont occupés par un cation trivalent (phyllosilicate dioctaédrique).

Mais en fait, dans tous les silicates 2:1 autre que le talc et la pyrophyllite, il existe des substitutions isomorphes des cations du feuillet par d'autres , pouvant être, de charge différente.Ceci a pour conséquence de rompre la neutralité électrique du feuillet, l'édifice cristallin restant neutre dans son ensemble du fait de la présence dans l'espace interfoliare de cations compensateurs de charges.

Remarquons enfin que dans un feuillet de silicate dioctaédrique la maille plane centrée (a,b) peut présenter différentes occupations des sites octaédriques (Fig.II2) ou plus simplement différentes positions de la cavité octaédrique vacante :

- Si celle-ci occupe la position repérée par le sigle M_1 sur la figure (site pour

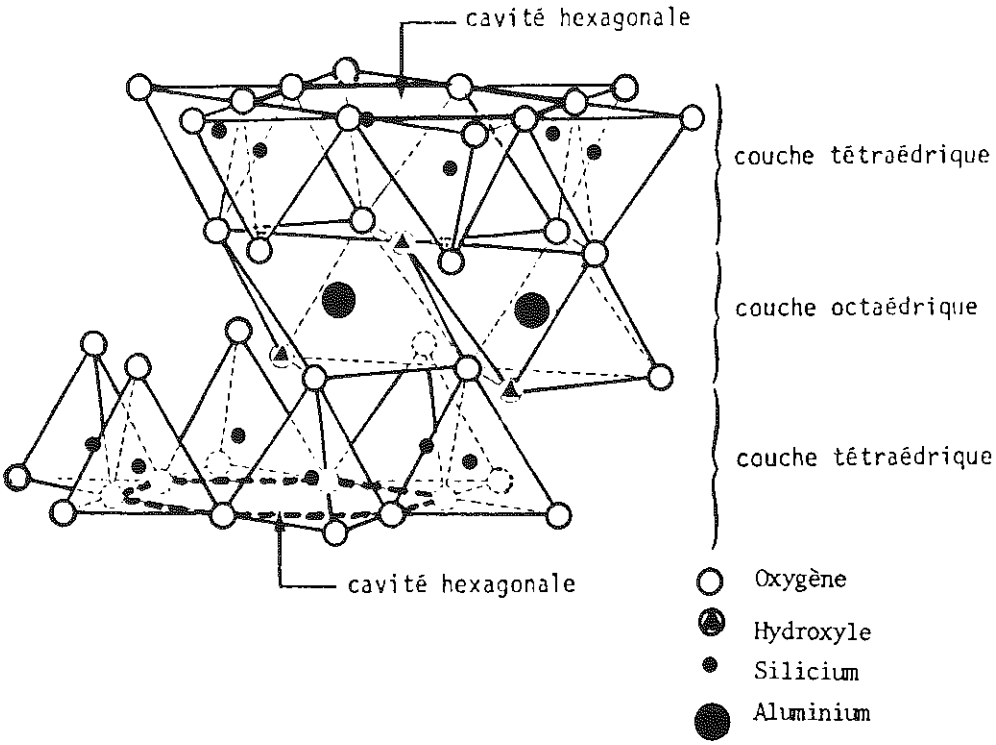


Figure II 1: Représentation dans l'espace d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

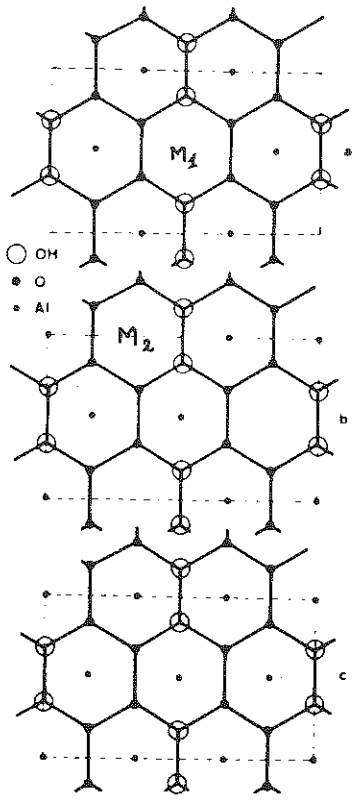


Figure II 2 : Représentation octaédrique d'une smectite ayant : (a) la cavité *trans* vacante ; (b) une cavité *cis* vacante ; (c) toutes les cavités occupées.

lequel les groupes OH sont en position *trans*) la maille est alors centrosymétrique et appartient au groupe plan C 2 mm (Modèle A).

- Si, celle-ci occupe l'une quelconque des positions repérées par le sigle M_2 sur la figure (sites pour lesquels les groupes OH sont en position *cis*) la maille est au contraire non symétrique et appartient au groupe plan C 1 m 1 (Modèle B).

- Si la cavité vacante occupe statistiquement les sites M_1 et M_2 la maille sera bien sur centrosymétrique en moyenne, mais ce cas sera traité de façon analogue à celui d'un phyllosilicate trioctaédrique (Modèle C).

Pour pouvoir trancher entre ces différentes possibilités, seule une technique de diffraction peut-être utilisée.

II 2.- Détermination du groupe de symétrie de la maille.

On peut utiliser soit la diffraction des rayons X, soit celle des électrons pour déterminer la symétrie de la maille. Chacune de ces techniques pouvant être subdivisées en deux méthodes, nécessitant des modes de préparation des échantillons très différents.

II 2 a.- Diffraction des Rayons X.

Les argiles étant des minéraux microcristallisés et très souvent présentant beaucoup de fautes d'empilement une exploitation directe des données diffractométriques des échantillons bruts ne permet pas de trancher entre les différents groupes de symétrie. La figure II3 présente les bandes expérimentales 02-11 de deux échantillons sodiques dont on sait que les groupes de symétrie de maille sont différents. Les travaux de JOFFE *et al.*, 1938, CHAUSSIDON, 1963, MAMY & GAULTIER, 1976 ont montré que la transformation d'une smectite naturelle en smectite potassique suivie d'une série de cycles d'humectations, dessications (cycles H.D.) conduit à un minéral contenant moins de fautes d'empilement des feuillets et donc à l'obtention de diagrammes présentant des réflexions hkℓ plus nettes.

Les figures II4a,b, c et d montrent un diagramme de diffraction obtenu avec la nontronite de Garfield échangée au potassium et ayant subi une centaine de cycles

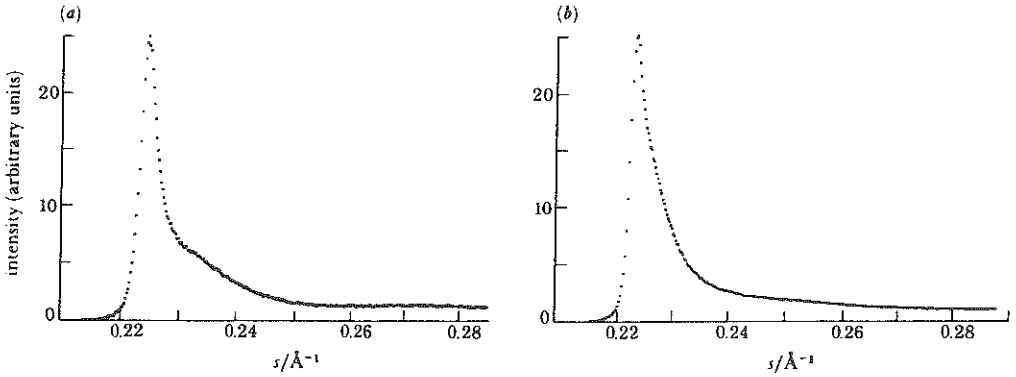


Figure II 3 : Profils expérimentaux des bandes (02, 11) de smectites sodiques anhydres (a) Beidellites de Black Jack Mine; (b) Beidellite de Rupsroth.

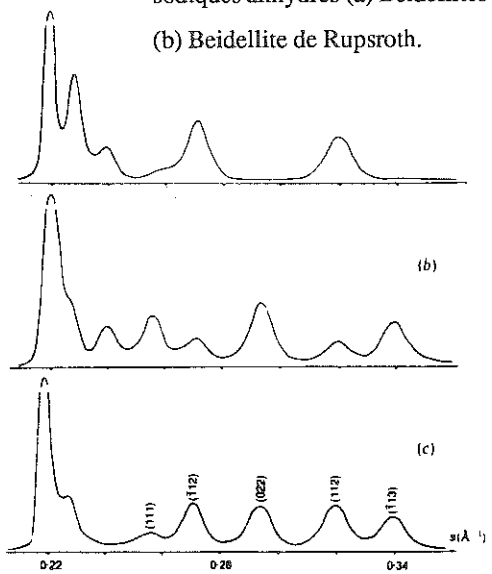
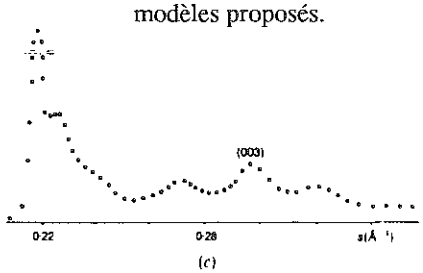


Figure II 4 : Bandes (O2,11) de diffraction des rayons X pour les différents modèles proposés.



Experimental patterns from Garfield nontronite. (*a*) Selected-area-electron diffraction. (*b*) Oblique texture electron diffraction. (*c*) X-ray diffraction.

H.D. et des diagrammes calculés correspondant aux différents modèles A, B, C cités précédemment. Il apparaît clairement des modifications dans l'intensité des réflexions $(\bar{1}12)$ (022) (112) et $(\bar{1}13)$ entre les différents modèles. De même une comparaison avec le diagramme expérimental nous permet de dire que la nontronite de Garfield appartient au groupe plan C 2mm , c'est-à-dire que la cavité vacante se trouve en position M_1 .

Cependant, cette méthode présente quelques difficultés . En particulier on remarque sur la figure II4d la présence de la réflexion (003) se superposant à la réflexion (022) ce qui peut entraîner une difficulté d'interprétation . D'autre part, la technique de préparation de l'échantillon est assez longue et le minéral a perdu ces propriétés initiales d'échange cationique et de gonflement.

Une autre technique consiste en un simple échange du cation compensateur existant par du césium. Une étude effectuée sur un ensemble de smectites dioctaédriques a montré (BESSON *et al*. 1983) :

(i) que le degré d'ordre dans l'empilement des feuillets est le même pour une smectite césique n'ayant subi aucun cycle H.D. que pour une smectite potassique après une centaine de cycles.

(ii) qu'une smectite césique présente des modulations (hkℓ) plus marquées que la smectite potassique à cause du pouvoir diffusant élevé du césium.

La figure II5 présente les profils des réflexions 02ℓ, 11ℓ calculés à partir des différents modèles A, B et C cités précédemment. On peut comparer ces profils calculés aux diagrammes expérimentaux enregistrés pour trois smectites césiques (Fig. II6). A la seule comparaison qualitative des diagrammes, il est possible de conclure sans ambigüité que la saponite de Kozakov est bien évidemment une smectite trioctaédrique et que les deux beidellites sont des smectites dioctaédriques dont l'une (Black Jack Mine) a pour le moins un caractère *trans*- vacant très marqué tandis que l'autre (Rupsroth) a un caractère *cis*- vacant prononcé.

Une détermination exacte de la répartition des cations entre les sites M_1 et M_2

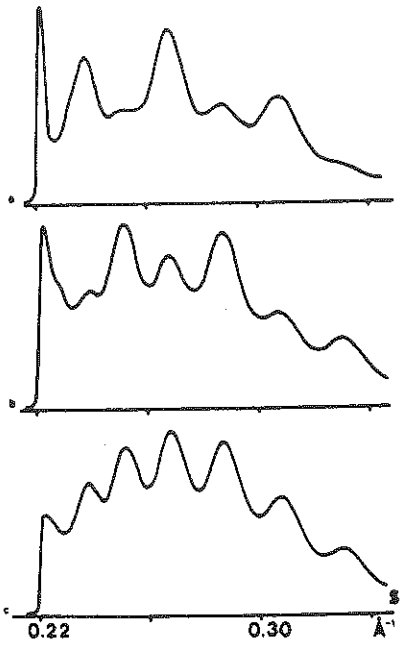


Figure II 5 : Profils calculés des bandes O2 (l), 11 (l) d'une smectite césique ayant : (a) la cavité *trans* vacante ; (b) une cavité *cis* vacante ; (c) toutes les cavités occupées.

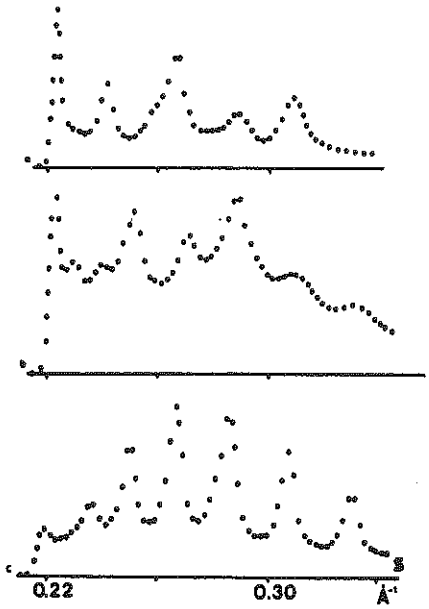


Figure II 6 : Diagrammes expérimentaux (bandes O2 (l) , 11 (l) de trois smectites à l'état césique : (a) Beidellite de Black Jack Mine ; (b) Beidellite A de Rupsroth ; (c) saponite de Kozakov.

nécessiterait une comparaison quantitative des diagrammes.

II 2 b.- Diffraction des électrons.

Une première technique de diffraction des électrons appelée SAD (Selected Area Diffraction) permet à condition de pouvoir obtenir des monofeuillets isolés, de déterminer rapidement le groupe de symétrie. Pour cela, il est nécessaire d'échanger dans le cas des smectites par exemple le cation compensateur par du sodium , puis d'essayer de disperser au maximum les feuillets de l'échantillon. La diffraction électronique permet d'obtenir directement un diagramme de monocristal. Si une particule bidimensionnelle est perpendiculaire au faisceau d'électron, l'on obtient alors une section à la cote Z = 0 des cylindres hk , ce qui permet d'obtenir la projection de la maille et par conséquent son groupe de symétrie. Une simulation des diagrammes de diffraction pour les trois modèles A, B et C cités précédement est donnée sur la Figure II7. Une comparaison avec les diagrames expérimentaux obtenus sur deux beidellites l'une de Black Jack Mine (Fig.II8a), et l'autre de Rupsroth (Fig. II8b), nous permet de dire que la première appartient au groupe C2 mm et l'autre au C1m1. Cependant, cette méthode n'est en toute rigueur valable que pour un feuillet isolé. Cependant MERING et OBERLIN (1971) ont montré que l'interprétation des diagrammes restait valable pour des particules de faible épaisseur. Par contre, aucune conclusion ne peut être tirée d'un diagramme obtenu sur des particules ayant une structure tridimensionnelle.

Une autre technique appelée diffraction standard ou encore "oblique-texture method" nécessite la préparation des échantillons, comme dans le cas de la diffraction des rayons X, en échangeant le cation compensateur par du potassium et en lui faisant subir des cycles et humectation-dessication. Cette technique diffère de la méthode SAD , car, d'une part un très grand nombre de particules sont irradiées par le faisceau d'électrons et que d'autre part, l'objet fait un angle $\theta \neq 90°$ C avec ce même faisceau . Dans de telles conditions , on obtient un diagramme de diffraction dans lequel les réflexions sont distribuées sur une série d'ellipses (ZVYAGIN, 1967). Sur la première ellipse sont regroupées les réflexions 02ℓ et 11ℓ (Fig. II9). Cette technique est assez semblable à la diffraction des rayons X cités précédemment, mais en éliminant les réflexions 00ℓ . Des diagrammes synthétiques obtenus pour les trois

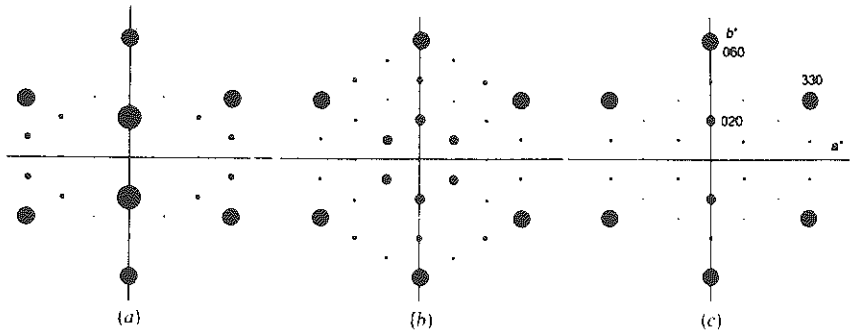


Figure II 7 : Diffraction par sélection d'aire pour les différents modèles proposés.

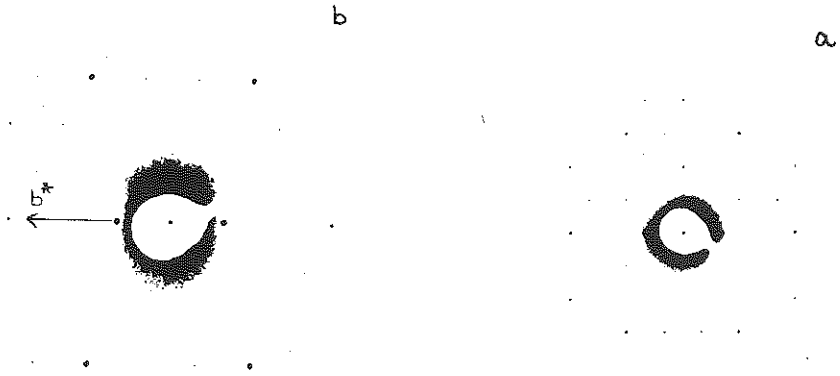


Figure II 8 : Diagrammes SAD (a) Beidellite Black Jack Mine ; (b) Beidellite Rupsroth.

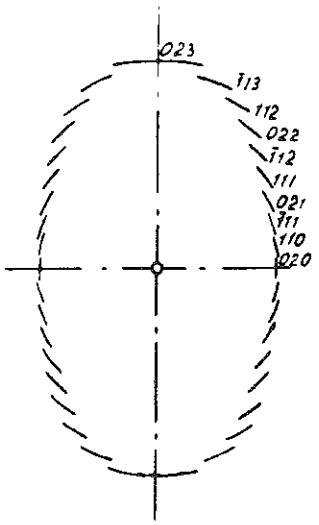


Figure II 9 : Arrangement des réflections sur la première ellipse en diffraction standard (texture oblique).

modèles A, B et C sont présentés sur la Fig. II10. Un diagramme expérimental obtenu avec la nontronite de Garfield (Fig. II11) montre sans ambigüité que celle -ci présente une maille centrosymétrique. Comme pour la diffraction des rayons X une détermination exacte de la répartition des cations peut être faite par comparaison quantitative des diagrammes expérimenteux et théoriques (TSIPURSKI et DRITS, 1984). Mais pour obtenir des diagrammes calculés , il est nécessaire de connaître les coordonnées des atomes dans la maille . Une approche correcte consiste en l'utilisation de formules de regression établies dans le cas des minéraux micacés *trans*- vacants potassiques par DRITS (1975) et modifiées par BOOKIN et SMOLIAR (1983).

II 3.- Détermination des coordonnées des différents atomes

Le principe de calcul est basé sur le taux de substitution et la connaissance de la longueur des liaisons.

Le point de départ est un phyllosilicate 2:1 à cavité octaédrique *trans* - vacante de formule structurale :

$$(Si_{4-w}\,Al_w)(Al_u\,Fe^{3+}_z\,Fe^{2+}_t\,Mg_u)_{n_0}(OH)_2O_{10}$$

$$(K^+_v\,Ca^{2+}_w\,Na^+\,Mg^{2+})_{ni} = C^+_{ni}$$

ou x, y, z, t, u, v, w représente le nombre d'atome de chaque type par maille,

n_0 le nombre total d'atomes octaédriques (valeur généralement voisine de 2).

n_i le nombre total d'atomes interfoliaires,

C^+_{ni} le nombre total d'atomes monovalents qu'il faudrait pour compenser le déficit de charge.

L'on définit ensuite la proportion (p) de chaque type d'atome soit dans la couche tétraédrique (t) , octaédrique (o) ou interfoliaire (i):

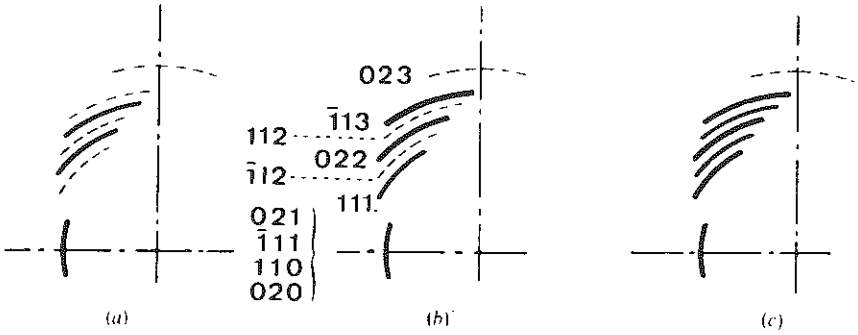


Figure II 10 : Diffraction standard théorique pour les différents modèles proposés.

Figure II 11 : Diffraction standard obtenue avec la Montmorillonite de Garfield.

$$pSi_t = \frac{4-x}{4}, \quad pAl_t = \frac{x}{4}$$

$$pAl_o = \frac{y}{n_o} \quad pFe_o^{III} = \frac{z}{n_o} \quad pFe^{II} = \frac{t}{n_o} \quad pMg_o = \frac{u}{n_o}$$

$$pK_i = \frac{v}{n_i} \quad pCa_i = \frac{w}{n_i}$$

On calcule à partir de la connaissance de la structure des micas, la longueur moyenne de la distance métal-ligand dans les octaèdres occupés :

$$< do > = 1.93\ pAl_o + 1.98\ pFe_o^{III} + 2.12\ pFe_o^{II} + 2.065\ pMg_o$$

De même pour les tétraèdres :

$$-Si\ pAl_o > 10\ \% \quad < d_t > = 1.605\ pSi_t + 1.775\ pAl_t$$

$$-Si\ pAl_t < 10\ \% \quad < d_t > = 1,617 + 0,168\ (pAl_t)^{1.4}$$

Ainsi que pour la distance potassium oxygène de la couche interfoliaire.

$$d_{k-O} = [\,3.104 + 0.14\ pAl_t\,]\ (\sqrt{3}\ tg\alpha\ /\ \sqrt{3} + tg\alpha)^{0.4}$$

Il a été trouvé de même dans les micas que les arêtes du tétraèdre n'avaient pas la même longueur . Nous avons appelé ℓ_b les trois arêtes joignent les oxygènes de base entre eux et ℓ_t les autres :

$$\ell_b = < d_t > [\,1.634 - 0.012\ pK_i - 0.010\ pSi_t - 0.003\ pCa_i\,]$$

La connaissance de ces formules de régression ainsi que la géométrie du

feuillet (Fig. III2) permet de trouver l'ensemble des longueurs , et les coordonnées x, y, z.

Finissons tout d'abord pour la couche tétraédrique, la longueur moyenne des arêtes du tétraèdre est :

$$\langle \ell \rangle = 2\sqrt{2/3}\ \langle d_t \rangle \quad \text{ou encore} \quad \langle \ell \rangle = 1/4\,(3\,\ell_b + \ell_t\,)$$

ce qui permet de trouver ℓ_t.

L'angle α de rotation des tétraèdres sera égal à :

$$\alpha = \arccos\left(\frac{b}{2\sqrt{3}\,\ell_b}\right)$$

où b est la valeur du paramètre de maille déterminé expérimentalement.

et la hauteur de couche octaèdrique :

$$h_t = \sqrt{\ell^2_t - \ell^2_b/3}$$

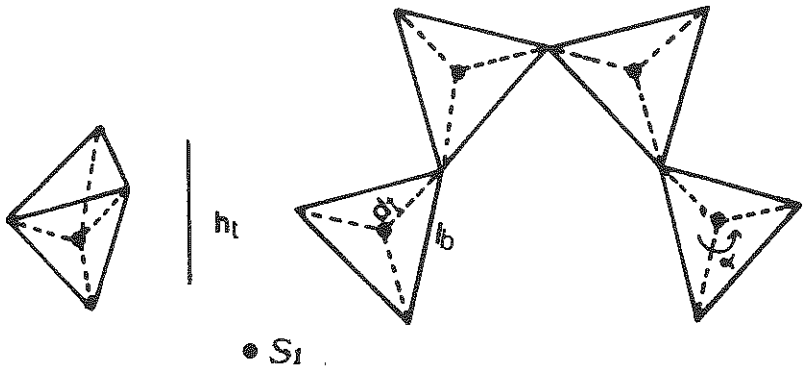
Cela nous permet connaissant d_{K-O} et la distance basale d_{001} (expérimentale), de déterminer l'épaisseur de la couche octaédrique h_O

$$r_{K-O} = (\sqrt{3} - \mathrm{tg}\alpha)\,b/6, \quad \langle h \rangle = 2\sqrt{d^2_{K-O} - r^2_{K-O}}$$

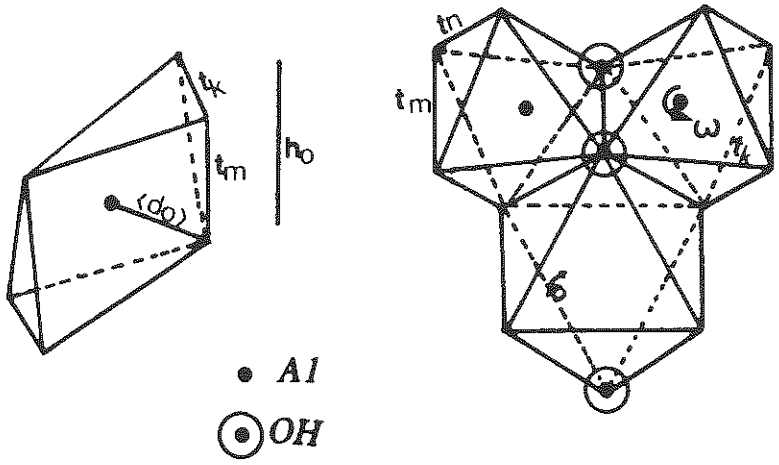
$$h_O = d_{001} - \langle h \rangle - 2h_t$$

Connaissant h_o nous pouvons déterminer l'ensemble des arêtes des octaèdres occupés ou vides et l'angle de rotation ω de ceux-ci :

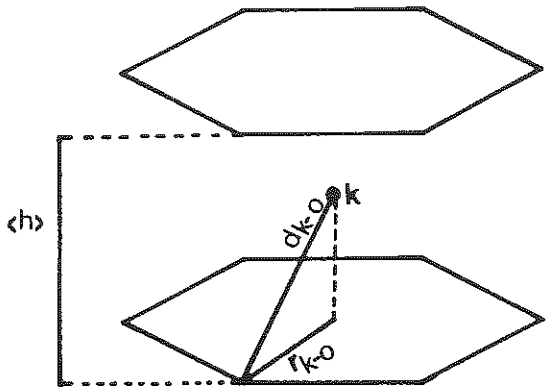
$$t_k = \frac{\sqrt{3\,(4d^2_O - h^2_O)}}{2}, \quad \mathrm{Arc\ Cos}\,(30 - \omega) = \frac{b}{2\sqrt{3}\,t_k}$$



(a) Tétraèdre et couche tétraédrique



(b) Octraèdre et couche octaédrique



(c) Espace interfoliaire

Figure II 12 : Schémas et représentations des différentes longueurs et angles utilisés dans les formules de regressions.

$$t_m = 2\sqrt{d^2_0 - t^2_k}\ \frac{\cos^2 (30 + \omega)}{3}\ ,\ t_n = \sqrt{4\, d^2_0 - \frac{b^2 \exp}{9}}$$

$$t_p = 2t_K \sin (30 + \omega)$$

Il a été montré que certaines distorsions pouvaient exister au sein de la couche octaédrique comme le montre la figure III3, nous définissons alors une nouvelle hauteur $\hbar$ pour cette couche :

$$\hbar = \sqrt{I^2_t - (\frac{tp}{2})^2}$$

La connaissance de toutes ces expressions nous permet de déterminer l'ensemble des coordonnées des atomes sauf pour le métal en position tétraédrique où il est nécesseire de connaître en plus les différentes forces de liaison . Calculons tout d'abord la charge moyenne des octaèdres des tétraèdres et de la couche interfoliaire et se répartissant sur chaque oxygène voisin

$$S_0 = (3p\mathrm{Al}_o + 3\,p\mathrm{Fe}_o^{III} + 2\,p\mathrm{Fe}_o^{II} + 2\,p\mathrm{Mg}_o)/6$$

$$S_t = (4\,p\mathrm{Si}_t + 3\,p\mathrm{Al}_t)/4$$

$$S_i = C^+_{ni}/6$$

La charge totale sur chaque oxygène basal et apical :

$$P_{ob} = 2\,S_t + S_i$$

$$P_{oa} = S_t + 2\,S_o + 0.11$$

Cette valeur de 0.11 est due à la contribution des hydrogènes, elle est déterminée de façon empirique en connaissant les coordonnées de la pyrophyllite et de la muscovite.

Donc, dans un tétraèdre , la charge moyenne de chaque oxygène sera :

$$\langle P0 \rangle = \frac{3\,P_{ob} + P_{oa}}{4}$$

L'écart de charge pour l'oxygène apical sera :

$$\Delta P_{oa} = P_{oa} - \langle P_0 \rangle$$

Encore une fois la connaissance de la structure réelle des micas permet de déterminer une formule de régression pour la longueur r, séparant l'oxygène apical du silicium.

$$r = \langle d_t \rangle + \Delta P_{0a} \left(PSi_t \quad [0.11\,DP_{0a} + 0.10] + 0.3\,PAl_t \right)$$

Enfin les angles θ_1 et θ_2

$\theta_1 =$ arc cos $t_p / 2\ \ell t$

$\theta_2 =$ arc sin $\ell b/3\ \ell t$

$t\,\theta_1 + \theta_2$ et $\Delta y = r \cos\theta \cos\alpha$

Nous pouvons calculer les coordonnées des atomes (Tableau III). Compte-tenu de la symétrie C2/m de la maille élémentaire , il est alors possible connaissant la position des atomes du demi-feuillet (Figure III4a) de déterminer l'ensemble des coordonnées pour une smectite à cavité octaédrique *trans*- vacante.

Par de simple considérations géométriques , l'on peut déterminer également les coordonnées d'une smectite à cavité *cis*-vacante.

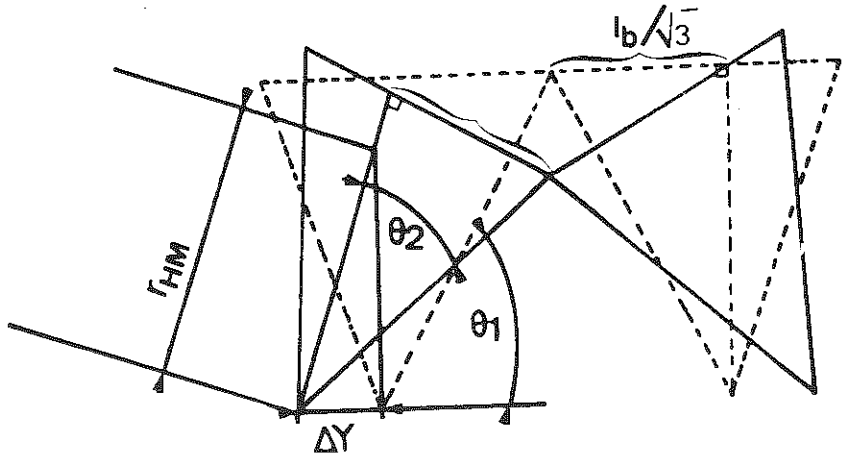


Figure II 13 : Schéma de la distorsion possible de la couche tétraédrique.

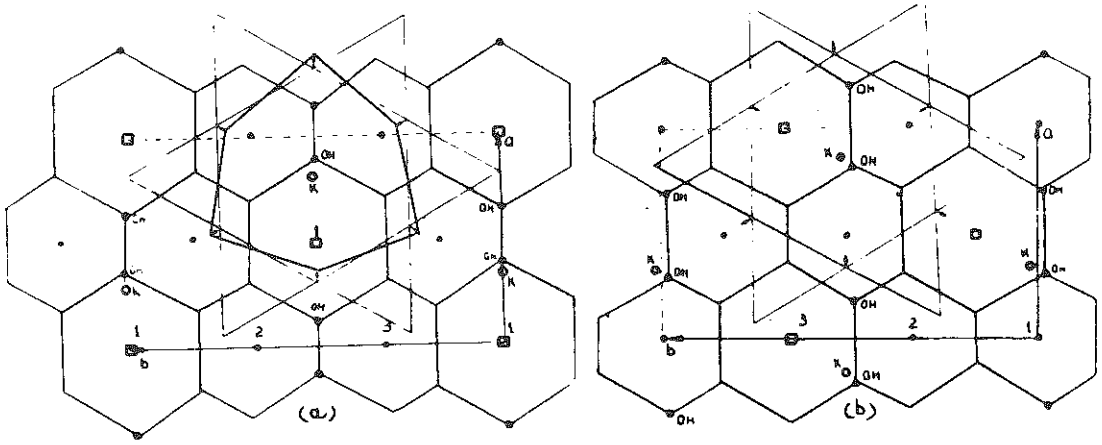


Figure II 14 : Projection du feuillet d'un phyllosilicate 2:1 : (a) Modèle *trans* vacant ; (b) Modèle *cis* vacant.

Atomes	x	y	z
OH	$\frac{a - \sqrt{t_n^2 - h_o^2}}{2}$	0	$\frac{ho}{2}$
O_1	$\frac{a - \sqrt{t_m^2 - h_o^2}}{2}$	$t_k^2 - (x_{oH} - x_{01})^2$	$\frac{ho}{2}$
O_2	$x_{01} + \frac{b}{6} tg\ \alpha + \frac{b/4 + b/6\ tg\ \alpha\ Sin\ 60}{tg\ (60 + \alpha)} - \frac{a}{2}$	$\frac{b}{4} + \frac{b}{6}\ Sin\ \alpha\ \frac{3}{2}$	$\frac{ho + 3\ h_t - h}{2}$
O_3	$x_{01} + \frac{b}{6} tg\ \alpha$	$\frac{b}{2}$	$\frac{ho}{2} + h$
O_4	x_{01}	$b - y_{01}$	z_{01}
O_5	x_{02}	$b - y_{02}$	z_{02}
T_1	$x_{01} + r \cos\theta\ Sin\ \alpha$	$y_{01} - \Delta y$	$\frac{ho}{2} + r\ Sin\ \theta$
T_2	x_{T1}	$b - y_{T1}$	z_{T1}
Métal octaédrique	0	b/3	0

Tableau II 1: Coordonnées des atomes en fonction des différentes longueurs de liaisons déterminées àpartir des formules de régression.

Pour cela, il suffit, à partir des coordonées du tableau III, d'effectuer une translation pour placer l'hydroxyle du demi-feuillet inférieur ($-x_{OH}$, y_{OH}, $-z_{OH}$) à l'origine puis de faire une rotation de 120° (feuillet *cis* 1) ou de - 120° (feuillet *cis* 2) de ce demi-feuillet supérieur y compris les atomes à la cote z = 0 autour d'un axe passant par cette origine et perpendiculaire au plan du feuillet.

Ensuite, une nouvelle translation pour amener les atomes octaédriques à x = 0 doit être faite (Figure III4b) avant de créer le demi-feuillet inférieur par une rotation autour d'un axe d'ordre 2 passant par ces cations.

Nous avons ainsi déterminé les coordonnées de la maille élémentaire d'une smectite à cavité *cis*-vacante.

Deux remarques s'imposent en régardant les figures III4et III5 des demi-feuillets supérieurs.

- les cavités octaédriques sont déformées.
- la coordonnée x du potassium n'est pas la même pour les feuillets *cis* ou *trans*-vacants. Cela aura bien évidemment une influence sur l'empilement de ceux-ci mais nous y reviendrons au chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

BESSON G. , GLAESER R. et TCHOUBAR C. (1983)
" Le césium révélateur de structure des mectites"
Clay Miner. , **18**, 11-19.

BOOKIN A.S. et SMOLIAR B.B. (1983)
" The simulation of the bond lengths of the coordination polyhedra of the 2:1 layer silicates"
Proc. of the 6th European Meeting , Prague.

CHAUSSIDON J. (1963-
" Evolution des caractéristiques chimiques et cristallographiques des montmorillonites biioniques K-Ca au cours d'alternances répétées d'humectation et de dessication"
Proc. Ist Int. Clay Conf. Stockholm, **1**, 195-201.

DRITS V.A. (1975)
" Structural and crystallochemical characteristics of layer silicates"
Nauka, Moscow, 35-42 (In russian)

JOFFE J.S. and KOLODNY L. (1938)
"Effect of alternate drying and wetting on the base exchange complex with special reference to the behaviour of the potassium soil"
Sci. Soc. Soc. Am. Proc. , **3** , 107-111.

MAMY J. et GAULTIER J.P. (1976)
" Les phénomènes de diffraction des rayonnements X et électroniques par les réseaux atomiques"
Ann. Agron. . , **27** , 1-16.

MERING J. et OBERLIN A. (1967)
" Elec tron optical study of smectites '
Clays and Clay Miner. , Proc. 5 th Conf. Pittsburg, 3-25.

TSIPURSKI S.I. and DRITS V.A. (1984)

" The distribution on octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction"

Clay Minar. , **19**, 177-193,

ZVYAGIN B.B. (1967)

"Electron diffraction analysis if clay mineral structures"

Plenum Press , New York.

CHAPITRE III

Spectroscopie optique

La couleur des argiles est due à la présence d'éléments de transition (Fe, Cr, Ni...) dans le réseau cristallin ou parfois sous forme d'oxyde en impureté. La lumière est absorbée à certaines longueurs d'onde car la différence d'énergie des niveaux électroniques 3d est du même ordre de grandeur que l'énergie des photons du domaine visible. La spectromètrie optique mesure l'absorption des photons en fonction de leur énergie. Elle apporte des informations sur la configuration électronique de l'élément de transition et donc sur son degré d'oxydation et la symétrie du site cristallographique. L'interprétation des spectres optiques se fonde principalement sur la théorie du champ cristallin qui décrit le changement d'énergie du cristal lié à l'orientation des orbitales 3d du métal de transition par rapport aux ligands (Orgel, 1964; Griffith, 1964; Burns, 1970).

III.1. RAPPELS SUR LES NIVEAUX D'ENERGIE DES ELEMENTS DE TRANSITION (3d)

III.1.1. Energie relative des orbitales 3d

Dans l'ion libre, les cinq orbitales 3d d'un métal de la première série de transition ont la même énergie, elles sont cinq fois dégénérées. Lorsque le cation est situé dans un champ électrostatique anisotrope, la dégénérescence de ces orbitales est partiellement, voire totalement, levée. Prenons tout d'abord l'exemple d'un site octaédrique (e.g. $Me(H_2O)_6^{n+}$) de symétrie O_h. Les anions oxygène sont situés aux sommets de l'octaèdre de coordination sur les axes x,y et z alors confondus avec les axes a, b et c du cristal (Fig. III.1b). Les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} (orbitales t_{2g}) sont dirigées à 45° des axes principaux alors que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (orbitales e_g) pointent vers les orbitales $2p$ des ligands. Du fait du recouvrement des orbitales p et e_g, les électrons de ces dernières devront vaincre la force électrostatique de répulsion exercée par les anions. Par conséquent leur énergie est accrue et les orbitales e_g sont dites déstabilisées. Inversement, les orbitales t_{2g} sont stabilisées car, ne pointant pas directement vers celles des ligands, leurs électrons ne sont pas repoussés. La différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g est désignée par Δ_0. L'énergie de chaque électron 3d est abaissée de $0.4\Delta_0$ ou augmentée de $0.6\Delta_0$ selon qu'il appartient respectivement à l'une des orbitales t_{2g} ou e_g (Fig. III.1). On voit finalement que la théorie du champ cristallin nous enseigne qu'en symétrie octaédrique les électrons 3d stabilisent ou déstabilisent l'élément de transition dans son site cristallographique selon qu'il est situé dans l'une des orbitales t_{2g} ou e_g. La somme algébrique des énergies de stabilisation de chaque électron 3d d'un cation est appelée "energie de stabilisation par le champ cristallin" (CFSE). Les ions qui n'ont pas d'électrons 3d (Ti^{4+}) ou qui ont un (Mn^{2+}, Fe^{3+}) ou deux (Zn^{2+}) électrons dans chacune de ces orbitales ne sont pas stabilisés par le champ cristallin (CFSE=0). Mais attention, ceci ne signifie pas pour autant que Δ_0=0. L'ion Cr^{3+}, qui a trois électrons dans les orbitales t_{2g}, a une CFSE de $1,2\Delta_0$. Il est intéressant de remarquer à propos du chrome que le remplissage des trois orbitales t_{2g} et l'absence d'électron sur les orbitales e_g permet aux ligands de se rapprocher davantage de l'ion Cr^{3+} pour former un octaèdre régulier et de petite dimension. Au contraire, l'ajout d'un quatrième électron (Mn^{3+}) induirait une répulsion électrostatique négative le long des axes x-y ou z selon l'emplacement de cet électron célibataire sur le niveau e_g. Cette répulsion anisotrope conduirait à une distorsion de l'octaèdre avec perte de la symétrie O_h (effet Jahn-Teller). De façon tout à fait générale, le remplissage incomplet des sous-couches t_{2g} ou e_g entraîne la levée de dégénérescence soit des orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}, soit des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}, et par voie de conséquence une distorsion du site de coordinence (Fig. III.1c,d).

Dans un site tétraédrique les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}, alors dénommées t_2 à cause de la perte du centre d'inversion, sont dirigées vers les ligands. Réciproquement, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}, alors dénommées e, pointent en dehors de la direction des orbitales $2p$. Il en résulte une inversion des niveaux d'énergie par rapport à la coordinence 6 (Fig. III.1a). La séparation des niveaux t_2 et e est notée Δ_t ($\Delta_t \approx -\frac{4}{9}\Delta_0$). Les orbitales du groupe e sont stabilisées de $0.6\Delta_t$ et celles du groupe t de $0.4\Delta_t$.

III.1.2. Occupation de site d'un élément

L'un des principaux succès de la théorie du champ cristallin est l'explication/prédiction de l'occupation de site des éléments dans les minéraux. Par exemple l'ion Cr^{3+} avec ses trois

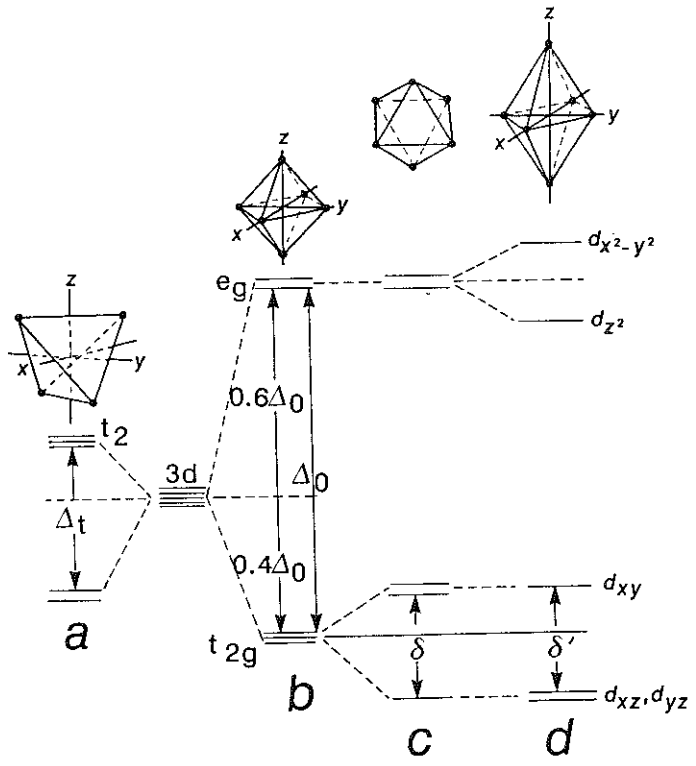


FIGURE III.1 Position des ligands autour d'un ion de transition et énergies relatives des orbitales 3d dans les sites de coordinence 4 et 6. a) site tétraédrique, symétrie T_d; b) site octaédrique, symétrie O_h; c) distorsion trigonale de l'octaèdre; d) élongation tétragonale selon z de l'octaèdre (e.g. distorsion Jahn-Teller des polyèdres de coordination des ions Mn^{3+} et Cu^{2+}). After Burns (1970, 1985).

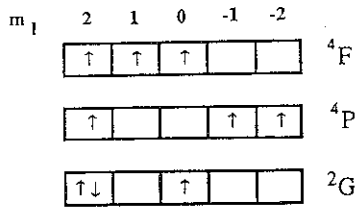


FIGURE III.2a Exemples de configurations électroniques de l'ion d^3 et terme spectroscopique associé.

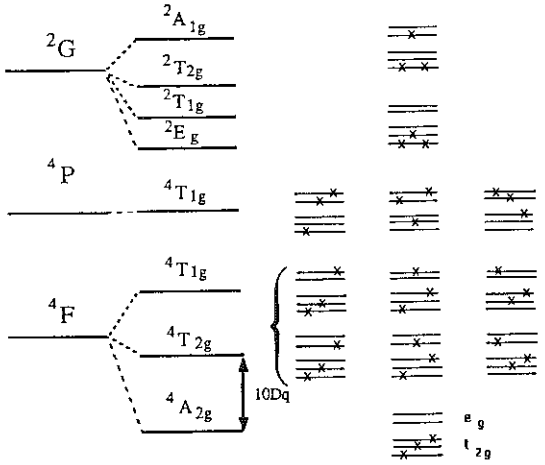


FIGURE III.2b Représentation schématique des niveaux d'énergie de l'ion d^3 en champ octaédrique et exemples de configurations électroniques.

électrons inapariés a une énergie de stabilisation bien supérieure en coordinence 6 (CFSE=1.2Δ_0) qu'en coordinence 4 (CFSE=0.8$\Delta_t \approx 0.35\Delta_0$). La configuration électronique du chrome trivalent explique pourquoi il n'est jamais tétracoordonné. Par contre la différence d'énergie de stabilisation des ions $Co^{2+}_{Oct.}$ et $^{2+}_{Tet.}$ est faible (CFSE = $0.8\Delta_0$ - $1.2\Delta_t$) si bien que le cobalt divalent n'a pas de préférence très marquée pour chacune de ces deux coordinences, e.g. dans le spinelle $CoAl_2O_4$, Co^{2+} est tétracoordonné (cf. § III.2.3.1). L'exemple de ce spinelle nous rappelle que l'énergie de réseau, considéré ici comme ionique, est la somme des trois contributions électrostatique, de répulsion et de champ cristallin. Aussi, lorsque pour une structure donnée le champ cristallin prévoit une configuration erronée, ceci résulte, non d'une faiblesse de cette théorie, mais simplement du fait que les autres contributions énergétiques ont été négligées.

III.1.3. Termes spectroscopiques

La mécanique quantique permet d'obtenir les niveaux d'énergie d'un ion en calculant les valeurs propres d'un opérateur énergie appelé hamiltonien (H). A chaque valeur propre correspond la fonction d'onde associée au niveau d'énergie considéré. Chaque niveau d'énergie, ou terme spectroscopique, est caractérisé par deux nombres quantiques: le moment orbital L et le moment de spin S. L et S sont obtenus en sommant les nombres quantiques m_l et m_s de chacun des électrons des orbitales 3d. Pour un ion libre, chaque terme est représenté par la notation $^{2S+1}\Gamma$ où $2S+1$ est la multiplicité de spin et Γ est mis pour S, P, D, F, G... selon que L vaut 0, 1, 2, 3, 4... .(Fig. III.2a).

Dans une molécule, le champ électrostatique exercé par les ligands lève partiellement la dégénérescence des termes fondamentaux de l'ion libre, mais conserve la multiplicité de spin. Illustrons ce propos en prenant comme exemple un ion d^3 (i.e. Cr^{3+}) dans un site octaédrique (Fig. III.2b, tableau III.1). Dans l'état fondamental les électrons remplissent d'abord les niveaux de plus basse énergie et sont disposés de façon à ce que la multiplicité de spin soit maximum : les 5 premiers électrons ont le même spin (configuration "haut-spin"). On voit facilement qu'il n'y a qu'une façon de diposer les 3 électrons d de l'ion Cr^{3+} sur les orbitales t_{2g} et e_g. Cette configuration t_{2g}^3 étant unique, le terme spectroscopique qui lui est associé est noté "A" pour "singulet". La dénomination complète de cet état fondamental est $^4A_{2g}$; l'indice g indique qu'en symétrie octaédrique les orbitales d sont symétriques par rapport à l'inversion. Cet indice est omis en l'absence de centre de symétrie (i.e. site tétraédrique). L'excitation qui demande le moins d'énergie consiste à faire transiter un électron des orbitales t_{2g} vers les orbitales e_g avec conservation de l'état de spin. Cette transition $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2e_g$ peut se faire de 6 façons différentes (Fig. III.2b). Les termes spectroscopiques associés à ces configurations sont deux "triplets" notés "T". Finalement on voit qu'en symétrie octaédrique le terme fondamental de l'ion libre ^4F se transforme en $^4A_{2g} + {}^4T_{2g} + {}^4T_{1g}$. De même, ^4P se transforme en $^4T_{1g}$; la transition vers cet état est un processus à deux électrons : $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}e_g^2$. Dans toutes ces transitions électroniques la multiplicité de spin est conservée contrairement à celles vers les états issus du terme fondamental ^2G où le spin de l'électron change au cours de la transition (s=3/2 $\rightarrow$ s=1/2). On voit facilement que ces états comportent de nombreuses configurations électroniques, et ceci d'autant plus que ces processus sont à un ou deux électrons.

L'énergie des termes spectroscopiques dépend de l'intensité du champ cristallin Δ (=10Dq) exercé par les ligands. Tanabé et Sugano (1954) ont calculé les diagrammes de niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ cristallin pour toutes les configurations d^n en champ octaédrique et tétraédrique (Fig. III.3). Ces diagrammes sont utilisés pour attribuer les transitions électroniques des spectres optiques (Berkes, 1968; König et Kremer, 1977).

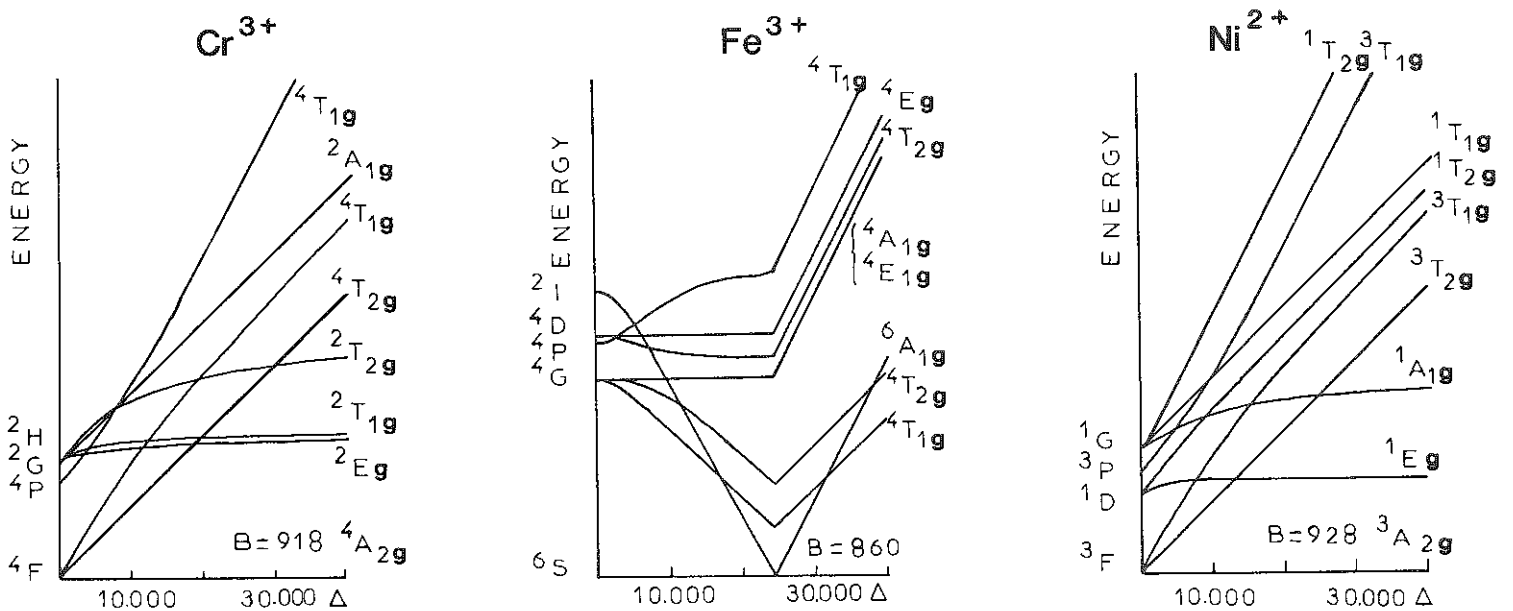


FIGURE III.3 Diagrammes de Tanabe-Sugano des ions Cr^{3+}, Fe^{3+} et Ni^{2+} en site octaédrique.

Tableau III.1 : Termes électroniques de l'ion libre et dans un champ de ligand

Termes de l'ion libre			Termes dans un champ de ligand[1]		
d^1 et d^9 :	^2D	V^{4+} (d^1), Cu^{2+} (d^9)	S (1)	→	A_1
d^2 et d^8 :	^3F, ^1D, ^3P, ^1G...	V^{3+} (d^2), Ni^{2+} (d^8)	P (3)	→	T_1
d^3 et d^7 :	^4F, ^4P, ^2G, ^2H ...	Cr^{3+} (d^3), Co^{2+} (d^7)	D (5)	→	$T_2 + E$
d^4 et d^6 :	^5D, ^3H, ^3F, ^3G ...	Mn^{3+} (d^4), Fe^{2+} (d^6)	F (7)	→	$A_2 + T_2 + T_1$
d^5 :	^6S, ^4G, ^4F, ^4D...	Mn^{2+}, Fe^{3+}	G (9)	→	$A_1 + E + T_1 + T_2$
			H (11)	→	$E + 2T_1 + T_2$

1- Le chiffre entre parenthèse correspond à la dégénérescence de l'orbitale. La dégénerescence, ou nombre d'états électroniques, des termes A, E et T est égale à 1, 2 et 3. Aussi les appelle t-on souvent: singulet, doublet et triplet. Il y a bien sûr conservation du nombre d'états entre l'ion libre et inséré dans une molécule.

III.1.4. Règles de sélection

Le spectre optique de la chlorite chromifère présente des bandes d'absorption d'inégale intensité et deux fenêtres de transmission, l'une dans le rouge et la seconde dans le violet, à l'origine de la couleur rouge-pourpre de la kämmérérite (Fig. III.4). Dans l'ultraviolet l'absorbance augmente rapidement du fait des transitions électroniques entre les ligands et le métal (transfert de charge). Les deux bandes centrées vers 24000cm^{-1} (bleu) et 16000-18000cm^{-1} (jaune-orange) correspondent à des transitions *d-d* de l'ion Cr^{3+}. On distingue assez nettement sur le flanc gauche de cette dernière bande d'absorption, une structure dont un agrandissement montrerait qu'il s'agit de deux transitions électroniques de très faible intensité.

Comme pour les seuils d'absorption x (§ IV.B.1), ces transitions électroniques sont des transitions dipolaires électriques qui obéissent aux règles de sélection suivantes.

- Seules sont autorisées les transitions telles que $\Delta l = \pm 1$ (règle de Laporte). Les transitions *d-d* pures sont donc interdites.
- Les transitions entre des termes de différentes multiplicités de spin sont interdites. Autrement dit, le nombre total d'électrons non-appariés avant et après la transition doit être conservé.

Ces règles ne sont pas rigoureusement respectées puisque ce sont généralement les bandes *d-d*, en principe interdites, qui donnent aux minéraux leur couleur. Deux raisons peuvent expliquer l'activation des transitions *d-d*. Il y a tout d'abord couplage entre les termes électroniques et les termes vibrationnels du réseau si bien qu'une transition considérée orbitalement interdite, est activée par couplage vibronique. Ce couplage, faible en absorption x (§ IV.B.1), est ici très intense du fait que la durée de vie de l'état excité est de l'ordre de grandeur des périodes de vibration des modes optiques des phonons. D'autre part la règle de Laporte ne s'applique qu'aux sites non centrosymétriques. En l'absence de site d'inversion, et comme dans le cas des "préseuils" en absorption x, les orbitales d et p sont hybridées, et l'on sait que les transitions *d-p* sont autorisées ($\Delta l = 1$). La seconde règle de sélection est partiellement relaxée à cause du couplage spin-orbite qui rend compte de l'interaction entre les deux dipôles magnétiques produits par le spin de l'électron et son mouvement sur son orbite. Ce couplage mélange des termes possédant des multiplicités de spin différentes de sorte que des transitions dites interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Ces transitions sont cependant toujours de très faible intensité comparées aux transitions permises de spin.

Suite à ces règles de sélection, les ordres de grandeur des intensités relatives des différents types de transition que l'on rencontre sont les suivants:

- Transfert de charge ligand → métal (transition permise *2p→3d*) : $I=10^6$
- Transition permise de spin avec mélange *d-p* (i.e. symétrie T_d) : $I=10^4$
- Transition permise de spin sans mélange *d-p* (i.e. symétrie O_h) : $I=10^2$
- Transition interdite de spin (i.e. $^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) : $I=1$

Afin de montrer comment les considérations précédentes s'appliquent, interprétons le spectre électronique de la chlorite chromifère (Cr^{3+}) dans la région des bandes *d-d*. L'intensité des deux

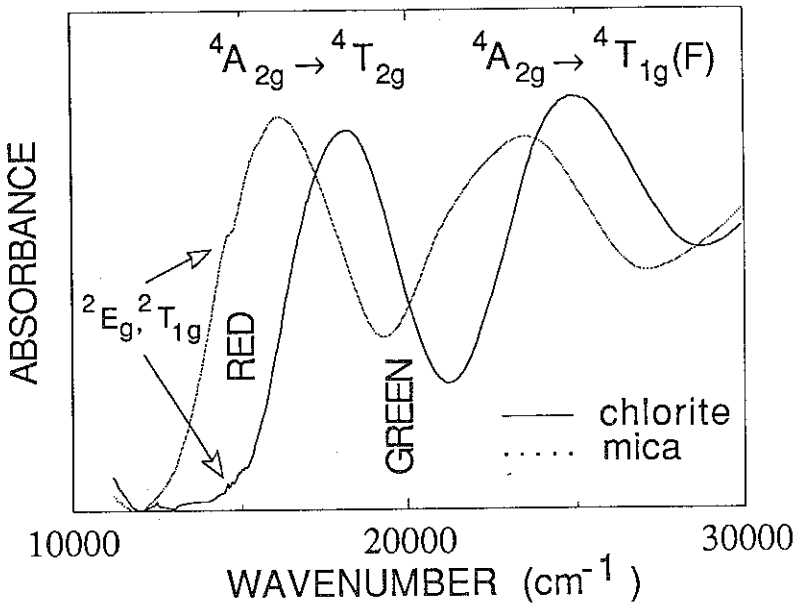


FIGURE III.4 Spectre optique d'une chlorite et d'une muscovite (fuchsite) chromifères (d'après Calas et al., 1984).

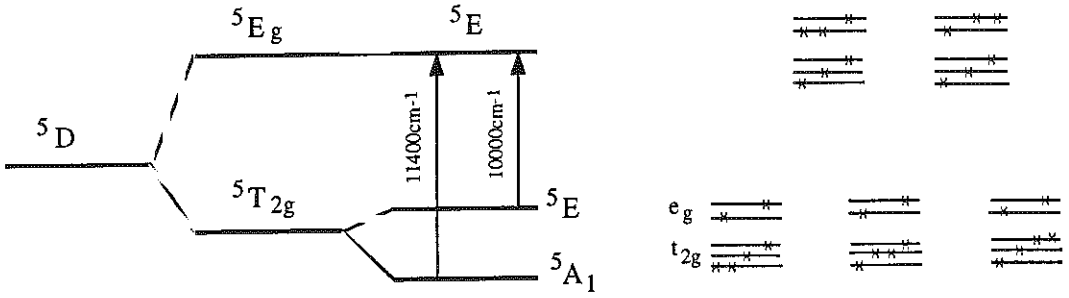


FIGURE III.5 Schéma des premiers niveaux d'énergie de l'ion $Fe^{2+}_{Oct.}$ avec en correspondance les configurations électroniques.

bandes vers 24000cm^{-1} et 17000cm^{-1} indique qu'elles sont permises de spin. D'après le diagramme d'énergie de Tanabe Sugano (Fig. III.3), ces deux structures correspondent, en champ octaédrique, aux transitions $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ et $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$. A partir de l'énergie de ces deux transitions il est possible de calculer celle de la troisième transition autorisée de spin vers l'état $^4T_{1g}(P)$. Celle-ci est égale à 40000cm^{-1}, la bande d'absorption qui lui est associée est située dans l'ultraviolet et n'apparaît donc pas sur ce spectre. Les deux bandes de faible intensité situées à 14600cm^{-1} sont des transitions interdites de spin vers les états ^2E_g et $^2T_{1g}$. Elles correspondent à des réarrangements électroniques au sein des orbitales t_{2g}, leur énergie est donc indépendante de la différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g, c'est à dire du champ cristallin Δ_0. De tels états sont représentés par des droites de pente nulle sur les diagrammes de Tanabé-Sugano (Fig. III.3). L'énergie du champ cristallin est directement donnée par la différence $E(^4T_{2g}) - E(^4A_{2g})$ (Fig. III.2b); elle vaut 18000cm^{-1}.

L'énergie et la nature des niveaux électroniques d'un ion dans une matrice dépendent de sa configuration électronique, de la symétrie du site et donc de la liaison chimique. En conséquence le nombre, l'énergie, et l'intensité des bandes d'absorption mesurées en spectroscopie optique apportent des informations cristallochimiques sur l'élément sondé.

III.2. SPECTRES ELECTRONIQUES ET INFORMATIONS CRISTALLOCHIMIQUES

III.2.1. Intensité du champ cristallin

A l'exception de la chlorite, les phyllosilicates chromifères sont verts. Cette différence de couleur pourrait être due à un changement de degré d'oxydation ou de site (substitution tétraédrique) des ions Cr^{3+}. Les spectres optiques montrent qu'il s'agit en fait d'une simple augmentation du champ cristallin (Δ) puisque les spectres optiques de ces phyllosilicates verts sont semblables à celui de la chlorite à ceci près que les transitions autorisées sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde (Fig. III.4). Les fenêtres de transmission sont alors décalées vers le proche-infrarouge et le vert ce qui explique le changement de coloration. En première approximation, pour un site donné $\Delta \alpha 1/r^5$ où r est la distance moyenne métal-ligand. L'application de cette relation conduit à un raccourcissement de distance de 0.04Å, valeur supérieure à celles déduites de la diffraction x (Steinfink, 1958; Brown et Bailey, 1963; Lister et Bailey, 1967) et de l'EXAFS (Calas et al., 1984). Dans la chlorite les ions Cr^{3+} sont situés dans le feuillet brucitique et sont donc entourés par 6OH. La polarisation des ligands des sites octaédriques des feuillets micacés et brucitiques n'est pas la même, cette différence entre les liaisons chimiques expliquerait en grande partie la différence d'intensité du champ cristallin.

Il est intéressant de noter que les niveaux indépendants du champ cristallin ^2E_g et $^2T_{1g}$ n'ont pas changé d'énergie contrairement à la bande $^4T_{2g}$. L'emplacement relatif de ces transitions autorisées et interdites de spin permet de mesurer très finement Δ dans les minéraux chromifères puisque ces transitions se situent à proximité du croisement des niveaux $^4T_{2g}$ et ^2E_g-$^2T_{1g}$ sur le diagramme de Tanabe-Sugano (Fig. III.3). Enfin, il est clair que la proximité énergétique de ces niveaux facilite leur couplage et donc intensifie les deux transitions interdites de spin. Ce couplage est faible dans le cas des ions chrome; nous verrons qu'il prend une tout autre dimension dans les spectres des argiles nickélifères, et qu'il est à l'origine d'une contreverse sur la présence de nickel tétraédrique.

III.2.2. Degré d'oxydation

III.2.2.1. Fe^{2+}

L'ion Fe^{2+} a une configuration $t_{2g}{}^4eg^2$, et donc un état fondamental de l'ion libre ^5D. En symétrie octaédrique, Il y a 3 façons de peupler les orbitales t_{2g}, et deux façons de peupler les orbitales e_g lors d'une excitation électronique; aussi l'état fondamental de l'ion libre se transforme t-il en un triplet de base $^5T_{2g}$ et un doublet ^5E_g (Fig. III.5). Les transitions à plus haute énergie sont toutes interdites. Les spectres des phyllosilicates purement ferreux présentent une fenêtre de transmission vers 20000cm^{-1} à l'origine de leur couleur verte, et deux transitions relativement intenses vers 10000 et 11000cm^{-1} (Fig. III.6). En symétrie cubique seule la transition $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ est autorisée, et l'existence de ces deux bandes d'absorption témoigne

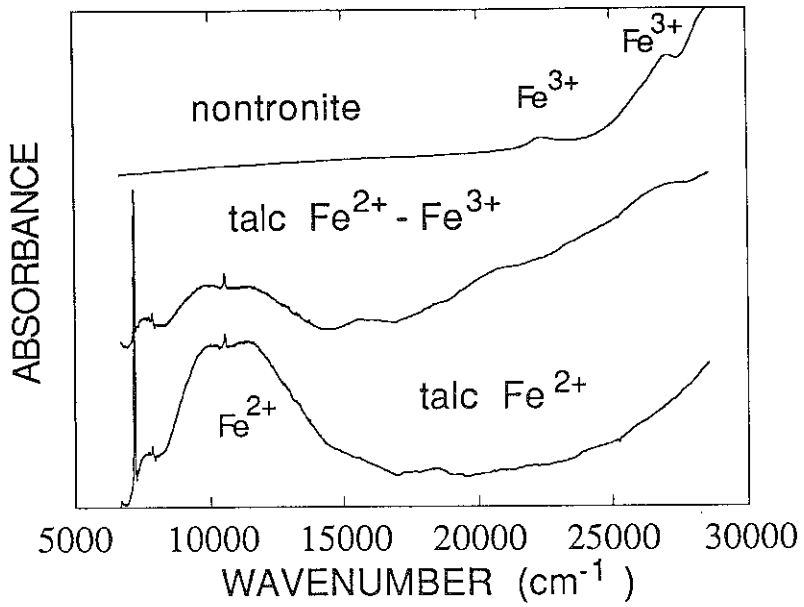


FIGURE III.6 spectre optique de la nontronite et de deux talcs ferrifères (d'après Noack et al., 1986).

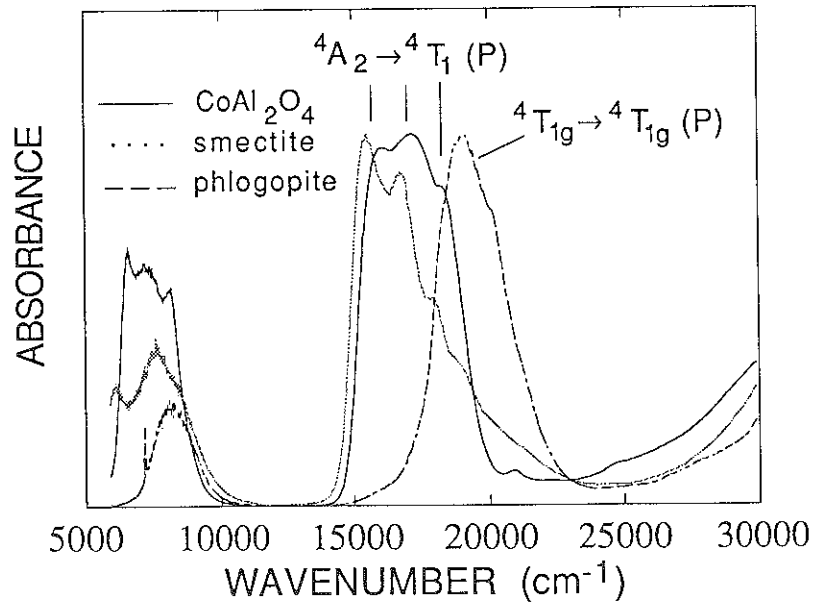


FIGURE III.7 Spectres optiques de composés de cobalt divalent. Le spectre de la phlogopite est d'après Izoret et Robert (non publié).

soit d'un abaissement de symétrie du site octaédrique, soit de la présence des ions Fe^{2+} dans deux sites non-équivalents. Noack et al. (1986) ont montré par spectroscopie Mössbauer que dans le talc les ions Fe^{2+} occupent les sites M2; d'autre part il est connu que les sites M1 et M2 sont structuralement équivalents (Rayner et Brown, 1973). Par conséquent le dédoublement de la bande d'absorption à 10000-11000cm^{-1} apporte une preuve directe de la distorsion du site octaédrique des phyllosilicates. La symétrie ponctuelle du site M2 est à peu près C_{3v} avec l'axe 3 parallèle à l'axe c. Cette distorsion trigonale entraîne la levée de dégénérescence du niveau $^5T_{2g}$ en $^5A_1$+^5E, et donne lieu à deux transitions électroniques : $^5A_1 \rightarrow {}^5E(^5T_{2g})$ et $^5A_1 \rightarrow {}^5E(^5E_g)$ (Fig. III.5).

Les phyllosilicates sont en fait le plus souvent bruns à cause de la présence même minoritaire d'ions Fe^{3+}, voire rouge-brun en présence de titane. La fenêtre de transmission située dans le vert disparaît du fait de l'augmentation d'intensité des transferts de charge ligand → métal et de l'existence d'un transfert de charge métal-métal $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ et $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ (voir i.e. Robbins et Strens, 1972; Smith et Strens, 1976). L'intensité de ce dernier est renforcée à cause des liaisons par arête entre octaèdres, et est à l'origine du fort pléochroïsme des micas perpendiculairement au plan de clivage.

III.2.2.2. Fe^{3+}

L'ion Fe^{3+} a une configuration électronique d^5. Il en résulte que tous les électrons 3d sont non appariés (s=5/2) et remplissent toutes les orbitales d que ce soit en symétrie octaédrique ou tétraédrique. Le niveau fondamental est donc un singulet $^6A_1$, et, fait plus intéressant, comme il n'existe pas d'état excité dont la multiplicité de spin est égale à 6, toutes les transitions sont interdites de spin (Fig. III.3). Le spectre des minéraux ferriques est dominé par un transfert de charge $O \rightarrow Fe^{3+}$ de très forte intensité qui recoupe tout le domaine visible (Fig. III.6). C'est ce qui explique leur couleur généralement pâle ou marron. Par exemple la nontronite exempte d'impuretés d'oxydes ferriques est jaune. Les faibles bandes situées à 27000cm^{-1} et 22000cm^{-1} correspondent à des transitions interdites vers les niveaux ^4E_g (^4D) et $^4E_{1g}$-^4A_g (^4G) (Fig. III.3; Bonnin et al., 1985).

III.2.3. Coordinence

III.2.3.1. Co^{2+}

L'influence de la coordinence sur les spectres optiques est particulièrement spectaculaire pour l'ion cobalt qui colore les minéraux en bleu intense en site tétraédrique et en rose-pourpre en site octaédrique . L'ion Co^{2+} possède 7 électrons d (s=3/2), si bien que l'ion libre a les mêmes termes que l'ion chrome :^4F, ^4P, ^2G... (Fig. III.3). En site hexa- et tétracoordonné, les transitions électroniques vers les niveaux issus du terme ^4F sont situées dans l'infrarouge, et la couleur provient de la transition vers le niveau $^4T_{1(g)}$ (P). La différence de coloration entre la phlogopite Mg-Co ($Co^{2+}_{oct.}$; Izoret et Robert, non publié) et le spinelle cobaltifère ($Co^{2+}_{tet.}$) résulte d'un déplacement de seulement 70nm de cette bande d'absorption (Fig. III.7). Le spectre optique d'une smectite trioctaédrique Mg-Co de couleur bleue est largement dominé par les bandes d'absorption de l'ion $Co^{2+}_{tet.}$; on remarquera cependant un épaulement sur le flanc droit de la bande du domaine visible qui témoigne de la présence d'ions $Co^{2+}_{oct.}$. En l'absence de centre d'inversion, les transitions $d \rightarrow d$ sont partiellement autorisées, et le coefficient d'extinction augmente d'un facteur ≈100 (§ III.1.4.). Cet effet prend une dimension par ailleurs inégalée dans le cas de la transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ puisque la force d'oscillateur est environ 1000 fois plus grande pour les ions tétracoordonnés. La faible intensité de la bande d'absorption du cobalt octaédrique sur le spectre optique de la smectite ne signifie donc pas que la substitution Mg-Co soit minoritaire. La spectroscopie d'absorption x (§ IV.B.1.2.1) révèle que moins de 10% des atomes de cobalt sont situés dans les feuillets tétraédriques. Ce résultat témoigne de la très grande sensibilité de la spectroscopie optique à la présence d'ions

tétraédriques. Par exemple Wood et al. (1966) ont pu détecter la présence de 6ppm de cobalt dans du quartz synthétique.

III.2.3.2. Ni^{2+}

Un second exemple où la spectroscopie optique a été utilisée pour déterminer la coordinence d'un élément de transition dans les argiles est celui du nickel. Les phyllosilicates nickélifères sont verts, aussi les spectres optiques ont-ils fait l'objet de nombreuses études pour comprendre l'origine de leur couleur. Comme pour les ions Co^{2+}, le changement de coordinence s'accompagne d'un changement de coloration : les ions $Ni^{2+}_{tet.}$ colorent les minéraux en bleu (i.e. alumine Ni, Fig. III.8). A ce jour pas moins de neuf articles ont été consacrés à l'interprétation de ces spectres optiques et toutes les hypothèses cristallochimiques envisageables ont été formulées. Nussik (1969) puis Faye (1971) furent les premiers à publier des spectres optiques d'argiles nickélifères, et conclurent très justement à la présence de nickel divalent et hexacoordonné. Lakshman et Reddy (1973) n'avaient apparemment pas connaissance de ces deux travaux antérieurs puisqu'ils ont attribué les deux bandes d'absorption situées dans le domaine visible et proche-infrarouge à du nickel divalent et tétracoordonné. Faye (1974) et Brindley et al. (1979) ont ensuite montré que cette interprétation érronée provenait d'une analyse partielle du spectre d'absorption optique puisque la bande d'absorption située à la limite du proche ultraviolet n'avait pas été enregistrée. Quelques années plus tard, les spectres optiques ont été digitalisés, puis décomposés en bandes d'absorption élémentaires, à peu près simultanément par Cervelle et Maquet (1982) et Tejedor et al. (1983). Ces deux auteurs arrivèrent à des conclusions opposées: pour les premiers le nickel occuperait un site hexacoordonné déformé de symétrie trigonale, pour les seconds 5 à 10% des atomes de nickel seraient substitués aux atomes de silicium. Enfin Manceau et al. (1985) et Manceau et Calas (1987) ont montré que l'interprétation spectrale de Tejedor et al. (1983) était érronée.

L'analyse des spectres optiques des phyllosilicates Ni sera explicitée en prenant tout d'abord comme exemple le sulfate de nickel en solution (Fig. III.8a; Manceau et Calas, 1985). L'interprétation du spectre par la théorie du champ cristallin est alors univoque puisque le nickel est entouré par 6 molécules d'eau formant un octaèdre non déformé de symétrie cubique O_h. Les ions $Ni^{2+}_{Oct.}$ donnent trois bandes d'absorption situées dans le proche UV ($25500cm^{-1}$), visible ($14000cm^{-1}$) et proche IR ($8500cm^{-1}$), séparées par deux fenêtres de transmission dont l'une vers $20000cm^{-1}$ à l'origine de la couleur verte. Ces trois structures correspondent aux transitions autorisées de spin $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) et $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) (Fig. III.3). La présence d'un épaulement sur le flanc droit de la bande centrale laisse supposer qu'elle est en fait composite. La raie élémentaire à $13000cm^{-1}$ correspond à la transition autorisée $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F), et celle à $15500cm^{-1}$ est attribuée à la transition interdite de spin $^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ (D) (Fig. III.3). Les spectres optiques des phyllosilicates nickélifères sont très comparables à celui de $NiSO_4(H_2O)_6$ (Fig.III.8a). Ils diffèrent par : la largeur des bandes d'absorption, leur énergie et l'inversion de symétrie de la bande centrale.

- L'élargissement de chacune des trois bandes d'absorption provient d'une augmentation du nombre des transitions électroniques et donc d'une levée de dégénérescence des niveaux excités $^3T_{2g}(F)$, $^3T_{1g}(F)$ et $^3T_{1g}(P)$ due à l'abaissement de symétrie du site octaédrique. L'énergie et le nombre des composantes élémentaires indiqueraient une déformation trigonale du site cristallographique (Cervelle et Maquet, 1982).

- L'énergie des bandes d'absorption est fonction de la nature des liaisons chimiques Ni-(O,OH) (covalence) et de la distance métal-ligand (Δ_0). L'énergie de la transition $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ est égale à Δ_0. Comme pour les ions Cr^{3+}, l'intensité du champ cristallin dépend de la nature minéralogique de la phase porteuse. Manceau et al. (1985) ont montré qu'elle augmente dans l'ordre:

$$\Delta_{\text{smectite}} < \Delta_{\text{kérolite}} < \Delta_{\text{chlorite}} < \Delta_{\text{népouite}}$$

mais contrairement au chrome, cette bande du champ cristallin se situe dans le proche infrarouge et son déplacement ne s'accompagne pas d'un changement de couleur.

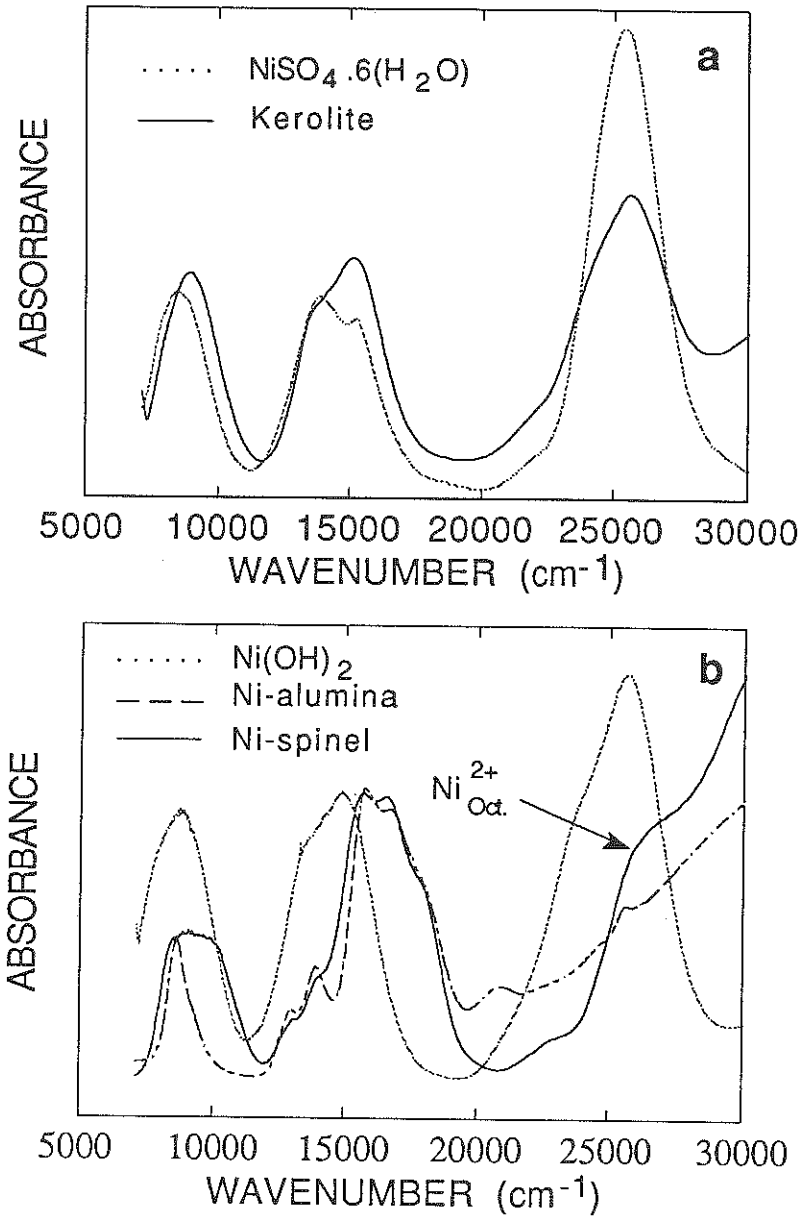


FIGURE III.8 Spectres optiques de composés de nickel divalent.

- Sur les spectres optiques des phyllosilicates, l'épaulement de la bande centrale est situé sur le flanc gauche. Tejedor et al. (1983) ont attribué cette inversion de symétrie, par rapport au spectre du nickel solvaté, à l'existence d'une composante supplémentaire à 15500cm^{-1} due à la présence d'atomes de nickel divalents et tétracoordonnés. On constate en effet sur le spectre de l'alumine nickélifère que les ions $Ni^{2+}_{Tet.}$ ont une transition électronique intense vers 16000cm^{-1}, déplaçant la fenêtre de transmission vers le bleu (Fig. III.8b). Manceau et Calas (1985, 1987) ont montré que cette symétrie particulière de la bande centrale est également observée dans l'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) et l'hydrotalcite ($[Ni_3Al(OH)_8]_2SO_4.nH_2O$) qui sont dépourvus de site tétraédrique. En fait la forme de cette bande d'absorption dépend de l'énergie relative des niveaux $^3T_{1g}$ et ^1E_g, et varie donc avec Δ_0. On observe ici exactement le même phénomène que celui décrit pour les ions Cr^{3+} (§ III.2.1.). Le niveau ^1Eg est indépendant du champ cristallin si bien que, dans les composés où la liaison chimique est comparable, cette transition interdite se situe toujours à la même énergie (i.e. 13400cm^{-1} dans les phyllosilicates; Fig. III.3 et III.9). Par contre celle du niveau $^3T_{1g}$ augmente avec l'intensité du champ cristallin (Fig. III.3), et passe de 14000cm^{-1} dans les smectites à 15300cm^{-1} dans la népouite (Fig. III.9). En d'autres termes, le degré d'inversion de symétrie augmente au fur et à mesure que les niveaux $^3T_{1g}$ et ^1E_g s'écartent, c'est à dire ici, avec Δ_0 croissant. L'intensité de la transition interdite de spin est ici largement accrue par couplage spin-orbite des états excités $^3T_{1g}$ et ^1E_g. Une situation remarquable, observée dans la stévensite (#ST5, Manceau et Calas, 1987), est celle où ces deux états sont complètement confondus. Ceci se produit lorsque la séparation des deux niveaux est minimale (1400cm^{-1}, Fig. III.9), leur mélange est alors complet et donne lieu à un pic double parfaitement symétrique où il n'est plus possible de différencier chacun des deux états.

Le spectre optique d'un spinelle nickélifère contenant, d'après les données de l'absorption x, moins de 10% at. de $Ni_{Tet.}$ est largement dominé par les transitions électroniques du nickel tétraédrique (Fig. III.8). La présence de nickel octaédrique se traduit par un élargissement de la bande du champ cristallin (8000cm^{-1}), un élargissement du flanc gauche de la bande centrale et un épaulement à 25000cm^{-1} à l'emplacement de la transition $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P). Cette dernière transition est partiellement masquée par la grande intensité du transfert de charge $O \rightarrow Ni_{Tet.}$ liée au raccourcissement de la liaison Ni-O.

III.3. LIMITATIONS

III.3.1. Absence de monocristaux

En l'absence de monocristaux, les spectres optiques des argiles sont enregistrés en réflectance diffuse et non pas par transmission. Il n'est donc pas possible d'effectuer des mesures directionnelles en lumière polarisée. Cette limitation restreint considérablement le champ d'application de cette spectroscopie. Il n'est par exemple pas possible de différencier des sites de symétrie distincte. Enfin la spectroscopie optique, a fortiori lorsqu'elle est réalisée sur des poudres, ne donne pas accès au taux d'occupation de site.

III.3.2. Faible sensibilité à l'ordre à courte distance

En première approximation, la spectroscopie optique n'apporte des informations cristallochimiques que sur l'ion considéré quel que soit son environnement chimique et structural au delà de la première couche de coordination. Il est par exemple bien connu que l'ion $Fe^{2+}_{Oct.}$ donne une coloration verte et $Fe^{3+}_{Oct.}$ une coloration jaune-brune que ce soit en solution, dans un verre ou dans un minéral. L'existence dans les phyllosilicates de procéssus électroniques entre proches voisins 3d de charge différente (i.e. "IVCT", Intervalence Charge Transfer) a été reconnue par Robbins et Strens (1972) et Smith et Strens (1976). De telles évidences sont tout à fait intéressantes car elles apportent des informations sur la distribution des éléments de transition, que l'on sait par ailleurs être très hétérogène, dans les solides cristallisés à basse température. Malheureusement, et sauf cas particulier, ces études ne peuvent

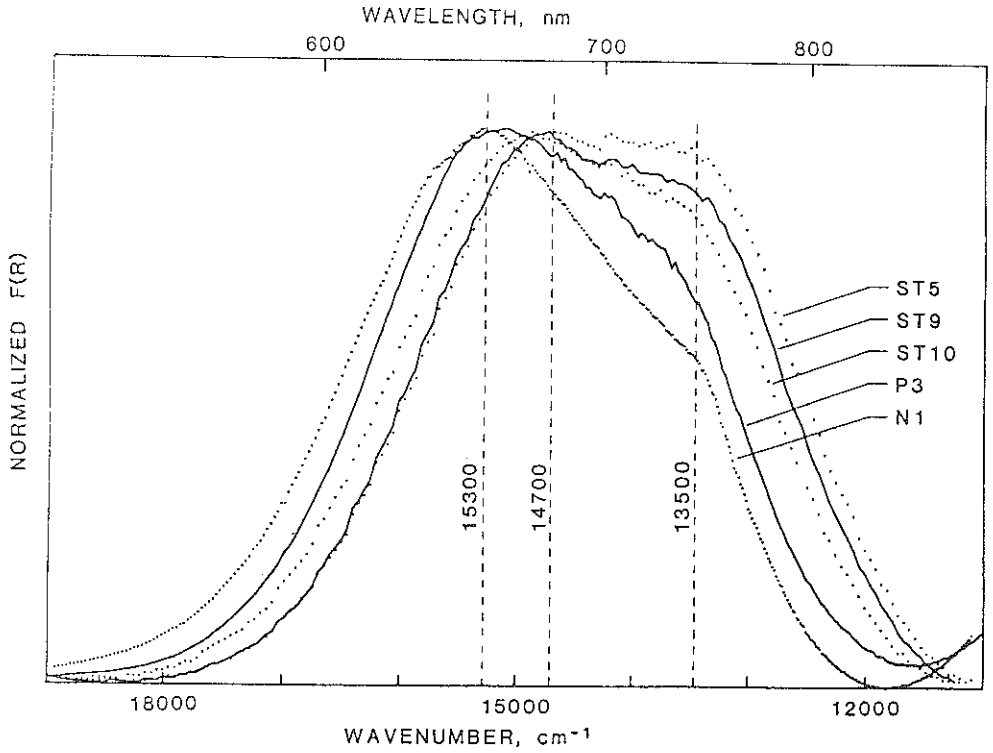


FIGURE III.9 Spectres optiques d'argiles nickélifères entre 11000cm^{-1} et 19000cm^{-1} (d'après Manceau et Calas, 1987).

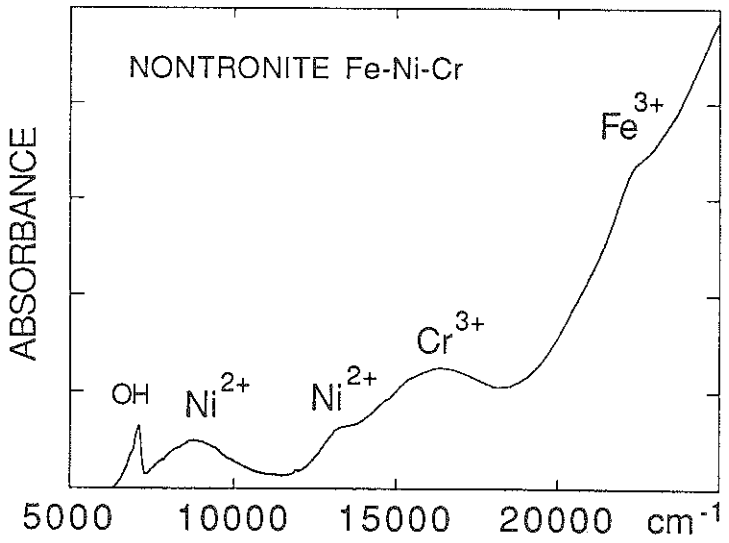


FIGURE III.10 Spectre optique d'une nontronite Fe-Ni-Cr (d'après Manceau et al., 1985).

se faire que par des mesures directionnelles sur des monocristaux, et de préférence à différentes températures.

III.3.3. Absence de sélectivité chimique

Les argiles naturelles contiennent la plupart du temps du fer ferrique dans leur réseau, ou sous forme d'impureté, qui empêche d'étudier les autres éléments de transition éventuellement présents à cause de l'intense transfert de charge ligand-métal qui s'étend dans le domaine visible. Un cas particulièrement favorable est celui d'une nontronite Fe-Ni-Cr du Brésil où le transfert de charge $O \rightarrow Fe^{3+}$ ne masque que partiellement les transitions électroniques du nickel et du chrome (Fig. III.10; Manceau et al., 1985).

III.4. REFERENCES CHOISIES D'ETUDES OPTIQUES D'ARGILES

Une bibliographie exhaustive des études de monocristaux de chlorite et mica a été réalisée par Rossman (1984, 1988). La liste suivante est une compilation d'articles sur les spectres optiques d'argiles mesurés essentiellement en réflectance diffuse.

Cr	argiles	Neuhaus (1960) Faye (1968) Bish (1977) Calas et al. (1984)
Mn	Montmorillonite	Sherman et Vergo (1988)
Fe	argiles	Karichkoff et Bailey (1973)
	nontronite	Anderson et Stucki (1978) Bonnin et al. (1985)
	smectite	Chen et al. (1979)
Ni	lizardite, kérolite	Faye (1971, 1974) Lakshman et Reddy (1973)
	kérolite lizardite	Brindley et al. (1979) Cervelle et Maquet (1982) Yulg et Yulg (1984)
	kérolite	Tejedor et al. (1983)
	argiles	Nussik (1969) Manceau et al. (1985) Manceau et Calas (1985, 1987)

BIBLIOGRAPHIE

Anderson W. L. et Stucki J. W. (1978) Effect of structural Fe^{2+} on visible absorption spectra of nontronite suspensions. In *" Developments in sedimentology N°27"*, Intern. Clay Conf., Mortland M. M. et Farmer V. C. Ed., 75-83.

Berkes J. S. (1968) Energy level diagrams for transition metal ion in cubic crystal field. Monograph 2 Materials Research Laboratory. Penn. State. Univ.

Bish D. L. (1977) : A spectroscopic and x-ray study of the coordination of Cr^{3+} ions in chlorites. *Am. Miner.*, 62, 385-389.

Bonnin D., Calas G., Suquet H. et Pezerat H. (1985) Sites occupancy of Fe3+ in Garfield nontronite : a spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.*, 12, 55-64

Brindley G.W., Bish D.L. et Hsien Ming Wan (1979) : Compositions, structures and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. *American Mineralogist.* 64, 615-625.

Brown B. E. et Bailey S. W. (1963) Chlorite polytypism. II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. *Am. Mineral.*, 48, 42-61.

Burns R.G. (1970) Mineralogical applications of crystal field theory. *Cambridge University Press.*

Burns R. (1985) Thermodynamic data from crystal field spectra. In *Review in Mineralogy*, Vol. 14, Mineralogical Society of America.

Calas G., Manceau A., Novikoff A. et Boukili H. (1984) : Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo Formoso (Bahia, Brésil). *Bulletin de Minéralogie*. 107, 755-766.

Cervelle B. et Maquet M. (1982) : Cristallochimie des lizardites substituées Mg-Fe-Ni par spectrométrie visible et infrarouge proche. *Clay Minerals*. 17, 377-392.

Chen Y., Shaked D. et Banin A. (1979) The role of structural iron(III) in the UV absorption by smectites. *Clay Miner.*, 14, 43-102.

Faye G. H. (1968) The optical absorption spectra of certain transition metal ions in muscovite, lepidolite and fuschite. *Can. J. Earth. Sci.*, 5, 31-38.

Faye G.H. (1971) : A semi-quantitative microscope technique for measuring the optical absorption spectra of mineral and other powders. *Canadian Mineralogist*. 10, 889-895.

Faye G.H. (1974) : Optical absorption spectrum of Ni^{2+} in garnierites : a discussion. *Canadian Mineralogist*. 12, 389-393.

Griffith S.S. (1964) The theory of transition metal ions. *Cambridge University Press*.

Karickhoff S. W. et Bailey G. W. (1973) Optical absorption spectra of clay minerals. *Clays Clay Miner.*, 21, 59-70.

König E. et Kremer S. (1977) : Ligand field energy diagrams. Plenum Press. 454p.

Lakshman S.V. et Reddy B.J. (1973) : Optical absorption spectrum of Ni^{2+} in garniérite. *Proc. Indian AcadSci.* Sect. A, 77, 269-278.

Lister J. S. et Bailey S. W. (1967) Chlorite polytypism. IV. Regular two-layer structures. *Am. Mineral.*, 52, 1614-1631.

Manceau A., et Calas G. (1985) : Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *American Mineralogist*. 70, 549-558.

Manceau A., Calas G. et Decarreau A. (1985) : Nickel-bearing clay minerals.1. Optical spectroscopic study of nickel crystal chemistry. *Clay Minerals*. 20, 367-387.

Manceau A. et Calas G. (1987) : Coordination number of Ni^{2+} in phyllosilicates: an alternative interpretation of the optical spectra. *Clay Minerals* 22, 357-362.

Orgel L.E. (1964) Chimie des métaux de transition. *Dunod, Paris*.

Neuhaus (1960) : Uber die ionenfarben der kristalle and minerale am beispiel der chromfärbungen. *Zeit. Krist.*, 113, 195-233.

Noack Y., Decarreau A. et Manceau A. (1986) : Spectroscopic and oxygen isotopic evidence for low and high temperature origin of talc. *Bull. Miner.*, 109, 253-263.

Nussik S.A.M. (1969) : Optical absorption spectra of Ni-bearing minerals. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Geol. Ser.*, 3, 108-112.

Rayner J. H. et Brown G. (1973) : The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals*, 21, 103-114.

Robbins D. W. et Strens R. G. J. (1972) : Charge-transfer in ferromagnesian silicates : the polarized electronic spectra of trioctahedral micas. *Miner. Mag.*, 38, 551-563.

Rossman G. R. (1984) : Spectroscopy of micas. In *"Micas"*, Reviews in Mineralogy, vol. 13, Bailey Ed.,145-181.

Rossman G. R. (1988) : Optical spectroscopy. In *"Spectroscopic methods in mineralogy and geology"*, Reviews in Mineralogy, vol. 18, Hawthorne Ed., 207-254.

Sherman D. M. et Vergo N. (1988) Optical spectrum, site occupancy and oxidation state of Mn in montmorillonite. *Amer. Miner.*, 73, 140-144.

Smith G. et Strens R.G.J. (1976) : Intervalence-transfer absorption in some silicate, oxide, and phosphate minerals. In *"The physics and chemistry of minerals and rocks"*. Strens Ed., John Wiley and Sons, 583-612.

Steinfink H. (1958) : The crystal structure of chlorite. II. A triclinic polymorph. *Acta Cryst.* 11, 195-198.

Tanabe Y. et Sugano S. (1954) : On the absorption spectra of complex ions. *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 753-780.

Tejedor M.I., Anderson M.A. et Herbillon A.J. (1983) : An investigation of the coordinationnumber of Ni^{2+} in nickel-bearing phyllosilicates using diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of solid State Chemistry*. 50, 153-162.

Wood D. L., Ballman A. A. (1966) : Blue synthetic quartz. *Am. Miner.*, 51, 216-222

Yulg A. et Yulg O. (1984) Interpretation of the optical absorption spectrum of Ni-substituted lizardites. *Clay Miner.*, 19, 107-111.

CHAPITRE IV

Relations d'ordre-désordre dans la distribution des cations

INTRODUCTION

La connaissance des différentes substitutions tant dans la couche tétraaédrique que octaédrique , alliée à la détermination certe empirique des coordonnées des atomes nous a conduit à envisager que la distribution des cations dans les différentes couches pouvait ne pas être aléatoire.

Bien que les méthodes diffractométriques constituent la base de toute recherche concernant la détermination de caractéristiques structurales , elles présentent l'inconvénient d'introduire dans les résultats un effet de moyenne. De ce fait, ces méthodes sont inadaptées , il faut alors dans la plupart des cas faire appel aux méthodes spectroscopiques.Pour une meilleure compréhension des différentes techniques utilisées le lecteur pourra utiliser le livre édité par la S.F.M.C. lors d'une école précédante :"Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux". Cependant nous présentons figure IV 1 l'absorbance en fonction des différentes longueurs d'onde ,depuis les radiofréquences jusqu'au rayonnement γ.

L'utilisation des méthodes spectroscopiques pour déterminer les relations d'ordre-désordre dans la distribution des cations au sein du feuillet peut se diviser en deux grandes parties :

- Utilisation d'une "sonde " naturelle existant dans le feuillet , c'est-à-dire en analysant soit les cations eux-mêmes par R.M.N., Mössbauer, EXAFS , I.R. soit en analysant les groupes OH ou les protons proches de ces cations par I.R.ou par R.M.N.

- Utilisation d'une "sonde" introduite (cations de nature différente) dans le feuillet puis on peut effectuer les mêmes analyses que précédemment.

Nous séparerons notre étude entre la couche octaédrique et la couche tétraédrique.

1.- Distribution des cations au sein de la couche octaédrique.

La figure IV2a schématise les cavités octaédriques d'un phyllosilicate *trans* - vacant (cavité M1). Le but que nous nous sommes fixés est la détermination des différentes probabilités Pik, c'est-à-dire la probabilité qu'un cation de type k soit au voisinage d'un cation de type i. Nous

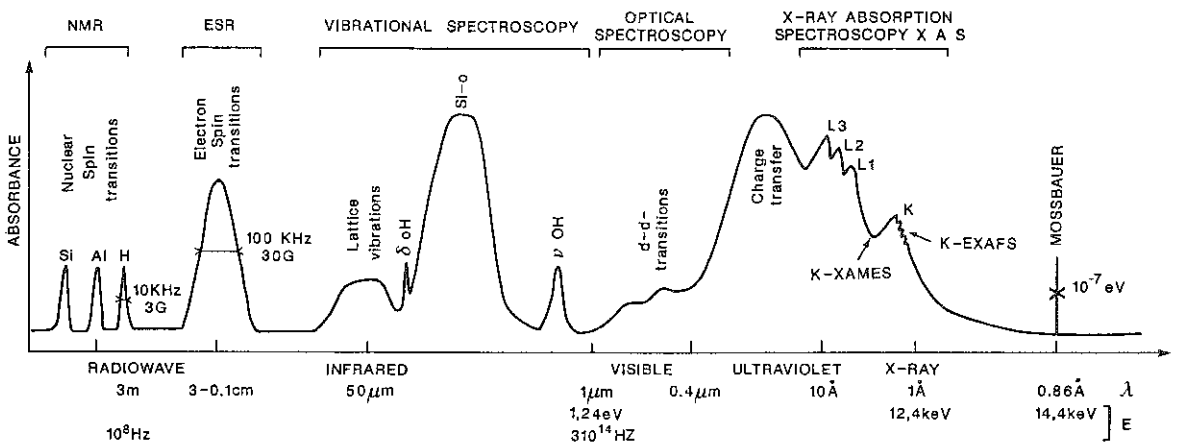


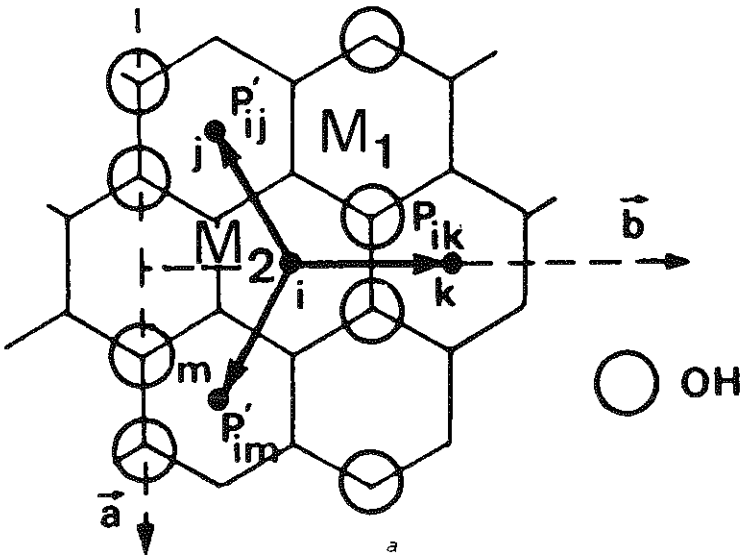
Figure IV 1 : Représentation schématique des différentes techniques spectroscopiques

avons également séparé les différentes directions , p suivant l'axe b et P' dans les deux autres directions que nous avons prises égales pour des raisons évidentes de symétrie . Si l'on appelle α la configuration représentée sur la figure IV2, son abondance s'écrira :

$$W_\alpha = w_i \, (P_{ik} \, P'_{ij} \, P'_{im})$$

2.- Distribution des cations au sein de la couche tétraédrique.

La figure IV2b représente la couche tétraédrique d'un phyllosilicate. Comme dans le cas précédent le but est de déterminer les probabilités d'avoir autour d'un cation i des cations j , k, ℓ.



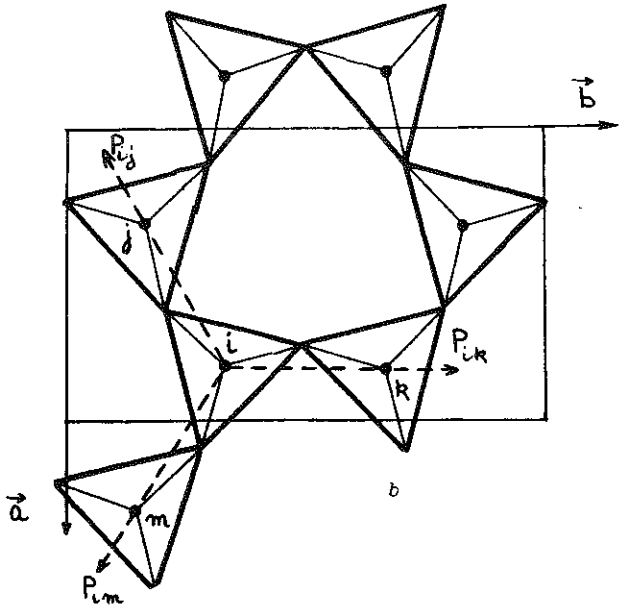


Figure IV 2 : (a) Couche octaédrique
(b) Couche tétraédrique

A.- Spectroscopie d'absorption I.R.

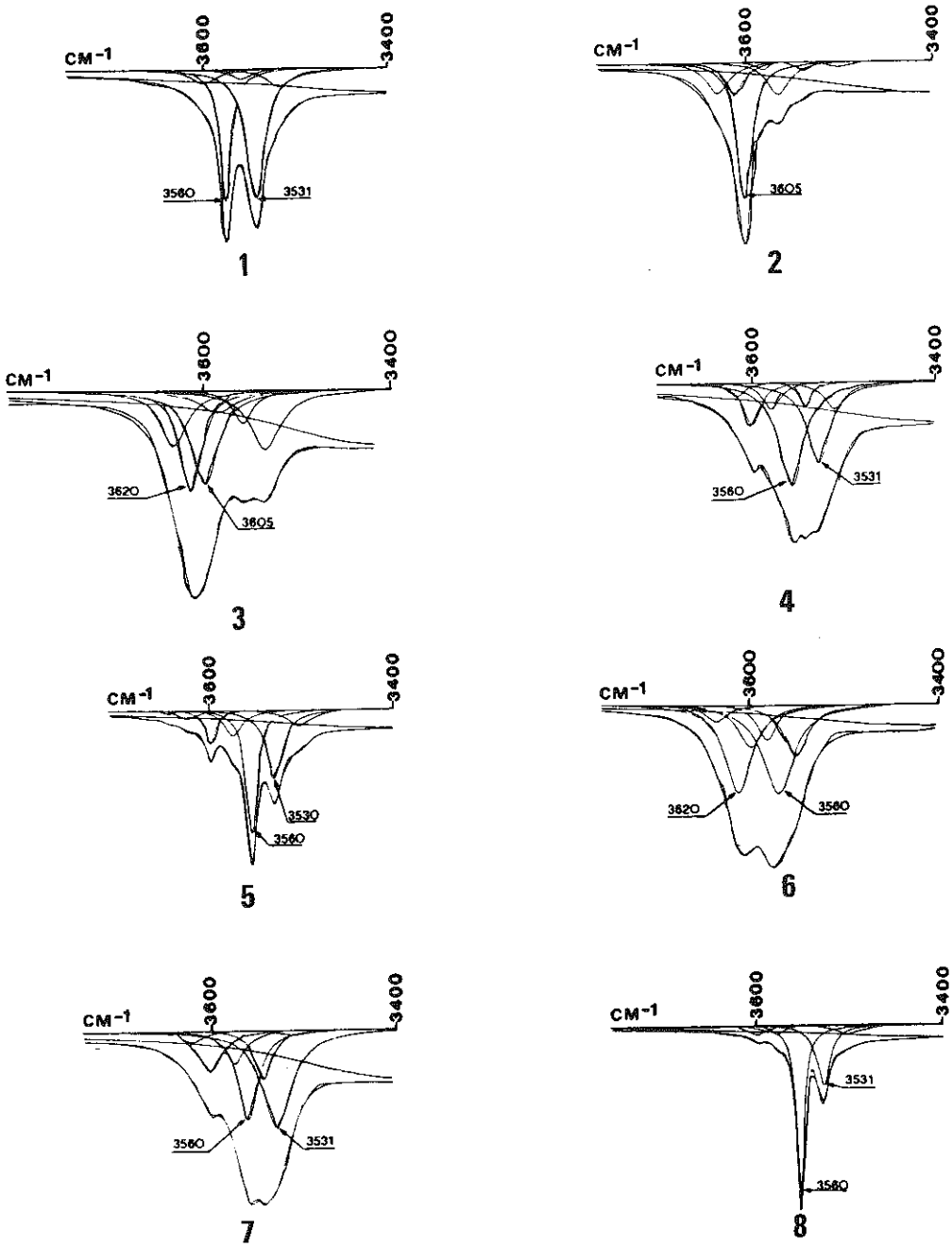
Les spectres I.R. dans le domaine 3888-3400 cm- 1 des minéraux phylliteux dépendent du type de cations proches des groupes OH . Ces spectres ont été étudiés par de nombreux auteurs Farmer (1974) , Gerard et Herbillon (1983) et buen d'autres . Nous développerons ici que les résultats obtenus avec des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques. On peut remarquer sur la figure IVA1 que ces groupes OH sont liés à deux cations octaédriques seulement et par conséquent nous n'auront d'informations sur les probabilités P_{ij} que dans la direction de l'axe $\vec{b}$. De ce fait , il est nécessaire de pouvoir déterminer les fréquences de vibrations des groupes OH pour une paire (i, j) de cations voisins. Pour éviter toutes ambiguités , il est tout d'abord nécessaire de savoir pour les minéraux dioctaédriques s'ils sont à cavité *cis* ou *trans* vacante, d'autre part, la nature du cation compensateur pouvant intervenir sur la fréquence de vibrations des OH , il est nécessaire de travailler avec du potassium en interfoliaire, soit qu'il existe naturellement, soit après échange .

En utilisant de nombreux phyllosilicates 2:1 dioctaédriques à cavité *trans* - vacante et dont la composition était bien connue , SLONIMSKAYA *et al* . , (1986) ont pu attribuer à chaque bande d'absorption I.R. une paire de cations voisins des groupes OH (Tableau IVA1).

La décomposition des spectres I.R. des échantillons dont la formule cristallochimique est donnée dans le tableau IVA2 , permet de déterminer l'abondance (W_{ij}) des différentes paires de cations octaédriques voisines des groupes OH (Tableau IVA3). Comme chaque groupe OH est coordonné à deux cations , 100% de la densité optique intégrée implique 200% de concentration (C_i) des cations octaédriques .

$$\sum_{i \text{ atomes}} C_i = 2$$

Dans les exemples de décomposition donnés dans les figures IVA1 à IVA8 , les cations octaédriques sont uniquement Al , Fe^{3+} Fe^{2+} et Mg . Nous pouvons alors déterminer par exemple la concentration d'aluminium.



Figures IV A 1-8 : Décomposition des spectres I.R.
(1) Céladonite 69 G ; (2) Leucophyllite 31 ; (3) Glauconite B. Patom;
(4) Glauconite 655 ; (5) Glauconite Taiheisan; (6) Glauconite E 8/2
(7) Glauconite 5/1 ; (8) Céladonite Zavalye

Paires de cations	Nombre d'onde (cm^{-1})
Fe^{2+} – Fe^{2+}	3495
Mg – Mg	3505
Fe^{2+} – Fe^{3+}	3528
Fe^{3+} – Fe^{3+}	3534
Fe^{3+} – Fe^{3+}	3545
Mg – Fe^{3+}	3560
Fe^{2+} – Al	3580
Mg – Al	3605
Al – Al	3620
Al – Al	3640

Tableau IV A 1

Crystallochemical formulae of different samples of celadonites, leucophillites and glauconites. (I) MALKOVA K.M. (1956) On the celadonite of Pobuzhye. *Collected Papers on Mineralogy. Lvov Geol. Soc.* **10,** 305–318. (II, XII) PAVLISHIN V.I., PLATONOV A.N., POLISHIN E.V., SEMENOVA T.F. & STAROVA G.K. (1978) Micas with iron in quadrupole coordination. *Trans. All-Union Min. Soc.* **107,** 165 (in Russian). (III) RASSKAZOV A.A. (1984) *Clay Minerals in Potassium Deposits.* Nauka, Moscow. (IV, V, VII) NIKOLAEVA I.V. (1977) *Minerals of the Glauconite Group in Sedimentary Formations.* Nauka, Moscow. (VI) KIMBARA K. & SHIMODA S. (1973) A ferric celadonite in amygdales of dolerite at Taiheizan, Akita Prefecture, Japan. *Clay Sci.* **4,** 143–150. (VIII) Sample presented by T.A. Ivanovskaya, Geological Institute of the USSR Academy of Science. (IX) KOYAMA N., SHIMODA S. & SUDO T. (1971) Celadonites in the tuff of Oya, Tochigi Prefecture, Japan. *Mineral. J.* **6,** 29–312. (X, XI) Samples presented by M.I. Lipkina, Pacific Ocean Study Institute of the Far-East Department of the USSR Academy of Science.

Sample / Cation	Zavalye (I)	69G (II)	31 (III)	B. Patom (IV)	655 (V)	Taiheisan (VI)	E8/2 (VII)	5/1 (VIII)	Oya (IX)	933/3 (X)	132 (XI)	133G (XII)
Si	3·96	3·94	3·94	3·46	3·64	3·72	3·65	3·69	3·99	3·88	3·96	3·84
Al_{IV}	0·04	0·06	0·06	0·54	0·36	0·28	0·35	0·31	0·01	0·02	0·04	—
Fe_{IV}										0·10		0·16
Al_{VI}	0·05	0·05	1·10	1·11	0·08	0·16	0·68	0·13	0·93			
Fe^{3+}_{VI}	0·96	1·15	0·17	0·41	1·08	1·07	0·79	1·30	0·25	1·47	1·32	0·75
Fe^{2+}	0·26	0·36	0·07	0·13	0·12	0·14	0·10	0·07	0·44		0·07	1·05
Mg	0·73	0·41	0·64	0·35	0·66	0·67	0·43	0·50	0·31	0·53	0·54	0·55
K	0·89	0·83	0·91	0·74	0·90	0·82	0·78	0·78	0·73	0·43	0·65	0·59
Na		0·01	0·07	0·01		0·18	0·01		0·18	0·08	0·02	0·03
Ca	0·10	0·03		0·06					0·02	0·02	0·01	
Mg				0·07				0·02		0·05		

Tableau IV A 2

$$C_{Al} = 2\, W_{Al\ Al} + W_{Al\ Fe^{2+}} + W_{Al\ Fe^{3+}} + W_{Al\ Mg}.$$

Les résultats comparés à l'analyse chimique sont donnés dans le Tableau IVA4. Pour les minéraux donnés dans ce tableau, on remarque que CIR - Cchim < 0.05 unité atomique. Mais pour un certain nombre d'échantillons (Tableau IVA5) , il existe des écarts importants en particulier pour les concentrations en fer et aluminium . Dans ces conditions, il est nécessaire , contrairement, à la méthode classique de mettre une certaine quantité de Fe^{3+} au niveau de la couche tétraédrique , où l'on retirera la même quantité d' Al^{3+} qui redescendra dans la couche octaédrique. Dans ce cas, nous obtenons une formule cristallochimique révisée donnée dans le Tableau IVA4, colonne III. Cette formule révisée est confirmée , en comparant le paramètre de maille b obtenu par diffraction et celui obtenu par les relations empiriques définies précédemment sur la base des nouvelles concentrations.

Cette technique permet donc en premier lieu, de distribuer les cations entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

Il est également possible (Besson *et al.* , , 1987) de regrouper les abondances des paires de cations W_{ij} déterminées par les spectres I.R. sous forme d'un tableau , en suposant simplement qu'il n'y a pas de différence entre les cavités *cis* gauche (I) et *cis* droite (II), c'est-à-dire $W_{(I),(II)} = W_{(II),(I)}$. Les tableaux IVA6, 7 et 8 représentent ces abondances , soit déterminées par I.R. , soit calculer grâce à l'analyse chimique et en supposant une répartition totalement aléatoire de ces cations. Il apparaît clairement qu'aucun des minéraux étudiés ne présente un désordre complet dans la distribution des cations. L'absence de paire $Al-Fe^{3+}$, plus particulièrement dans le cas d'échantillon où ces deux cations présentent des abondances identiques, montre un écart important par rapport à la distribution aléatoire. A l'opposé des valeurs expérimantales de W_{Al-Al} et $W_{Fe^{3+}\ Fe^{3+}}$ plus élevées que les valeurs calculées montrent une tendance à la ségrégation entre les cations Fe^{3+} et Al.

Une description assez simple de l'ordre a courte distance peut être obtenue en regroupant les cations divalents R^{2+}(Mg, Fe^{2+}) et les cations trivalents R^{3+} (Fe^{3+}, Al). Les matrices

Correlations between OH stretching frequencies and octahedral cations to which the hydroxyl groups are coordinated, and integrated optical densities of IR band (%).

Wave number (cm^{-1})	Cation pair	Zavalye (I)	69G (II)	31 (III)	B. Patom (IV)	655 (V)	Taiheizan (VI)	E8/2 (VII)	5/1 (VIII)
3495	$Fe^{2+}Fe^{2+}$	—	6·5	—	—	—	—	—	—
3505	MgMg	9·1	3·0	2·9	—	8·4	9·9	—	5·0
3531*	$Fe^{2+}Fe^{3+}$ / $Fe^{3+}Fe^{3+}$	30·0	49·8	3·2	20·2	28·0	30·1	14·9	35·9
3545	$Fe^{3+}Fe^{3+}$	—	3·6	—	—	4·3	—	—	11·5
3560	Mg Fe^{3+}	54·0	30·0	16·4	6·9	38·3	35·6	32·8	23·1
3580	Fe^{2+}Al	2·6	—	1·7	8·1	6·8	11·4	7·6	8·9
3605	Mg Al	4·3	6·8	46·8	26·7	10·4	8·8	12·9	12·0
3620	Al Al	—	—	12·8	22·6	3·2	3·3	27·6	3·6
3640	Al Al	—	—	16·2	15·2	0·6	0·9	4·2	—
χ^2		1·55	0·65	0·23	0·29	0·12	0·75	1·01	0·17
* 3528	$Fe^{2+}Fe^{3+}$	21·1	23·0	3·2	6·0	6·3	2·1	0·9	—
* 3534	$Fe^{3+}Fe^{3+}$	8·9	26·8	—	14·2	21·7	28·0	14·0	35·9

Tableau IV A 3

Cationic contents of octahedral sheets for standard samples (I) according to the crystallochemical formula, (II) derived from decomposition of IR spectrum.

Sample / Cation	Zavalye (I)	Zavalye (II)	69G (I)	69G (II)	31 (I)	31 (II)	B. Patom (I)	B. Patom (II)
Mg	0·73	0·76	0·41	0·43	0·64	0·69	0·35	0·34
Fe^{2+}	0·26	0·24	0·36	0·36	0·07	0·05	0·13	0·14
Fe^{3+}	0·96	0·93	1·15	1·14	0·17	0·19	0·41	0·41
Al	0·05	0·07	0·05	0·07	1·10	1·07	1·11	1·11

* According to (Fe^{2+} + Fe^{3+}) contents obtained from the IR spectrum and Fe^{2+} contents given by the crystallochemical formula, the integrated optical density for the ($Fe^{2+}Fe^{3+}$ + $Fe^{3+}Fe^{3+}$) band at 3531 cm^{-1} was divided into two components (Table 2).

Tableau IV A 4

IR spectroscopy refinement of the distribution of isomorphous cations among tetrahedral and octahedral positions in the glauconite structure: (I) according to the conventional crystallochemical formula, (II) according to decomposition of IR spectrum, (III) according to the revised crystallochemical formula.

Sample / Cation	655 (I)	655 (II)	655 (III)	Taiheizan (I)	Taiheizan (II)	Taiheizan (III)	E8/2 (I)	E8/2 (II)	E8/2 (III)	5/1 (I)	5/1 (II)	5/1 (III)
Si	3·64		3·64	3·72		3·72	3·65		3·65	3·69		3·69
Al_{IV}	0·36		0·22	0·28		0·15	0·35		0·18	0·31		0·18
Fe^{3+}_{IV}	—		0·14	—		0·13	—		0·17	—		0·13
Al_{VI}	0·08	0·25	0·22	0·16	0·29	0·29	0·68	0·84	0·85	0·13	0·28	0·26
Fe^{3+}_{VI}	1·08	0·96	0·94	1·07	0·94	0·97	0·79	0·61	0·62	1·30	0·61	1·17
Fe^{2+}	0·12	0·13	0·12	0·14	0·13	0·14	0·10	0·09	0·10	1·07	0·09	0·07
Mg	0·66	0·66	0·66	0·67	0·64	0·67	0·43	0·46	0·43	0·50	0·45	0·50

Tableau IV A 5

$$\sigma = \frac{P_{R^{2+}} \quad {}_{R^{2+}}}{W_{R^{2+}}} = \frac{W_{R^{2+}} \quad {}_{R^{2+}}}{W^{2}_{R^{2+}}}$$

Le paramètre varie σ donc entre 1 , ce qui correspond au désordre complet, et O qui décrit alors le maximum d'ordre possible . Le Tableau IVA9 donne les valeurs du paramètre σ pour un certain nombre d'échantillons déjà définis précédemment. On peut comparer la valeur de ce paramètre avec le rapport du contenu de l'aluminium et du fer trivalent. On remarque que pour les glauconites à forte teneur en aluminium la distribution des cations présente un ordre maximum, à l'opposé pour les faibles teneurs en aluminium , la distribution des cations di- et trivalents tend vers le désordre.

Malheureusement cette technique puissante malgré tout ne nous permet pas de déterminer les probabilités d'existence de cations voisins que dans la direction (5) . Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres techniques.

Tableaux IV A 6-8

Matrix representation of W_{ik} $(i,k = A,B,C,D)$: 6a–8a according to the experimental data: 6b–8b according to random distribution of octahedral cations.

TABLE 6. Celadonite 69-G

(a)

II\I	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	W_i
Mg	0·03		0·153	0·025	0·208
Fe^{2+}		0·065	0·118		0·183
Fe^{3+}	0·153	0·118	0·313		0·584
Al	0·025				0·025
W_i	0·208	0·183	0·584	0·025	1\1

(b)

II\I	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	W_i
Mg	0·043	0·038	0·122	0·005	0·208
Fe^{2+}	0·038	0·033	0·107	0·005	0·183
Fe^{3+}	0·122	0·107	0·341	0·015	0·585
Al	0·005	0·005	0·015	0·001	0·026
W_i	0·208	0·183	0·585	0·026	1\1

TABLE 7. Celadonite Zavalye

(a)

II\I	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	W_i
Mg	0·08		0·27	0·015	0·365
Fe^{2+}			0·12	0·01	0·13
Fe^{3+}	0·27	0·12	0·09		0·48
Al	0·015	0·01			0·025
W_i	0·365	0·13	0·48	0·025	1\1

(b)

II\I	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	W_i
Mg	0·133	0·048	0·175	0·009	0·365
Fe^{2+}	0·048	0·17	0·063	0·003	0·131
Fe^{3+}	0·175	0·063	0·023	0·012	0·48
Al	0·009	0·003	0·012	0·001	0·025
W_i	0·365	0·131	0·48	0·025	1\1

TABLE 8. Glauconite E8/2

(a)

II\I	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	W_i
Mg			0·155	0·06	0·215
Fe^{2+}			0·01	0·04	0·05
Fe^{3+}	0·155	0·01	0·145		0·31
Al	0·06	0·04		0·325	0·425
W_i	0·215	0·05	0·31	0·425	1\1

(b)

II\I	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	W_i
Mg	0·046	0·011	0·066	0·092	0·215
Fe^{2+}	0·011	0·003	0·016	0·021	0·051
Fe^{3+}	0·066	0·016	0·096	0·132	0·31
Al	0·092	0·021	0·132	0·181	0·426
W_i	0·215	0·051	0·31	0·426	1\1

Values for σ determining different tendencies in the alternation of R^{2+} and R^{3+}, from disorder to order.

Mineral	Glauconites				
	B. Patom	E8/2	5/1	655	Taiheizan
σ	0	0	0·8	0·58	0·66
Al/Fe^{3+}	2·71	1·37	0·22	0·23	0·22

Tableau IV A 9

BIBLIOGRAPHIE

BESSON G. , DRITS V.A. , DAYNYAK L.G. and SMOLIAR B.B.
" Analysis of cation distribution in dioctahedral micaceous minerals on the basis of IR spectroscopy data "
Clay Miner . , **22** , 465-478.

FARMER V.C. (1974)
" The layer silicates"
The I.R. spectra of minerals, Mineralogical Soc. London , 331-363.

GERARD P. and HERBILLON A. (1983)
" I.R. studies of Ni-Bearing clay minerals of the Kerolite-Pimelite series"
Clays and Clay Miner . , **31** , 143-151.

SLONYMSKAYA M.V. , BESSON G. , DAYNYAK L.G., TCHOUBAR C. and DRITS V.A. (1986)
" Interpretation of the I.R. spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies"
Clay Miner . , **21**, 377-388.

B. Spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption x a connu ces 15 dernières années un essor considérable en physique du solide et science des matériaux. Ce développement récent est du, à la fois, à l'utilisation du rayonnement synchrotron produit par les anneaux de stockage des particules, et la compréhension physique du phénomène d'absorption x. Les aspects théoriques et expérimentaux sont traités en détail dans plusieurs livres et articles de revue dont la liste est donnée en fin de chapître. Aussi nous nous limiterons au strict nécessaire pour la compréhension des applications de cette méthode à la connaissance de la structure des phyllosilicates.

Le coefficient d'absorption (μ) des rayons x par un atome présente des discontinuités (K, L, M) dues aux excitations successives des niveaux électroniques. Si on trace le coefficient d'absorption d'un élément dans un solide autour d'un seuil d'ionisation avec une précision suffisante (Fig. IV.B.1a), on constate que μ ne décroît pas de façon monotone, mais présente des oscillations appelées EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). De même, un agrandissement de la région du seuil fait apparaître des modulations situées dans la rampe d'absorption ou à plus basse énergie (prépic, Fig. IV.B.1b). Les processus électroniques près du seuil et quelques centaines d'électron-volts au delà sont différents. Lorsque l'énergie des photons incidents ($h\nu$) est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron (E_0), celui-ci est éjecté avec une énergie cinétique $E_C = h\nu - E_0$. Les structures près du seuil correspondent à des transitions vers les premiers états vides, et nous renseignent donc sur la structure électronique et la symétrie du site de l'atome absorbant. Environ 50eV au delà de la discontinuité d'absorption, la transition a produit un électron "libre" qui se propage à partir de l'atome emetteur. Ce photoélectron est alors diffusé inélastiquement ou élastiquement dans toutes les directions. La probabilité qu'il soit rétrodiffusé élastiquement par les atomes voisins en direction de l'atome central est de quelques %. Ce processus électronique est à l'origine des modulations du coefficient d'absorption qui s'étendent sur plusieurs centaines d'électron-volts au delà du seuil. Il est, en première approximation, comparable à un processus de diffraction électronique. Les oscillations EXAFS comportent donc des informations structurales sur les 2-3 premières couches atomiques autour de l'atome central qui a émis le photoélectron.

Avant d'aller plus en avant dans la description et les applications de cette méthode, il convient d'insister sur ses principales caractéristiques qui découlent de la nature des phénomènes physiques mis en jeu.

- SELECTIVITE CHIMIQUE. Les informations chimiques et structurales sont centrées sur l'élément au seuil duquel on s'est placé. Cette sélectivité est tout à fait intéressante puisque dans le cas de matériaux multicomposants on pourra comparer les résultats recueillis au seuil de chacun des éléments présents. Cependant l'acquisition des spectres au seuil des éléments légers (O, Mg, Al, Si...) est techniquement délicate, et les études portant sur les phyllosilicates sont actuellement limitées aux éléments de la première série de transition (Cr, Fe, Co et Ni). Pour ces éléments, le seuil de détection est aujourd'hui de quelques centaines de ppm.

- STRUCTURE LOCALE. Le phénomène d'interférence entre l'onde émise par l'absorbeur et la partie de celle-ci rétrodiffusée par les proches voisins ne nécessite aucune périodicité cristalline pour se réaliser, mais seulement la présence d'atomes dans le voisinage de l'atome absorbant. L'absorption x est par ailleurs l'une des très rares techniques capable de donner des informations structurales locales (2-4Å) au delà de la première couche de coordination. Cette spectroscopie est donc une méthode de choix pour étudier la distribution des cations dans les feuillets octaédriques et les processus de cristallogénèse

IV.B.1. LES SEUILS D'ABSORPTION : OCCUPATION DE SITE ET DEGRE D'OXYDATION D'UN ELEMENT

Les transitions électroniques correspondant à l'absorption sont principalement des transitions dipolaires électriques, ce qui impose les règles de sélection suivantes : $\Delta l=\pm 1$; $\Delta j=0,\pm 1$; où l et j sont les nombres quantiques fixant le moment angulaire orbital (l) et total (j). D'après ces règles de sélection, la première transition autorisée depuis le niveau 1s (seuil K) est $1s \rightarrow np$ et correspond à la rampe d'absorption du seuil. Pour les éléments de la première série de transition (3d) les états p des trois premières couches électroniques étant occupés la première transition

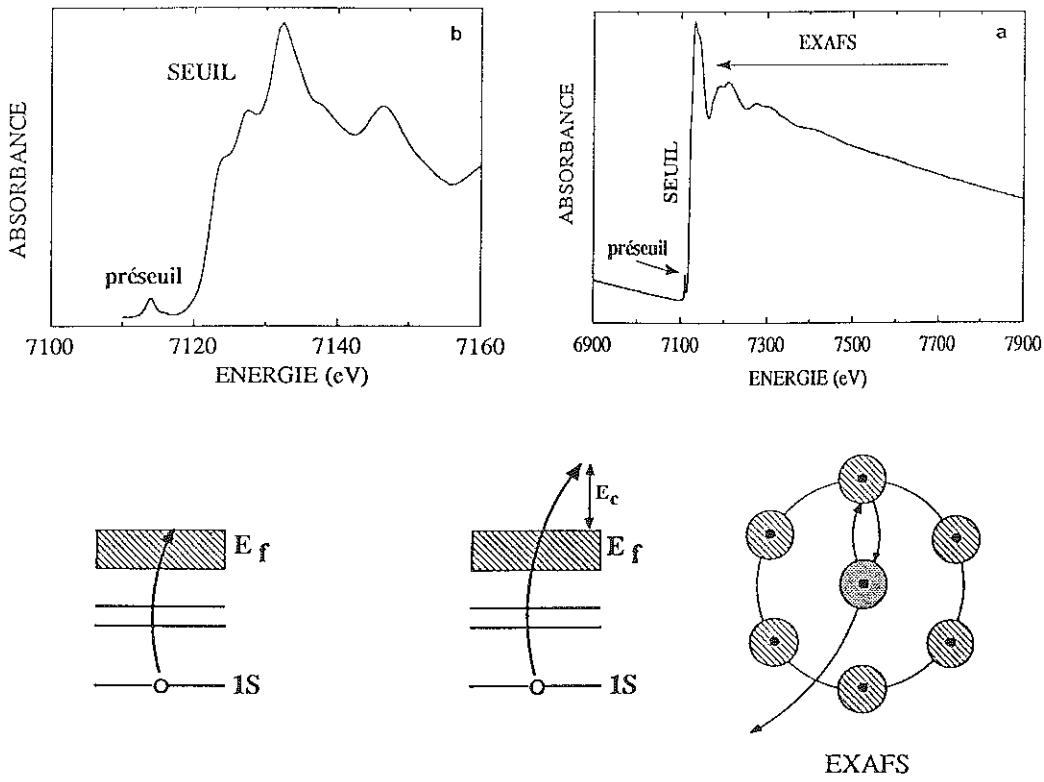


FIGURE IV.B.1 : Spectre d'absorption x : EXAFS (a) + seuil (b) et processus électroniques.

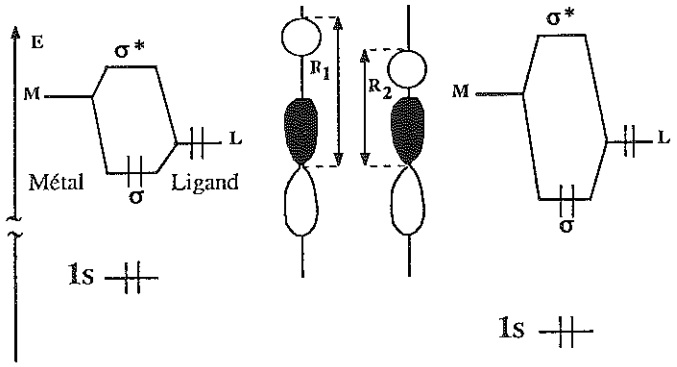


FIGURE IV.B.2 : Evolution des niveaux d'énergie 1s et antiliant avec les distances métal-ligand dans une approche orbitalaire simple.

autorisée est 1s → 4p. Par contre il existe des niveaux 3d inoccupés. A chaque fois que ces niveaux 3d sont hybridés avec des niveaux de symétrie p (4p métal et 2p ligand à cause de la liaison chimique), ils donnent des maxima locaux du coefficient d'absorption appelés "préseuils" ou "prépics" situés au pied du seuil (Fig. IV.B.1).

La théorie des seuils est actuellement en plein développement et la description des structures est réalisée soit en terme d'orbitales moléculaires (O.M.), soit dans le cadre de la théorie des bandes pour les solides soit enfin en terme de diffusion multiple (Petiau et al., 1987). En l'absence de calculs théoriques, et d'un point de vue plus ou moins phénoménologique, on peut tirer de la structure et de la position des seuils des informations cristallochimiques.

IV.B.1.1. Degré d'oxydation

Le préseuil et le seuil se déplacent vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation formel augmente. Ce déplacement chimique s'explique bien en considérant une approche O.M. simplifiée. L'énergie de la transition électronique dépend de la différence d'énergie entre l'état fondamental E_f (1s...) et l'état excité E_e, c'est à dire les orbitales non liantes et antiliantes (Fig. IV.B.2). Deux effets se conjuguent pour accroître E_e-E_f lorsque le degré d'oxydation augmente: la stabilisation de E_f et la déstabilisation de E_e. Suite au départ de l'électron, par effet purement électrostatique, l'énergie de liaison du niveau de coeur augmente et celui-ci se rapproche du noyau (configuration Z+1 de l'élément). Généralement, l'augmentation du degré d'oxydation s'accompagne d'une diminution des distances métal-ligand, d'un recouvrement antiliant accru et donc d'une déstabilisation des orbitales antiliantes, comme le montre la figure IV.B.2. Ce déplacement chimique est observé au niveau du préseuil et du seuil. Cependant il est plus faible dans le premier cas parce que les états d sont plus "atomiques" car moins modifiés par la liaison chimique. Par contre, du fait que ces transitions concernent des états liés, la position en énergie du préseuil est le moyen de mesure le plus fiable du degré d'oxydation formel.

Les seuils et préseuils d'une kérolite nickélifère et d'une stévensite cobaltifère ont été mesurés et comparés à ceux de composés de référence (Fig. IV.B.3 et IV.B.4). Le déplacement chimique du seuil et du préseuil vaut respectivement 2-3 eV et 1-2eV entre les atomes divalents et trivalents. Ces résultats sont en accord avec les données de la spectroscopie optique qui montrent que dans les phyllosilicates les atomes de nickel et de cobalt sont divalents (§ III.2.3). Dans le cas des préseuils, le déplacement chimique est du même ordre de grandeur que la largeur des raies, ici égale à la largeur du trou profond (≈1.4eV). Aussi, sauf cas particulier d'un déplacement chimique plus important ou d'une largeur de raie plus faible, dans le cas d'un mélange de degré d'oxydation cette spectroscopie ne permettra pas de déterminer le rapport M^{n+}/M^{n+1} avec une bonne précision, et la limite de détection d'un cation minoritaire est particulièrement mauvaise. Ce sont là des limitations majeures par rapport à la spectroscopie optique et Mössbauer mais, rappelons le, l'absorption x offre l'avantage d'être efficiente pour tous les éléments, et ceci quelle que soit la composition chimique de la matrice.

IV.B.1.2. Symétrie du site

IV.B.1.2.1. Le préseuil

Un préseuil est observé au seuil K des éléments 3d à chaque fois que les niveaux d sont hybridés avec des niveaux p. Pour un élément donné, ce taux d'hybridation dépend de la symétrie du site cristallographique, et l'intensité du préseuil reflète ce taux d'hybridation.

- GROUPE PONCTUEL DE SYMETRIE O_h (octaèdre parfait). La théorie des O.M. nous enseigne que le taux d'hybridation entre orbitales d et p est nul, les transitions 1s vers les états excités E_g et T_{2g} des niveaux 3d sont donc rigoureusement interdites dans l'approximation dipolaire électrique. Pourtant des préseuils de faible intensité sont observés et sont généralement constitués de deux bandes élémentaires associées aux transitions vers les niveaux t_{2g} et e_g. Deux hypothèses sont alors formulées pour expliquer l'existence de ces bandes d'absorption: (i) relaxation des règles de sélection dipolaires par couplage vibronique comme dans le cas des transitions d → d en spectroscopie optique (§ III.1.4); (ii) intervention d'une transition de nature quadrupolaire, s'ajoutant ou se substituant à la transition dipolaire quand celle-ci est interdite.

- GROUPES NON CENTROSYMETRIQUES. Pour des polyèdres non centrosymétriques, la transition dipolaire n'est plus interdite de symétrie. Dans le cas de la symétrie T_d (tétraèdre),

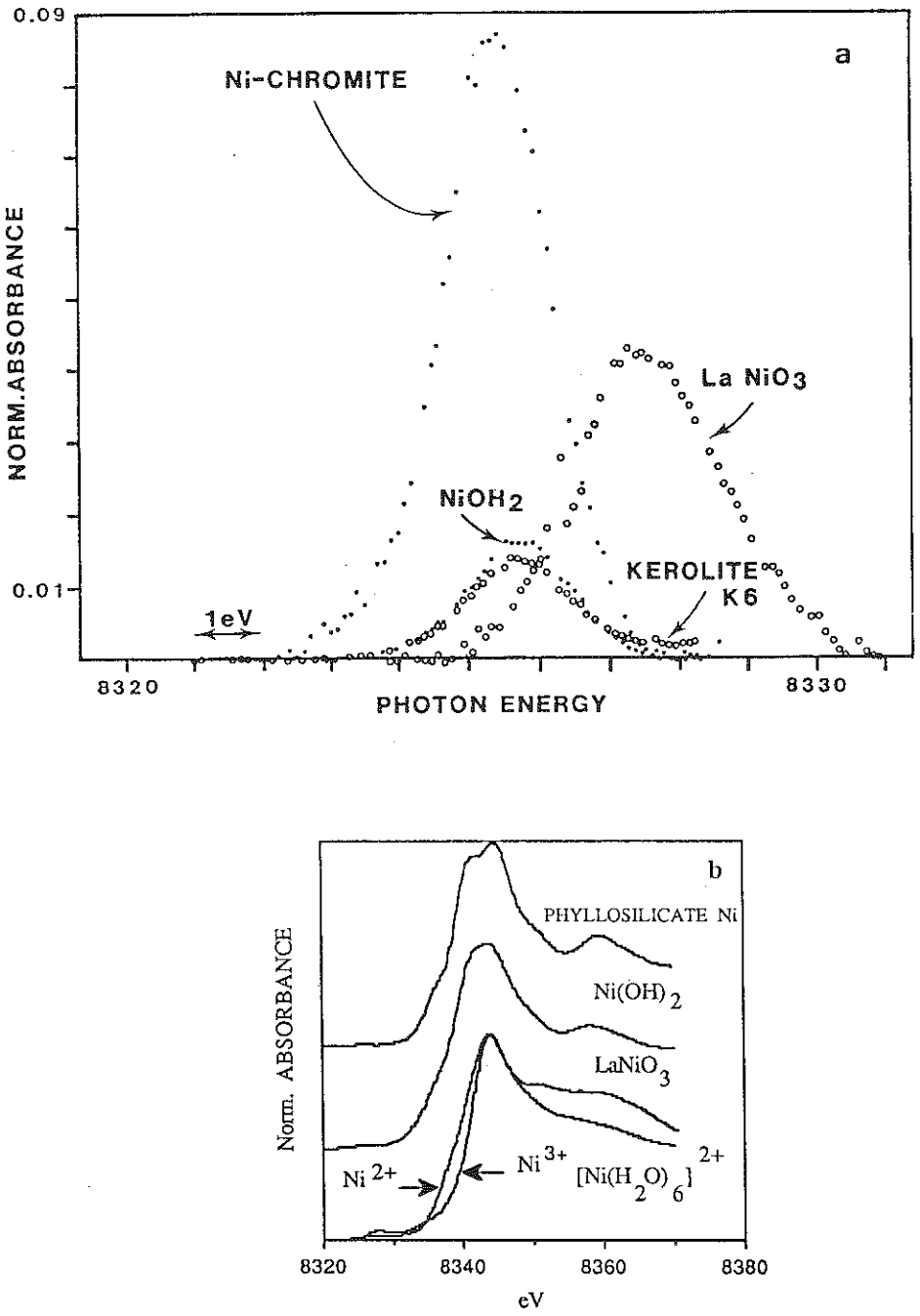


FIGURE IV.B.3 : Préseuils (a) et seuils (b) d'absorption x de composés de nickel (d'après Manceau et Calas, 1985, 1986).

seule la transition vers l'état excité T_2 est permise, et le préseuil sera constitué d'une seule bande intense.

L'intensité du préseuil fournit donc une indication sur la coordinence. Les sites de coordinence 4 donnent des prépics d'amplitude 5 à 7 fois supèrieure aux sites de coordinence 6 ayant une symétrie voisine de celle d'un octaèdre régulier. L'intensité de ce préseuil peut même être utilisée pour déterminer le taux d'occupation de site dans le cas d'un mélange, mais il faut alors bien faire attention de comparer des composés dont la symétrie du site hexacoordonné est semblable puisqu'une perte de centre de symétrie, consécutive à une distorsion, conduira à une intensification du prépic.

Ce propos est illustré sur les figures IV.B.3a et IV.B.4a. L'intensité du préseuil de la kérolite Ni est rigoureusement égale à celle de $Ni(OH)_2$ utilisé ici comme référence d'un site hexacoordonné (symétrie C_{3v}). Ce résultat est en accord avec la spectroscopie optique qui ne détecte aucune trace de nickel tétraédrique. Dans ce cas précis la sensibilité de l'optique est d'environ 0.05at.%, et bien meilleure que celle de l'absorption x (≈10%). La dépendance de l'intensité du préseuil à l'existence d'un mélange de site est illustrée par la smectite cobaltifère. La présence de cobalt divalent tétracoordonné a été détectée par optique (§ III.2.3.1) sans que l'on puisse préciser le pourcentage d'ions $Co^{2+}_{tet.}$. Une simple comparaison de l'amplitude du prépic avec celle des composés de référence $CoAl_2O_4$ ($Co^{2+}_{tet.}$), et $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ conduit à montrer que moins de 10% des atomes de cobalt sont situés dans les feuillets tétraédriques. Ce résultat confirme le grand pouvoir chromatique des ions tétracoordonnés puisque la smectite cobaltifère est bleue alors que la kérolite cobaltifère, où les ions Co^{2+} sont tous hexacoordonnés (§ III.2.3.1), est pourpre.

IV.B.1.2.2. Le seuil

Bien que très influencées par la liaison chimique, les bandes d'absorption observées dans cette partie du spectre peuvent encore être discutée, en première approximation, par des transitions vers des états liés et sont également sensibles à la symétrie des sites. Les sites octaédriques de symétrie O_h donnent des seuils d'absorption sans structure et avec un maximum unique (Fig. IV.B.3b, IV.B.4b). Une distorsion importante du site se traduit par l'apparition d'épaulements sur la rampe d'absorption avec souvent un dédoublement du maximum. L'approche orbitale moléculaire peut encore rendre compte de l'apparition de ces structures. Le maximum du seuil correspond à la transition $1s \rightarrow 4p^*$. Pour une symétrie O_h, les distances métal-ligand sont égales et les niveaux $4p_x$, $4p_y$ et $4p_z$ sont dégénérés. Ceci est à corréler avec la présence d'une transition intense et relativement fine. La levée de dégénérescence des orbitales p lors de l'abaissement de la symétrie du champ des ligands est responsable des épaulements qui apparaissent sur le seuil, mais la symétrie T_d donne également des épaulements dans le seuil (Calas et al., 1988) , ce qui rend l'interprétation, même phénoménologique, de la structure des seuils, délicate. Plus qu'ailleurs, il y a tout intérêt à comparer les spectres d'échantillons aussi proches que possible.

Ces propos sont illustrés sur les figures IV.B.3b et IV.B.4b. Par exemple les seuils des ions $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ et du spinelle cobaltifère ($CoAl_2O_4$) sont typiques du cobalt hexa- et tétracoordonné. Les seuils des phyllosilicates présentent toujours un épaulement situé juste en dessous du maximum d'absorption. Les spectres de monocristaux de biotite mesurés en polarisation montrent que l'intensité de ces deux structures est inversée selon que le vecteur champ électrique est parallèle ou perpendiculaire aux plans des feuillets (Fig. IV.B.5a). Ceci est une preuve directe de la distorsion des sites octaédriques dans les phyllosilicates ("Flattening", Fig. IV.B.5b), distorsion qui engendre la levée de dégénérescence des orbitales p.

En conclusion, la structure des seuils donne accès à la coordinence d'un atome. Mais contrairement au préseuil, la spectroscopie de seuil ne permet pas d'évaluer le taux d'occupation des sites tétraèdriques et octaèdriques, en cas de mélange. Enfin, ni les prépics ni les seuils ne permettent de distinguer les sites M1 et M2, voire M3 et M4 pour les chlorites.

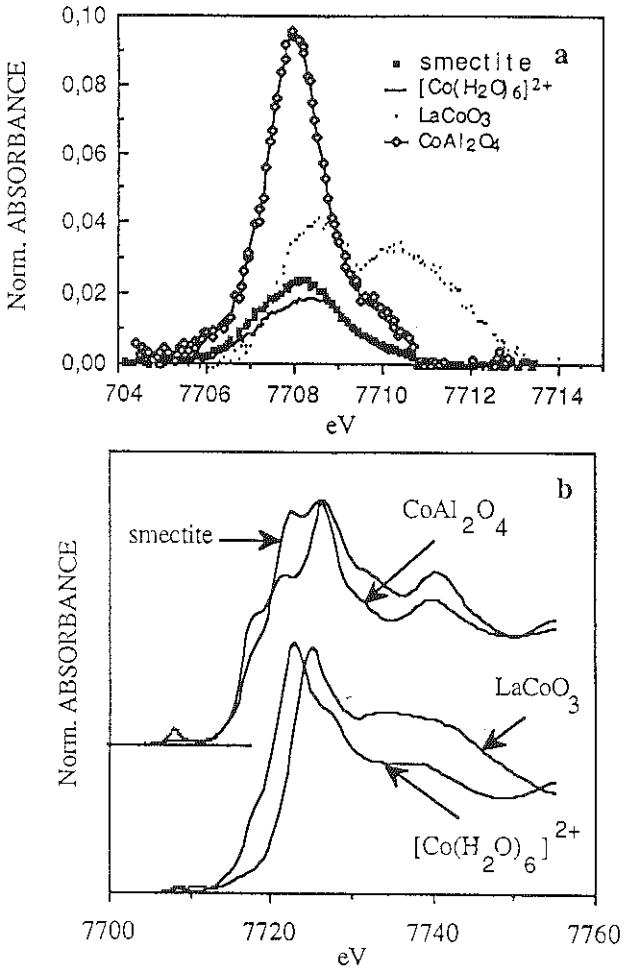


FIGURE IV.B.4 : Préseuils (a) et seuils (b) d'absorption π de composés de cobalt.

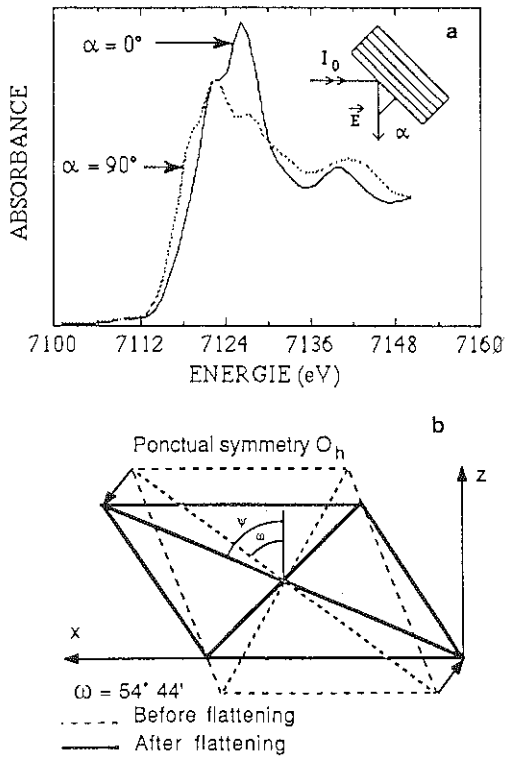


FIGURE IV.B.5 : Seuils polarisés de la biotite et distorsion des sites octaédriques des phyllosilicates (projection de l'octaèdre selon (001).

IV.B.2. L'EXAFS : STRUCTURE A COURTE DISTANCE

IV.B.2.1. Formulation

L'EXAFS s'interprète comme un phénomène d'interférence entre l'onde électronique sortant de l'atome qui a absorbé le photon x (atome central) et la part de cette onde qui est rétrodiffusée de façon cohérente par les atomes voisins. Le formalisme est donc assez proche de celui de la diffraction et se prête assez bien à l'analyse des données en terme de fonctions de distribution radiale. La fonction d'interférence χ, utilisée pour rendre compte des oscillations EXAFS, est reliée au coefficient d'absorption mesurée expérimentalement par la relation $\mu=\mu_0(1+\chi)$ où μ_0 est le coefficient d'absorption de l'atome isolé. χ est une somme de sinusoïdes amorties.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) \, |f_j(k,\pi)| \, \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \qquad (1)$$

où:

- j désigne la nature de l'atome rétrodiffuseur.
- k représente le vecteur d'onde associé au photoélectron; c'est la valeur conjuguée de R. Le module de k est relié à l'énergie cinétique du photoélectron par $E_c = \hbar^2 k^2 / 2m$.
- N_j est le nombre d'atomes rétrodiffuseurs de type j situés à la distance R_j.
- $|f_j(k,\pi)|$ est l'amplitude de rétrodiffusion associée à l'atome diffusant.
- $\phi_j(k)$ est le déphasage associé à la paire atomique atome central - rétrodiffuseur j. $\phi_j(k)$ est la somme des déphasages engendrés par l'atome central ($\delta(k)$) et l'atome rétrodiffuseur j ($\psi_j(k)$).
- $A_j(k)$ est un terme d'amplitude incluant le libre parcours moyen $\lambda_j(k)$ du photoélectron ($\exp[-2R_j / \lambda_j(k)]$) qui rend compte des processus inélastiques et un terme d'amortissement de type Debye-Waller ($\exp[-2\sigma_j^2 k^2]$).

Deux termes ont une importance toute particulière pour l'étude des phyllosilicates $|f_j(k,\pi)|$ et $\psi_j(k)$. Les valeurs et, dans une moindre mesure, l'enveloppe de ces fonctions, dépendent fortement des numéros atomiques. Elles sont tracées sur la figure IV.B.6 pour un certain nombre d'éléments présents dans les argiles. Concernant $|f_j(k,\pi)|$, il est surtout important de remarquer que :

- pour les éléments légers c'est une fonction monotone, décroissant rapidement. Par conséquent, les oscillations EXAFS associées aux atomes rétrodiffuseurs légers s'atténuent très rapidement.
- Pour les éléments 3d, f présente un maximum vers 6-8Å^{-1}, et qui se déplace vers les grands k lorsque Z augmente.

Les fonctions de déphasage sont également des fonctions raisonnablement monotones. Mais fait essentiel, la différence de déphasage associé aux éléments 3d et à ceux du groupe (Mg,Al,Si) est presque égale à π dans tout le domaine de k. Autrement dit, à condition que les atomes soient situés à la même distance de l'atome central (M), les ondes associées aux paires M-3d et M-(Mg,Al,Si) seront en opposition de phase. Ceci est très important car les octaèdres des phyllosilicates sont essentiellement occupés par des atomes de fer, de magnésium ou d'aluminium. Grâce à ce contraste de phase, l'EXAFS est un outil très puissant pour sonder la composition chimique moyenne de la première couche de cations entourant l'atome central. Bien évidemment, l'EXAFS ne permettra pas de différencier le magnésium de l'aluminium dans le feuillet octaédrique, ni le silicium de l'aluminium dans le feuillet tétraédrique car ces atomes sont situés à peu près à la même distance de l'atome central.

IV.B.2.2. Analyse des contributions cation-cation

IV.B.2.2.1. Présence d'une seule couche atomique

L'analyse d'un spectre EXAFS consiste à filtrer en fréquence les différentes contributions atomiques pour s'affranchir de leur sommation dans (1). La détermination de N, R_j et j se fait

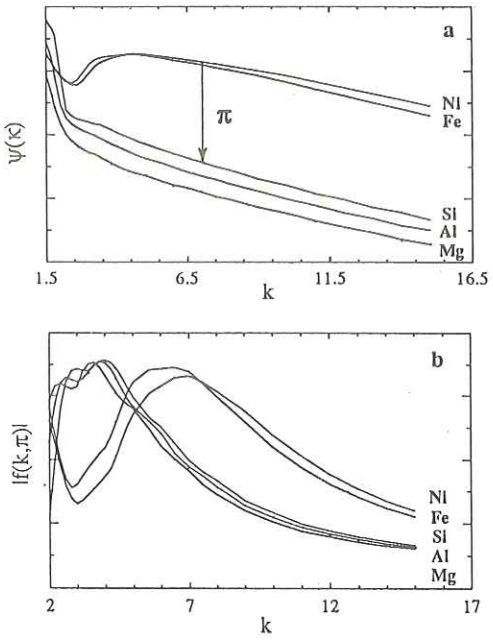


FIGURE IV.B.6 : Comparaison des fonctions d'amplitude $|f_j(k,\pi)|$ et de phase $\psi_j(k)$ de Mg, Al, Si, Fe et Ni (d'après Mac Kale, 1988).

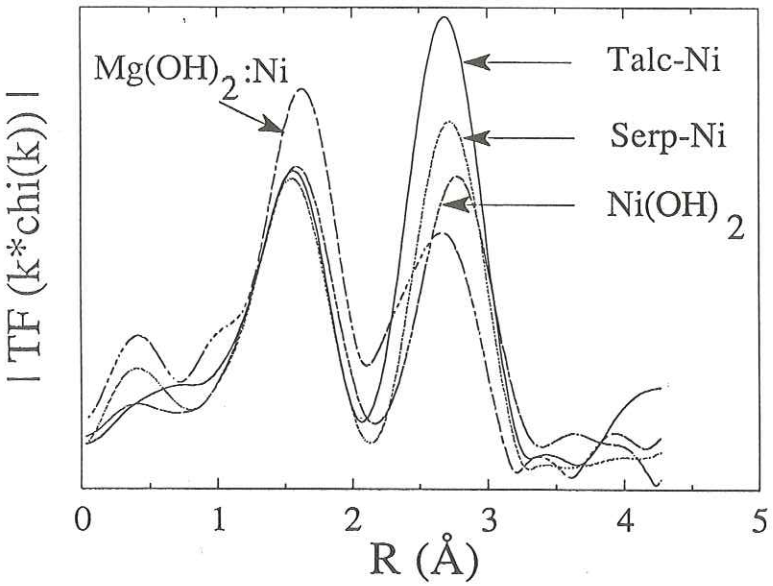


FIGURE IV. B.7 : RDF au seuil du nickel de $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$:Ni, du talc-Ni et de la serpentine Ni.

alors "couche par couche". Une première transformée de Fourier du signal EXAFS donne dans l'espace direct (R) la courbe de distribution radiale (RDF) centrée sur l'atome absorbant. Cette fonction possède le plus souvent plusieurs pics, chacun d'eux étant généralement associé à une couche atomique unique. La transformée de Fourier inverse d'un de ces pics donnera la contribution EXAFS de la couche atomique qui lui est associée. L'ajustement de cette contribution par un spectre théorique permet de déterminer, dans les cas favorables, la distance, le nombre et la nature des voisins sélectionnés.

Les RDF, au seuil du nickel, de $Ni(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$ dopé au nickel sont reportées sur la figure IV.B.7. Ces fonctions présentent deux pics. Le premier correspond à la contribution des 6 ligands oxygènes et hydroxyls et le second aux proches voisins cations : 6Ni pour l'hydroxyde de nickel et 6Mg pour $Mg(OH)_2$:Ni. L'analyse des premiers pics apporte des informations complémentaires de celles obtenues par spectroscopie des seuils puisqu'à partir de la distance M-L et du nombre de ligands, on peut en déduire la coordinence et la valence de l'atome central. Mais l'apport de l'EXAFS à la connaissance de la structure des phyllosilicates réside principalement dans l'analyse des contributions cation-cation. Aussi allons-nous focaliser la suite de notre exposé sur l'analyse de ces contributions.

Les signaux EXAFS partiels des paires cation-cation de $Ni(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$:Ni sont comparés sur la figure IV.B.8a. On constate tout d'abord que ces deux courbes sont en opposition de phase bien que les distances cation-cation (b/3) soient très proches. Ce résultat expérimental indique donc que dans $Mg(OH)_2$:Ni les atomes de nickel sont uniquement entourés par des atomes de magnésium ($\psi_{Ni} - \psi_{Mg} \approx \pi$). Ces deux courbes diffèrent également par leur enveloppe. Celle de la paire Ni-Ni ressemble au facteur de forme $|f_{Ni}(k,\pi)|$, et la seconde à $|f_{Mg}(k,\pi)|$ (Fig. IV.B.6). Ce résultat confirme l'environnement magnésien des atomes de nickel dans $Mg(OH)_2$:Ni.

Cet exemple illustre bien la sensibilité de l'EXAFS à la composition chimique de la première couche cationique. Grâce aux contrastes de phase et d'amplitude, on pourra dans le cas d'une couche mixte déterminer avec une bonne précision le nombre d'atome de chacune des espèces chimiques présentes. Bien évidemment on ne pourra distinguer des atomes rétrodiffusants que si leur numéro atomique est assez différent ($\Delta Z>10$). Enfin la structure brucitique est particulièrement simple, et on doit se demander si ces conclusions restent valables dans les structures TO et TOT?

IV.B.2.2.2. Présence de deux couches atomiques

L'amplitude des seconds pics des RDF de la serpentine Ni et du talc Ni est supérieure à celle de l'hydroxyde de nickel malgré la présence de 6 proches voisins Ni à 3.0-3.1Å (Fig. IV.B.7). L'explication de cette différence nous est fournie par l'analyse des contributions EXAFS (Fig. IV.B.8b). Tout d'abord ces contributions ne sont pas exactement en phase principalement à cause du raccourcissement de la distance Ni-Ni dans les phyllosilicates nécessaire pour accomoder les feuillets octaédriques et tétraédriques. L'écart entre les amplitudes est maximum à bas k, puis diminue de façon monotone. La forme en k de cette différence est identique à celle de la fonction $|f(k,\pi)|$ pour un élément léger (Fig. IV.B.6). De plus cette contribution supplémentaire s'ajoute à celle de la paire Ni-Ni puisque l'amplitude du signal EXAFS partiel de la serpentine Ni et du talc Ni, tout comme celle du second pic des RDF, est accrue. Les atomes responsables de ces différences sont les 2 (structure TO) ou 4 (structure TOT) proches voisins Si situés à 3.20-3.25Å. La différence de phase ($\psi_{Ni} - \psi_{Si}$) est alors exactement compensée par ΔR puisque $2k\Delta R \approx \pi$ pour les valeurs de k où le signal est important.

Dans l'analyse des spectres EXAFS des phyllosilicates, il faudra donc tenir compte à la fois des proches voisins octaédriques et tétraédriques, car ces deux sous-couches sont trop proches pour être séparées par le filtrage de Fourier. La présence de cations "lourds" et "légers" dans le feuillet octaédrique porte alors le nombre des contributions élémentaires à 3, et l'analyse quantitative d'un tel spectre est délicate et, en l'absence d'hypothèses structurales, elle conduit à des solutions multiples (Fukushima et Okamoto, 1987, 1988; Manceau et Decarreau, 1988). Certains paramètres, tels que le nombre total de voisins octaédriques ou la distance moyenne cation-cation dans le plan du feuillet, peuvent être déterminés par d'autres méthodes structurales, il faudra alors les fixer lors de l'analyse EXAFS. Autrement dit, l'EXAFS est une sonde structurale locale d'autant plus puissante que la structure à moyenne distance est connue.

Les ondes associées aux paires Ni-Ni et Ni-Si sont en phase. D'autre part nous avons vu au paragraphe 2.2. que les contributions Ni-Ni et Ni-Mg sont en opposition de phase. Du fait des compositions d'ondes élémentaires, dans les argiles mixtes Ni-Mg il existe une composition chimique de la première couche cationique pour laquelle l'amplitude de l'onde résultante est nulle. Cette extinction se produit lorsque chaque Ni est entouré en moyenne par 5.5Mg+0.5Ni dans la structure TOT et 4.5Mg+1.5Ni dans la structure TO (Fig. IV.B.9).

IV.B.2.2.3. Filtrage des contributions cation-cation

Le rayonnement synchrotron est polarisé. La dépendance angulaire du terme EXAFS est:

$$\chi(k,\theta) = \sum_j 3 < \cos^2 \theta_j > \chi_j(k) \qquad (2)$$

où j représente la couche atomique considérée, $\chi_j(k)$ est la contribution de la couche j dans le cas d'une poudre et θ_j l'angle entre le vecteur champ électrique et la paire atomique atome central-rétrodiffuseur j. Lorsque E est perpendiculaire au plan des feuillets d'un monocristal ou d'une préparation parfaitement orientée, la contribution des cations octaédriques (M-Oct.) est nulle, et celle des voisins tétraédriques (M-Tet.) sélectionnée. Connaissant cette contribution pour $\mathbf{E} \parallel c^*$, il est possible de la calculer pour un spectre de poudre, ou de monocristal lorsque E est dans le plan des feuillets, et ainsi extraire la contribution M-Oct.

Cette expérience a été réalisée sur l'annite et des monocristaux de biotite et de chlorite magnésienne. L'anisotropie des contributions cation-cation est illustrée sur la figure IV.B.10, et les contributions élémentaires Fe-Fe, Fe-Mg et Fe-(Si,Al) reportées sur la figure IV.B.11. On remarque tout d'abord que les contributions Fe-Mg et Fe-(Si,Al) sont en opposition de phase à cause de la différence de distance des sous-couches Mg et (Si,Al) : $\psi_{Mg} \approx \psi_{Si} \approx \psi_{Al}$, d(Fe-Mg)=3.06Å, d(Fe-[Si,Al])=3.28Å, on a donc $2k\Delta R \approx \pi$ pour $6Å^{-1} < k < 8Å^{-1}$. La contribution Fe-Fe est en quadrature avec les précédentes suite à un effet conjugué de différence de distance (d[Fe-Fe]=3.12Å) et de phase ($\psi_{Fe}-\psi_{Al} \approx \pi$). Il ressort de cette étude que dans les micas trioctaédriques, les contributions Fe-Mg et Fe-Fe ne sont pas en opposition de phase, et donc qu'il n'y aura jamais extinction de la contribution cationique contrairement à ce qui est observé pour les argiles Ni-Mg (Fig. IV.B.9).

Outre le fait que ces mesures angulaires apportent une preuve expérimentale directe de la contribution des feuillets tétraédriques aux spectres EXAFS des phyllosilicates enregistrés au seuil d'un cation octaédrique; deux applications peuvent être envisagées.

- La contribution Fe-(Si,Al) ainsi isolée est quasiment indépendante de la nature chimique de la couche octaédrique, et pourra donc être soustraite du spectre de poudre d'un grand nombre de phyllosilicates. Cette procédure conduira à une analyse plus précise de la distribution des cations octaédriques.

- Dans la chlorite, les cations du feuillet brucitique n'ont pas de proches voisins tétraédriques vers 3.28Å (d(Fe-[Si,Al])=4.7Å). La détermination du nombre moyen de voisins (Si,Al), réalisée sur une chlorite lorsque E est perpendiculaire au plan des feuillets, est une mesure directe du taux d'occupation de l'atome central dans le feuillet brucitique et micacé. Cette expérience a été conduite sur une chlorite magnésienne (prochlorite) au seuil du fer (Manceau et al., 1988). Les figures IV.B.10 et IV.B.12 montrent une nette réduction de l'amplitude de la contribution tétraédrique dans la chlorite par rapport à la phlogopite: 25±10% des atomes de fer sont situés dans la couche interfoliaire. Ce résultat est en bon accord avec le taux d'occupation mesuré par diffraction x sur des chlorites de composition similaire (0%, Joswig et al., 1980; 31%, Rule et Bailey, 1987). Précisons que, contrairement à la diffraction x, cette mesure par absorption x peut être réalisée sur une poudre "parfaitement" orientée.

IV.B.2.3. Applications à l'étude de la structure des phyllosilicates

L'apparition de cette spectroscopie, et surtout, son utilisation conjointe avec les autres méthodes structurales, se sont accompagnées d'un renouvellement des connaissances, et parfois des concepts, sur la structure des phyllosilicates. Nous allons passer en revue les études qui nous paraissent les plus significatives.

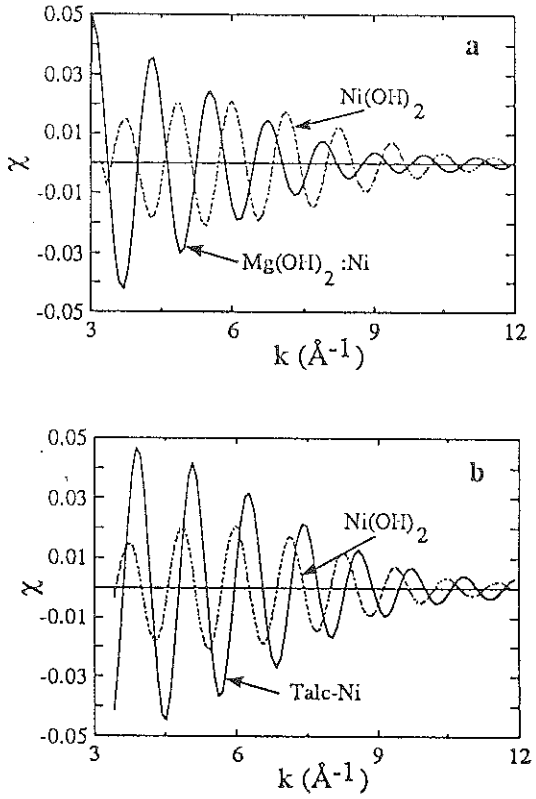


FIGURE IV.B.8 : Comparaison des contributions cation-cation. (a): $Mg(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$; (b): $Ni(OH)_2$ et talc-Ni.

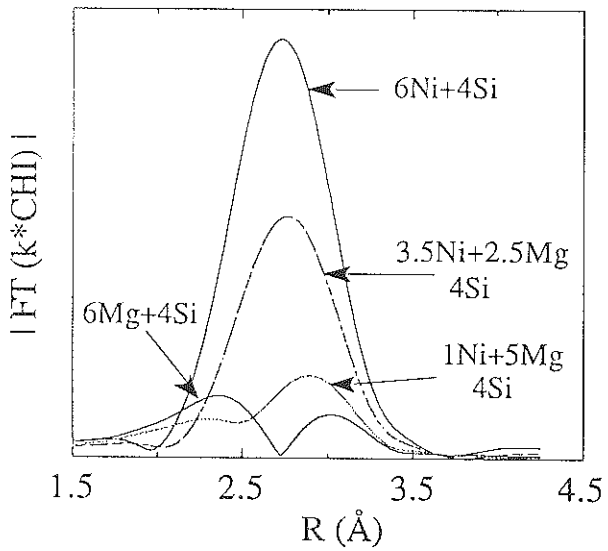


FIGURE IV.B.9 : Simulation du second pic de RDF des structures TOT pour différentes compositions chimiques (d'après Manceau et Calas, 1985).

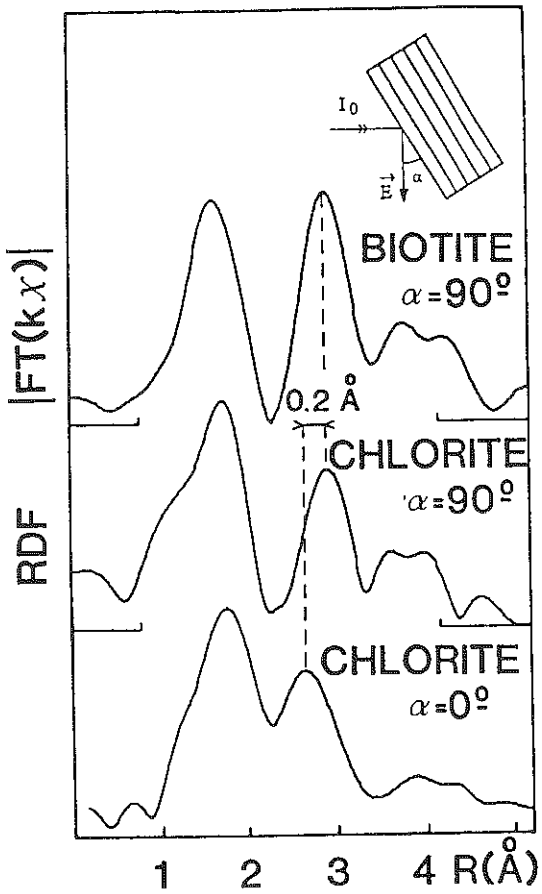


FIGURE IV.B.10 : RDF de monocristaux de chlorite et biotite pour différentes orientations angulaires (d'après Manceau et al., 1988).

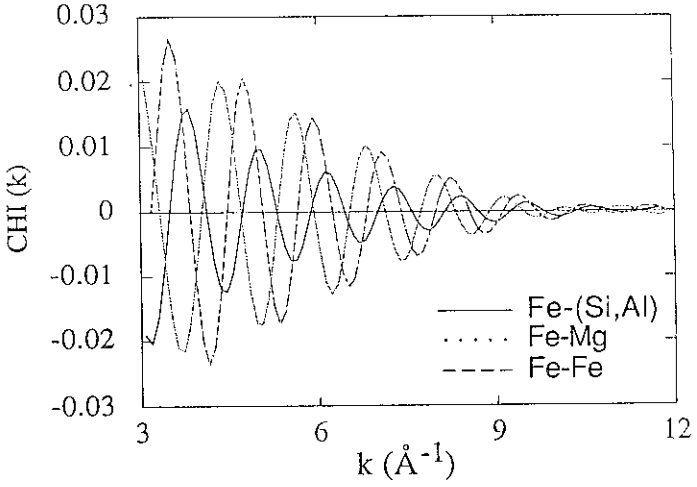


FIGURE IV.B.11 : Contributions EXAFS expérimentales des paires Fe-Fe, Fe-Mg et Fe-(Si,Al) dans les micas trioctaédriques. Ces contributions élémentaires sont données pour un spectre de poudre (4 voisins tétraédriques et 6 voisins octaédriques).

IV.B.2.3.1. Structure des phyllosilicates nickélifères naturels

La spectroscopie optique (§ III.2.3.2) et l'étude des seuils d'absorption x nous ont enseigné que les atomes de nickel sont divalents et hexacoordonnés. L'étude infrarouge des kérolites Ni-Mg (Gérard et Herbillon, 1983) a conduit à montrer que la distribution des atomes de nickel et de magnésium n'est pas aléatoire, et qu'ils sont ségrégés en "domaines" au sein des feuillets octaédriques. Contrairement au talc et à la kérolite, les minéraux de la famille de la sépiolite et de la kaolinite, comme la serpentine, possèdent plusieurs sortes d'ions OH structuraux et donc plusieurs fréquences de vibration pour une même combinaison de cations octaédriques. La résolution des spectres infrarouges ($\approx 2cm^{-1}$) n'est pas suffisante pour résoudre chacune des contributions OH-cations, si bien que l'étude de la répartition des cations octaédriques par infrarouge est limitée aux minéraux de la famille du talc, et donc ici à la kérolite nickélifère. Cette limitation est surmontée par l'EXAFS qui n'est sensible qu'à l'ordre chimique autour des atomes de nickel, et ceci quelle que soit la nature de la phase porteuse.

La figure IV.B.13 montre les courbes de distribution radiale, centrées sur le nickel, de phyllosilicates à structure locale TOT (kérolite, sépiolite, smectite trioctaédrique) des minerais de nickel de Yougoslavie (Maksimovic, 1966, 1973, 1981). D'une façon générale, l'amplitude des contributions cation-cation tend à décroître lorsque la teneur en Mg augmente : ceci résulte du fait que le nombre de voisins Mg autour des atomes de Ni croît. Une première estimation de la proportion d'atomes de nickel et de magnésium entourant en moyenne chaque Ni peut être faite en comparant l'amplitude de ces seconds pics (Fig. IV.B.13) avec celle calculée pour différents environnements chimiques (Fig. IV.B.9). L'amplitude du pic de l'échantillon à 2% (at.) de nickel est proche de la simulation qui correspond à 1Ni+5Mg+4Si. Si ces atomes étaient distribués de façon aléatoire ils seraient entourés en moyenne par 0.12Ni+5.88Mg+4Si. A l'exception de ce minéral et de celui à 9% de nickel, l'amplitude du second pic est toujours supérieure à celle de la simulation 3.5Ni+2.5Mg+4Si confirmant ainsi la très grande stabilité de l'environnement chimique des atomes de nickel, et ceci quelle que soit la nature minéralogique de la phase porteuse. Le nombre de voisins Ni et Mg a été déterminé avec plus de précision en simulant les spectres EXAFS partiels des contributions cation-cation. Nous avons reporté sur la figure IV.B.14 ce nombre de voisins Ni en fonction de la teneur en nickel pour un grand nombre d'échantillons.

Les résultats EXAFS établissent que la démixion des atomes de nickel et de magnésium n'est pas limitée aux seules kérolites mais s'étend à toutes les phases porteuses silicatées (kérolite, lizardite, smectite, sépiolite et chlorite). De plus, elle dépasse le cadre régional puisque ces ségrégations ont été reconnues dans la plupart des paragénèses silicatées aujourd'hui décrites dans la littérature : Nouvelle-Calédonie (Manceau et Calas, 1983, 1985, 1986, Manceau et al., 1985), Brésil (Decarreau et al., 1987a) et Yougoslavie (Manceau et al., non publié).

Si l'on considère que le nickel est situé dans des *domaines purement nickélifères*, il est alors possible de déduire leur *dimension moyenne* grâce au nombre d'atomes de nickel "vus" par chaque nickel déterminé par EXAFS, et à partir des intensités des bandes de vibration OH des kérolites mesurées par infrarouge (Manceau et al., non publié). Nous avons confronté ces résultats en supposant des clusters de dimension 9x8Å (#1), 18x13Å (#2), 27x19Å (#3), 37x24Å (#4) et 46x29Å (#5) (Fig. IV.B.15). Comme le montre le modèle #1, la disposition des atomes de nickel en limite de domaine a été réalisée de façon à minimiser le nombre de groupements MgMgNi autour des hydroxyls puisque la bande infrarouge correspondant à ces associations (N_B) est toujours très peu intense (Brindley et al., 1979; Gérard et Herbillon, 1983). Ceci revient à minimiser la surface de contact, et donc l'énergie de faute, à l'interface matrice-cluster. Les résultats EXAFS et infrarouge indiquent que la dimension moyenne des domaines nickélifères croît avec la teneur en nickel. Elle est comprise entre 18x13Å (#2) et 37x24Å (#4). La généralité et l'extension des clusters nickélifères dans les phyllosilicates naturels pose la question de la véritable nature de ces matériaux. Peuvent-ils toujours être considérés comme des termes d'une solution solide entre les pôles Ni et Mg, ou comme des intercroissances de chacun des deux pôles? Ce problème revient à s'interroger sur la définition exacte d'un minéral. Enfin, Montdésir (1987) a montré que de véritables solutions solides idéales peuvent être obtenues expérimentalement après 15jours de vieillissement à 200°C de coprécipités Si-Ni-Mg. La présence de domaines nickélifères dans les argiles naturelles s'explique par la faible température de formation de ces minéraux, température à laquelle les mécanismes de croissance sont hors-équilibre.

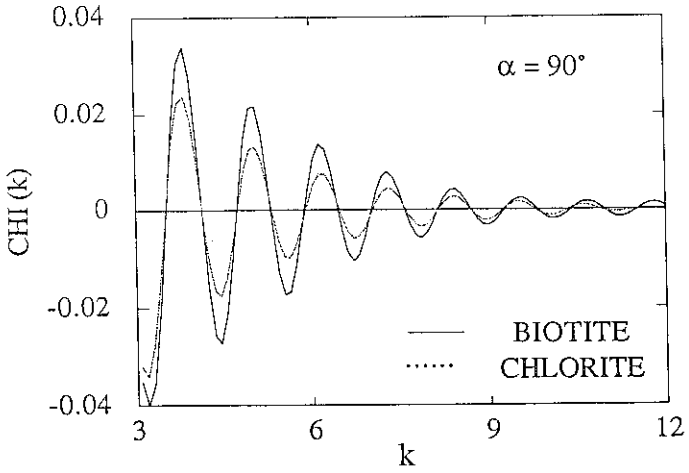


FIGURE IV.B.12 : Comparaison des contributions tétraédriques Fe-(Si,Al) de la biotite et d'une chlorite magnésienne (d'après Manceau et al., 1988).

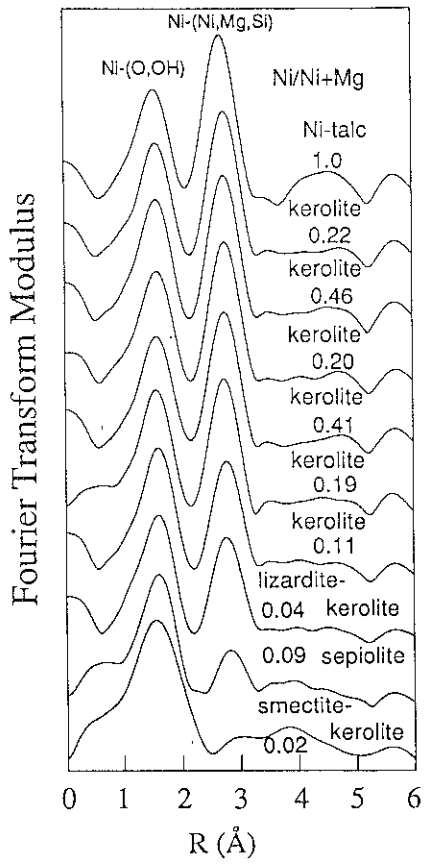


FIGURE IV.B.13 : RDF d'une série de phyllosilicates nickélifères de Yougoslavie (Manceau et Maksimovic, non publié).

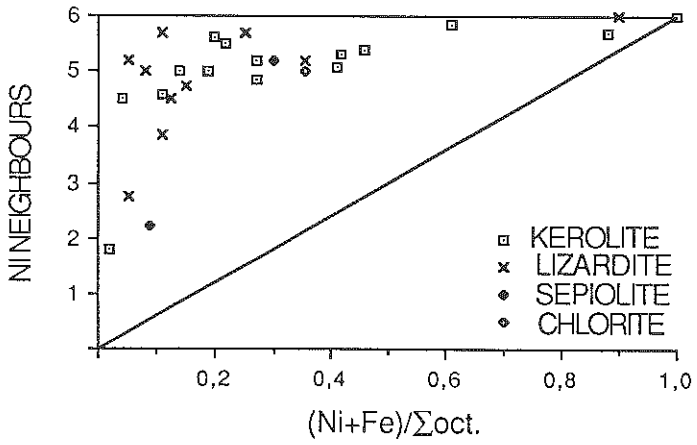


FIGURE IV.B.14 : Nombre de proches voisins Ni déterminé par EXAFS dans les argiles nickélifères de Nouvelle-Calédonie et de Yougoslavie.

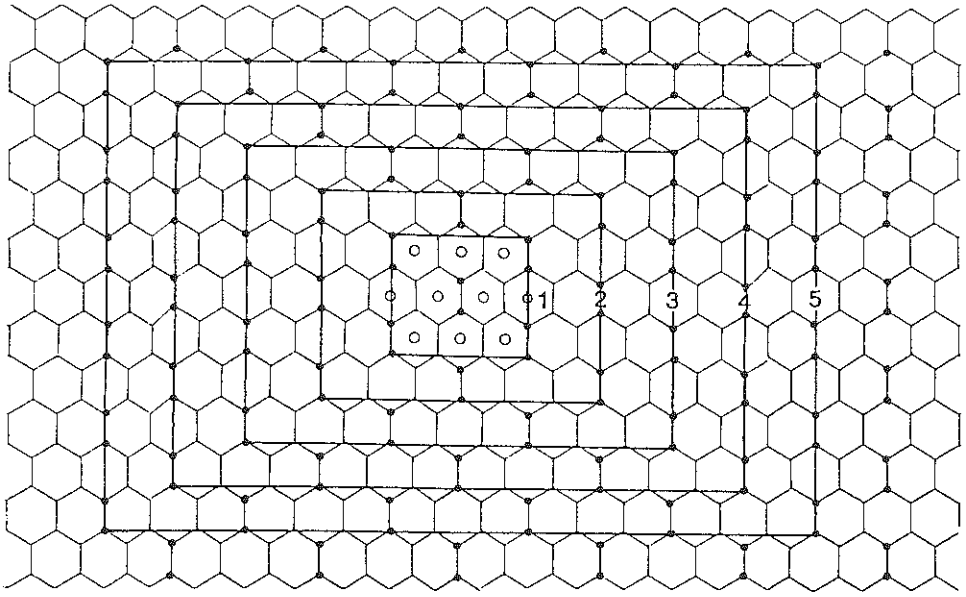


FIGURE IV.B.15 : Modèles de distribution des atomes de nickel dans les argiles.

IV.B.2.3.2. Distribution des lacunes dans la montmorillonite et la beidellite

La charge des feuillets de smectite dioctaédrique est soit d'origine octaédrique (Mt), tétraédrique, ou une combinaison des deux (Bd). Le test Hofmann-Klemen est classiquement utilisé pour déterminer l'origine de la charge et donc la nature minéralogique de la smectite. Par exemple, dans le cas d'une charge d'origine octaédrique, celle-ci est totalement compensée par migration des cations interfoliaires vers des cavités octaédriques vacantes au cours d'un chauffage vers 250-400°C. Cette migration s'accompagne d'une perte de la capacité d'échange. Cet effet Hofmann-Klemen a été réalisé sur la montmorillonite de Camp Bertaux et la beidellite de Rupsroth (RFA) (smectites *cis*-vacantes; Mering et Oberlin, 1967; Besson et Tchoubar, 1972) échangées au nickel afin de sonder la distribution des lacunes entre les sites M2 (Besson et Manceau, non publié). Les fonctions de distribution radiale indiquent qu'en position interfoliaire, les atomes de nickel n'ont aucun proche voisin cationique (Fig. IV.B.16), par contre après migration à 400°C, la présence d'un second pic témoigne de l'incorporation du nickel dans le feuillet octaédrique. Les contributions expérimentales cation-cation sont comparées sur la figure IV.B.17a avec celle de la sépiolite de la figure IV.B.13 (#Ni/Ni+Mg=0.09). Les phases et amplitudes des spectres de la beidellite et de la montmorillonite sont très proches de celles de la sépiolite naturelle où les atomes de nickel sont entourés par 2.6Ni+3.4Mg+4Si, ce qui témoigne d'un ordre chimique semblable. L'ajustement des spectres expérimentaux de la beidellite et de la montmorillonite conduit respectivement à 2.0Ni+4.6Mg+4(Si,Al) et 1.4Ni+3.0Mg+4Si avec une précision d'environ ±0.5at. (Fig. IV.B.17b). Nous avons également représenté sur la figure IV.B.17b la contribution théorique 6Al à 3.00Å + 4Si à 3.21Å qui correspondrait au cas où les lacunes occuperaient toutes le même site cristallographique : *cis*-droit ou *cis*-gauche (Fig. IV.B.18a). On voit d'emblée que ce modèle de distribution ne correspond pas à la réalité puisque dans ce cas l'onde associée à cette couche atomique serait décallée d'environ π à 6Å^{-1}. Ce résultat a deux conséquences sur la structure du feuillet octaédrique.

- Compte tenu du fait que la spectrocopie infrarouge et la microscopie électronique indiquent que les sites *cis*-droit et *cis*-gauche ne sont jamais simultanément vacants, les résultats EXAFS ne peuvent s'interpréter que par une tendance à l'ordre des lacunes (L) parallèlement à l'axe a (Fig. IV.B.18b).

- Ce modèle de distribution n'explique pas pourquoi les atomes de nickel forment des clusters de petite dimension. Par exemple dans le cas de la bédeillite de Rupsroth de formule structurale $(Si_{7.73}Al_{0.27})(Al_{3.37}Mg_{0.63})O_{20}(OH)_4$, une distribution aléatoire le long de l'axe a des atomes de nickel après migration donnerait l'environnement cationique suivant : 0.32Ni+4(Al,Mg)+1.68L. La ségrégation des atomes de nickel en petits clusters dans la bédeillite et la montmorillonite indique que les atomes de magnésium, qui sont responsables de la charge du feuillet, sont eux-mêmes ségrégés. En d'autres termes, ces smectites dioctaédriques renferment des ilôts trioctaédriques après effet Hofmann-Klemen.

IV.B.2.3.3. Distribution des cations Fe et Mg dans la série annite-phlogopite

De nombreuses études diffractométriques et spectroscopiques ont été réalisées sur les micas trioctaédriques conduisant à une description très précise de leur structure (voir i.e. Bailey, 1984; Rossman, 1984). Concernant l'ordre-désordre des cations du feuillet octaédrique, les études en RMN (Sanz et Stone, 1977) et Mössbauer (voir i.e. Dyar, 1987) ont démontré l'absence d'ordre des atomes de fer entre les sites M_1 et M_2. Par ailleurs la RMN du proton (Kalinichenko et al., 1975) révèle que la distribution des cations octaédriques s'écarte d'une loi statistique basée sur la teneur en fer et magnésium. Enfin, Sanz et Stone (1979, 1983a,b) ont démontré que les ions ferreux ne partagent pas de liaison avec les anions F^- qui sont étroitement associés aux atomes de magnésium. Une étude EXAFS de la distribution des atomes de fer a été entreprise récemment par Manceau et al. (1990) sur les échantillons étudiés en RMN par Sanz et Stone afin de confronter les résultats obtenus par chacune des spectroscopies.

Les contributions EXAFS des paires cation-cation de trois biotites (#B1, #B8, #NB, Sanz et Stone, 1978, 1983a,b) sont tracées sur la figure IV.B.19. L'amplitude de l'onde de l'échantillon NB est plus faible que celle de l'échantillon B1 à cause de l'augmentation du nombre de voisins magnésium. Ce résultat est en accord avec l'analyse chimique qui indique que #NB is enrichi en Mg : $[Fe/Fe+Mg]_{B1}$= 0.54 , $[Fe/Fe+Mg]_{NB}$= 0.13. Plus intéressant est la similitude des spectres de #B1 et #B8 malgré le fait que ce dernier soit environ deux fois moins riche en fer que #B1 : $[Fe/Fe+Mg]_{B8}$= 0.33. Ce résultat montre clairement que la distribution des atomes de fer et de magnésium n'est pas aléatoire dans #B8, ce qui est en accord avec les données de la RMN. L'environnement chimique des atomes de fer a été déterminé dans tout une

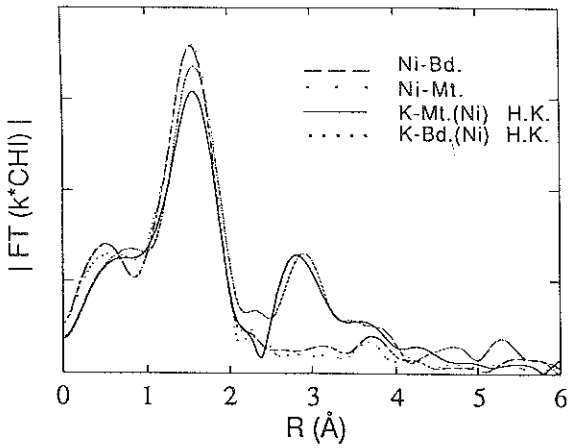
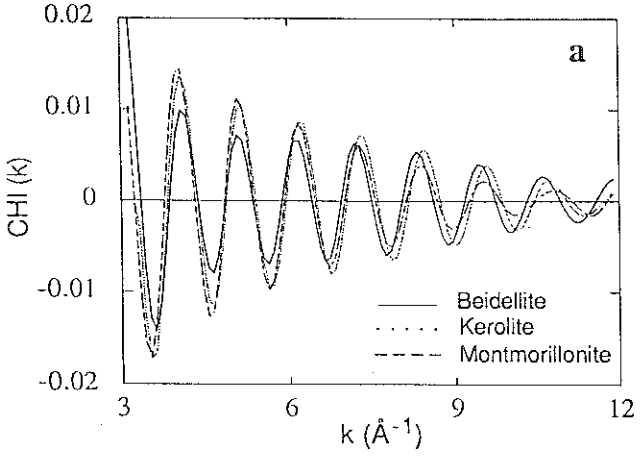


FIGURE IV.B.16 : Evolution des RDF de la montmorillonite et de la beidellite échangées au nickel (Exch.) et après chauffage à 400°C (H.K) (Besson et Manceau, non publié).



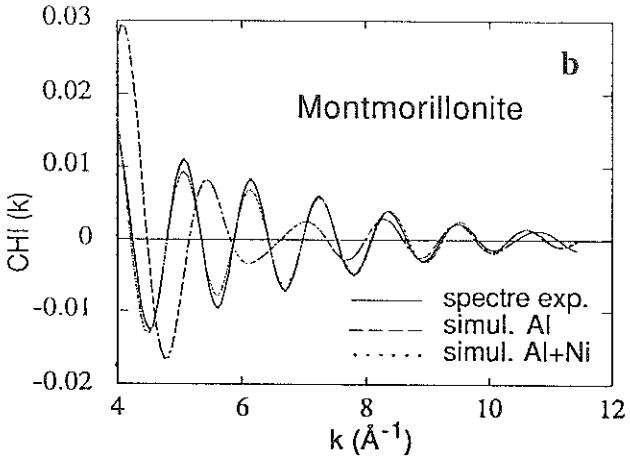


FIGURE IV.B.17 : (a) Comparaison de la contribution cation-cation de la montmorillonite et de la beidellite nickélifères chauffées à 400°C avec celle de la sépiolite de Yougoslavie (Ni/Ni+Mg=0.09). (b) Simulations du spectre de la montmorillonite en supposant soit 6Al à 2.99Å + 4Si à 3.21Å, soit 1.4Ni + 3Mg à 3.05Å + 4Si à 3.21Å (Besson et Manceau, non publié).

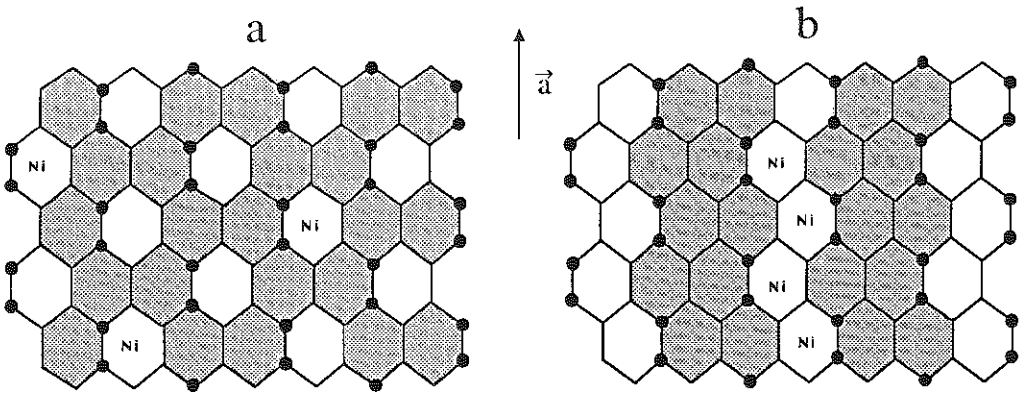


FIGURE IV.B.18 : Modèles de distribution des lacunes dans la montmorillonite et la beidellite.

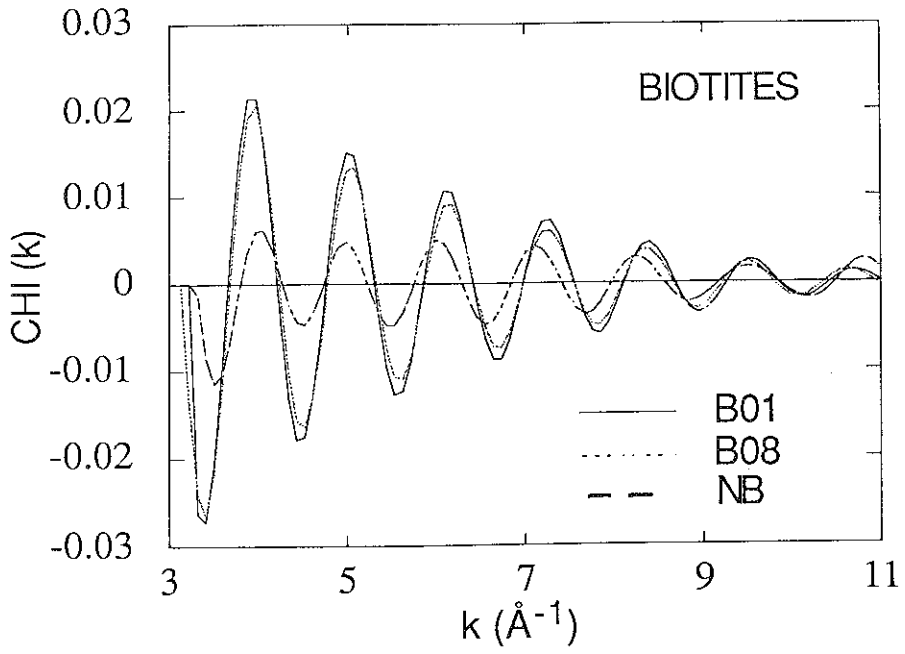


FIGURE IV.B.19 : Contributions cation-cation de biotites à différentes teneur en fer (Manceau et al., 1989).

série de micas triocataédriques (Manceau et al., 1990). Comme l'ont déjà signalé Kalinichenko et al. (1975) suite à leur étude en RMN, l'écart à la répartition aléatoire est très variable d'un mica à l'autre, et ces différences sont très certainement à mettre en relation avec les conditions de formation, à savoir une augmentation de l'ordre chimique avec la température de cristallisation.

IV.B.2.3.4. Cristallogénèse de smectite ferrique

La synthèse de smectite ferrifère peut être réalisée en conditions oxydantes par vieillissement de coprécipités silico-ferriques à stœchiométrie de TOT (Decarreau et al., 1987b). Ces auteurs ont précisé par spectroscopie d'absorption x la structure locale des gels fraîchement précipités, puis suivi son évolution au cours de la cristallogénèse. Bien que les gels immatures apparaissent comme "amorphes" en diffraction des rayons x, il existe un début d'organisation à l'échelle de quelques angströms. La présence de proches voisins Fe distants d'environ 3.00Å laisse penser que ces gels ont déjà une structure locale du type smectite.

IV.B.3. ETUDES DE PHYLLOSILICATES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

Cr	mica, chlorite, smectite	Calas et al. (1984)
Fe	nontronite	Bonnin et al. (1985)
	cristallogénèse de smectite ferrifère	Decarreau et al. (1987b)
	mica, chlorite	Manceau et al. (1988, 1990)
Co	sépiolite	Fukushima et Okamoto (1987, 1988)
		Manceau et Decarreau (1988)
Ni	serpentine, talc, chlorite, sépiolite	Manceau et Calas (1983, 1985, 1986)
	smectite	Decarreau et al. (1987a)
Cu	vermiculite	Ildefonse et al. (1986)

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES ET ARTICLES DE REVUE

Brown G.E. Jr., Calas G., Waychunas G.A. et Petiau J. (1988) : X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. In "*Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*" Hawthorne F.C. Ed., Reviews in Mineralogy Vol. 18, Mineralogical Society of America, 430-512.

Calas G., Petiau J. et Manceau A. (1986) : X-ray absorption spectroscopy of geological materials. *Journal de Physique*. C8, 813-818.

Calas G., Manceau A. et Petiau J. (1988) : Crystal chemistry of transition elements in minerals through x-ray absorption spectroscopy. In *"Synchrotron Radiation Applications in Mineralogy and Petrology "*. Theophrastus Publications S.A., Athène, 77-95.

Hayes T.M. et Boyce J.B (1982) : Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Solid State Physics*, 37, 173-351.

Koningsberger D.C. et Prins R. (1988) X-ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. John Wiley & Sons, 673p.

Lee P.A., Citrin P.H., Eisenberger P. et Kincaid B.M. (1981) : Extended X-ray Fine Structure : its strength and limitations as a structural tool. *Review of Modern Physics*, 53, 769-806.

Manceau A., Combes J.M. et Calas G. (1989) : Chemical and structural applications of x-ray absorption spectroscopy in mineralogy. *Journal de Chimie Physique* , 86, 7/8, 1533-1545.

Petiau J., Calas G. et Sainctavit Ph. (1987) Recent developments in the experimental studies of XANES. *J. Physique*, 48, C9, 1085-1096.

Stern E.A. et Heald S.M. (1983) : Basic principles and applications of EXAFS. In *Handbook on synchrotron radiation*, E.E. Koch Ed., North Holland, Ch. 10.

Teo B.K. (1986) EXAFS : basic principles and data analysis. *Inorganic Chemistry Concepts Vol. 9*, Springer Verlag, 349p.

REFERENCES SUR LES PHYLLOSILICATES

Bailey S. W. (1984) : Crystal chemistry of the true micas. In "*Reviews in Mineralogy*", vol. 13, Mineralogical Society of America. Bailey Ed.,145-177.

Besson G. et Tchoubar C. (1972) : Determination du groupe de symétrie de la bédeillite. C.R.A.S., 275, 633-636.

Bonnin D., Calas G. Suquet H. et Pezerat H. (1985) : Site occupancy of Fe^{3+} in Garfield nontronite : a spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.*, 12, 55-64.

Brindley G.W., Bish D.L. et Hsien Ming Wan (1979) : Compositions, structures and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. *Amer. Miner.* 64, 615-625.

Calas G., Manceau A., Novikoff A. et Boukili H. (1984) : Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo Formoso (Bahia, Brésil). *Bulletin de Minéralogie*. 107, 755-766.

Decarreau A., Colin F., Herbillon A., Manceau A., Nahon D., Paquet H., Trauth-Badaud D. et Trescases J.J. (1987a) : Domains segregation in Ni-Fe-Mg bearing smectites. *Clays Clay Miner.*, 35, 1, 1-10.

Decarreau A., Bonnin D., Badaut-Trauth D., Couty R., et Kaiser P. (1987b) : Synthesis and crystallogenesis of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Miner.*, 22, 207-223.

Dyar M. D. (1987) A review of Mössbauer data on trioctahedral micas : evidence for tetrahedral Fe^{3+} and cation ordering. *Amer. Miner.*, 72, 102-112.

Gérard P. et Herbillon A.J. (1983) : Infrared studies of Ni-bearing clay minerals of the kerolite-pimelite series. *Clays Clay Miner.*, 31, 143-151.

Fukushima, Y. et Okamoto, T. (1987) : Extended x-ray absorption fine structure study of cobalt-exchanged sepiolite: *Proc. Int. Clay Conf., Denver, 1985*, L. Schultz, H. van Olphen, and F. A. Mumpton, eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 9-16.

Fukushima, Y. et Okamoto, T. (1988) : Extended x-ray absorption fine structure study of cobalt-exchanged sepiolite : reply. *Clays Clay Miner.*, 36, 384.

Ildefonse P., Manceau A., Prost D. et Toledo Groke M.C. (1986) : Hydroxy Cu-vermiculite resulting from weathering of Fe biotites at Salobo (Carajas, Bresil). *Clays Clay Miner.*, 34, 338-345.

Joswig W., Fuess H., Rothbauer R., Takeuchi Y. et Mason S. A. (1980) : A neutron diffraction of a one-layer triclinic chlorite (penninite). *Amer Miner* 65:349-352.

Kaiser P., Bonnin D., Frétigny C., Cortes R. et Manceau A. (1989) : Etude EXAFS en polarisation de composés lamellaires. *Nouveau Journal de Chimie Physique* (sousmis).

Kalinichenko A. M., Matyash I. V., Khomyak T. P. et Pavlishin V. I. (1975) : Distribution of octahedral cations in biotite according to the data of proton magnetic resonance. *Geochemistry Int'l.* 12, 18-24.

Mac Kale A. G., Veal B. W., Paulikas A. P., Chan S. K. et Knapp G. S. (1988) : Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 12, 3763-3768.

Maksimovic Z. (1966) : βkerolite-pimelite series from Goles Moutain, Yugoslavia. *Proceedings of the International Clay Conference, Israel.* 97-105.

Maksimovic Z. (1973) : Nickel clay minerals in some laterites bauxite and oolitic iron ores. *6th Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Prague.* 119-134.

Maksimovic Z. (1981) : Types of the fossil weathering of ultramafic rocks in SE Europe. *Bulletin de l'Académie Serbe des Sciences et des Arts.* 21, 13-26.

Manceau A. et Calas G. (1983) : Short and medium range order in nickeliferous clay minerals by X-ray absorption spectroscopy. *Proceeding 5th Meeting of the European Clay Groups.* 547-552.

Manceau A., Calas G. et Petiau J. (1985) : Cation ordering in Ni-Mg phyllosilicates of geological interest. In "*EXAFS and Near Edge Structure III.*" Ed. Springer Verlag, 358-361.

Manceau A., et Calas G. (1985) : Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *Amer. Miner.*, 70, 549-558.

Manceau A. et Calas G. (1986) : Ni-bearing clay minerals. 2. X-ray absorption study of Ni-Mg distribution. *Clay Miner.*, 21, 341-360.

Manceau A., Bonnin D., Kaiser P. et Frétigny C.(1988) : Polarized EXAFS of biotite and chlorite. *Phys. Chem. Miner.*, 16, 180-185.

Manceau A. et Decarreau A.(1988): Extended x-ray absorption fine structure study of cobalt-exchanged sepiolite: a comment on the paper by Fukushima and Okamoto. *Clays Clay Miner.*, 36, 382-383.

Manceau A., Bonnin D., Stone W.E. et Sanz J. (1990) : Distribution of Fe in the octahedral sheet of trioctahedral micas by polarized EXAFS. Comparison with NMR results. *Phys. Chem. Miner.* (soumis).

Mering J. et Oberlin A. (1967) : Electron optical study of smectites. *Clays Clay Miner.* Proc. 5th Conf. Pittsburg, 3-25.

Mondésir H. (1987) : Le système Ni-Mg-Si-H_2O entre 25 et 250°C : mesure des coefficients de partage solide/solution pour le couple Ni/Mg. Cristallochimie et stabilité des lizardites, talcs, kérolites et stévensites de synthèse. *Thèse Université d'Orsay.* 185p.

Roosman G. R. (1984) : Spectroscopy of micas. In "*Reviews in Mineralogy*", vol. 13, Mineralogical Society of America. Bailey Ed.,145-177.

Rule A. C. et Bailey S. W. (1987) : Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinochlore. Clays Clay Miner 35:129-138

Sanz J. et Stone W. E. E. (1977) : NMR study of micas. I. Distribution of Fe^{2+} ions on the octahedral sites. *J. Chem. Phys.* 67, 3739-3743.

Sanz J. et Stone W.E.E (1978) The location and content of iron in natural biotites and phlogopites : a comparison of several methods. *Clay Miner.*, 13, 45-52.

Sanz J. et Stone W. E. E. (1979) : NMR study of micas. II, Distribution of Fe^{2+}, F^-, and OH^- in the octahedral sheet of phlogopites. *Am. Miner.*, 64, 119-126.

Sanz J. et Stone W. E. E. (1983a) : NMR study of micas. III. The distribution of Mg^{2+} and Fe^{2+} around the OH groups in micas. *J. Phys.* C16, 1271-1281

Sanz J. et Stone W.E.E (1983b) : NMR applied to minerals ; IV. Local order in the octahedral sheet of micas : Fe-F avoidance. *Clay Miner.*, 18, 187-192.

C. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

INTRODUCTION

Le principe de l'effet Mössbauer est l'émission et l'absorption sans recul de rayonnements γ, par des noyaux atomiques, lors de transitions nucléaires. Ceci n'est possible que lorsque les atomes sont les constituants de solides. Parmi la vingtaine d'éléments présentant des noyaux Mössbauer, seul le fer a donné lieu à une spectroscopie très développée, et ceci pour des raisons de source de rayonnement. Pour cet élément le noyau stable Mössbauer est ^{57}Fe (abondance naturelle 2,245 %) et la source radioactive est ^{57}Co, dont la demie vie est 270 jours. D'autre part l'énergie des photons γ mis en jeu étant basse (E_γ = 14,4 KeV) la fraction (f) du rayonnement absorbé sans recul est élevée même à température ambiante. Par comparaison, pour l'autre noyau Mössbauer éventuellement intéressant dans la cristallochimie des argiles, le nickel, la source ^{61}Cu a une demie de vie de 99 minutes. Seule la spectroscopie Mössbauer du fer, élément présent dans pratiquement toutes les familles de minéraux argileux, sera donc abordée ici.

Toute spectroscopie nécessite, pour sa mise en oeuvre, une source polychromatique. En spectroscopie Mössbauer ceci est obtenu par effet Doppler : la source monochromatique est animée d'une vitesse variable et contrôlée (V) par rapport à l'absorbant. La modulation en énergie est donnée par $\triangle E = E .V/C$. Pour le noyau ^{57}Fe, 1mm/s = $4{,}8.10^{-8}$ eV. Classiquement les spectres d'absorption Mössbauer sont toujours présentés avec une abscisse énergétique exprimée en mm/s.

IV.C.1. INTERPRETATION DES SPECTRES MÖSSBAUER

Le noyau ^{57}Fe, de spin I = 1/2 dans son état fondamental, a un premier état exité de spin I = 3/2, situé à environ 14,4 KeV. Les informations contenues dans un spectre Mössbauer sont liées aux modifications des énergies de ces niveaux nucléaires sous l'influence de champs électriques et/ou magnétiques.

IV.C.1.1. Déplacement isomérique

Les fonctions d'ondes des orbitales (s) ayant une valeur non nulle au noyau, il en résulte un décalage des niveaux nucléaires donné par :

$$\delta = C[\Psi_{ns}(o)^2_{ref} - \Psi_{ns}(o)^2_{ech}].\triangle R/R,$$

ou $_{ns}(o)$ représente la densité électronique au noyau des orbitales (s) de l'échantillon (éch) et d'une référence (réf), (en général le fer métal). $\triangle R/R$ est la différence de rayon normalisé du noyau dans l'état fondamental et exité ($\triangle R/R$ est <o pour ^{57}Fe) (fig. IV.C.1a). Le déplacement isomérique sera donc sensible à la valence de l'élément et à la nature des liaisons chimiques avec les ligands environnants.

IV.C.1.2. Effet quadrupolaire électrique

Dans un environnement électronique de symétrie cubique les niveaux fondamental et excité de ^{57}Fe sont dégénérés (2I+1) fois. Lorsqu'un gradient de champ électrique (GCE) existe, un lever de dégénérescence du niveau excité intervient (fig. IV.C.1b). Deux transitions sont alors possibles et le spectre Mössbauer prend la forme d'un doublet. L'effet quadrupolaire est alors exprimé par :

$$\triangle E_Q = 1/2\, e^2 Q\, V_{zz}\, (1+\eta^{2/3})^{1/2},$$

où Q est le moment quadrupolaire du noyau (de valeur +0,2 pour ^{57}Fe)

V_{zz} est la composante principale du GCE

η est un terme décrivant l'asymétrie du GCE

Le GCE est la résultante de deux contributions : un terme de valence (q_{val}) qui rend compte de l'inégale occupation des orbitales 3d ; un terme de réseau (q_{lat}) dû à la répartition des charges autour de l'atome de fer, et quantitativement moins important. Pour Fe^{3+} (de structure $3d^5$), généralement de configuration haut spin dans les réseaux silicatés, le terme (q_{val}) est, au moins en première approximation, égal à zéro. Pour Fe^{2+} les termes (q_{val}) et (q_{lat}) sont de signes opposés.

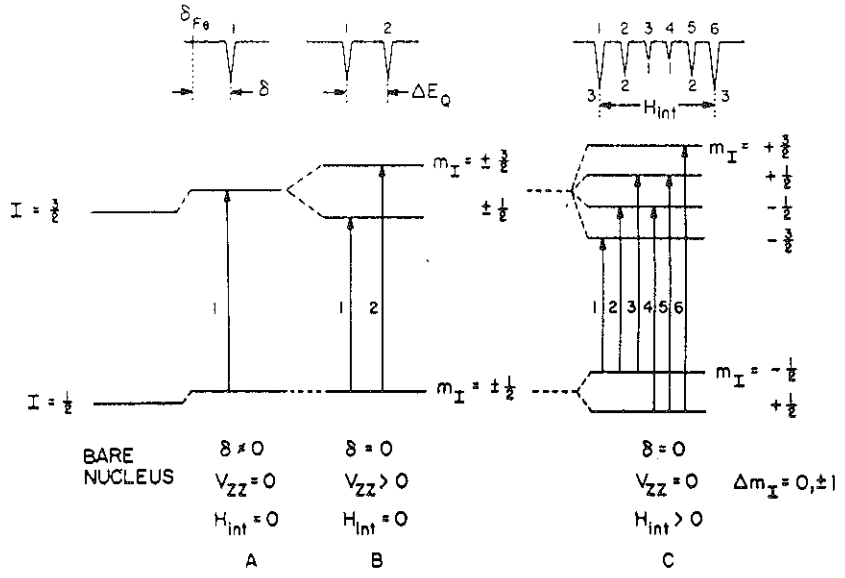


Fig. IV.C.1. Diagramme schématique des niveaux d'énergie de ^{57}Fe en fonction de l'environnement chimique, du gradiant de champ électrique (V_{zz}) et du champ magnétique interne (Hint.). δ = déplacement isomérique ; Δ = écart quadrupolaire.

IV.C.1.3. Intéraction magnétique

Lorsque le noyau sonde Mössbauer est soumis à un champ magnétique (d'origine interne ou appliqué), les 2I + 1 niveaux nucléaires sont séparés. L'énergie des différents niveaux est donnée par : $Em = -g_n \mu_n m_I H$, où g_n est le facteur gyromagnétique nucléaire, H le champ magnétique, μ_n le moment magnétique nucléaire du noyau. Du fait des règles de sélection réglant les transitions entre niveaux ($\Delta ml = 0 \pm 1$) six raies sont observées sur les spectres Mössbauer à composante magnétique (fig. IV.C.1c).

De tels spectres seront observés pour des températures inférieures au point de Curie (Tc pour les composés ferromagnétiques) et au point de Neel (Tn pour les composés antiferromagnétiques), au-dessous desquelles un ordre magnétique interne aux minéraux existe.

IV.C.2. LES SPECTRES MÖSSBAUER EXPERIMENTAUX DES PHYLLOSILICATES

IV.C.2.1. Le type de spectres obtenus

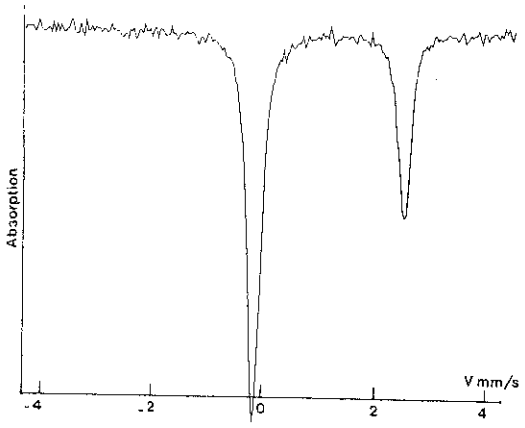
Pour les argiles les plus riches en fer, comme les nontronites et la ferripyrophyllite, les températures d'apparition d'un ordre magnétique sont très basses :

.ferripyrophyllite 4,2 k (COEY *et al.* 1984)

.nontronite 1,3 à 4,2 k (CARDILE *et al.* 1986, BONNIN 1981).

Pour ces minéraux, et à fortiori pour des argiles moins riches en fer, les spectres Mössbauer réalisés à température ambiante ou à celle de l'azote liquide (77K) ne comporteront que des doublets gradrupolaires. Ceci permettra, dans une grande majorité de cas, de pouvoir identifier dans un échantillon la part de fer situé dans le réseau des argiles de celui incorporé dans des oxydes et/ou hydroxydes de fer bien cristallisés (1). Seuls les spectres Mössbauer paramagnétiques à composantes quadrupolaires des minéraux argileux seront donc discutés ici.

IV.C.2.2. Les spectres de poudre



Dans la plupart des cas, les spectres Mössbauer d'argiles sont obtenus à partir de poudres. Si la désorientation des éhantillons est correcte, les doublets quadrupolaires obtenus comportent deux raies symétriques et d'égale intensité. Si ce n'est pas le cas, le spectre est dissymétrique par effet de texture (fig. IV.C.2). Néanmoins les deux composantes élémentaires du doublet gardent la même largeur à mi-hauteur. Cependant en orientant la surface de l'échantillon à 54,7° par rapport à la direction du rayonnement , les composantes élémentaires des doublets retrouvent des intensités égales (ERICKSON et WÄPPLING 1976).

Fig. IV.C.2. Spectre Mössbauer à 298K d'un talc hydrothermal.

IV.C.2.3. Les largeurs des raies

Les spectres expérimentaux sont ensuite décomposés en une somme de composantes élémentaires (ici des doublets), chaque raie ayant un profil lorentzien. Ceci est classiquement réalisé à l'aide d'un programme informatique d'ajustement par moindres carrés. Pour chaque doublet les paramètres ajustables sont l'écart quadrupolaire (Δ), le déplacement isomérique δ, la largeur (Γ) et l'intensité des raies. Plusieurs remarques doivent être faites :

- Le profil Lorentzien des raies n'est conservé que si l'échantillon peut être considéré comme un absorbeur fin, c'est-à-dire contenir au plus 0,2 mg de ^{57}Fe par cm^2.

- La largeur expérimentale observée intègre les élargissements dûs à la source et à l'absorbant. La largeur théorique Γ_o pour ^{57}Fe, calculée à partir de la durée de vie de l'état excité, est 0,194 mm/s. En pratique, les sources ^{57}Co diluées dans du platine ou du rhodium donnent des raies monochromatiques de largeur 0,22 et 0,23 mm/s. En aucun cas les spectres expérimentaux ne peuvent être ajustés à l'aide de composantes ayant des largeurs inférieures à 0,24 mm/s.

---

(1) La diminution de la taille des particules et/ou la substitution des atomes de fer par des ions comme l'aluminium, perturbent les propriétés magnétiques des composés riches en fer comme la goethite, l'hématite, etc.., pouvant aller jusqu'à faire disparaître l'ordre magnétique interne du minéral (superparamagnétisme). Le spectre Mössbauer ne comporte plus alors que des composantes quadrupolaires. En abaissant plus ou moins la température de l'échantillon on retrouve l'ordre magnétique (voir MURAD 1987).

- Si il est nécessaire de donner la même largeur aux deux raies d'un même doublet, aucune considération théorique ne légitime d'assigner une largeur fixe à tous les doublets d'un même spectre. La largeur naturelle observée intègre les effets de nombreux facteurs d'origine physiques et chimiques, dont les intéractions avec les atomes voisins, et a donc peu de chance d'être identique d'un doublet à un autre. Nous verrons plus loin que ceci peut avoir d'importantes conséquences sur l'interprétation des signaux observés.

IV.C.2.4. La surface des signaux

L'amplitude d'une absorption résonnante (mesurée par la surface d'un signal dans un spectre composite) dépend de l'épaisseur effective de l'échantillon absorbant, $t = nf\sigma_o$, où n est le nombre d'atomes de ^{57}Fe par unité de surface, f le facteur d'absorption sans recul, σ_o la section efficace de capture du ^{57}Fe. Dans la plupart des travaux publiés, on considère que f garde une valeur identique, quelque soit la valence et le site occupé par les atomes de fer. Ceci n'est pas rigoureusement vrai, mais cette approximation reste très raisonnable dans la grande majorité des cas rencontrés (un contre exemple sera présenté plus loin). La surface de chaque signal élémentaire peut alors être considérée comme proportionnelle au nombre d'atomes de fer occupant un site cristallochimique déterminé. Ceci n'est bien sûr vrai que dans le cas d'un échantillon se comportant comme un absorbeur fin (voir plus haut).

IV.C.3. ATTRIBUTION DES SIGNAUX MÖSSBAUER

Nous allons examiner maintenant la possibilité d'attribuer, dans un spectre Mössbauer, une composante élémentaire (doublet) à un type d'atome de fer dans un site cristallochimique déterminé.

IV.C.3.1. Détermination de l'état d'oxydation du fer

C'est l'application la plus commune de cette spectroscopie. Les valeurs des écarts quadrupolaires et des déplacements isomériques permettent de différencier les doublets, mais le dernier paramètre est le plus efficace (fig. IV.C.3). L'origine des différences de valeurs de δ observées pour Fe^{3+} et Fe^{2+} vient de l'effet d'écran exercé par les couches 3d sur les orbitales 3s des atomes. Lorsqu'on passe de Fe^{3+}(3d5) à Fe^{2+}(3d6), cet effet d'écran augmente, ayant pour conséquence de diminuer $\Psi_{3s(o)}{}^2$. $\Delta R/R$ étant négatif pour ^{57}Fe, le déplacement isoméique augmente, δ se situe entre 0,1 et 0,5 mm/s pour Fe^{3+} et entre 0,9 et 1,3 pour Fe^{2+}. Les valeurs sont bien discriminées et l'identification des deux états de valence du fer ne pose en général pas de problème.

Les valeurs de Δ peuvent également servir de guide dans la détermination de l'état d'oxydation, particulièrement quand les sites cristallographiques contenant les atomes de fer ne présentent pas de distorsion importante. En général, les valeurs mesurées de Δ pour le Fe^{3+} sont petites (souvent <1 mm/s), tandis que celles de Fe^{2+} sont grandes (2 à 3,5 mm/s). Le rapport atomique Fe^{2+}/Fe^{3+} peut donc être estimé facilement, si l'on admet que les valeurs du facteur f d'absorption sans recul est le même pour les deux atomes. De nombreuses comparaisons entre les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer et analyse chimique confirment cette hypothèse. La seule exception connue à cette règle concerne le Fe^{2+} interfoliaire (DIAMANT et PASTERNAK 1982). A température ambiante seul le Fe^{3+} est observé sur le spectre Mössbauer, tandis qu'à 77K deux composantes, l'une due à Fe^{3+}, l'autre à Fe^{2+}, apparaissent (fig. IV.C.4). A 298K, le facteur f du Fe^{2+} est alors trop faible pour qu'il puisse être observé.

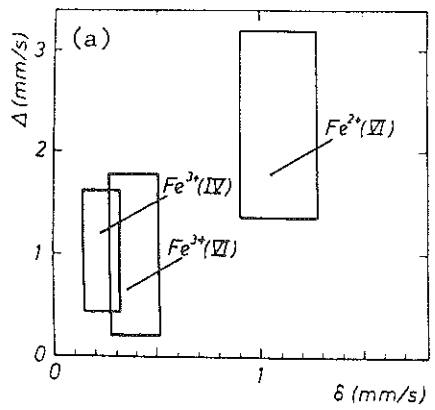


Fig. IV.C.3. Domaines de variation de l'écart quadrupolaire et du déplacement isomérique dans les silicates (298K).

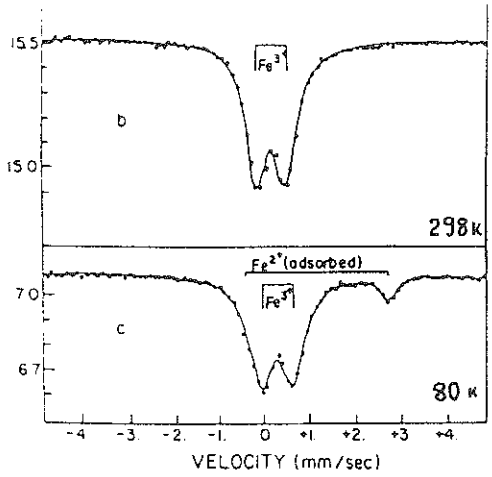


Fig. IV.C.4. Spectres Mössbauer de montmorillonite Fe à 298 et 80K (d'après Diamant et Pasternak 1982).

IV.C.3.2. Localisation des atomes de fer dans un site donné.

Répartition entre sites tétraédriques et octaédriques

Il est classiquement admis que Fe^{2+} dans les phyllosilicates occupe exclusivement des sites octaédriques. Le problème posé ici se ramène donc en la répartition des atomes de Fe^{3+} entre tétraèdres et octaèdres. Bien qu'initialement contesté (RICHARDSON 1975), il semble maintenant bien établi que Fe^{3+} en site tétraédrique puisse être identifié par de faibles valeurs de déplacement isomérique. Comparons par exemple les spectres Mössbauer de la ferripyrophyllite (COEY *et al.* 1984) $Fe_2^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$ où l'essentiel du Fe^{3+} est en site octaédrique à celui d'une ferriphlogopite $KMg_3(Si_3Fe^{3+})O_{10}(OH)_2$ (ANNERSTEN *et al.* 1971) où Fe^{3+} est en site tétraédrique (fig. IV.C.5). Dans le premier cas les paramètres Mössbauer sont δ = 0,36 mm/s et Δ = 0,18 mm/s, tandis que pour le second δ = 0,17 mm/s et Δ = 0,50 mm/s. Plus généralement, pour un minéral donné, le déplacement isomérique de Fe^{3+} en site tétraédrique est de 0,15 à 0,20 mm/s plus petit que celui de Fe^{3+} octaédrique. Par contre, l'ensemble des données disponibles rendent impossible l'établissement d'une loi générale reliant les valeurs de Δ et la coordinance de Fe^{3+}.

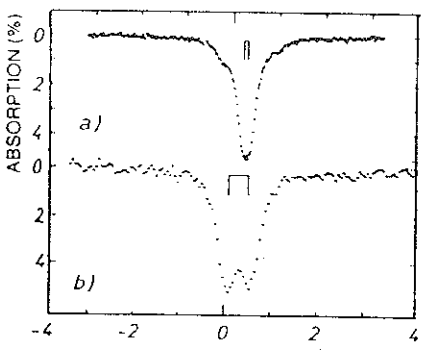


Fig. IV.C.5. Spectres Mössbauer de ferripyrophyllite (a) et ferriphlogopite (b) (298K) (d'après Coey 1980).

Il faut noter ici que pour la plupart des minéraux argileux, la quantité de fer tétraédrique (par rapport au fer total) reste faible. Il en résulte que les spectres Mössbauer ne présentent en général pas de traits caractéristiques permettant une identification certaine de fer dans ce site (épaulement, dissymétrie du spectre). La présence du fer tétraédrique est alors uniquement déduite du meilleur ajustement du spectre expérimental par une somme de doublets quadrupolaires dont l'un est attribué à Fe^{3+} tétraédrique. Une confirmation du résultat par une autre technique comme l'absorption des rayonnements X par exemple (voir ci-dessus) est alors souhaitable.

Détermination du site et de l'environnement du fer au sein de la couche octaédrique.

Cet aspect de la spectroscopie Mössbauer des phyllosilicates a été abondamment traitée dans les 15 dernières années. Les paramètres Mössbauer des doublets élémentaires composant ces spectres sont-ils à même de nous renseigner sur la nature du site occupé par les atomes de fer (site M_1 avec les groupements (OH) en position trans et site M_2 dont les (OH) sont en position cis) et/ou sur l'environnement chimique autour de ces sites. Deux types de données ont été utilisés pour tenter de résoudre ce problème :

- l'établissement de modèles du gradient de champ électrique
- la mesure des surfaces des signaux élémentaires.

La première approche consiste à calculer pour chaque type de site cristallographique la composante $q_{(lat)}$ du G.C.E. en utilisant un modèle de charges ponctuelles. Les contributions individuelles de ces charges diminuent en $1/r^3$. Aussi les anions de la 1^e couche de coordination (O, OH) et les cations premiers voisins de la seconde couche de coordination déterminent principalement les valeurs du G.C.E. autour des atomes de fer. Les modèles réalisés prennent en compte les atomes situés à moins de 20Å de distance du fer.

La deuxième considération, plus pragmatique, prend en compte le fait que la surface du signal correspondant au site M_1 ne peut en aucun cas correspondre à plus d'un atome de fer par maille (pour 4Si).

Les modèles de charges ponctuelles mettent clairement en évidence que la valeur du terme $q_{(lat)}$ pour les sites M_1 est deux fois plus grande que celle calculée pour les sites M_2 (GOODMAN 1976 par exemple). Se fondant sur ces résultats, des attributions de signaux dans les spectres Mössbauer très nombreuses ont été faites. Nous discuterons séparément les problèmes du fer trivalent et divalent.

. *Le fer trivalent*

Des modèles de charges ponctuelles, on déduit que dans les spectres Mössbauer le doublet ayant le plus faible écart quadrupolaire correspond au site M_2, tandis que celui présentant l'écart quadrupolaire le plus large est attribué au site M_1. Ceci semble cohérent avec l'allure du spectre Mössbauer de la ferripyrophyllite (fig. 5). Ce minéral ferrique dioctaèdrique possède une couche octaédrique trans vacante (CHUKKROV *et al.* 1979). Le doublet intense représentant 80% de la surface totale du spectre est attribuable à Fe^{3+} en site M_2. L'écart quadrupolaire Δ = 0,18 mm/s est faible.

Cette approche a été utilisée pour rendre compte des spectres Mössbauer des glauconites (ROZENSON et HELLER-KALLAI 1978, McCONCHIE *et al.* 1978), des smectites (ROZENSON et HELLER-KALLAI 1977), des biotites (ANNERSTEN 1974, BANCROFT et BROWN 1975). Seuls CARDILE et JOHNSTON (1986) permutent l'attribution des doublets pour les spectres Mössbauer des montmorillonites.

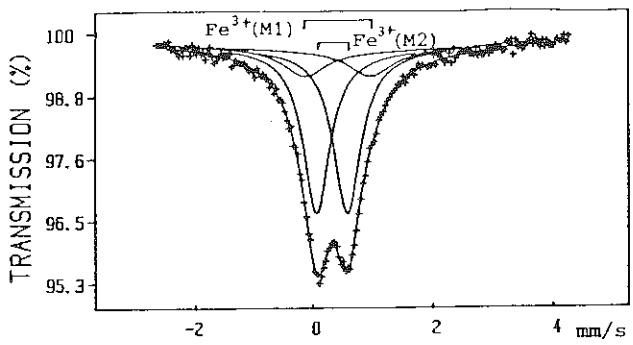
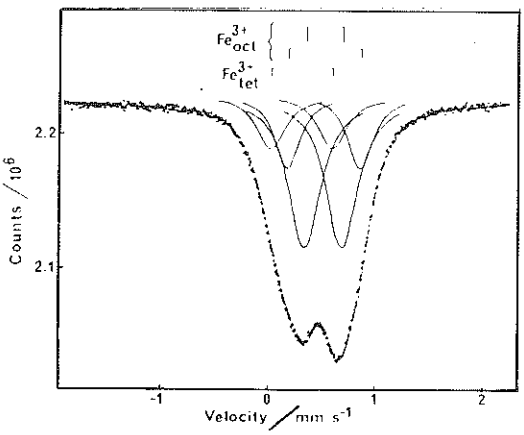


Fig. IV.C.6. Spectre Mössbauer de smectite (298K).

Ce large consensus ne doit cependant pas masquer la réalité de certains problèmes. Pour de nombreux échantillons, le spectre Mössbauer ne présente qu'un large doublet ayant les caractéristiques de Fe^{3+} octaédrique. Les doublets élémentaires attribués aux deux sites M_1 et M_2 ne sont pas résolus et présentent un large domaine de recouvrement (fig. IV.C.6). Aussi la valeur de l'écart quadrupolaire du doublet externe est uniquement déduite de la modèlisation du spectre.

D'autre part, ce type d'attribution des doublets Mössbauer du Fe^{3+} est mise en défaut dans l'analyse des spectres des nontronites et des céladonites (GOODMAN 1978, DAYNYAK et DRITS 1987).

Les études réalisées par diffraction des rayons X et des électrons montrent que ces minéraux dioctaédriques possèdent des couches octaédriques avec les cavités M_1 vides (voir la bibliographie dans DAYNYAK et DRITS 1987). Pour les nontronites (fig. IV.C.7) ce doublet externe généralement identifié ne peut correspondre à des atomes de Fe^{3+} en site M_1. GOODMAN (1978) suggèra que le doublet externe correspondait à des atomes de Fe^{3+} situés au voisinage de tétraèdres substitués par de l'aluminium. DAYNYAK et DRITS (1987) vérifient cette hypothèse par un modèle de charge ponctuelle, tandis que BONNIN *et al.* (1985) attribue le doublet externe à des zones de défauts dans la structure minérale.



Dans le cas des céladonites, DAYNYAK et DRITS (1987) examinent l'ensemble des environnements possibles d'un ion Fe^{3+} au sein de la couche octaédrique, et déduisent à l'aide d'un modèle de charges ponctuelles les valeurs de Δ correspondantes (tableau). La faible valeur de Δ calculée pour la configuration $3R^{3+}$ est tout à fait cohérente avec celle mesurée sur les spectres de ferripyrophyllite (cf. ci-dessus). Les dépouillements des spectres expérimentaux des céladonites tendent à mettre en évidence une répartition ordonnée des cations R^{3+} et R^{2+}.

Fig. IV.C.7. Spectre Mössbauer de nontronite (77K).

Configuration	Δmm/s
$3R^{3+}$	0,17
$1R^{2+}$-$2R^{3+}$	0,41-0,43
$1R^{3+}$-$2R^{2+}$	0,51-0,52
$3R^{2+}$	0,36

Valeurs calculées de Δ pour différents environnements autour de Fe^{3+} octaédrique dans les céladonites.

Ces deux exemples montrent clairement que les valeurs d'écart quadrupolaire du Fe^{3+} octaédrique peuvent ne pas avoir une signification générale et doivent être interprétés en prenant comme références des minéraux les plus voisins possibles de l'argile étudiée.

. Le fer divalent

Dans les minéraux trioctaédriques Fe^{2+} peut indifféremment occuper les sites M_1 et M_2. Les talcs d'origine hydrothermale contiennent toujours 0.5 à 2% de FeO. Le spectre Mössbauer présente un doublet simple caractérisé par δ =1.13 mm/s et Δ=2,63 mm/s (fig. IV.C.2). Cependant pour des phyllites riches en Fe^{2+} comme la minésotaite ou l'annite, les spectres ne comporte toujours qu'un seul doublet plus ou moins large (fig. IV.C.8). La situation est identique pour les chlorites, bien que les atomes de Fe^{2+} puissent alors se répartir dans 4 sites cristallochimiquement différents. Pour les minéraux T.O.T. les spectres expérimentaux sont fréquemment décomposés en deux doublets comportant un fort recouvrement (fig. IV.C.8). Classiquement le doublet interne, à faible Δ est attribué au site M_1 et le doublet externe au site M_2. Cette attribution est fondée sur deux considérations. La première prend en compte le fait que pour Fe^{2+} le terme $q_{(lat)}$ est de signe opposé à $q_{(val)}$, ce dernier étant de plus grande amplitude. Ceci aboutit pour les orthopyroxènes à des spectres Mössbauer présentant deux doublets bien résolus, celui interne correspondant au site M_2 à forte distorsion.

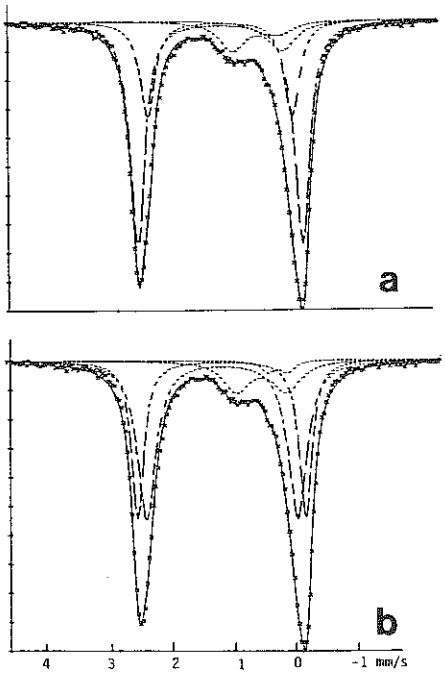


Fig. IV.C.8. Spectre Mössbauer d'annite (298K) : (a) largeurs des doublets contraintes ; (b) largeurs des doublets libres (d'après Levillain 1982).

La seconde dérive de la surface des signaux correspondants lors du traitement mathématique des spectres d'annite par exemple. Lorsque la simulation du spectre expérimental est réalisée en contraignant les **deux doublets à avoir la même largeur**, le doublet externe a une surface environ deux fois plus grande que celle du doublet interne. Cette contrainte sur les largeurs de raies ne peut cependant, comme nous l'avons signalé plus haut, être justifiée théoriquement. Une simulation du spectre expérimental de l'annite laissant les largeurs de raies libres aboutit à deux doublets de Δ similaires mais dont les surfaces relatives sont inversées (LEVILLAIN 1982). Ceci amène à inverser l'attribution des doublets. Le débat reste ouvert et d'autres travaux seront nécessaires pour trancher entre les deux interprétations. Par ailleurs les calculs de GCE effectués par MINEEVA (1978) pour les micas montrent que les variations de Δ imputables aux variations d'environnement cristallochimique sont supérieures à celles strictement liées aux sites M_1 et M_2.

Enfin, une étude récente de spectres Mössbauer de chlorites, effectués à différentes températures, permet à DE GRAVE *et al.* (1987) d'identifier 3 doublets, deux attribuables à Fe^{2+} dans les sites M_1 et M_2 du feuillet T.O.T., le troisième au Fe^{2+} incorporé dans le feuillet brucitique (fig IV.C.9).

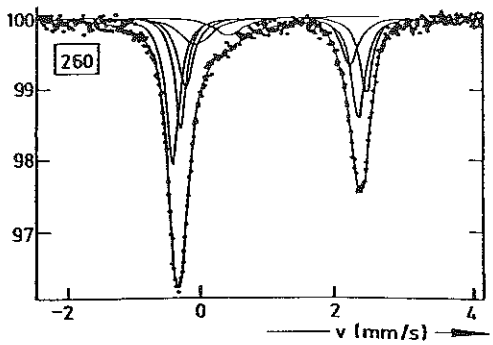


Fig. IV.C.9. Spectre Mössbauer de chlorite (d'après De Grave *et al.* 1987).

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux

BANCROFT G.M. (1973) Mössbauer spectroscopy. An introduction for inorganic chemists and geochemists. Mc Graw Hill, New-York.

CALAS G. (1986) Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux. Soc. Fr. Min. Crist. éditeur, Paris.

FRIPIAT J.J. (1981) Advanced techniques for clay mineral analysis. Developments in Sedimentology, vol. 34. Elsevier Sci. Pub. Comp.

JANOT C. (1972) L'effet Mössbauer et ses applications. Masson et Cie, Paris.

LONG G.J. (1984). Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry...

STEVENS J.G., POLLAK H., LI ZHE, STEVENS V.G., WHITER M., GIBSON J.L. (1983). Mössbauer Handbook : Mineral References and Mineral data. Mössbauer Effect Data Center, Asheville, N.C., U.S.A.

STUCKI J.W., GOODMAN B.A., SCHWERTMANN U. (1987) Iron in soils and clay minerals. NATO-ASI, serie C, vol. 217, D. Reidel Publ. Comp.

Articles de synthèse

BANCROFT G.M. (1979) Mössbauer spectroscopic studies of the chemical state of iron in silicates minerals. J. Phys. (Paris) Colloq. C2, 464-471.

COEY J.M.D. (1980) Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques. The contribution of Mössbauer spectroscopy. Atomic Energy Review, 181, 73-124.

HELLER-KALLAI L. et ROZENSON I. (1981) The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. Phys. Chem. Minerals, 7, 223-238.

ROZENSON I. et HELLER-KALLAI L. (1977) Mössbauer spectra of dioctahedral smectites. Clays and Clay Miner., 25, 94-101.

ROZENSON I., BAUMINGER E.R. et HELLER-KALLAI L. (1979) Mössbauer spectra of iron in 1:1 phyllosilicates. Amer. Miner., 64, 893-901.

Autres références

ANNERSTEN H. (1974) Mössbauer studies of natural biotites. Am. Miner., 63, 1107-1115.

ANNERSTEN H., DEVANARAYANAN S. HÄGGSTRÖM L., WÄPPLING R. (1971) Phys. Status Solidi B 48, K 137.

BANCROFT G.M. et BROWN J.R. (1975) A Mössbauer study of coexisting hornblendes and biotites : quantitative Fe^{3+}/Fe^{2+} ratios. Am. Mineral., 60: 265-272.

BONNIN D. (1981) Propriétés magnétiques liées aux désordres bidimensionnels dans un silicate lamellaire ferrique : la nontronite. Etude par spectrométrie Mössbauer, résonances magnétiques, magnétisme et EXAFS. Thèse Paris, 82 p.

BONNIN D., CALAS G., SUQUET H., PEZERAT H. (1985) Sites occupancy of Fe^{3+} in Garfield nontronite : a spectroscopic study. Phys. Chem. Minerals, 12, 55-64.

CARDILE C.M., JOHNSTON J.H. et DICKSON P.E. (1986) Magnetic ordering at 4.2K and 1.3K in nontronites of different iron contents : a ^{57}Fe Mössbauer study. Clays and Clay Miner., 34, 233-238.

CARDILE C.M. et JOHNSTON J.H. (1986) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of montmorillonites : a new interpretation. Clays and Clay Miner., 34, 307-313.

CHUKROV F.V., ZVYAGIN R.R., DRITS V.A., GARSHKOV A., YERMILOVA L.P., GOILO E.A., RUDNITSKAYA E.S. (1979) The ferric analogue of pyrophyllite and related phases. In Proc. Int. Clay Conf. Oxford 1978, Mortland et Farmers Eds, Elsevier, Amsterdam, 55-64.

COEY J.M.D., CHUKROV F.V. et ZVYAGIN B.B. (1984) Cation distribution, Mössbauer spectra and magnetic properties of ferripyrophyllite. Clays and Clay Miner., 32, 198-204.

DAYNYAK L.G. et DRITS V.A. (1987) Interpretation of Mössbauer spectra of nontronite, celadonite and glauconite. Clays and Clay Miner., 35, 363-372.

DE GRAVE E., VANDENBRUWAENE J. et VAN BOCKSTAEL M. (1987) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy analysis of chlorite. Phys. Chem. Miner., 15, 173-180.

DIAMANT A. et PASTERNAK M. (1982) Characterization of adsorbed iron in montmorillonite by Mössbauer spectroscopy. Clays and Clay Miner., 30, 63-66.

ERICSON T. et WAPPLING R. (1976) Texture effects in 3/2-1/2 Mössbauer spectra. J. Phys. (Paris), Colloq. C6, 37, 719-723.

GOODMAN B.A. (1976) The effect of lattice substitutions on the derivation of quantitative site populations from Mössbauer spectra of 2:1 layer lattice silicates. J. Phys. (Paris) C6, 37, 819-823.

LEVILLAIN C. (1982) Influence des substitutions cationiques et anioniques majeures sur les spectres Mössbauer et infra-rouge des micas potassiques trioctaédriques. Applications cristallochimiques. Thèse, Paris, 158 p.

McCONCHIE D.M., WARD J.B., McCANN V.H. et LEWIS D.W. (1979) A Mössbauer investigation of glauconite and its geological significance. Clays Clay Minerals, 27: 339-348.

MINEEVA R.M. (1978) Relationship between Mössbauer spectra and defect structure in biotites from electric field gradient calculations. Phys. Chem. Miner., 2, 267-277.

MURAD E. (1987) Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy. *In* Iron in Soils and Clay Minerals. Nato ASI serie C, vol. 217, D. Reidel Publ. Comp.

RICHARDSON S.M. (1975) A pink muscovite with reverse pelochroism from Archers Post, Kenya. Amer. Miner., 60, 73-78.

D. SPECTROSCOPIE R. M. N.

RESUME

L'utilisation de la spectroscopie R.M.N. a permis de déterminer les sites occupés par les atomes dans les phyllosilicates et, à partir de ceci, d'analyser la distribution des cations dans ces minéraux. En particulier, l'étude des signaux ^{1}H, ^{19}F, ^{27}Al et ^{29}Si a permis de montrer: 1) L'association préférentielle du F^- avec le Mg^{2+} dans la couche octaédrique de la série phlogopite-biotite et 2) La dispersion homogène des cations Si^{4+} et Al^{3+} dans la couche tétraédrique des phyllosilicates 2:1. Dans le dernier cas, le modèle proposé de distribution des cations vérifie la règle de Loewenstein, d'après laquelle l'occupation par l'Al de deux tétraèdres voisins n'est pas possible.

Finalement, l'application des méthodes de R.M.N.-haute résolution a permis l'étude des transformations locales produites pendant le traitement thermique des minéraux (transformation kaolinite- mullite, déshydroxylation d'acides siliciques lamellaires...).

INTRODUCTION

L'analyse de la distribution des cations par diffraction de rayons X se base principalement dans la différence de distances de liaisons cation-oxygène ou dans la différence des facteurs de dispersion atomique (Bailey, 1975; Hawthorne, 1983). En particulier, l'analyse de la distribution Si,Al présente de sérieuses difficultés à cause de la similarité des facteurs de dispersion des deux atomes. D'autre part, la détermination de l'occupation des sites dans des structures avec plusieurs types des substitutions isomorphiques sur plusieurs sites cristallographiques est difficilement réalisable (Hawthorne, 1983).

L'application des méthodes spectroscopiques et en particulier de la RMN a permis d'étudier l'environnement local des sites occupés par les atomes dans les minéraux (Engelhardt et Michel, 1987). Le fait de pouvoir analyser d'une façon simultanée plusieurs signaux atomiques, rend cette technique très utile dans la caractérisation de systèmes formés de plusieurs composants. A partir de l'analyse des intensités relatives des différentes bandes du spectre il est possible d'obtenir des informations non seulement sur la distribution des cations à courte distance (Sanz et Stone, 1979; Herrero et col., 1987) mais aussi sur les positions occupées par les atomes dans des matériaux amorphes (Kirkpatrick, 1988).

Tableau I. Moments cinétiques angulaires et fréquences de résonance des noyaux correspondant a un champ magnétique de 9.4 Tesla.

Noyau	Moment cinétique	Frequénce
^{1}H	1/2	400 MHz
^{7}Li	3/2	155.5 MHz
^{11}B	3/2	128.3 MHz
^{13}C	1/2	100.6 MHz
^{14}N	1	28.9 MHz
^{19}F	1/2	376.3 MHz
^{23}Na	3/2	105.8 MHz
^{27}Al	5/2	104.2 MHz
^{29}Si	1/2	79.5 MHz
^{31}P	1/2	161.9 MHz
^{51}V	5/2	105.2 MHz
^{195}Pt	1/2	86 MHz

Dans ce travail, on présente les possibilités que la technique de RMN offre dans l'étude des phyllosilicates. D'abord on discutera des avantages que les methodes de haute résolution (technique M.A.S, polarisation-croisée, découplage...) présentent dans la détermination de l'occupation des sites structurels des phyllosilicates. Dans la deuxième partie de ce travail, on analysera les différentes possibilités des methodes conventionnelles dans l'étude des échantillons monocristallins. En particulier, on analysera la distribution des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques des phyllosilicates 2:1. Contrairement à ce qu'on attend, on montrera que la distribution des cations n'est pas aléatoire dans ces minéraux. Dans la dernière partie de ce travail on discutera l'application de la R.M.N. dans l'étude des réactions à l'état solide produites pendant le traitement thermique des silicates contenant des groupements OH.

CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES

La résonance magnétique nucléaire (RMN) se base dans l'interaction des moments magnétiques des noyaux $\vec{\mu}_m$ avec les champs magnétiques. L'interaction de $\vec{\mu}_m$ avec le champ magnétique externe $\vec{H}_o$ produit la séparation des niveaux d'énergie associés aux différentes orientations des moments magnétiques nucléaires par rapport au champ $\vec{H}_o$ (Slichter, 1963). La différence d'énergie entre les niveaux succesifs est donnée par

$$\Delta E = \gamma_n . \hbar . H_o \quad , \qquad \text{avec } \vec{\mu}_n = \gamma_n . \hbar . \vec{I}_n$$

où γ_n représente la constante gyromagnétique du noyau, $\hbar$ est la constante de Planck normalisée ($h/2\pi$) et $\vec{I}_n$ est le moment cinétique angulaire du noyau.

L'irradiation de l'échantillon avec un champ de radiofréquences adéquat produit l'absorption résonante entre les niveaux d'énergie. D'accord avec les règles de sélection ($\Delta I_{nz}=1$) la fréquence de la radiation doit satisfaire l'expression

$$h . \nu_n = \gamma_n . \hbar . H_o$$

Dans le tableau I, on donne les valeurs des moments cinétiques angulaires et les fréquences de résonance de différents noyaux correspondant à un champ magnétique externe de 9.4 Tesla.

L'interaction des moments magnétiques des noyaux avec les champs magnétiques créés par l'environnement cristallin produit des modifications dans le spectre qui rendent possible l'identification des sites occupés par l'atome. En particulier, l'effet d'écran que les électrons qui entourent le noyau produit est responsable de l'absorption d'énergie à fréquences légèrement différentes de celle de la résonance. La position de chaque ligne, appelée déplacement chimique, est exprimée en parties par million par rapport à celle d'un composé pris comme référence

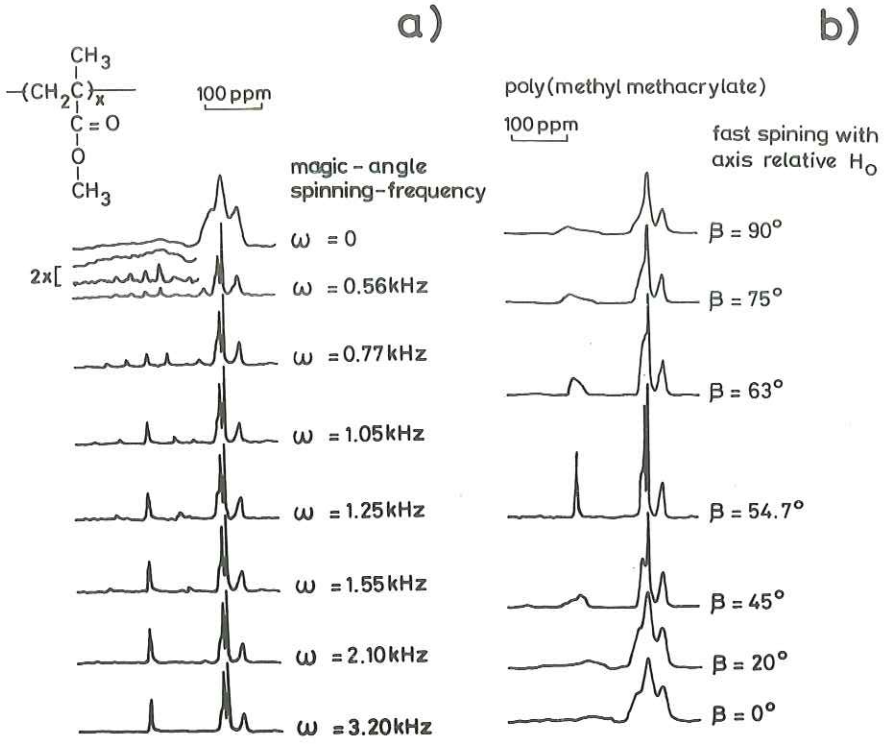


Figure 1. Spectres de ^{13}C enregistrés avec les techniques de polarisation croisée et découplage du proton correspondant à une échantillon de polymethile-métacrylate. a) Influence de la vitesse de rotation. b) Influence de l'orientation de l'axe de rotation (Stejskal et col., 197[illegible]).

$$\delta_n = \frac{\nu_n - \nu_{référence}}{\nu_{référence}} * 10^6$$

Dans les solides, les interactions dipolaires entre les moments magnétiques des noyaux et les anysotropies du tenseur déplacement chimique produisent des élargissements importants des raies qui empèchent la détermination des valeurs de déplacement chimique de composantes individuelles.

Cet élargissement est considérablement réduit quand l'échantillon est tourné autour d'une axe incliné à $54^044'$ par rapport au champ magnétique externe. Cette valeur, nommée angle magique, satisfait l'expression $3\cos^2\Theta-1=0$ et produit l'élimination des termes statiques dans les interactions dipolaires (Andrew,1971; Fukusima and Roeder, 1981). Dans ce méthode (technique M.A.S.) la fréquence de rotation de l'échantillon doit être supérieure à la largeur du signal exprimée en c.p.s.; si elle est inférieure, des bandes latérales sont détectées dans les spectres RMN. Afin d'illustrer l'effet que l'inclinaison de l'axe de rotation et la fréquence de rotation produisent dans les spectres RMN, des spectres du ^{13}C du polyméthyle-metacrylate enregistrés avec conditions différentes ont été representés dans les figures 1a et 1b (Stejskal et col., 1977). L'accroissement de la fréquence de rotation augmente la séparation des bandes latérales par rapport à la ligne centrale en faisant diminuer progressivement l'intensité jusqu'à leur disparition. Dans la figure 1b, on peut constater l'effet de l'orientation de l'axe de rotation dans la résolution spectrale, pour cet échantillon, 10^0 sont suffisants pour élargir considérablement certaines composantes et reduire d'une façon drastique leur résolution.

Dans le cas de noyaux avec un moment angulaire $I>1/2$ la technique M.A.S. réduit considérablement les contributions dipolaires et les quadripolaires de premier ordre entre les moments magnétiques et le gradient de champ électrique. Cependant, les interactions quadripolaires de deuxième ordre sont à l'origine de déplacements et de modifications caractéristiques dans la forme des composantes qui réduisent leur résolution (Klinowski, 1984). Ces effets décroissent avec la valeur du champ magnétique externe utilisé et la meilleure résolution est obtenue lors de l'utilisation des plus grands champs magnétiques disponibles.

Applications de la R.M.N.

Dans la première partie de ce travail on présentera l'étude à haute résolution de plusieurs aluminosilicates analysés auparavant. Les spectres de ^{29}Si et ^{27}Al des échantillons en poudre ont été enregistrés à 79.5 et 104.3 MHz dans un spectromètre Bruker MSL-400. La fréquence de rotation de l'échantillon autour de l'angle magique ($54^044'$) fut choisie dans le domaine 4-5 kHz.

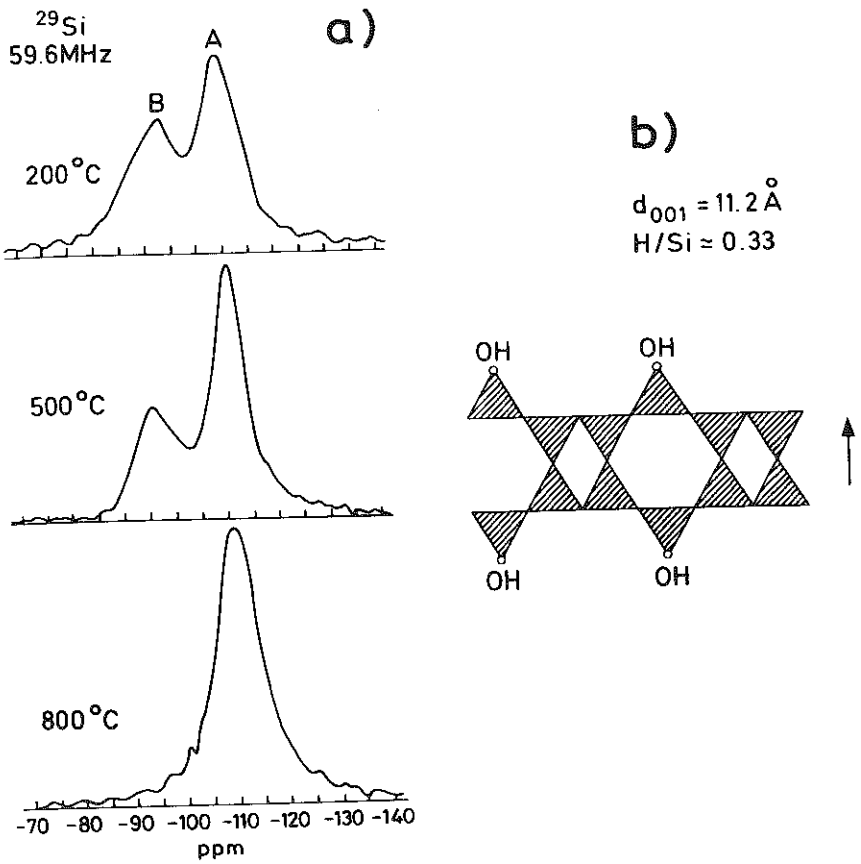


Figure 2. Spectres de ^{29}Si de l'acide silicique H-magadiite, enregistrés à température ambiante après traitement thermique à différentes températures. La vitesse de rotation de l'échantillon est 4 kHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS. Des techniques de polarisation croisée et découplage du proton n'ont pas été utilisées. b) Représentation schématique d'une couche d'acide silicique H-magadiite suivant la direction perpendiculaire au feuillet. La proportion relative de tétraèdres de Si portant un groupe OH est en accord avec celle déduite à partir du spectre de ^{29}Si.

1. Polymérisation tetraédrique

Le premier exemple choisi pour illustrer l'application de la spectroscopie RMN concerne la détermination du degré de condensation dans le réseau tétraédrique de l'acide silicique lamellaire obtenu par traitement avec HCl du silicate magadiite $H_{3.1}Na_{2.1}Si_{14}O_{30.6}$ (Rojo et col., 1988). Le spectre RMN de ^{29}Si de l'échantillon déshydraté à 200° C est formé par deux composantes centrées à -109 et -98 ppm (Figure 2). La composante A correspond à des tétraèdres de Si qui partagent les quatre sommets avec des tétraèdres voisins et la ligne B à des tétraèdres de Si qui partagent trois sommets et portent un groupe OH. L'absence de la composante associée à des atomes de Si entourés par deux Si et deux groupes OH, detectée dans les gels de silice amorphe (Maciel et Sindorf, 1980), est une conséquence de la structure lamellaire du silicate, qui demande que chaque tétraèdre partage trois sommets dans le plan du feuillet.

Malgré que la structure du silicate magadiite ne soit pas encore déterminée le spectre RMN du ^{29}Si permet de déterminer le rapport OH/Si et le degré de condensation tétraédrique dans ce minéral. Etant donné que les feuillets sont formés par deux couches tétraédriques, le nombre de tétraèdres dirigés vers l'extérieur du feuillet portant un groupe OH doit être un tiers du total (Rojo et col.,1986).

Finalement, quand l'échantillon est chauffé au dessus de 300°C, l'intensité de la composdante B decroît avec la température, pendant que l'intensité de la composante A augmente. A 800°C,seulement la composante A est présente dans le spectre. Ces faits sont dûs à la déshydroxylation de l'échantillon laquelle produit la formation des ponts siloxane entre couches voisines et est responsable de la forte diminution de l'adsorption des molécules dans l'espace interlamellaire dans des échantillons traités thermiquement. Etant donné que les intensités integrées des signaux du Si sont proportionelles au nombre de Si dans chaque environnement, cette technique à été utilisée pour étudier quantitativement ce phénomène (Rojo et col., 1986).

2. Sites structuraux

Dans le cas des minéraux à très faible contenu en Al tétraédrique,les composantes detectées dans les spectres du ^{29}Si correspondent souvent à des atomes placés dans des sites cristallographiquement différents (Thomas et col.,1983). Dans la figure 3, on a représenté la structure de la sépiolite et les spectres RMN du ^{29}Si de trois échantillons avec cristallinité différente. Dans ce phyllosilicate, tous les atoms de Si partagent trois oxygènes avec des tétraèdres voisins, cependant l'existence de canaux, l'inversion des liaisons Si-O-Si et la présence d'eau de cristallisation pourraient différencier chimiquement les sites cristallographiques.

Dans les trois échantillons analysés, on détecte trois composantes d'intensité similaire à -92, -95 et -98 ppm, lesquelles correspondent à trois sites cristallographiques avec la même multiplicité. L'intensité de la bande à -98 ppm diminue

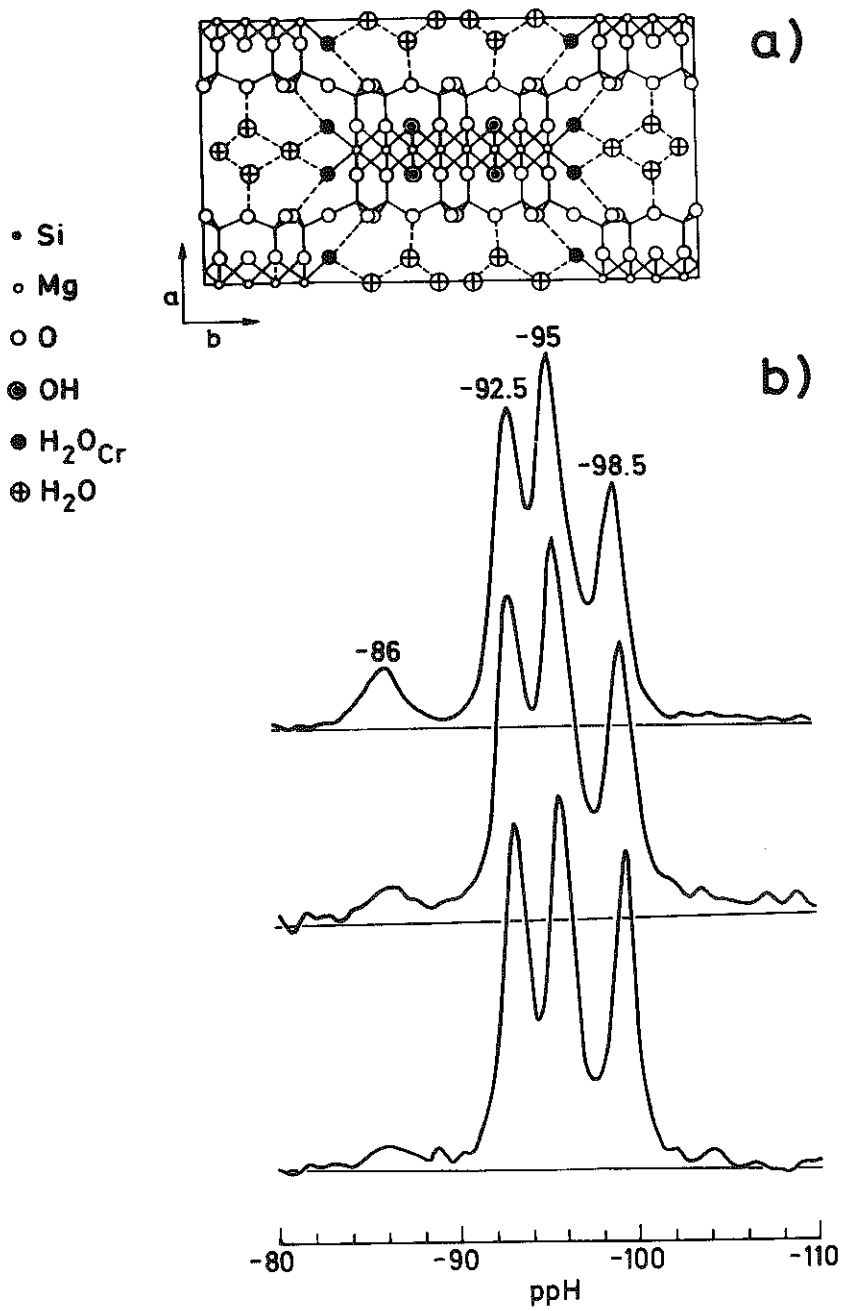


Figure 3. a) Représentation schématique de la structure de la sépiolite dans laquelle on montre la position occupée par les groupes OH et les molécules d'eau. b) Spectres de ^{29}Si de trois échantillons de sépiolite ayant un degré différent de cristallinité.

quand la composante à -86 ppm augmente. Ce fait a permis à Barron et Frost, 1985 d'attribuer les deux composantes à des atomes de Si placés dans la partie externe des unités structurales de la sépiolite. La bande à -98 ppm correspond à des siliciums liés par atomes d'oxygène à des blocs voisins et la bande à -86 ppm à des groupes SiOH produits lors de la cassure de ces liaisons.

Afin d'identifier les deux autres signaux du spectre RMN du ^{29}Si, on a utilisé la technique de la polarisation croisée qui permet de détecter sélectivement les atomes placés près des groupes OH ou des molécules d'eau. Dans cette méthode, le transfert de polarisation des protons aux atomes de silicium est obtenu quand les deux noyaux sont irradiés à leur fréquence de résonance respective pendant le temps de contact τ_c (Pines et col.,1977) (Figure 4a). Dans cette technique, l'intensité des champs de radiofréquence des deux radiations doivent satisfaire la condition de Hartman-Hann, 1962

$$\gamma_H . H_{1H} = \gamma_{Si} . H_{1Si}$$

où γ représente la constante gyromagnétique du noyau et H_1 l'intensité du champ de radiofréquences associé à chaque signal. Dans la séquence d'impulsions representée, l'impulsion de 90^0 sert à préparer le transfert de polarisation et l'irradiation des protons (découplage) pendant le temps d'acquisition à éliminer les interactions dipolaires $^1H-^{29}Si$ qui élargissent le signal du ^{29}Si.

D'après la représentation de l'intensité des quatre composantes en fonction du temps de contact (τ_c), on peut observer que la bande correspondant à Si directement lié aux groupes OH atteint le maximun à 3 ms alors que celles correspondant à des Si non liés directement aux hydroxyles le font à des temps de contact supérieurs (Figure 4b). Le maximun d'intensité des bandes à -92 et -98 ppm est obtenu à 6 ms et celui de la composante à -95 ppm à 10 ms. Ces observations ont été interpretées dans l'idée que la magnétisation transferée au Si provient des protons de l'eau de coordination laquelle se trouve liée aux magnésiums des extrêmes des unités structurales. Ce transfert favorise comme il a été montré expérimentalement une augmentation de l'intensité des composantes -92 et -98 ppm, correspondant à des atomes de Si placés dans la proximité de ces molécules, par rapport à celle de la composante à -95 ppm, attribuée à des Si placés au centre de l'unité structurale. L'absence d'interactions dipolaires importantes entre l'eau zéolitique et les atomes de Si est la raison pour laquelle ces molécules ne participent pas au phénomène de la polarisation croisée. Cet étude confirme l'assignation proposée par Barron et Frost, 1985 et montre que l'utilisation simultanée de deux méthodes peut être utile dans l'étude de minéraux portant des groupes hydroxyls.

3. Polyèdre de coordination

Les phyllosilicates 2:1 sont formés par la condensation d'une couche centrale octaédrique et deux couches tétraédriques, une de chaque côté (Figure 5a). Dans la couche tétraédrique,

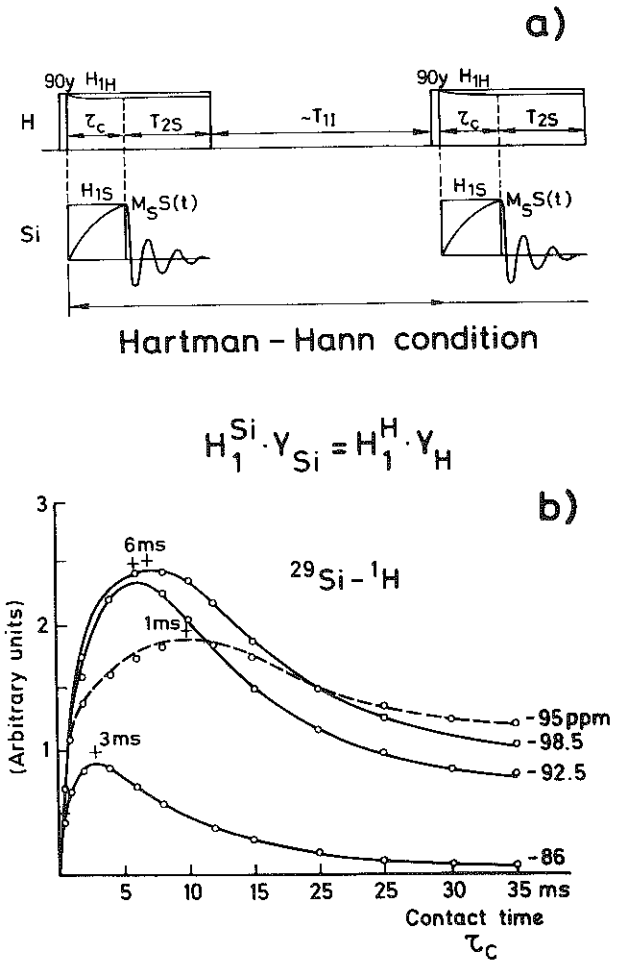


Figure 4. Spectroscopie de polarisation croisée. Après polarisation des moments magnétiques des protons, les spins des noyaux de Si sont mis en contact avec le réservoir de protons par application d'un champ de radiofréquences H_{1Si} qui vérifie la condition de Hartman-Hann. Après l'irradiation des deux signaux, le champ H_{1Si} est enlevé et le signal du Si est enregistré pendant que les protons son irradiés (découplage) (Pines et col.,1973). b) Evolution de l'intensité des quatre lignes, détectées dans le spectre du ^{29}Si des sépiolites, en fonction du temps de contact entre les deux signaux.

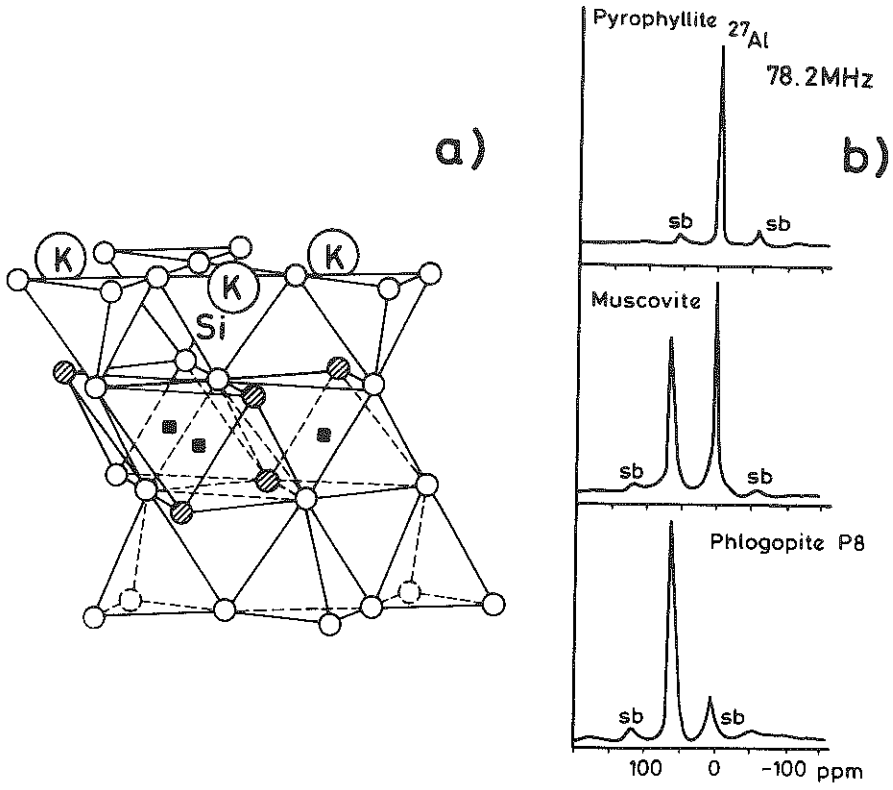


Figure 5. a) Structure des phyllosilicates 2:1 avec une représentation des seconds voisins des cations tétraédriques. O atomes d'oxygène, ⊘ groupes OH, ■ cations octaédriques. b) Spectres de ^{27}Al de pyrophillite, muscovite et phlogopite enregistrés à 104.3 MHz avec la technique M.A.S.. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à $Al(H_2O)_6^{3+}$. Les bandes laterales de rotation sont designées par SB.

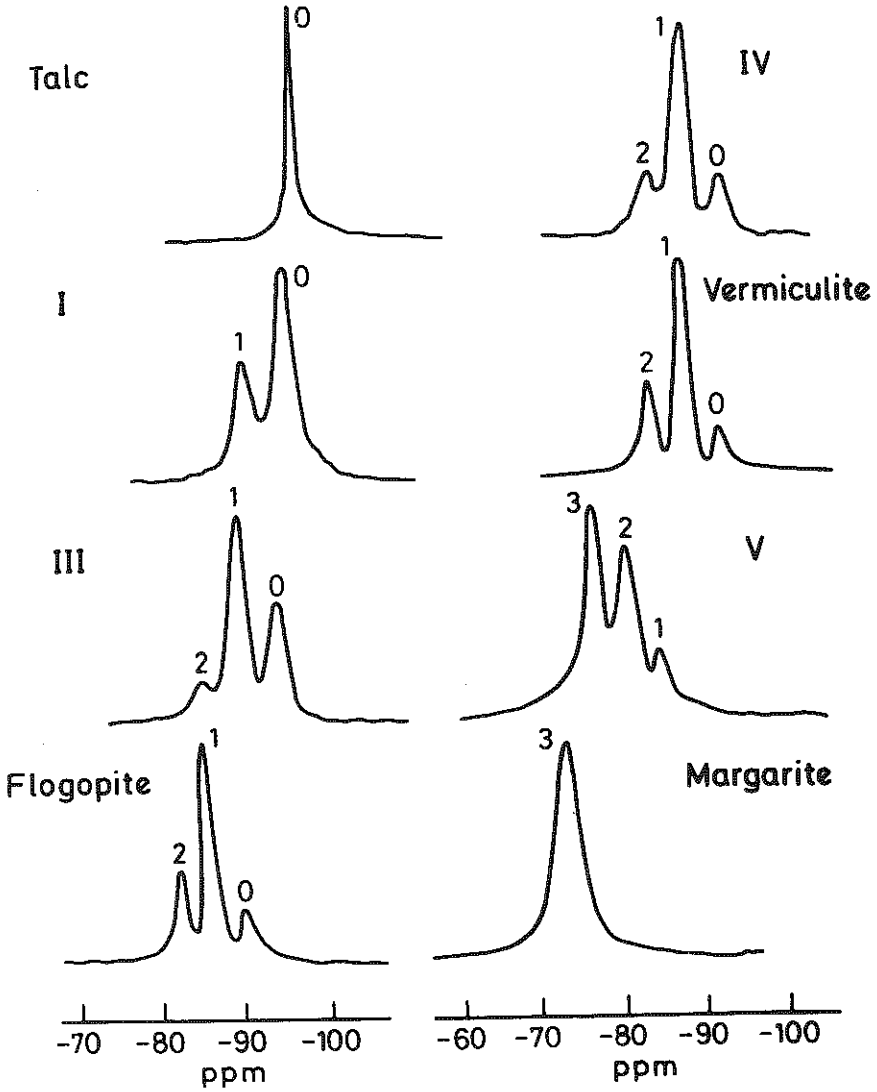


Figure 6. a) Spectres ^{29}Si d'échantillons de phyllosilicates avec différente teneur en Al tétraédrique (x_1=Al/(Si+Al)). Les spectres ont été enregistrés avec la technique M.A.S. à 79.5 MHz dans un spectromètre Bruker MSL-400. L'assignation des pics se base dans le nombre d'Al tétraédriques qui entourent l'atome de Si.

chaque tétraèdre partage trois oxygènes avec d'autres tétraèdres pour former un ensemble ordonné de cavités hexagonales. Suivant la nature des cations on peut avoir une occupation de tous les sites octaédriques (cations divalents) ou seulement 2/3 des sites disponibles (cations trivalents). Dans les deux cas les feuillets sont neutres, cependant dans la plupart des phyllosilicates 2:1 des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique, principalement Si par Al, et/ou dans la couche octaédrique produisent une charge negative dans le feuillet qui est compensée par les cations interlamellaires La localisation de la charge et, en général, la distribution des substitutions isomorphiques sont des caratéristiques cristallochimiques importantes que contrôlent la stabilité de la structure et le comportement physico-chimique de ces minéraux.

Des spectres RMN de ^{27}Al de trois échantillons caractéristiques, enregistrés avec la technique M.A.S., sont donnés dans la figure 5b (Sanz et Serratosa, 1984). Les spectres sont constitués par une ou deux composantes principales et par une série de petites bandes latérales associées à la rotation de l'échantillon. La composante à 0 ppm est due à Al octaédrique et la composante à 70 ppm à Al tétraédrique (Müller et col, 1981). Le spectre de la pyrophillite montre seulement la présence d'Al octaédrique alors que le spectre de la muscovite contient des bandes correspondant à Al dans les coordinations tétra et octaédrique. Dans le cas de la phlogopite idéale, tout l'Al est tétraédrique, cependant dans notre échantillon la substitution d'une petite partie de Mg par Al dans la couche octaédrique est à l'origine du faible signal observé à 0 ppm.

La résolution expérimentale étant très élevée dans les spectres presentés,une détermination quantitative de l'occupation des deux sites par Al semble possible. Cependant, les valeurs obtenues à partir des spectres RMN ne s'accordent pas avec ceux déduits de la formule minéralogique. Par exemple, dans le cas de la muscovite, où la quantité d'Al octaédrique est deux fois celle d'Al tétraédrique, le spectre RMN surestime l'Al tétraédrique. Les différences observées sont dues à la présence des interactions quadripolaires de second ordre et son élimination demanderait l'utilisation des champs magnétiques externes plus élevés que ceux utilisés dans ce travail.

4. Distribution des cations tétraédriques

La substitution de Si par Al dans la couche tétraédrique des phyllosilicates 2:1 déplace la ligne de RMN et rend possible la résolution des composantes associées à Si dans des environnements 3Si, 2Si1Al, 1Si2Al et 3Al (Sanz et Serratosa, 1984). A mesure que le contenu en Al tétraédrique augmente l'intensité des composantes ayant un nombre d'Al croissant devient plus importante (Figure 6). L'analyse de l'intensité relative des composantes a permis d'obtenir des informations concernant la distribution des cations tétraédriques (Herrero et col, 1985).

D'une façon générale, la distribution Si,Al peut-être décrite en fonction de la distribution relative des atomes d'Al dans la couche tétraédrique. Des caractéristiques de cette distribution peuvent être déduites directement de l'analyse des

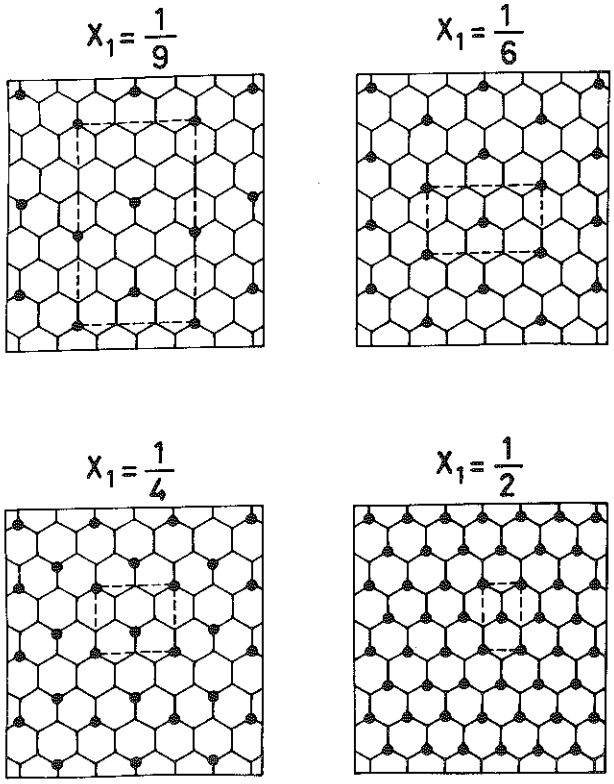


Figure 7. Modèles de distribution Si,Al, ordonnés à longue distance, compatibles avec le principe de dispersion maximum des charges. Dans chaque cas, la maille elementaire est représentée avec une ligne hachurée.

spectres de ^{29}Si. En particulier, on pourra déterminer de l'étude du premier et second moment du spectre le nombre moyen d'Al qui entourent un Si et calculer la dispersion statistique autour de cette valeur.

Le premier et second moment ont été calculés avec les expressions (Herrero et col, 1989)

$$M_1 = \sum_{n=0}^{3} n.I_n/I_{tot}$$

$$M_1 = \sum_{n=0}^{3} (n-M_1)^2.I_n/I_{tot}$$

où I_n est l'intensité de la composante correspondant à Si entouré par nAl et (3-n)Si et I_{tot} est l'intensité totale du spectre.

Dans le cas d'une distribution aléatoire de cations $M_1=3x_1$. Quand la règle de Loewenstein est respectée (absence de tétraèdres voisins occupés par Al), M_1 est égal à $3x_1/x_2$. Dans ces expressions, x_1 et x_2 représentent respectivement l'occupation relative d'un site par Al et Si. Dans le tableau II, on montre les valeurs M_1 calculées avec ces expressions et celles derivées des spectres RMN des échantillons avec rapports Si/Al compris entre 7.7 et 1.3. D'après l'analyse de ces valeurs il est évident que l'introduction de la règle de Loewenstein améliore considérablement l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées.

Afin d'estimer le degré de dispersion de l'Al tétraédrique, on peut calculer à partir du spectre RMN le paramètre (Herrero et col.,1989)

$$P_2 = \frac{I_2 + 3I_3}{I_1 + 2I_2 + 3I_3}$$

qui tient compte de la proportion relative des triades Al-Si-Al dans la couche tétraédrique de ces minéraux. Dans le cas où la règle de Loewenstein est respectée P_2 est donné par l'expression $P_2=x_1/x_2$. Une comparaison des valeurs expérimentales avec celles calculées avec cette expression (tableau III), permet de conclure que les atomes de Al sont plus dispersés que ce qui est exigé par cette règle.

D'autre part, des considérations basées sur le calcul de l'énergie électrostatique montrent qu'une dispersion maximun d'Al dans la couche tétraédrique pourrait minimiser les répulsions électrostatiques entre les déficits de charge (Herrero et col.,1986). Ce type de distribution d'Al a pu seulement être visualisé pour quelques compositions où des distributions ordon-

Tableau 11. Valeurs expérimentales et calculées du premier moment correspondant aux spectres ^{29}Si des phyllosilicates. Pour chaque échantillon différents modèles de distribution des cations ont été considérés.

	First Moment			
SAMPLE	X_1	R.D.[a]	L.R.[b]	NMR
I	0.12	0.35	0.39	0.39
II	0.15	0.51	0.60	0.52
III	0.20	0.56	0.70	0.75
Muscovite	0.22	0.63	0.80	0.80
IV	0.26	0.80	1.09	1.05
Phlogopite	0.27	0.87	1.22	1.08
Vermiculite	0.28	0.83	1.16	1.15
V	0.435	1.29	2.26	2.34
Margarite	0.50	1.50	3.00	3.00

[a] Distribution aléatoire.

[b] Distribution vérifiant la règle de Loewenstein.

Une description des échantillons synthétiques I-V est donnée par Lipsicas et col.,1984 et Herrero et col.,1987.

Tableau III. Probabilités P_2 de trouver les triades Al-Si-Al dans les différents modèles de distribution Si,Al considerés dans les phyllosilicates.

SAMPLES	NMR	L.R.[a]	M.D.C.[b]
I	0	0.13	0
II	0.08	0.18	0
III	0.13	0.25	0
Muscovite	0.14	0.28	0
IV	0.23	0.35	0.05
Phlogopite	0.21	0.37	0.10
Vermiculite	0.27	0.39	0.14
V	0.77	0.77	0.68
Margarite	1.00	1.00	1.00

[a] Distribution vérifiant la règle de Loewenstein.
[b] Distribution basée dans la dispersion maximum des charges.
Une description des échantillons synthétiques I-V est donnée par Lipsicas et col.,1984 et Herrero et col.,1987.

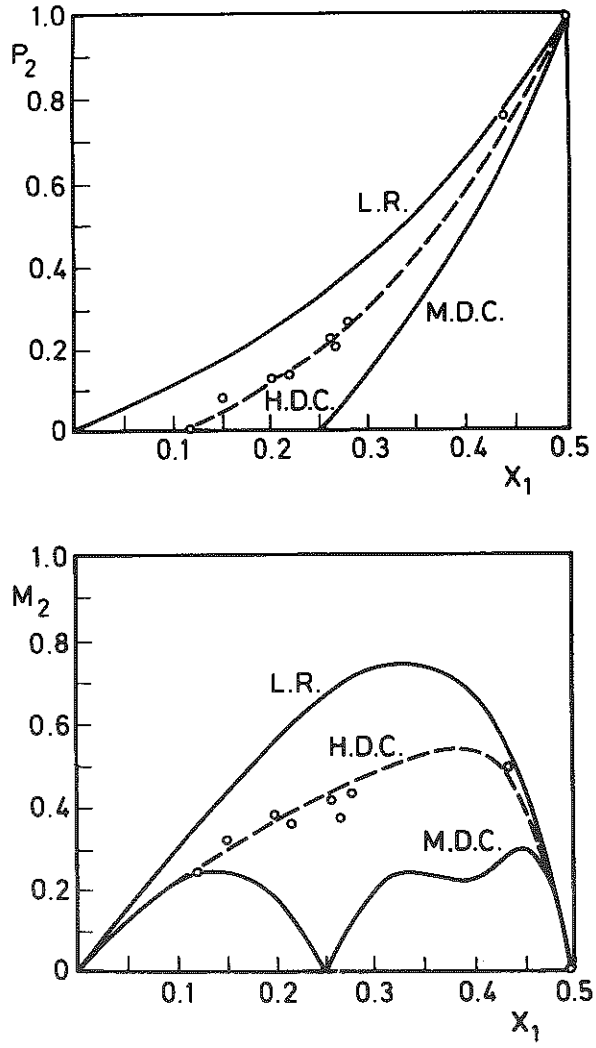


Figure 8. Valeurs expérimentales et calculées des probabilités P_2 et du second moment M_2 en fonction de la teneur en Al tétraédrique. Pour chaque échantillon des modèles de distribution vérifiant la règle de Loewenstein (L.R.), dispersion homogène de charges (H.D.C.) et dispersion maximum de charges (M.D.C.) ont été considérés.

nées à longue distance ont été obtenues (Figure 7). Pour ces distributions le second moment du spectre est minimum et dans le cas x_1=0.25 (phlogopite) M_2 est zéro. Dans les figures 8a et 8b on a représenté les valeurs du second moment M_2 et du paramètre P_2 déduites à partir des distributions simulées dans un computer dans lesquelles on a introduit le critère de dispersion maximum des charges (modèle M.D.C.) (Herrero et col.,1989). Une comparaison des valeurs expérimentales avec celles calculées avec les modèles considerés permet d'observer que les valeurs expérimentales M_2 et P_2 sont toujours intermédiaires entre celles obtenues avec la règle de Loewenstein et le principe de dispersion maximum de charges. D'après cette analyse on peut conclure que la distribution d'Al est plus homogène et disperse que ce qui est prédit par la règle de Loewenstein, mais il est aussi évident que la distribution d'Al n'atteint pas le degré maximum de dispersion dans la couche octaédrique de ces minéraux.

Afin d'augmenter le degré d'homogénéité et de dispersion de l'Al dans la couche tétraédrique on a introduit dans la simulation la condition que le nombre d'Al dans chaque cavité hexagonale soit le plus proche possible de la valeur moyenne correspondant à chaque composition (Herrero et col.,1989). Quand ce critère est introduit dans le modèle de distribution, les valeurs des intensités des composantes du spectre coïncident avec celles mesurées expérimentalement pour tous les échantillons. Ceci montre que la condition introduite, appelée dispersion homogène des charges, est opérative dans tout le domaine des compositions analysées.

Le dernier problème qui se pose est d'expliquer pourquoi la dispersion des charges n'est pas maximum dans la couche tétraédrique de ces phyllosilicates. La raison principale est l'interaction électrostatique entre les déficits de charges introduites par l'Al dans des couches tétraédriques voisines. Cette interaction a été calculée dans le cas des micas (Si_3Al) et il a été montré qu'elle était assez importante pour modifier la stabilité relative des distributions considerées dans les couches isolées (Herrero et col.,1986). D'autre part, la dispersion maximum des charges decroît d'une façon considérable l'entropie dans les modèles et peut compenser la stabilisation introduite lors de la dispersion des charges.

5. Distribution des cations octaédriques

Dans ce paragraphe, on va illustrer l'utilisation des méthodes RMN conventionnelles dans l'étude d'échantillons monocristallins de la serie phlogopite-biotite (Sanz et Stone, 1977, 1979; Sanz et col.,1986).

Dans la couche octaédrique idéale des phyllosilicates 2:1 (micas trioctaédriques 1M) on peut distinguer deux sites pour les cations suivant la disposition des deux groupes OH dans l'octaédre. Dans le site M_1 les deux groupes OH sont disposés sur deux sommets opposés (position trans) et dans le site M_2 les deux OH occupent des sommets voisins (position cis) (Figure 10a). Dans la maille unitaire les groupes OH se distribuent suivant le plan de symétrie π et sont coordonnés avec un cation M_1 et deux

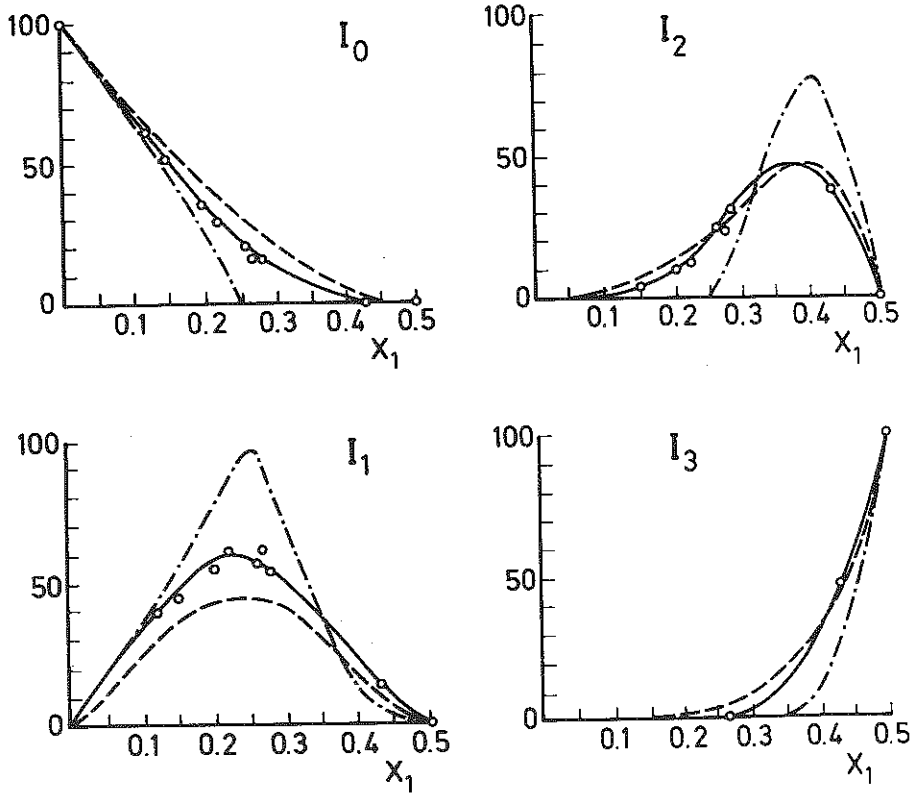


Figure 9. Intensités relatives des quatre composantes du spectre de ^{29}Si des phyllosilicates en fonction du contenu en Al tétraédrique. Les valeurs calculées ont été obtenues sur des modèles vérifiant la règle de Loewenstein (---), dispersion maximum des charges (-.-.-) et dispersion homogène des charges (___).

cations M_2, placés des deux côtés du plan. Dans la série phlogopite -biotite, des ions Mg^{2+} peuvent être substitués par Fe^{2+} et les groupes OH peuvent être remplacés par des ions F^-. Des minéraux choisis dans cette étude présentent une variation continue dans la teneur en poids en fer (0-20%) et en fluor (0-5%). Les échantillons analysés ont été formés par la superposition des plaquettes individuelles obtenues à partir de grandes plaques de mica naturel. L'orientation des axes a et b a été déterminée au préalable et les régions altérées ou à macles ont été soigneusement évitées.

D'une façon générale, l'interaction entre les noyaux et les électrons célibataires des ions Fe^{2+} produit dans le site occupé par le noyau un champ supplémentaire qui change la fréquence de résonance. Dans les phlogopites, l'analyse de la position des composantes en fonction de l'orientation de l'échantillon a permis (Sanz et Stone, 1977) l'identification des groupes OH directement liés aux ions Fe^{2+} (distance $H-Fe^{2+}$= 2.7 Å) (Figure 10b). Dans le cas du signal fluor, aucune composante correspondant aux premiers voisins du fer n'a été identifiée (Sanz et Stone, 1979); des composantes détectées correspondent aux ions F^- qui sont deuxièmes ou troisièmes voisins des ions Fe^{2+} (distances $F-Fe^{2+}$= 3.7 et 4.5 Å) (Figure 10c). D'après cette étude, on peut conclure que contrairement aux groupes OH^-, des ions F^- sont seulement coordonés aux ions Mg^{2+}.

A mesure que le contenu en fer augmente, des associations avec un, deux ou trois Fe^{2+} ions autour des groupes OH deviennent abondantes. Dans ces cas, le déplacement des composantes RMN a été calculé dans l'hypothèse où les champs magnétiques locaux seraient additifs. Quand l'étude des échantillons est réalisée pour différentes orientations autour de l'axe b, on obtient une nette résolution des composantes associées à des groupes OH coordonnés aux Fe^{2+} ions dans les deux sites cristallographiques. A partir des spectres enregistrés dans l'orientation Ψ=30º (Figure 11b), on peut déduire que les composantes correspondant à OH liés à Fe^{2+} dans un site M_2 (B_2 et $C_{2,1}$) ont une surface double de celle des raies associées à Fe^{2+} ions dans un site M_1 ou deux sites M_2 (B_1 et C_2) (Sanz et Stone, 1977). L'analyse réalisée par RMN est beaucoup plus précise que celle réalisée par microscopie Mössbauer dans les mêmes échantillons et permet de conclure que les ions Fe^{2+} sont distribués au hasard sur les deux sites M_1 et M_2 dans ces minéraux.

Si on considère que la couche octaédrique est principalement constituée par ions Mg^{2+} et Fe^{2+}, les quatre composantes détectées dans les spectres des échantillons disposés perpendiculairement au champ magnétique externe correspondent aux associations Mg_3, Mg_2Fe, $MgFe_2$ et Fe_3 (Sanz et Stone, 1983a) (raies A,B, C et D dans la figure 12). A mesure que le contenu en fer augmente, les composantes correspondant aux associations avec un nombre élevé de cations Fe^{2+} deviennent plus intenses. Ces observations ont été quantifiées en prenant l'intensité intégrée des quatre composantes. Si on considère une distribution aléatoire du Mg^{2+}

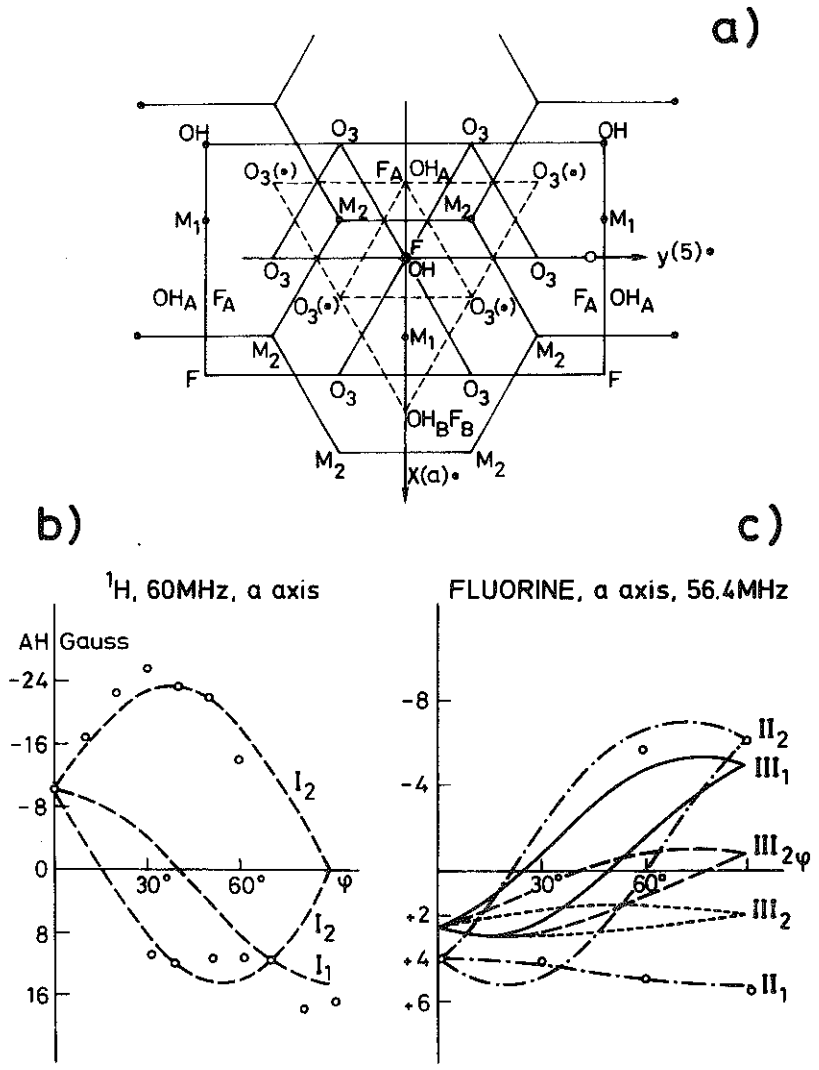


Figure 10. Projection de la couche octaédrique des micas 1M dans le plan ab, dans laquelle on montre la position des groupes OH et des deux sites cationiques. b) et c) Variation des positions des raies détectées dans les signaux de F^- et H^+ en fonction de l'orientation de l'échantillon (axe a). Les caractères I,II,III représentent premiers, deuxièmes et troisièmes voisins du fer placé dans les sites M_1 et M_2. Les points expérimentaux représentés correspondent à la phlogopite P18 (2.68 % en fer).

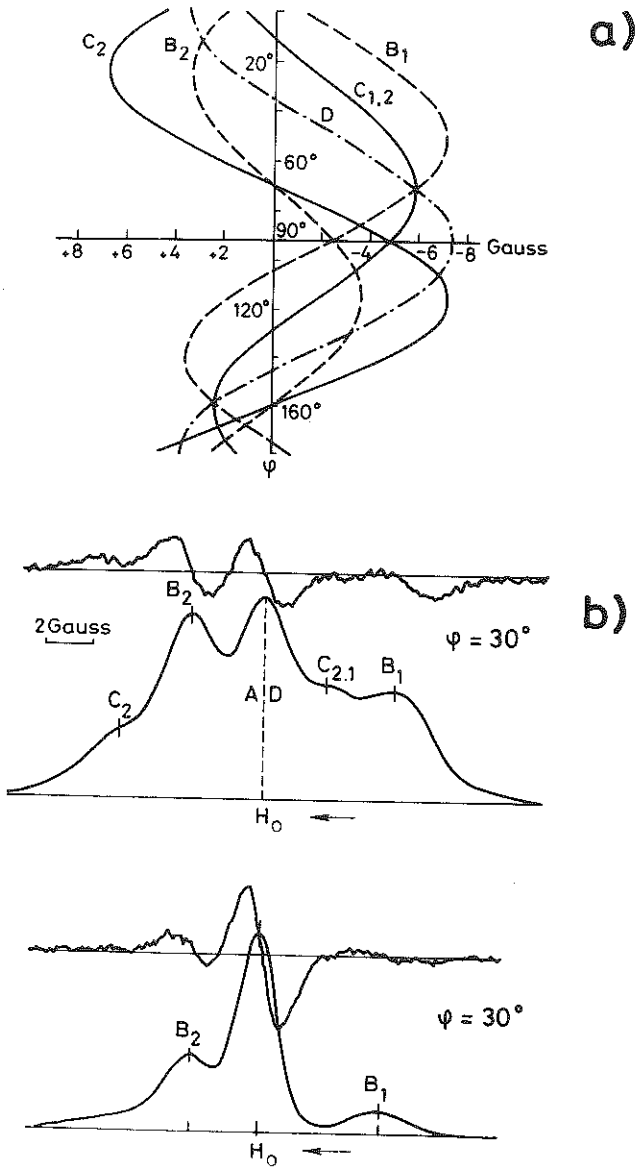
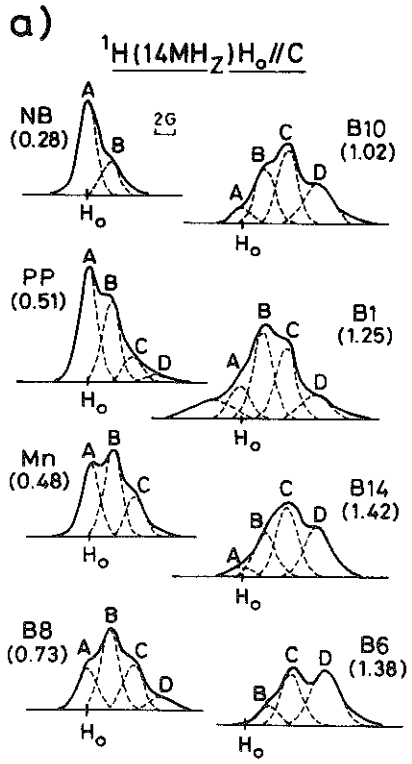


Figure 11. Variation des positions des lignes correspondant aux cinq possibles associations du H^+ avec un (B), deux (C) et trois (D) $Fe2^+$ placés dans les sites M_1 et M_2 autour du groupe OH. Des points expérimentaux ont été obtenus à 14 MHz (•). b) Des spectres du proton de la biotite B8 (9.8% en fer) et de la phlogopite P18 (2.68% en fer) à 14 MHz pour $\varphi = 30^0$ autour de l'axe b. H_0 représente la valeur du champ de résonance.



	$3I_A/I_B$	I_B/I_C	$I_C/3I_D$	$(x/y)_{CA}$
P21	14.2	—	—	14.06
P18	10.6	—	—	15.94
NB	8.6	—	—	8.04
Ms	3.5	2.6	—	5.40
Mn	2.4	2.2	—	4.71
PP	4.3	3.2	—	4.63
B8	1.6	1.7	1.0	2.52
B10	0.8	0.7	0.4	1.54
B1	1.1	1.2	0.8	0.86
B6	—	0.4	0.2	0.82
B14	—	0.6	0.3	0.71

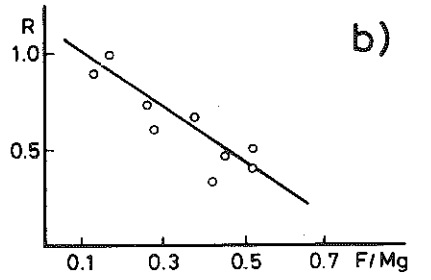


Figure 12. Spectres du proton de huit échantillons enregistrés à 14 MHz avec le champ disposé perpendiculairement aux plaquettes. H_o correspond au champ de résonance. Le contenu en fer sur trois sites est donné pour chaque échantillon (Sanz et Stone, 1983a).b) Variation du rapport $R=(Mg/Fe)_{NMR}/(Mg/Fe)_{CA}$ en fonction du rapport F/Mg des micas. c) Tableau des rapports Mg/Fe déduits des intensités des lignes A,B,C et D.

et Fe^{2+} dans les deux sites octaédriques et si x et y représentent respectivement la teneur en Mg et Fe dans la maille unitaire, les intensités relatives des composantes A,B,C et D sont données par x^3, $3x^2y$, $3xy^2$ et y^3. Dans cette hypothèse, on pourrait calculer à partir des spectres RMN du proton le rapport Mg/Fe=x/y avec les expressions $3I_A/I_B=I_B/I_C=I_C/3I_D$ et si le modèle aléatoire est correct les trois valeurs obtenues devront coïncider avec celle déduite à partir de la formule minéralogique. Cependant, quand on compare les différentes valeurs obtenues on constate que les rapports x/y obtenus à partir des spectres RMN sont toujours plus faibles que ceux obtenus par analyse chimique et ils diminuent quand ils sont calculés à partir des composantes avec un plus grand nombre de fers (composantes C et D) (Tableau IV, figure 12). Cette observation montre que les associations cationiques riches en fer sont plus abondantes que prévues statistiquement et que les ions Fe^{2+} ont une nette tendance à être réunis autour des groupes OH.

D'autre part on peut comparer la valeur du rapport moyen Mg/Fe calculé à partir des spectres RMN du proton avec l'expression

$$\frac{Mg}{Fe} = \frac{3I_A + 2I_B + I_C}{I_B + 2I_C + 3I_D}$$

avec les valeurs déduites de la formule minéralogique.D'après cette analyse on constate que l'association préférentielle du F^- avec le Mg^{2+}, identifiée précédement, est responsable de la diminution du Mg^{2+} ou de l'augmentation du Fe^{2+} autour des OH détectée par spectroscopie RMN (Sanz et Stone, 1983a). La différence entre les valeurs Mg/Fe observées et calculées augmente avec le contenu en fluor (Figure 12b) et confirme à nouveau l'existence des domaines fluoro-magnésiens dans la couche octaédrique de ces minéraux.

L'analyse du signal du fluor à faible champ (1.4 Tesla) pour différentes orientations de l'échantillon a permis de détecter deux doublets dont les séparations en composantes correspondent aux paires FF et FOH dans l'octaèdre M_2 (distances FF et FH=2.7 et 3.14 A respectivement) (Figure 13). Une comparaison des intensités des deux doublets avec celles déduites dans le cas d'une distribution aléatoire des deux anions montre que le nombre de paires FF augmente avec le contenu en fluor d'une façon beaucoup plus rapide que prévue dans ce modèle (Figure 14a). Cette observation est à nouveau interprétée comme une évidence de l'existence de domaines riches en fluor dans ces minéraux (Sanz et Stone, 1979).

L'ensemble des conclusions obtenues dans ce travail a été incorporé dans le modèle de couche octaédrique à deux cations qui est representé dans la figure 14b. Dans cette représentation on tient compte du phénomène d'exclusion Fe-F détecté (Sanz et Stone, 1983b) et de l'alternance des regions fluorées et hydroxylées, qui permet d'éviter la ségrégation chimique complète non confirmée du point de vue expérimental. Ce modèle de distribution permet aussi d'expliquer les correlations observées dans des phy-

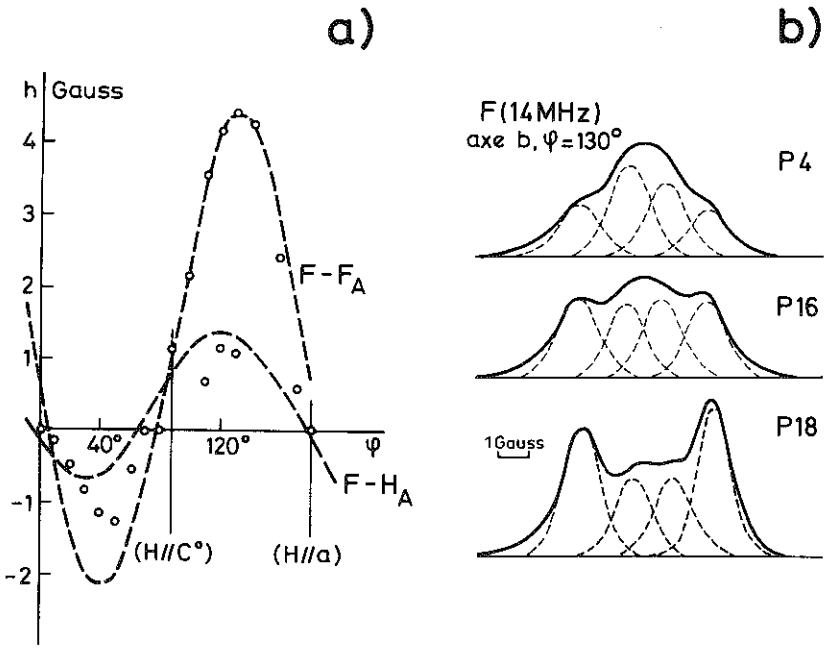


Figure 13. a) Variation de la separation des doublets correspondant aux paires FF_A et FOH_A en fonction de l'orientation de l'échantillon (rotation autour de l'axe b), avec une nette résolution dans la région 90-180°. b) Spectres du ^{19}F de trois phlogopites avec contenu en fluor croissant $P_4<P_{16}<P_{18}$ (2.41, 4.13 et 5.26% respectivement).

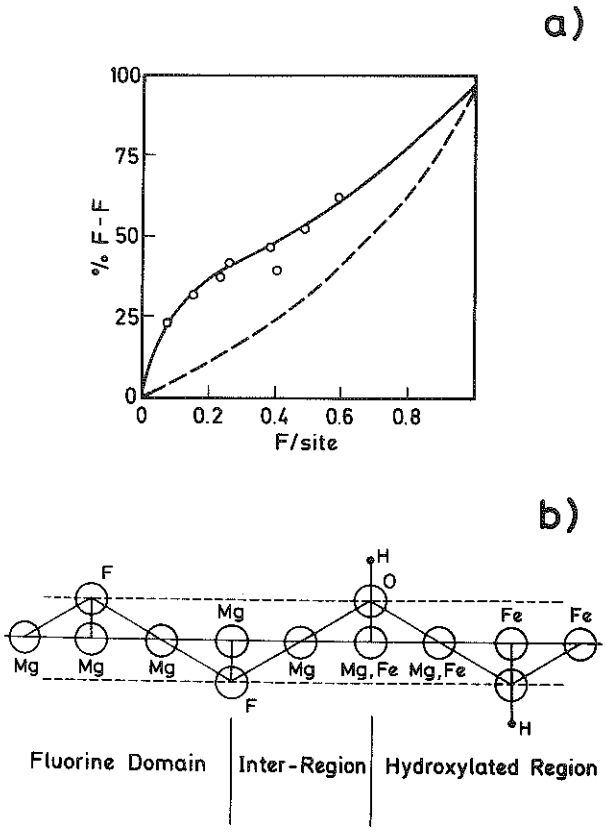


Figure 14. a) Pourcentage des paires FF en fonction de la teneur en fluor. La ligne hachurée (---) représente les valeurs calculés dans un modèle de distribution aléatoire des ions F^- et OH^-. b) Modèle idéal de couche octaédrique avec deux cations dans laquelle l'absence des liaisons F-Fe est introduite.

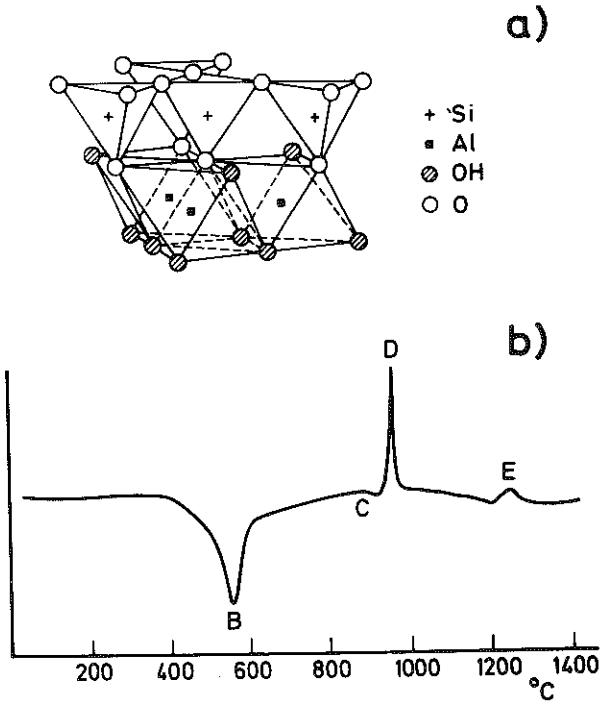


Figure 15. Représentation de la structure de la kaolinite dans laquelle on a représenté la position occupée par les cations et les groupes OH. b) Courbe d'analyse thermique différentielle de la kaolinite.

llosilicates, d'après lesquelles le rapport F/OH est normalement beaucoup plus grand dans les minéraux riches en Mg.

6. Transformation kaolinite-mullite

Dans la dernière partie de ce travail, on va présenter l'application de la spectroscopie RMN dans l'étude des réactions à l'état solide. Dans le cas de la transformation kaolinite-mullite, la RMN est particulièrement adéquate car elle permet de visualiser les transformations locales produites lors du traitement thermique de la kaolinite.

La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) de la kaolinite chauffée entre 300º et 1300ºC montre la présence de trois pics, un premier pic endothermique à 550ºC associé à la déshydroxylation du minéral (metakaolinite) et deux pics exothermiques à 980º et 1250ºC (Figure 15b). Le second pic exothermique est généralement attribué à la cristallisation de la mullite, cependant l'origine du premier pic n'est pas claire. Dans des études précédentes ce pic a été associé à la formation de Υ-Al_2O_3 (Percival et col., 1974), d'une spinelle à faible contenu en Si (Chakraborty et Ghosh,1978) et d'une phase prémullitique (Moya et col., 1985). Les diagrammes des échantillons de kaolinite chauffés entre 400 et 1100ºC correspondent à ceux d'un matériel amorphe, cependant les diagrams des échantillons chauffés au dessus de 1100ºC montrent des pics caractéristiques de la mullite.

Afin d'étudier les transformations locales produites pendant la décomposition thermique de la kaolinite, des spectres de ^{29}Si et ^{27}Al des échantillons chauffés à différentes températures ont été enregistrés. Le spectre du ^{29}Si de la kaolinite contient un seul pic à -91.5 ppm, associé à des atomes de Si entourés par 3Si dans la couche tétraédrique (Figure 16a). Quand la kaolinite est chauffée au dessus de 400ºC, la raie se déplace vers des valeurs caractéristiques de la métakaolinite (-98 ppm à 750ºC) et finalement à des valeurs des silices (-110 ppm à 900ºC) (Figure 16b). De cette dernière observation on déduit la rupture de la couche tétraédrique pendant le chauffage de l'échantillon entre 600 et 900ºC (Sanz et col, 1989). Des spectres des échantillons chauffés au dessus de 1050ºC présentent deux composantes, la première placée à -110 ppm attribuée à la ségrégation de la silice amorphe et la seconde à -88 ppm associée à la formation de mullite à faible cristallinité.

Le spectre d'Al de la kaolinite contient un seul pic à 0 ppm caractéristique d'Al dans une coordination octaédrique (Figure 17). Quand cet échantillon est chauffé au dessus de 400ºC, l'intensité de cette composante décroît et deux raies apparaissent à 30 et 60 ppm. La composante à 60 ppm est attribuée à Al dans une coordination tétraédrique, tandis que celle à 30 ppm est rarement trouvée dans les aluminosilicates et a été attribuée à Al pentacoordonné dans l'andalusite (Lippmaa et col., 1986). Aucun changement significatif n'a été observé dans les spectres d'Al correspondant à des échantillons chauffés entre 725º et 900ºC. Cependant, le spectre de la kaolinite chauffée à 980ºC montre des modifications importantes, la composante à 30 ppm est remplacée par une nouvelle raie à 0 ppm, la bande à 60

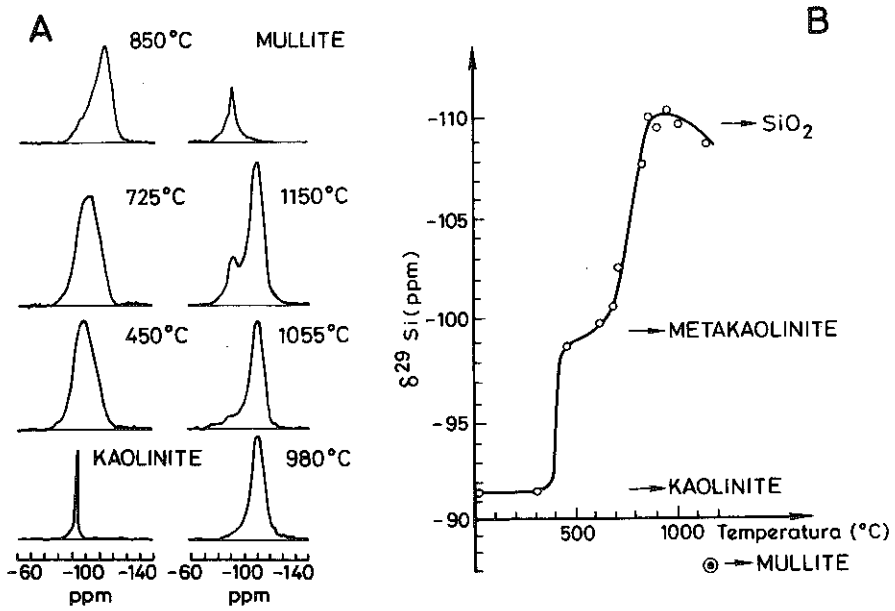


Figure 16. a) Spectres du ^{29}Si (79.49 MHz) des échantillons de kaolinite chauffés à différentes températures, enregistrés avec la technique M.A.S. Le spectre d'une mullite 3:2 est aussi représenté. b) Variation des valeurs du déplacement chimique du signal ^{29}Si versus la température du traitement.

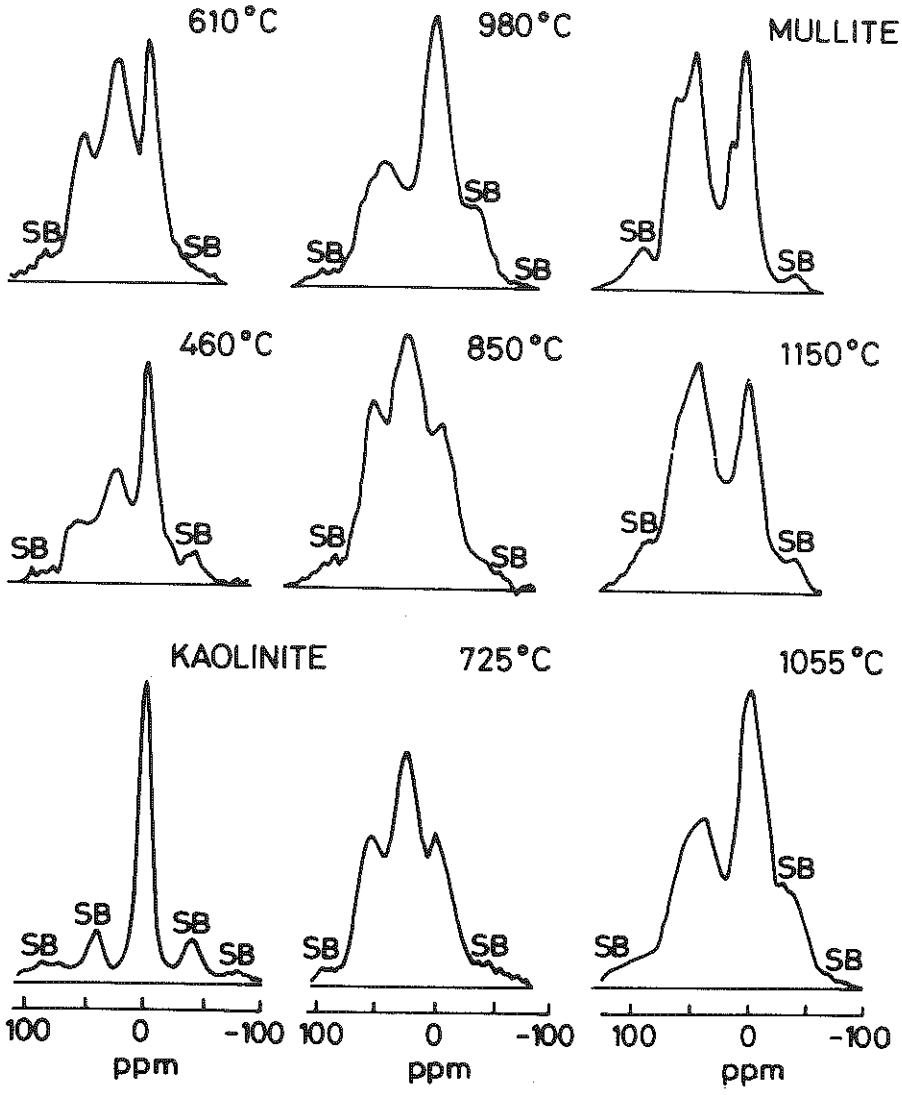


Figure 17. Spectres du ^{27}Al (104.26 MHz) des échantillons de kaolinite chauffés à différentes températures. Le spectre d'une mullite 3:2 est aussi représenté. Des bandes latérales de rotation sont designées par SB.

ppm decroît et une nouvelle composante apparait à 42 ppm. Ces modifications ont été observées en même temps que la détection du pic exothermique à 980ºC dans les courbes ATD et permet l'attribution de ce pic au changement de coordination de l'Al qui passe de quatre ou cinq à six. Etant donné que la ségrégation de silice a lieu dans le même intervalle de températures il est raisonable d'admettre que la restructuration atomique observée autour de l'Al est parallèle à ce phénomène. Ces observations sont aussi accompagnées de la détection dans les diagrammes de RX des quatre réflexions caractéristiques de la phase intermédiaire riche en Al (γ -Al_2O_3 ou spinelle de Si et Al).

Entre 980 et 1150ºC, l'intensité des pics à 42 et 60ppm augmente tandis que celle correspondant à l'Al octaédrique diminue progressivement. A 1150ºC, l'intensité des composantes d'Al tétra et octaédrique sont similaires et le spectre d'Al correspond à celui de la mullite 3:2. La détection de deux composantes tetraédriques à 980ºC avec la même intensité fait penser à la présence de germes de mullite dans des échantillons de kaolinite chauffés à cette température (Sanz et col., 1989).

Conclusions

L'étude par RMN multinucléaire de phyllosilicates a démontré l'utilité de cette technique dans l'analyse de systèmes à plusieurs composants. En particulier, l'utilisation des méthodes de haute résolution dans les solides a rendu possible l'identification des positions occupées par les atomes dans la structure des phyllosilicates. Des conclusions concernant la nature de la liaison chimique, les polyèdres de coordination, les sites cristallographiques, l'environnement atomique et la distribution des ions ont été ainsi obtenues.

En particulier, dans les phyllosilicates 2:1 l'étude des signaux du ^{1}H, ^{19}F, ^{29}Si et ^{27}Al a permis d'analyser la distribution des substitutions isomorphiques dans les couches tétra et octaédriques de ces minéraux. Dans la couche octaédrique, l'association préférentielle du F^- avec Mg^{2+} est responsable de la présence des domaines fluro-magnésiens détectés, où le fer est absent. La grandeur de ces domaines depend du contenu relatif en F^- et Fe^{2+} de l'échantillon. Par contre, dans la couche tétraédrique une distribution homogène de l'Al rend très peu probable l'existence d'une ségrégation cationique dans les phyllosilicates 2:1. Dans cette distribution l'occupation des tétraèdres voisins par Al est énergétiquement peu favorable (règle de Loewenstein). Finalement, la localisation et la distribution des substitutions isomorphiques est un facteur important au moment de comprendre la stabilité et les propriétés physicochimiques de ces minéraux.

Bibliographie

Andrew, E.R., 1971. The narrowing of NMR spectra of solids by high speed specimen rotation and the resolution of chemical shift and spin multiplet structure for solids. Progress in NMR spectroscopy, 8: 1-39.

Bailey, S.W., 1975. Cation ordering and pseudosymmetry in layer silicates. Amer. Mineral., 60: 175-187.

Barron, P.F. et Frost, R.L., 1985. Solid state ^{29}Si NMR examination of the 2:1 ribbon magnesium silicates, sepiolite and palygorskite. Amer. Mineral., 70: 758-766.

Chakraborty, A.K. et Ghosh, D.K., 1978. Reexamination of the kaolinite-mullite reaction series. J. Amer. Ceram. Soc., 61: 170-173.

Engelhardt, G. et Michel, D., 1987. High resolution solid state NMR of silicates and zeolites. John Wiley & Sons, New York, 485 pp.

Fukushima, E. et Roeder, S.B.W., 1981. Experimental pulse NMR.A nuts and bolts approach. Addison & Wisley, 535 pp.

Hartman, S.R. et Hann, E.L., 1962. Nuclear double resonance in the rotating frame. Phys. Rev., 128: 2042-2053.

Hawthorne, F.C., 1983. Quantitative characterization of site occupancies in minerals. Amer. Mineral., 68: 287-306.

Herrero, C.P., Sanz, J.et Serratosa, J.M., 1985. Tetrahedral cation ordering in layer silicates by ^{29}Si NMR spectroscopy. Solid State Communications, 53: 151-154.

Herrero, C.P., Sanz, J. et Serratosa, J.M., 1986. The electrostatic energy of micas as a function of Si,Al tetrahedral ordering J. Phys. C: Solid State Phys., 19: 4169-4181.

Herrero, C.P., Griegorkievitz, M., Sanz, J. et Serratosa, J.M. 1987. ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy of mica-type silicates: Observed and predicted distribution of tetrahedral Al-Si. Phys. Chem. Minerals, 15: 84-90.

Herrero, C.P., Sanz, J. et Serratosa, J.M., 1989. The dispersion of charge deficits in the tetrahedral sheet of phyllosilicates. Analysis from ^{29}Si NMR spectra. J. Phys. Chem., 93: 4311-4315.

Kirkpatrick, R.J., 1988. MAS-NMR spectroscopy of minerals and glasses. Reviews in Mineralogy, 18: 341-403.

Klinowski, J., 1984. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. Progress in NMR spectroscopy, 16: 237-309.

Lippmaa, E., Samoson, A. et Mägi, M., 1986. High resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates. J. Amer. Chem. Soc., 108: 1730-1735.

Lipsicas, M., Raythatha, R.H., Pinnavaia, T.J., Jhonson, I.D., Giese Jr R.F., Constanzo, P.M. et Robert, J.L., 1984. Silicon and aluminium site distribution in 2:1 layered silicate clays. Nature, 309: 604-609.

Maciel, G.E. et Sindorf, D.W., 1980. Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of the surface of silica gel by cross polarization and magic angle spinning. J. Amer. Chem. Soc. 102: 7606-7607.

Moya, J.S., Serna, C.J. et Iglesias, J.E., 1985. On the formation of mullite from kandites. J. Mater. Sci., 20: 32-36.

Müller, D., Gessner, W., Behrens, H.J. et Scheler, G.,1981.Determination of the aluminium coordination in aluminnium-oxygen compounds by solid state high resolution ^{27}Al NMR. Chem. Phys. Letters, 79: 59-62.

Percival, F.J., Duncan, J.F. et Foster, P.K., 1974. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. J. Amer. Ceram. Soc., 57: 57-61.

Pines, A., Gibby, M.G. et Waugh, J.S., 1973. Proton enhanced NMR of diluted ions in solids. J. Chem. Phys. 59: 569-590.

Rojo, J.M., Sanz, J., Ruiz-Hitzky, E. et Serratosa, J.M.,1986. ^{29}Si MAS-NMR spectra of lamellar silicic acid H-magadiite and its trimethysilyl derivative. Z. Anorg. allg. Chem., 540/541: 227-233.

Rojo, J.M., Ruiz-Hitzky, E. et Sanz, J., 1988. Proton-sodium exchange in magadiite. Spectroscopic study (NMR,IR) of the evolution of interlayer OH groups", Inorganic Chemistry, 27: 2785-2790.

Sanz, J. et Stone, W.E.E., 1977. NMR study of micas. I. Distribution of Fe^{2+} ions on the octahedral sites: J. Chem. Phys., 67: 3739-3743.

Sanz, J. et Stone, W.E.E., 1979. NMR study of micas.II. Distribution of Fe^{2+}, F^- and OH^- in the octahedral sheet of phlogopites. Amer. Mineral., 64: 119-126.

Sanz, J. et Stone, W.E.E., 1983a. NMR study of minerals.III The distribution of Mg^{2+} and Fe^{2+} around the OH groups in micas. J. Phys. C: Solid State Phys., 16: 1271-1281.

Sanz, J. et Stone, W.E.E., 1983b. NMR applied to Minerals. IV. Local order in the octahedral sheet of micas:Fe-F avoidance. Clay Minerals, 18: 187-192.

Sanz, J. et Serratosa, J.M., 1984. ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates. J. Amer. Chem. Soc., 106: 4790-4793.

Sanz, J., Serratosa, J.M. et Stone, W.E.E., 1986. Distribution of isomorphous substitutions in silicates by NMR spectroscopy. J. Molecular Structure, 141: 269-277.

Sanz, J., Madani, A., Serratosa, J.M., Moya, J.S. et Aza, S., 1988. Aluminium-27 and silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. J. Amer. Ceram. Soc., 71: C418-412.

Slichter, C.P., 1963. Principles of magnetic resonance. Harper & Row, New York, 246 pp.

Stejskal, E.O., Schaefer, J. et Mc Kay, R.A., 1977. High resolution slow spinning magic angle carbon-13 NMR. J. Magnetic Resonance, 25: 569-573.

Thomas, J.M., Klinowski, J., Ramdas, S., Hunter, B.K. et Tennakoom, D.T.B., 1983. The evaluation of non-equivalent tetrahedral sites from ^{29}Si NMR chemical shifts in zeolites and related aluminosilicates. Phys Letters, 102: 158-162.

DEUXIEME PARTIE

DE LA MAILLE A LA PARTICULE

DE LA MAILLE A LA PARTICULE

INTRODUCTION

La diffusion élastique par la lumière .....G. BESSON

CHAPITRE I

Les différents modes d'empilement des feuillets ..... H. SUQUET

CHAPITRE II

Les cristaux .....H. SUQUET

CHAPITRE III

Les poudres .....G. BESSON

CHAPITRE IV

Facteurs déterminant le mode d'empilement .....H. SUQUET

CHAPITRE V

Le phénomène de polytysme:
l'exemple des micas . .....M. AMOURIC

CHAPITRE VI

Les interstratifiés .....G. BESSON
....M. AMOURIC
.....M. ROBERT

INTRODUCTION

LA DIFFUSION ELASTIQUE D'UN RAYONNEMENT PAR LA MATIERE

Nous ne nous interesserons dans la suite de ce chapitre qu'a la diffusion elastique. Nous supposerons que la diffusion par un élement diffusant (électron, noyau ...) est isotrope, c est-à-dire qu'un elément diffusant émet une onde sphérique et que ces ondes émises par tous les éléments interférent entre elles pour donner dans chaque direction de l'espace un rayonnement diffusé. En fait, le rayonnement diffusé en particulier par un électron n'est pas isotrope mais nous pouvons apporter une correction à cela.

1.- Interférence des rayonnements diffusés par deux éléments .

Considerons une onde plane $\sum$ de longueur d'onde λ et dont la direction incidente est repérée par le vecteur unitaire $\vec{s}_0$. On cherche à étudier l'amplitude diffusee , par deux elements diffusants situes en O et O', tel que $\vec{r} = \overrightarrow{OO'}$ dans la direction $\vec{S}$ (Figure 1).

La différence de marche et le déphasage entre les rayons passant par O et O' pourront s'écrire :

$$\delta = OK - O'H = \vec{r}\,(\vec{s} - \vec{s}_0)$$

$$\varphi = 2\pi\delta/\lambda = 2\pi\,\vec{r}\,(\vec{s}/\lambda - \vec{s}_0/\lambda)$$

On appellera $\vec{R} = \vec{s}/\lambda - \vec{s}_0/\lambda$ le vecteur de diffusion.

Si l'amplitude diffusée par un seul élément dans la direction $\vec{s}$ s'appelle α, l'amplitude de l'onde diffusee par deux elements , peut s'ecrire:

$$A(\vec{R}) = \alpha\,(1 + \exp i\varphi)$$

L'intensité sera donc : $I(\vec{R}) = A^*(\vec{R})\,A(\vec{R})$

2.- Diffusion par une répartition d'éléments diffusants.

On considère un volume de matiere V contenant des eléments diffusants en quantite $\rho(\vec{r})\,dv$ dans l'élément de volume dv situé à une distance $\vec{r}$ d'une origine arbitraire O (Figure 2). L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction $\vec{S}$ s'écrira :

$$A(\vec{R}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}\,\vec{R})\, dv$$

On peut prendre comme limite d'intégrration tout l'espace car la densité d'éléments diffusants est nulle en dehors au volume V . On arrive donc à la conclusion importante que l'amplitude de l'onde diffusée est la transformee de Fourier de la densite d'elements diffusants.

3.- Réseau réciproque

Si l'on veut donner à cette relation une forme non vectorielle . il est commode d'utiliser deux repères réciproques dans lesquels on décomposera $\vec{r}$ et $\vec{R}$

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$
$$\vec{R} = X\vec{a}^* + Y\vec{b}^* + Z\vec{c}^*$$

avec les relations:

$$\vec{a}\,\vec{a}^* = \vec{b}\,\vec{b}^* = \vec{c}\,\vec{c}^* = 1$$
$$\vec{a}\,\vec{b}^* = \vec{a}\,\vec{c}^* = \vec{c}\,\vec{a}^* = \ldots = 0$$

d'où

$$A(X,Y,Z) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,y,z) \exp(2\pi i(xX + yY + zZ))\, dx\, dy\, dz$$

Remarques :

Quand on utilise des rayons X ,la densite $\rho(\vec{r})$ est la densite électronique ou probabilité de

presence d'un électron en un point $\vec{r}$ détermine par la fonction . d'onde $\varphi(\vec{r})$ solution de l'equation de Schrodinger. Sa transformee de Fourier s'appelle la fonction de diffusion atomique pour les rayons X.

Quand on utilise des electrons la densité $\rho(\vec{r})$ est le potentiel électrique en un point $\vec{r}$ produit par toutes les charges électriques de l'atome. Sa transformee de Fourier s'appelle la fonction de diffusion.

Dans le cas des neutrons ,la densite $\rho(\vec{r})$ est la densite nucleaire et sa transformee de Fourier s'apelle la longueur de Fermi.

4.- Amplitude de l'onde diffusee par la repetition periodique a une dimension de N éléments diffusants.

Soit O(x) cet objet , et M(x) l'élément diffusant . Si la periodicité est a . on pourra écrire cet objet de la façon suivante :

$$O(x) = M(x) * \sum_{n=0}^{N-1} \delta(x - na)$$

ou * représente le produit de convolution ou la translation de $M(x)$ en un point défini par la fonction de Dirac δ

Calculons l'intensité diffusee par un tel objet :

$$A^*(x)A(x) = F^*(x)F(x) \cdot \frac{\sin^2 N\pi a X}{\sin^2 \pi a X} = F^* F \cdot G(x)$$

$F(X)$ est la transformee de Fourier de $M(x)$

$G(X)$ est la fonction d'interférence.

La figure 3 représente cette fonction $G(X)$. On pourra remarquer que d une part l'intensite est maximum pour des valeurs h entieres de $1/a$ (c'est-a-dire les noeuds du reseau reciproque) et que d'autre part la largeur des pics est inversement proportionnelle à N.

5.- Généralisation à trois dimensions.

Dans ce cas l intensité diffusée n'aura de valeur non nulle qu'aux noeuds($hk\ell$) du reseau

reciproque . Ces taches seront d'autant plus etendues que le cristal sera de faible dimension . c'est-a-dire que le nombre N d'éléments diffusants (ou mailles) sera faible.

6.-Facteur de structure.

Supposons que l'élément diffusant , qui se repete de façon triplement périodique, soit une maille cristalline, $M(\vec{r})$. Elle contient P atomes de densite $\rho(\vec{r})$ situes en position $\vec{r}_j$ par rapport à une origine arbitraire . On peut écrire cette maille :

$$M(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{P\ atoms} \rho_j(\vec{r}) * \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

L'intensité des taches diffractees situées aux noeuds du réseau reciproque sera proportionnelle à la transformée de Fourier $F(\vec{R})$ de cette maille $M(\vec{r})$.

$$F(\vec{R}) = TF\{M(\vec{r})\} = \sum_{j=1}^{P\ atomes} f_j(\vec{r}) \exp 2\pi i(\vec{r}_j \vec{R})$$

$f_j(\vec{R})$ est le facteur de diffusion de l'atome j dans la direction $\vec{R}$, mais on peut ecrire les deux vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{R}$ dans leur base reciproque :

$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ — x_j , y_j et z_j sont des nombres fractionnaires

$\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ — car $\vec{R}$ n'existe qu'aux noeuds $hk\ell$ du reseau reciproque

$\vec{r}_j\vec{R} = hx_j + ky_j + \ell z_j$

$$F_{hk\ell} = \sum_{j=1}^{P\ atomes} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)$$

c'est le facteur de structure .

La figure 4 donne un exemple de représentation du carré du facteur de structure pour un cristal à une dimension.

En résumé l'intensité diffractée par un cristal de dimension finie sera le produit du carré du module du facteur de structure et de la fonction d'interférence à trois dimensions .

Remarque: Si le facteur de structure varie rapidement (ce qui est generalement le cas) et que la fonction d'interference presente une largeur à mi-hauteur non négligeable (c'est-a-dire que le nombre de maille est faible) . Il peut exister un déplacement des intensites diffractees par rapport aux noeuds du réseau réciproque, soit une irrationnalité dans la position des taches de diffraction . La figure 5 présente ce cas pour un cristal à une dimension.

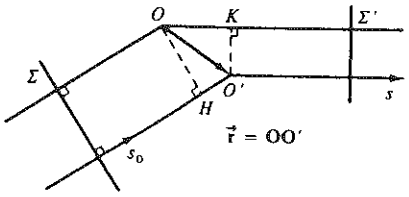


FIGURE 1

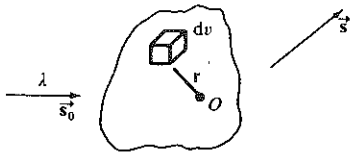


FIGURE 2

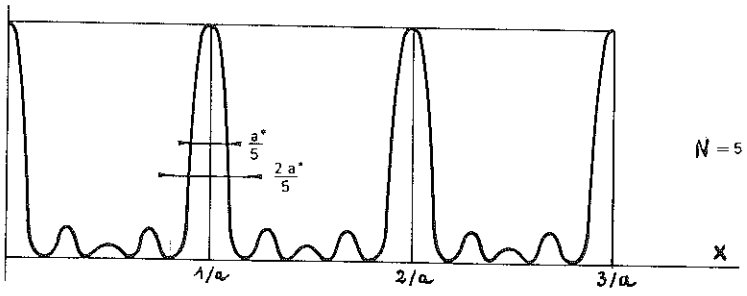


FIGURE 3

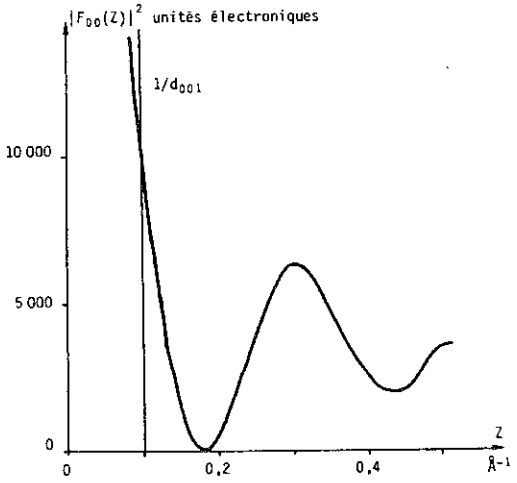


Figure 4 : *Variation du carré du facteur de structure du feuillet d'une smectite-Na anhydre.*

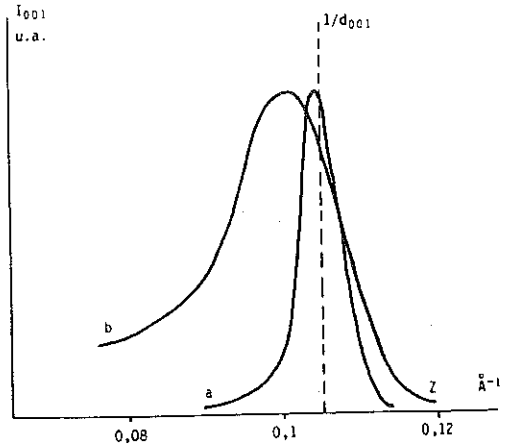


Figure 5 : *Réflexion 001 calculée d'une smectite-Na de distance basale $d_{001} = 9,55$ Å ayant une valeur moyenne des épaisseurs d'empilement de :*

a - $\bar{M}$ = 22 *feuillets.*

b - $\bar{M}$ = 7 *feuillets.*

CHAPITRE I

LES DIFFERENTS MODES D'EMPILEMENT DES FEUILLETS

Les phyllosilicates 2:1 sont constitués par l'empilement de feuillets qui sont soit identiques soit différents. Lorsque les feuillets sont identiques, il existe trois grandes façons pour les empiler : (i) de manière ordonnée, (ii) de manière semi-ordonnée, et (iii) de manière désordonnée. Lorsque les feuillets sont de nature différente, leur empilement conduit à l'obtention de minéraux interstratifiés.

I-1- EMPILEMENT ORDONNE

Dans un empilement ordonné constitués de N feuillets, les N feuillets successifs sont placés l'un par rapport à l'autre de façon que les centres des cavités pseudohexagonales situées de part et d'autre de l'espace interfoliaire soient superposables dans une projection sur le plan (001) et que de plus, les axes a et b dans les deux feuillets soient équipollents entre eux.

Les composantes selon les axes Ox et Oy du vecteur translation entre le feuillet n et le feuillet n+1 sont alors: $\vec{t}_x = -\frac{a}{3}$ $\vec{t}_y = \pm\ n\ \frac{b}{3}$ $(n = 0,1)$

La composante $\vec{t}_x$ n'est autre que la translation latérale $\vec{t}$ entre les deux couches tétraédriques d'un même feuillet (Fig. I-1) . La composante $\vec{t}_y$ est nulle ou marquée par une succession régulière + et - (n $b/3$).

A ces translations, il peut être ajouté une succession régulière de rotations (déplacements angulaires) entre deux feuillets, de même signe ou de signe régulièrement alterné (ex : + $p/3$, - $p/3$, + $p/3$, - $p/3$ ...).

Il existe donc un grand nombre de possibilités pour les feuillets de s'empiler, ce qui a conduit à proposer des notations permettant de les différencier.

Dans le cas des micas chaque façon d'empiler N feuillets adjacents constitue un **polytype** et il existe deux notations couramment utilisées pour décrire les différents polytypes. La notation de Ramsdell (1947) (tableau 1) indique respectivement le nombre de couches N par période ou séquence d'empilement et la symétrie (M,O,T,C... pour monoclinique, orthorhombique, triclinique, cubique ...) du polytype ainsi constitué. Comme la notation de Ramsdell ne précise pas les rotations entre feuillets, Ross et al. (1966) ont proposé une notation RTW qui caractérisent les rotations entre les feuillets dans les différentes séquences d'empilement par une série de symboles (Fig. I-2). Ainsi les symboles [2, $\bar{2}$] désignent des rotations de $\pm$ 120°, ce qui correspond au polytype $2M_1$ de Ramsdell (tableau 1).

La notation des séquences d'empilement la plus pratique découle d'une visualisation graphique élaborée par Smith et Yoder (1956). Elle consiste à projeter sur le plan basal des micas les vecteurs d'empilement $\vec{t}$ associés aux différentes séquences d'empilement (Fig.I-3). Smith et Yoder ont ainsi montré que les micas pouvaient présenter six polytypes différents avec une périodicité comprise entre un et six feuillets par séquence d'empilement dans le cas où les rotations ont même amplitude et de signe identique ou régulièrement alterné (+ - + -). Ce sont ces types d'empilement simples, à courtes périodes, qui sont appelés "les structures de base des micas" par Amouric dans son étude approfondie sur le polytypisme des micas (cf. Chapitre V).

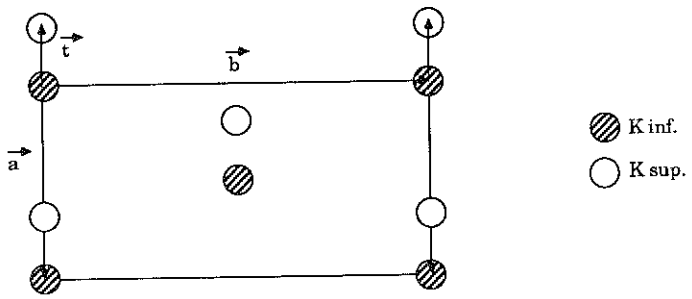


Fig.I-1- Maille à face centrée du feuillet de mica

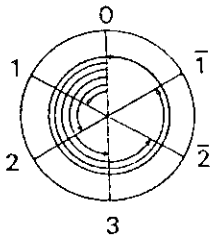


Fig.I-2- Notation du polytypisme : symbolisme rotationnel R.T.W.

Polytype Notation de RAMSDELL	Angle d'empilement	Notation R.T.W.	a	b (Å)	c	β(°)	Groupe d'espace
1M	0°	[0]	5,3	9,2	∿ 10	100	C2/m
2O	180°	[33]	5,3	9,2	∿ 20	90	$Cmc2_1$
$2M_1$	+ 120° et − 120° alternés	[2$\bar{2}$]	5,3	9,2	∿ 20	95	C2/c
$2M_2$	+ 60° et − 60° alternés	[1$\bar{1}$]	9,2	5,3	∿ 20	98	C2/c
3T	+ 120° ou	[222]	5,3	−	30	−	$P3_112$
	− 120°	[2$\bar{2}\bar{2}$]	5,3	−	30	−	$P3_212$
6H	+ 60° ou	[111111]	5,3	−	60	−	$P6_122$
	− 60°	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	5,3	−	60	−	$P6_522$

Tableau I-1 : Polytypes courtes périodes des micas prévus par SMITH et YODER : leurs paramètres de réseau et quelques notations

D'autres notations ont été proposés pour décrire les polytypes. Les plus employées sont celles de Bailey (1969, 1988 a,b) pour les silicates planaires 1:1, Wicks and Whittaker (1975) pour les silicates cylindriques 1:1 et Bailey (1988 a,b,c) pour les silicates 2:1 planaires.

En diffraction X, les diagrammes de poudre produits par de tels empilements ordonnés sont constitués d'un ensemble de raies symétriques correspondant à des réfléxions de Bragg. En microdiffraction éléctronique, chaque empilement ordonné donne un diagramme de monocristal avec des taches hkl individualisées.

I-2- EMPILEMENT SEMI-ORDONNE

Un empilement semi-ordonné est obtenu en introduisant des fautes dans un empilement ordonné de feuillets. Les fautes peuvent être :

- soit des translations d'amplitude donnée parallèlement à une direction définie mais dont le sens est variable d'une paire de feuillet à l'autre. Par exemple, la structure semi-ordonnée de la vermiculite-Mg (d_{001} = 14,3 Å) est définie par une translation de $\pm$ b/3 entre deux feuillets, les signes + et - étant répartis au hasard (++ - - - + - ++ - - -) (de la Calle et al., 1988).
- soit des rotations : par exemple des rotations de $\pm$ n $\frac{2p}{3}$, le signe étant encore aléatoire.

Les modes d'empilement semi-ordonnés sont de loin les plus nombreux pour les phyllosilicates et leur étude est assez récente aussi bien pour les cristaux que pour les poudres.

En diffraction X, les diagrammes de poudre sont constitués de réfléxions 00l et de bandes de diffraction hk dont les profils sont plus ou moins modulés et dont les maxima sont plus ou moins déplacés. En microdiffraction électronique, on observe un diagramme où seule la répartition des réflexions sera la même que celle d'un monocristal bien ordonné (à cause du caractère orthohexagonal de la maille des phyllosilicates).

I-3- EMPILEMENT DESORDONNE

Le troisième mode d'empilements envisageable pour les feuillets est un arrangment désordonné. Cet arrangement est dit **turbostratique** lorsque les feuillets successifs sont empilés avec des translations et/ou des rotations quelconques dans leur plan. Une bonne image d'un empilement turbostratique est représenté par "un jeu de cartes jeté sur une table".

Ce type d'empilement où il n'y a plus qu'une périodicité bidimensionnelle est caractéristique des smectites. Sur leur diagramme de diffraction-X, on observe seulement les réflections 00l et de larges bandes hk. dont le profil est dissymétrique. En microdiffraction électronique, chaque empilement turbostratique conduit à un ensemble d'anneaux concentriques hk.

I-4- EMPILEMENT INTERSTRATIFIE

Le quatrième mode d'empilement dit **interstratifié** est obtenu lorsque deux ou plusieurs sortes de feuillets de nature différente coexistent dans le minéral.

L'empilement des différents feuillets suivant une perpendiculaire au plan basal peut être:

- ordonné . On a un interstratifié régulier ABAB... pour lequel la période fondamentale est $d_A + d_B$,
- semi-ordonné (avec ségrégation de feuillets c'est à dire AAABB...). On a superposition des deux diagrammes X,
- désordonné (les feuillets A et B sont répartis au hasard). Il y a irrationnalité des positions et élargissement des réfléxions.

Entre ces trois cas extrêmes, toute autre configuration peut se présenter. L'étude des empilements interstratifiés fera l'objet du Chapitre VI de ce thème.

BIBLIOGRAPHIE

Pour la bibliographie, se reporter au chapitre II (Les Cristaux) du thème "De la Mai.le à la Particule"

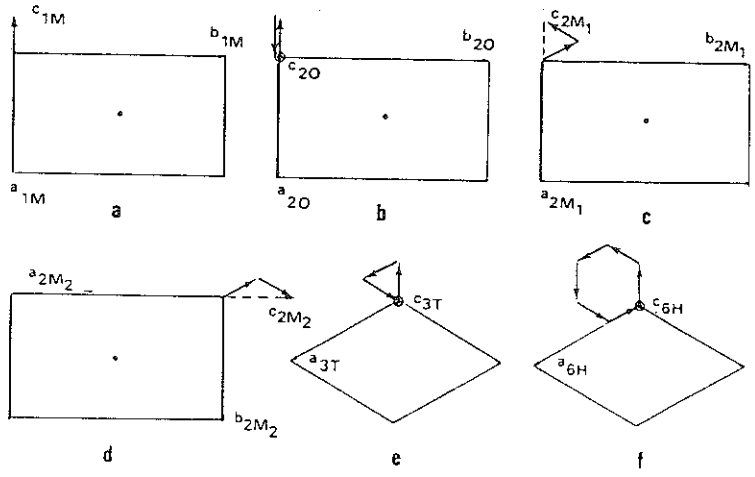


Fig.I-3- Les six polytypes les plus simples à courte période attendus dans les micas d'après Smith et Yoder (1956). Paramètres de réseaux et vecteurs d'empilement (flêches) sont représentés.

CHAPITRE II

LES CRISTAUX

II- 1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les cristaux uniques (ou monocristaux) sont étudiés principalement à l'aide des techniques expérimentales de Gondolfi, du cristal tournant, de Weissenberg et de précession. Chacune de ces techniques est ici décrite très brièvement et des ouvrages tels que ceux de Guinier (1964), Buerger (1967), Eberhart (1976) et Ouahes (1984) seront consultés avec profit.

II-1- 1 - Méthode de Gondolfi

On fait tourner le cristal unique autour d'un axe quelconque et on obtient un diagramme-X analogue à celui d'un diagramme Debye-Scherrer obtenu avec une poudre. L'avantage de ce procédé est d'avoir un diagramme de diffraction-X complet avec très peu d'échantillon.

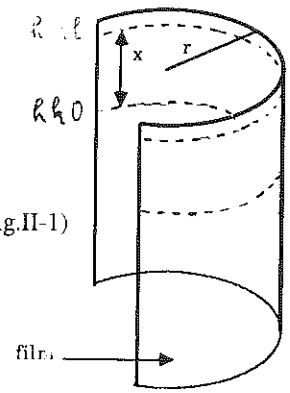
II- 1- 2 - Cristal tournant

On fait tourner le cristal unique (ou monocristal) autour de l'un de ses axes (c par exemple). On obtient, sur le film, des ensembles de taches alignées suivant des droites parallèles (Fig.II-1) :
- droite centrale : noeuds hk0
- droites supérieures : noeuds hkl
- droites inférieures (symétriques des précédentes) : noeuds hkl

*Le diagramme de cristal tournant permet de déduire la valeur du paramètre c de l'axe de rotation, par la mesure des distances x des droites hkl et hk0

$$c = \frac{\lambda\sqrt{r^2 + x^2}}{c}$$

r : rayon du film
l : longueur d'onde des RX



(Fig.II-1)

*Il permet également de repérer la position sur le film de chaque droite, ou ensemble de taches hkl, pour l'étude ultérieure

II- 1 - 3 - Chambre de Weissenberg

On étudie séparément chacun des niveaux hkl observés avec la méthode du cristal tournant. Pour cela on isole les diffractions du niveau considéré grâce à un écran qui absorbe les diffractions provenant des autres niveaux. De plus, grâce à un mouvement approprié du film, lié à la rotation du cristal, on étale les tâches sur toute la surface du film.

La méthode utilisée, ou méthode d'équi-inclinaison conduit au même aspect des diagrammes quelque soit le niveau :
- Les rangées de noeuds hkl qui rencontrent l'axe de rotation conduisent, pour chaque niveau à un ensemble de noeuds alignés suivant une droite de pente 2.

- Les autres rangées de noeuds conduisent à des courbes fermées comprises dans l'intervalle des droites précédentes, et contenues les unes dans les autres. Généralement le film (cylindrique) est ouvert (ou coupé) de manière que l'origine soit au centre. On obtient alors les moitiés des courbes de part et d'autre du centre (Fig.II-2).

Interprétation : Prenons l'axe b comme axe de rotation.

Au niveau h0l il y a toujours des rangées qui rencontre l'axe de rotation b. En particulier il y a les rangées h00 et 00l (Fig.II-3).

Le déplacement du film est tel qu' une translation de x_{mm} correspond à une rotation du cristal de 2x degrés. Ainsi, si 2 droites de pente 2 sont distantes de x_{mm}, elles forment un angle de 2x degrés (Fig.II-3). Si l'on désigne la première par h00 et la seconde par 00l l'angle mis en évidence entre ces 2 rangées est l'angle β^* . Par ailleurs, le rayon du film est tel que la distance y_{mm} de chaque tache - du niveau zéro - à la ligne origine, vaut l'angle de diffraction θ en degrés :

D'où, en appliquant la relation de Bragg, par exemple :

$$2\, d_{001} \sin \theta_{001} = \lambda$$

$$\text{comme } d_{001} = \frac{1}{c^*} \quad , \qquad \text{on déduit } c^*$$

Ainsi le diagramme du niveau zéro conduit à a*,c* et β^*. Dans un système monoclinique (le plus fréquent pour les phyllosilicates) on en déduit $a = 1/a^* \sin \beta^*$, $c = 1/c^* \sin \beta^*$ et $b = 180 - \beta^*$.

De plus il est possible d'indexer les taches sur les courbes, sachant que la première courbe qui suit la droite h00 c'est h01, et que la première courbe qui suit 00l est 10l . L'intersection des 2 courbes donne le noeud 101. On indexe ainsi toutes les taches observées (Fig.II-2).

II- 1 - 4 - Chambre de précession

Le principe est le même au départ puisqu'il s'agit d'étudier les niveaux les uns après les autres. Mais dans la chambre de precession le film est plan et son mouvement est conçu de telle façon que l'on obtient un diagramme hkl non déformé, du niveau étudié. Tout se passe comme si on effectuait une projection centrale du plan récirpoque sur le plan du film. On obtient une figure homothétique de celle du niveau étudié. D'où, directement l'angle β^* et les paramètres a* et c* (si l'axe du cristal tournant est toujours b) à un facteur d'homothetie près pour les 2 derniers (Fig.II-4).

En conclusion, les méthodes expérimentales conduisent à la connaissances des paramètres de la maille, à l'indexation des taches, donc à la mesure des intensités I_{khl} diffractées. De plus, à partir des conditions de réflexion on peut remonter au groupe spatial de symétrie

II - 2 - INTERPRETATION

II-2-1- Méthodes générales

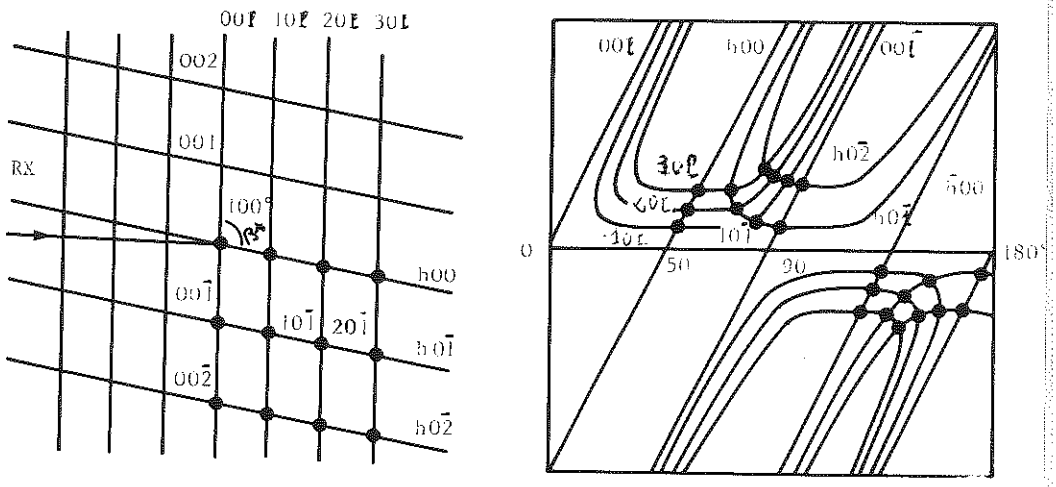


Fig.II-2 : Noeuds du réseau réciproque et taches correspondantes sur un diagramme de Weissenberg.

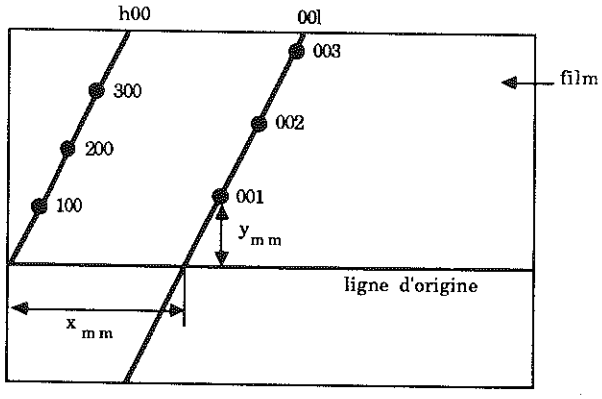


Fig.-II-3

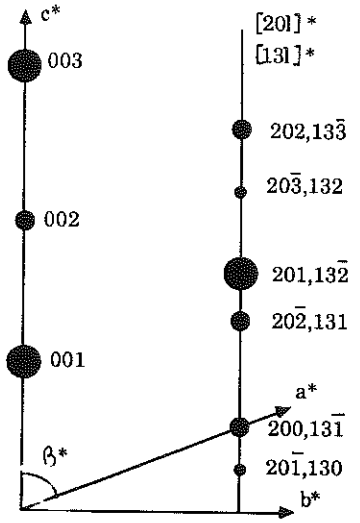


Fig.II-4: Schéma représentant un cliché de précéssion du plan (h0l)* d'une vermiculite-calcique (mode d'empilement V3).

La résolution structurale exige des étapes préliminaires parmi lesquelles,

-la détermination des paramètres de la maille et de la symétrie de groupe

-la détermination du contenu de la maille : nombre de molécules (ou groupements formulaires), donc nombre et nature des atomes (elle s'effectue par une mesure de densité et une analyse chimique)

-la mesure des intensités. En général elle s'effectue automatiquement. Mais dans les cas des matériaux lamellaires qui ont une de leurs dimensions - leur épaisseur - très inférieure aux deux autres, les taches de diffraction ne sont plus symétriques mais allongées. La mesure des intensités se fait alors soit par densitométrie soit visuellement en comparant les intensités observées à celle d'une abaque.

-la correction des intensités. En effet les valeurs des intensités doivent subir :

(i) la correction d'absorption due à l'absorption des RX incidents et diffiractés lors de leur traversée du cristal.

(ii) la correction de température due à l'agitation thermique des atomes qui induit une augmentation de leur volume occupé dans l'espace donc une diminution de l'amplitude diffusée par l'atome j (facteur de diffusion f_j).

C'est la forme allongée des taches de diffraction correspondant aux structures lamellaires qui empêche d'utiliser l'instrument le plus performant à l'heure actuelle qu'est le diffractomètre à 4 cercles pour l'étude de la structure des phyllosilicates.

- Synthèse de Fourier de la densité électronique

L'élaboration d'une structure aux RX implique d'établir la synthèse de Fourier de la densité électronique.

Le facteur de structure F_{hkl} est défini comme l'amplitude diffusée par une maille. C'est la somme des amplitudes diffusées par les N atomes de la maille :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp i \varphi_j \qquad \text{avec} \quad \varphi_j : 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

Le déphase de φ_j entre l'atome j et l'atome à l'origine de la maille (j= o) s'exprime en fonction des indices h k et l et des coordonnéée x_j, y_j, z_j de l'atome j.

On généralise l'expression de F_{hkl} en considérant la maille formée d'une infinité de petits volumes dv de charge ρdv (ρ: densité électronique, fonction des coordonnées x y z.)

D'où $F_{hkl} = \int_v \rho \exp 2 p i (hx + ky + lz)\, dv$

Comme dv= v dx dy dz

$$F_{hkl} = v \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho (xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz)\, dx\, dy\, dz$$

A une dimension (avec a comme paramètre de la dimension)

$$F_k = a \int_0^1 \rho(x) \exp 2\pi i hx\, dx$$

La densité électronique $\rho(x)$ est une fonction périodique. Elle peut donc être décrite par une série de Fourier du type

$$\rho(x) = \sum_{h'} c_{h'} \exp 2\pi i h' x$$

Si on remplace $\rho(x)$ par la sommation dans F_h on trouve les valeurs du coefficient $c_{h'}$:

$$c_{h'} = \frac{1}{a} F_h$$

D'où $$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum F_h \exp - 2\pi i h x$$

La connaissance de F_h conduit à $\rho(x)$ et le maximum de $\rho(x)$ donne la position de l'atome dans la direction x. On a alors établi une projection monodimensionnelle de Fourier selon Ox.

A 3 dimensions : $$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp - 2\pi i (hx + ky + lz)$$

Les expressions qui relient ρ à F et F à ρ sont respectivement appelées tranformée de Fourier et transformée de Fourier inverse (en raison du signe - devant l'exponentielle relative à ρ).

En microdiffusion électronique, ces mêmes formules sont utilisées mais ρ représente le potentiel électrique.

- Projection de densité électrique

On étudie la densité électronique soit le long d'un axe, soit dans des sections parallèles aux bases, soit dans des projections sur ces bases.

- le long d'un axe: c'est la projection monodimensionnelle de Fourier
- dans une section.: par exemple à la cote z_1,

$\rho(xyz_1) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp - 2\pi i (hx + ky + lz_1)$, on calcule ρ a chaque noeud de la grille et on joint les noeuds de même densité. Les atomes sont localisés au maximum de ρ

- projection sur une base: sur la face ac, $\rho(xz) = \frac{1}{a\,c} \sum_h \sum_l F_{h0l} \exp - 2\pi i (hx + lz)$

Les figures II-5 et II-6 donnent comme exemples, la projection de la maille de sépiolite obtenue par diffraction des électrons (Rautureau, 1976) et celle de la vermiculite - Mg hydratée à deux couches obtenue par diffraction-X (de la Calle et al., 1988).

- Détermination des phases (signes des facteurs de structure)

La valeur de I_{hkl} (mesurée et corrigée) ne conduit qu'au module du facteur de structure $F_{hkl} = \sqrt{I_{hkl}}$. Or pour la connaissance de F_{hkl} en module et en phase est indispensable pour obtenir la synthèse de Fourier de la densité électronique ρ. Les

méthodes de résolution ont pour objet la recherche de la phase (ou du signe si la structure est centrosymétrique) du facteur de structure.

Une des méthodes, appelée méthode de tatonnement, consiste à imaginer les différentes structures possibles - lorsqu'elles sont en nombre limité - et à comparer les facteurs de structure F_{obs} (expérimental) et $F_{calc.}$ (théorique, déduit de la structure supposée).
On calcule alors une grandeur qui mesure "l'erreur" sur l'hypothèse envisagée :

$$R = \frac{\Sigma \left| |F_{cal}| - |F_{obs}| \right|}{\Sigma |F_{obs}|}$$

R est appelé coefficient de reliabilité. Pour les vermiculites, le facteur de reliabilité est élevé (0,15 - 0,20) par suite de la forme des taches de diffraction (larges et allongées) due à la mauvaise qualité des cristaux (fissures, distorsions ...) et à leur forme anisométrique.

Une autre méthode utilise la propriétés de convergence que présente la série de Fourier. Connaissant les positions de certains atomes, on peut attribuer aux facteurs de structure observés les phases (ou les signes) des facteurs de structure calculés à l'aide des atomes connus. La synthèse de Fourier conduit ensuite à l'apparition des atomes recherchés, en totalité ou en partie. Dans ce dernier cas on recommence à nouveau en utilisant les atomes apparus pour améliorer les phases de départ. C'est le processus des synthèses de Fourier successives.

- ***Affinement***

On peut encore améliorer la résolution des structures en procédant à ce qu'on appelle des "synthèses de Fourier-différences". On calcule $\rho_{obs} - \rho_{cal}$ et d'après le signe obtenu et sa localisation, on déduit la correction à apporter.

Pour conclure cette partie, nous disons, que l'élaboration d'une structure se fait toujours par confrontation itérative entre l'expérience et la théorie : comparaison entre les intensités observées et les intensités calculées en imaginant un modèle structural. Il faut noter qu'aucun modèle structural ne pourra prendre en compte la totalité des phénomènes naturels (hétérogénéité de la composition chimique, distorsions locales...). Le problème principal réside dans la détermination des hypothèses que l'on retiendra et des informations que l'on oubliera. Un autre point important est le nombre de termes utilisables dans les séries de Fourier. Quand le nombre est faible (cas des smectites) il est souhaitable de vérifier par d'autres techniques que le modèle structural proposé est "bon".

II-2 - 2- Applications aux vermiculites

Les cristaux de vermiculites ont fait l'objet d'un grand nombre d'études structurales du fait de leur bonne cristallinité et de leur densité de charge élevée. Les modes d'empilement issus du polytype le plus fréquent, c'est à dire 1M, ont été particulièrement bien étudiés. De la Calle et al. (1976) ont montré que les modes d'empilement des vermiculites appartenant aux autres polytypes (ex : $2M_1$) se définiraient en ajoutant des rotations $\pm$ n 60° ($\pm$ 120° pour $2M_1$) aux translations entre feuillets caractérisant les modes d'empilement des vermiculites de filiation 1M.

- ***Les modes d'empilement ordonnés***

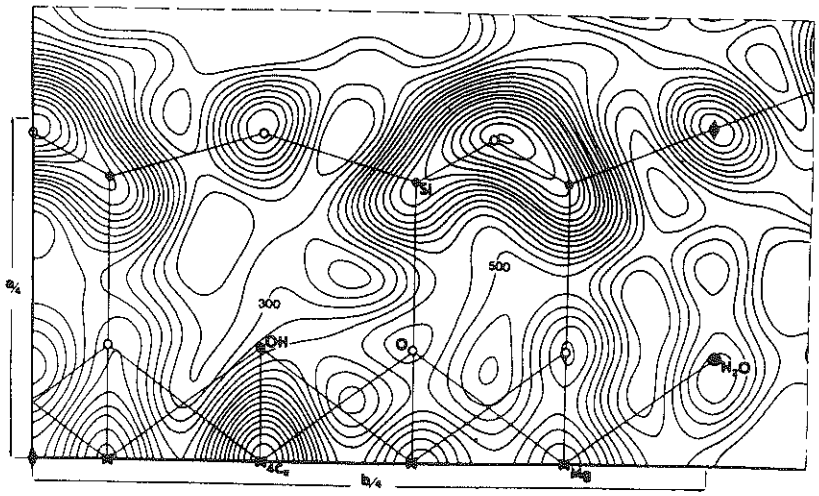


Fig.II-5 : Projection de densité électronique sur le plan 001 de la maille de sépiolite (Rautureau, 1976).

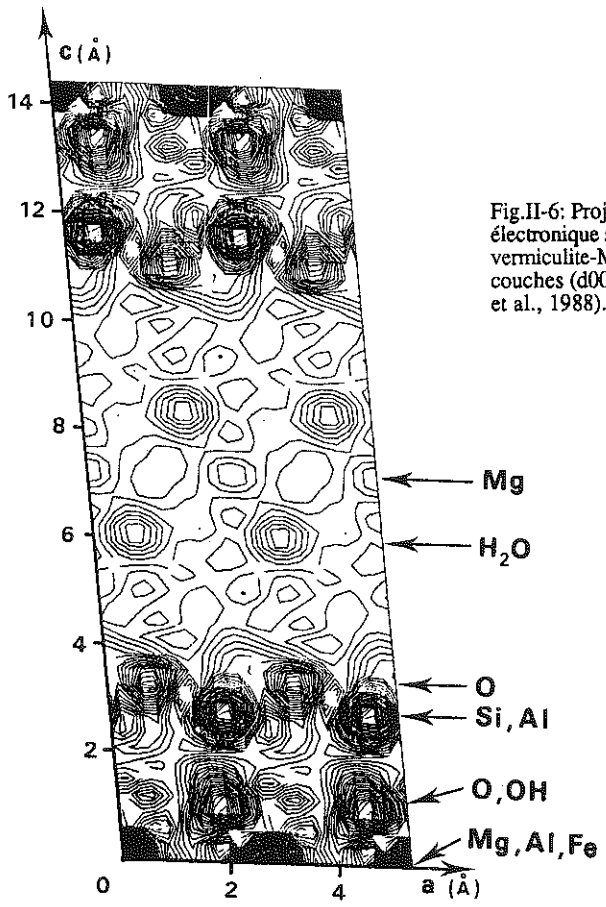


Fig.II-6: Projection de densité électronique sur le plan (010) de la vermiculite-Mg hydratée à deux couches (d001 = 14,3 Å) (de la Calle et al., 1988).

Les empilements ordonnés de feuillets, conduisant à une structure ordonnée tridimensionnellement, sont observés lorsque la composition (cas des cations volumineux) ou la structure de la couche interfoliaire (cas du calcium, de l'aniline ...) impose que les cavités ditrigonales de deux feuillets adjacents soient placées l'une en face de l'autre. Dans ce cas, toutes les rangées des diagrammes de Weissenberg sont discrètes (niveaux h0l, 0kl et 1kl) et la structure est établie comme nous l'avons expliqué précédemment par des projections de densité électronique sur les différents plans de base.

On observe ces empilements ordonnés avec :
a - les vermiculites anhydres saturées avec des cations dont les rayons ioniques sont supérieurs à celui de la cavité ditrigonale : K, Rb, Cs et Ba

Il a été montré que plus le cation monovalent est volumineux, plus il déforme les feuillets ce qui se traduit par une diminution de l'angle de rotation des tétraèdres, une augmentation du paramètre b et un accroissement de la distance basale d_{001} (Suquet et al., 1981). Cette augmentation de la distance cation-hydroxyle de structure est corroborée par une diminution de la fréquence de la vibration OH (Rausell-Colom et Serratosa, 1985).

Les vermiculites-Ba anhydres, examinées soit par microdiffraction électronique (SAED) soit par diffraction X (longue pose sous vide, cristal immobile) présentent des lignes de diffusion disposées en nid d'abeille autour des taches de Bragg (Fig.II-7) (Besson et al, 1974, Gatineau et Alcover, 1976, Suquet et Pézerat, 1987). Cette superstructure a été interprétée par Besson et al.(1976) et Gatineau et Alcover (1976) en terme de probabilité de présence des atomes Ba dans l'espace interfoliaire. Les taches de surstructure traduisent le fait que les atomes Ba tendent à se placer le plus loin possible les uns des autres suivant un pseudo-hexagone centré.

b - Les vermiculites-Li fermées à 10,1 Å

Suquet et al. (1981, 1982) ont montré que dans les vermiculites-Li fermées à 10,1Å une molécule d'eau était alors bloquée à côté du cation Li au fond de la cavité ditrigonale et que l'ensemble Li-H_2O avait un rayon > 1,3 Å. D'après Pons et al. (1989), Li et H_2O sont distants respectivement de 5,05 et 5,02 Å des atomes octaédriques Mg.

c - Les vermiculites intercalées avec l'aniline

L'étude des taches de surstructure montre que les cations aniliniums sont disposés dans l'espace interfolaires suivant une maille centrée 2a x 2b permettant l'établissement de liaisons avec les oxygènes de surface (Slade et Stone, 1983 ; Slade et al.. 1987). La couche interfoliaire a ainsi une structure particulière et la seule façon pour les feuillets de la respecter est de s'empiler avec les cavités ditrigonales face à face.

d - Les vermiculites -Na et -Ca hydratées à deux couches.

Le mode d'empilement des vermiculites-Na et -Ca hydratées à deux couches a été appelé V_3. La structure de la vermiculite-Na (d_{001} = 14,83 Å) a été établie à l'aide de projections de Fourier sur les 3 plans de base par Slade et al (1985). Le sodium entouré de six molécules d'eau se place entre les faces des tétraèdres. La structure de la vermiculite-Ca (d_{001} = 14,92 Å) a été établie par de la Calle et al. (1977) puis confirmée par Slade et al. (1985). Les cations Ca sont, soit au centre d'un octaèdre de molécules d'eau situé entre les faces de deux tétraèdres (Ca_T), soit au centre d'un pseudo-cube situé entre les cavités ditrigonales (Ca_H) (Fig.II-8). Les molécules d'eau

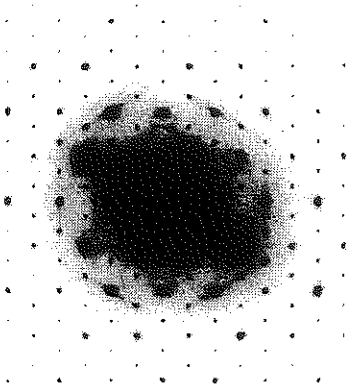


Fig.II-7: Réflections en forme de nid d'abeilles autour des taches de Bragg sur un diagramme de microdiffraction électronique d'une vermiculite-Ba (Suquet et al., 1987).

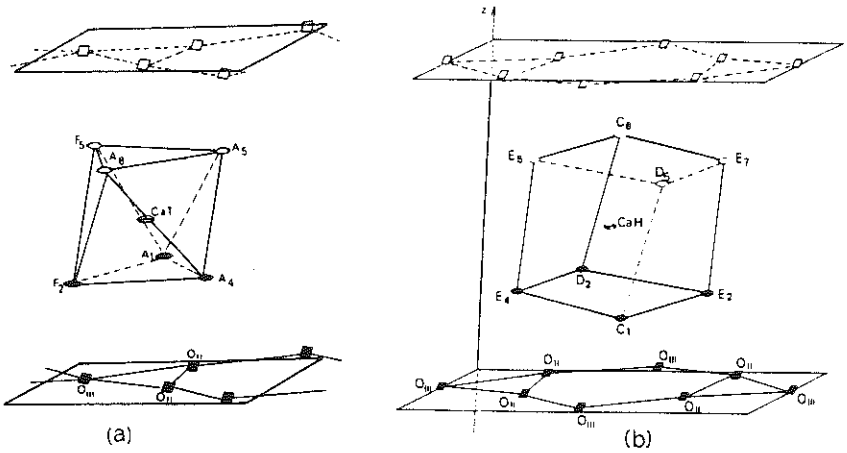


Fig.II-8: Polyèdre de molécules d'eau autour des cations Ca dans les vermiculites-Ca hydratées à deux couches (de la Calle et al., 1977).

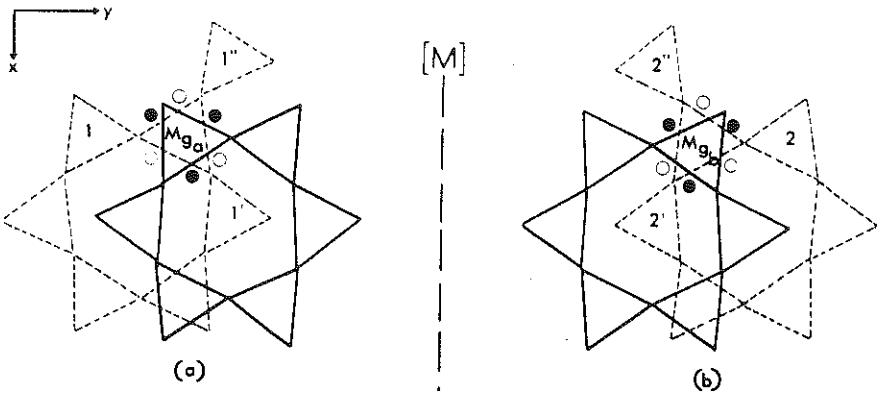


Fig.II-9 : Position relative des oxygènes de surface de part et d'autre de la couche interfoliaire. (a) translation + b / 3, (b) translation - b / 3 , O ● molécule H_2O (de la Calle et al., 1980) .

C_1 et C_6 du pseudo-cube sont alors engagées dans les cavités ditrigonales bloquant les deux feuillets adjacents dans un empilement ordonné. Là encore, c'est la structure particulière de la couche interfoliaire qui impose aux feuillets d'être empilés de façon ordonnée.

- ***Les modes d'empilement semi-ordonnés***

Les modes d'empilement semi-ordonnés sont de loin les plus nombreux. Ils correspondent à des translations de feuillet à feuillet de $\pm b/n$ avec une répartition au hasard des signes + et -, et une même possibilité de translation dans les deux directions à 120° de Oy par suite du caractère orthohexagonale de la maille des phyllosilicates.

Pour comprendre pourquoi les modes d'empilement des feuillets sont préférentiellement semi-ordonnés dans les vermiculites, prenons l'exemple de la vermiculite-Mg. La figure II-9 montre que les deux polyèdres de coordination, Mg $(H_2O)_6$, et les oxygènes de surface les entourant sont symétriques par rapport à un plan fictif M. Comme les substitutions Si-Al sont distribuées au hasard (Herrero et al, 1985 a et b ; Bailey, 1986), ces deux représentations corrspondent à des énergies de liaison entre la couche interfolaire et les feuillets approximativement identiques. En conséquence, il y a une égale probabilité pour le feuillet n + 1 d'être translaté de + $b/3$ que de - $b/3$ par rapport au feuillet n. On comprend donc, que sauf cas particulier, l'empilement des feuillets dans les vermiculites se fera de façon semi-ordonnée, car les translations + b/n et - b/n conduisent à des configurations énergétiquement équivalentes. Le cas particulier correspond à Ty = 0 pour lequel les cavités ditrigonales sont face à face (empilement ordonné 1M).

Un mode d'empilement semi-ordonné se traduit par un plan (h0l)* du réseau réciproque où toutes les taches sont discrètes, ce qui va permettre une étude de la projection x0z par la méthode classique des séries bidimensionnelles de Fourier. En revanche, les plans (0kl)* et (1kl)* présentent des rangées avec des taches discrètes et des rangées avec des diffusions plus ou moins marquées dans la direction c*, perpendiculaire au plan des feuillets (Fig.II-10). Ces diffusions traduisent des fautes d'empilement correspondant à des translations parallèles à l'axe Oy.

D'après Méring (1949), Guinier (1964) et Plançon (1981), l'espace réciproque d'un empilement semi-ordonné ne peut pas être décrit par un jeu de taches hkl (h,k,l, entiers) mais par des bâtonnets réciproques (hk). La variation de l'intensité le long des batonnets dépend de la nature du cation interfoliaire et du mode d'empilement des feuillets.

L'étude des plans (0kl)* et (1kl)* qui montrent des rangées plus ou moins diffuses se fait par une méthode d'essai-erreur en comparant les intensités observées le long des bâtonnets avec les intensités calculées à partir d'un modèle structural (cf. chapitre II-3).

L'utilisation de cette méthode a permis d'établir la structure de la vermiculite-Mg hydratée à deux couches (d_{001} = 14,3 Å ; mode d'empilement V_1) (de la Calle et al., 1988) et celle de la vermiculite-Na hydratée à une couche (d_{001} = 11,85 Å ; mode d'empilement V_c) (de la Calle et al., 1985).

Neuf modes d'empilement **semi-ordonnés** ont été identifiés en fonction de l'humidité relative et de la nature du cation interfoliaire (Li, Na, Mg, Ni^{2+}, Sr, Ca et Ba) avec les vermiculites et la saponite de Kazakov. Les tableaux 2, 3 et 4 indiquent leur domaine de stabilité en fonction de l'humidité relative, leur distance basale, le

Mode d'empilement	Cation interfoliaire	Domaine de stabilité pour les poudres HR (%)	nH_2O/cation 1ère sphère de coordination	d_{001} Å	Translation suivant Ox	Translation suivant Oy
V_1 S-O	V Mg	7-100	6	14,30	-a/3	±b/3[1]
	V Ni	2-100		14,4		
	S Mg	9-60		14,5		
	S Ni	10-85		14,5		
V_3 O	V Li	95-100	5.8[2] 6 et 8[3]	14,60	-a/3	0
	V Na	52-100		14,85		
	V Ca	45-100		14,92		
	V Sr	35-100		14,9-15,0		
	S Na	52-100		15,1-15,2		
	S Mg	60-8		15,0-15,2		
	S Ni	85-100		15,0		
	S Ca	32-100		15,0-15,4		
	S Li	57-100		15,2-15,5		
	S Ba	42-100		15,7-15,9		
V_5 S-O	V Ca	20-45		14,70	-a/6	±b/6, +b/2
	V Ba	65-100		14,70		
	S Ca	20-35				
V_7 S-O	V Mg	2-7	< 6	13,7	0	?
	S Mg	7-9		13,8		

Tableau 2 : Mode d'empilement des vermiculites (V) et saponites (S) hydratées à deux couches : S-O : semi-ordonné ; O : ordonné ; [1] de la Calle et al. (1988) ; [2] Slade et al. (1985) ; [3] de la Calle et al. (1977).

Mode d'empilement	Cation interfoliaire	Domaine de stabilité pour les poudres HR (%)	nH_2O/cation 1ère sphère de coordination	d_{001} (Å)	Translation suivant Ox	Translation suivant Oy
V_a	V Na	43-47	$3,3^{1,2}$	12,21	-a/3	±0,315b
	V Sr	0-2		11,85		
S-O	S NA	9-42		12,4		
	S K	37-100		12,4-12,6		
	S Li	0-2		11,5		
	S Ca	0-4		11,7		
V_b	V Li	2-95	$2,4^{3}$	12,2	-a/6	±0,311b
S-O	S LI	2-45		12,2		
V_c S-O	V Na	2-43	2^{4}	11,85	0	±0,307b,0
V_d	V Ba	2-55	$5,6^{2}$	12,20	0,78	±0,270b
S-O	S Ba	2-42		12,40		
V_e	V Mg	0-2	4^{2} 4^{2} $3,5^{3}$	11,60	0	±0,294b
	V Ni	0-2		11,45		
	V Sr	2-18		12,15		
	V Ca	0-13		11,74		
				11,90		
S-O	S Mg	0-7		11,5		
	S Ni	5-10		11,6		
	S Ca	4-13		11,9		

Tableau 3 : Modes d'empilement des vermiculites (V) et saponites (S) hydratées à deux couches : S-O : semi-ordonné ; O : ordonné ; [1] de la Calle et al. (1985) ; [2] Raussel-Colom et al. (1980) ; [3] Le Renard et Mamy (1871) ; [4] de la Calle et al. (1985).

Mode d'empilement	Cation interfoliaire	Domaine de stabilité pour les poudres HR %	n H_2O/cation	d_{001} (Å)	Translation suivant	
					Ox	Oy
	V Ba	0-2	0	9,9		
	V K	0-100	0	10,0		
	V Li	0-2	1[1]	10,1		
1 M	V Ni	0-2		10,0		
0	S Li	0-2	1[1]	10,0	-a/3	0
	S Ba	0-2	0	9,9		
	S K	0-27		10-10,1		
	S Na	2-9		9,9		
Vo	V Na	0	0	9,8		
S-O	S Na	0	0	9,8		

Tableau 4 : Modes d'empilement des vermiculites (V) et saponites (S) à l'état "zéro-couche" ; O : ordonné ; S-O : semi-ordonné ; [1] Suquet et al. (1981,1982).

nombre de molécules d'eau de la première sphère de coordination du cation et les translations suivant Ox et Oy caractérisant chaque mode d'empilement. La figure II-11 donne une représentation schématique des diagrammes X de poudre correspondant aux différents modes d'empilement des vermiculites.

a- Les hydrates à deux couches semi-ordonnés.

Les hydrates à deux couches des vermiculites et saponites sont caractérisés par trois modes d'empilement semi-ordonnés à savoir :

- V_1 lorsque le cation interfoliaire a un pouvoir polarisant élevé (Mg^{2+}, Ni^{2+})
- V_5 avec le calcium entre 20 et 45% HR et avec Ba entre 65 et 100% HR. Les translations entre feuillets sont alors $-a/6$, $-b/6$; $-a/6$, $+b/6$ et $a/6$, $+ b/2$. Elles sont réparties au hasard (de la Calle et al., 1978)
- V_7 avec le cation Mg entre 2 et 7% HR (d_{001} = 13,8 Å). Walker (1956) et de la Calle et al. (1978) ont postulé une translation T_x nulle. La valeur de T_y reste à définir.

Le mode d'empilement V_1 étant celui des vermiculites à l'état naturel, il a fait l'objet de nombreux travaux. Récemment, de la Calle et al. (1988) ont déterminé par RX que (i) les translations entre feuillets étaient $\pm$ b/3, le signe + ou - étant réparti au hasard ; (ii) les Mg échangeables étaient situés au milieu de la couche interfoliaire entre les faces inversées des tétraèdres de deux feuillets adjacents. Alcover et al. (1973) et Alcover et Gatineau (1980a) ont observé des traces de diffraction anormale sur les diagrammes de diffraction-X des vermiculites-Mg et -Ni hydratées à deux couches. Ces taches correspondent à une répartition des cations Mg suivant une maille plane centrée 3a, b (Fig. II-12). Ce schéma de surstructure correspond strictement à 0,66 Mg par maille et Alcover et Gatineau (1980a) ont montré que la taille des domaines où ce type de surstructure est observable diminue lorsque la charge des feuillets s'écarte de la valeur 0,66/ ($O_{10}OH_2$).

L'existence de deux types de liaisons hydrogène fortes et faibles dans la couche interfoliaire de la vermiculite-Mg a été confirmée par infrarouge (Fornes et al., 1980).

b-Les hydrates à une couche

Les vermiculites et saponites hydratées à une couche sont caractérisés par 5 modes d'empilement semi-ordonnés, à savoir :

- le mode d'empilement V_a. Il a été spécialement étudié dans le cas du cation Sr (d_{001} = 11,85 Å) par de la Calle et al. (1985) et Rausell-Colom et al. (1980). Les molécules d'eau (3,3 H_2O/Sr) sont situées au milieu de l'espace interfoliaire et les cations Sr de part et d'autre de ce plan à 0,3 Å.

- le mode d'empilement V_b. C'est le mode d'empilement caractéristique des petits cations tel que Li (d_{001} = 12,2 Å). Le Renard et Mamy (1971) ont déterminé la position des molécules d'eau à 5,75 Å et celles de Li à 6,1 Å. Pons et al. (1989) ont montré que les vermiculites-Li pouvaient présenter trois hydrates stables de distance basale 12,17, 12,02 et 11,89 Å avec un contenu en eau équivalent mais une localisation des molécules d'eau différente dans l'espace interfoliaire. Les modes d'empilement de ces trois phases sont en cours d'étude.

- le mode d'empilement V_c. Il est propre aux vermiculites de charge élevée saturées au sodium (d_{001} = 11,85 Å). De la Calle et al., (1984) ont montré qu'il correspondait à une distribution aléatoire de trois translations suivant Oy : + 0,307b, 0 et -0,307b. Le sodium est au milieu de la couche interfoliaire (x = 0,5, z = 0,5) et les molécules d'eau à 0,356Å en dessous des cations (x = 0,46, z = 0,47).

- le mode d'empilement V_d. Il est caractéristique des cations interfoliaires divalents et volumineux tel le baryum (d_{001} = 12,2 Å). Telleria et al. (1977) et de la Calle et al. (1985) ont proposé des valeurs voisines pour la valeur de la translation de feuillet à feuillet selon Oy (respectivement -0,75 et -0,78 Å). Le cation Ba est engagé dans une cavité ditrigonale (Z = 5,12 et 7,07 Å). Il est entouré de six molécules d'eau placées presque dans le plan médian de la couche interfoliaire . Une interaction forte existe alors entre le Ba et les hydroxyles de structure (Rausell-Colom et al., 1980).

L'existence de taches de diffraction entre des taches de Bragg a permis à Alcover et Gatineau (1980b) de préciser que les groupes Ba $(H_2O)_6$ étaient répartis suivant deux mailles planes 2a, b de telle façon que les groupes de la maille plane supérieure (Z = 7,07Å) se projettent au centre de la maille plane inférieure (Z = 5,12 Å). Ce schéma qui correspond strictement à une charge x = 1, expliquerait que ce type de surstructure n'est observable qu'avec des vermiculites-Ba de haute charge.

- le mode d'empilement V_e. Il est observé avec les vermiculites-Sr (d_{001} = 12,08 Å) et les vermiculites-Ca (d_{001} = 11,74 Å) et correspond à environ 4 molécules d'eau par cation (Rausell-Colom et al., 1980). Dans le cas de la vemiculite-Sr, le cation est dans le plan médian et les molécules d'eau forment autour de lui un tétraèdre aplati. Deux oxygènes appartenant aux feuillets adjacents complètent la coordination 6 du Sr.

II-3 - METHODE D'ETUDE DES STRUCTURES SEMI-ORDONNEES

L'étude des structures semi-ordonnées des cristaux de vermiculites fait appel simultanément à des méthodes de la cristallographie classique (séries bidimensionnelles de Fourier) et à une méthode d'essai-erreur de comparaison entre les intensités et les profils expérimentaux et ceux calculés à partir de modèles structuraux. Cette étude des modes d'empilement semi-ordonnés a été mise au point par de la Calle et al. (1984, 1988).

II-3-1 - Etude du plan (h0l)*

Le plan (h0l) étant consitué de taches discrètes, la projection x0z est ordonnée. Les valeurs des paramètres a, c et b sont obtenus soit à partir de diagrammes de poudre soit à partir des clichés de précession ou Weissenberg.

- Projection monodimensionnelle de Fourier

Les facteurs de structure des réflexions 00l* permettent d'établir une projection monodimensionnelle de Fourier après avoir corrigé les intensités observées des facteurs de Lorentz et polarisation. La correction due à l'adsorption est négligée car elle est inférieure à ces deux premiers termes correctifs. Les signes des facteurs de structure F_{h0l} sont obtenus, dans une première étape en calculant ceux correspondant aux feuillets seulement puis dans une deuxième étape en introduisant la couche interfoliaire. Les facteurs de structure calculés, F_{calc}, sont obtenus à partir des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique provenant de l'étude de la vermiculite-Ca (de la Calle et al., 1977).

La projection monodimensionnelle de Fourier permet généralement de positionner selon l'axe 0z le cation interfoliaire et les molécules coordinées à ce cation (H_20, molécule organique...).

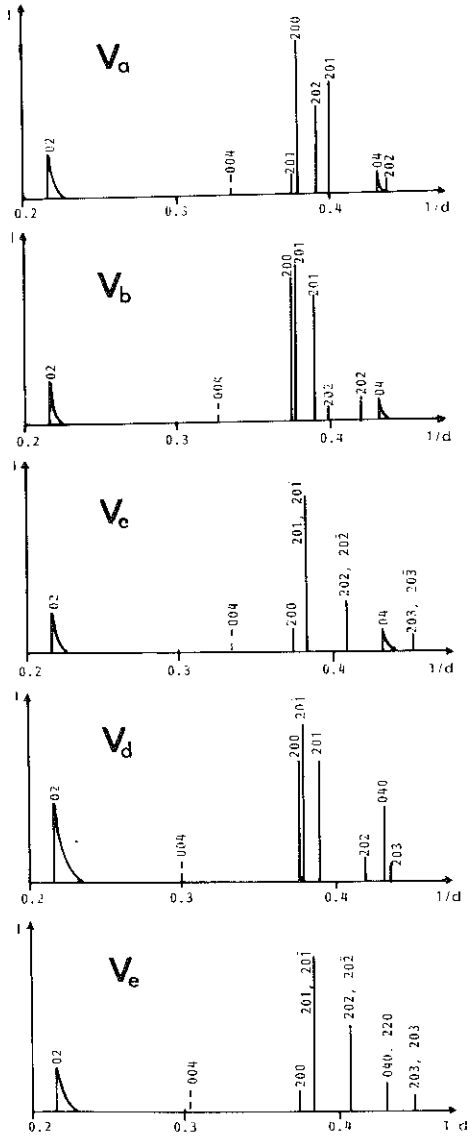


Fig. II.11 Représentation schématique des diagrammes-X de poudre correspondants aux différents modes d'empilement des vermiculites hydratées à 1 couche (les raies 13Å ne sont pas indexées).

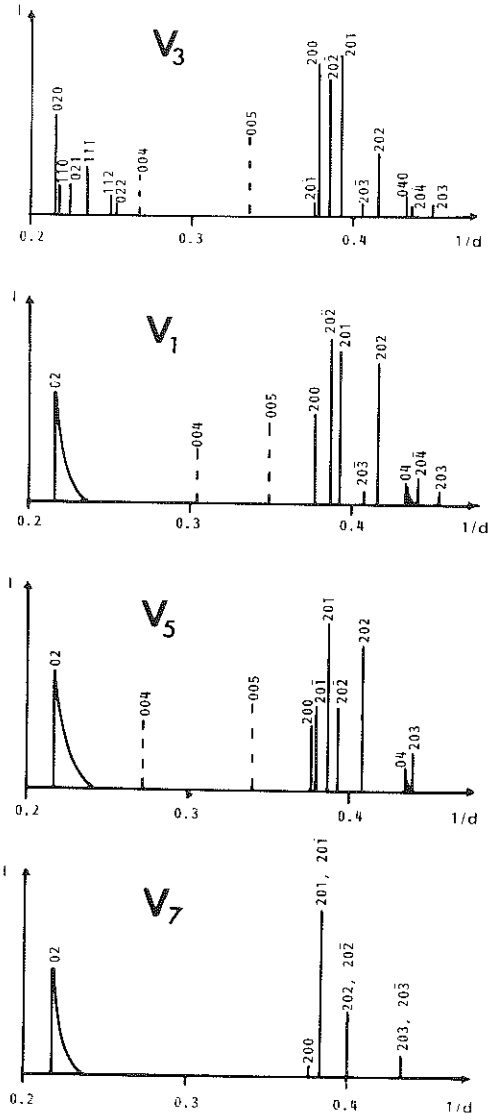


Fig.II-11: Représentation schématique des diagrammes-X de poudre correspondants aux différents modes d'empilement des vermiculites hydratées à 2 couches (les raies 131 ne sont pas indexées).

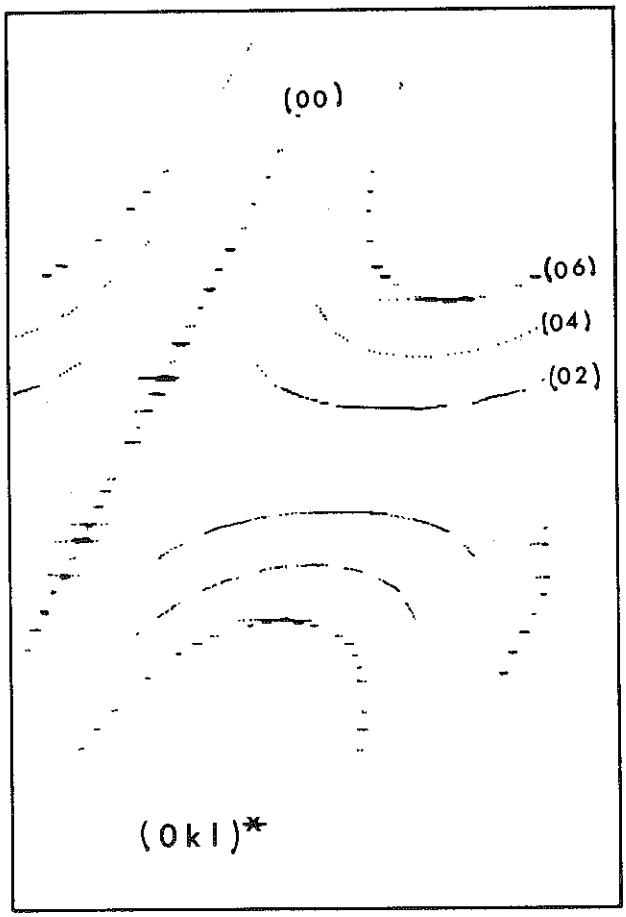


Fig.II-10: Diagramme de Weissenberg du plan (0kl)* de la vermiculite-Ca (mode d'empilement V_5; d_{001}= 14,70 Å).

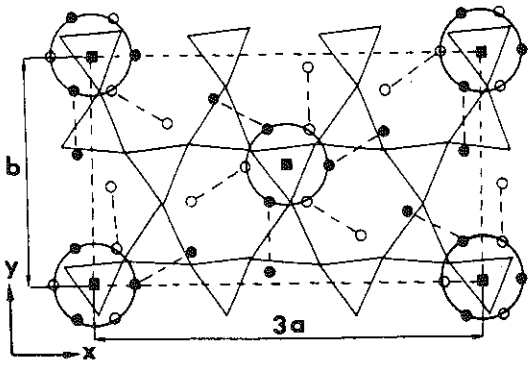


Fig.II-12: Couche interfoliaire d'une vermiculite-Mg hydratée à deux couches (d_{001} = 14,3 Å, mode d'empilement V_1). Seuls les tétraèdres du feuillet inférieur sont représentés. Le feuillet supérieur est glissé de b / 3. Mg dans le plan médian (z = 0,5) et H_2O (z > 0,5) (Alcover et Gatineau, 1980a).

- Projection bidimensionnelle de Fourier

La prise en compte de l'ensemble des réfléxions du plan (h0l)* permet d'établir la projection bidimensionnelle de Fourier. De la même façon que précédemment, les facteurs de structures F_{h0l} sont corrigés des termes de Lorentz et polarisation et affectés des signes des facteurs calculés en tenant compte d'abord de la seule contribution des atomes des feuillets puis en introduisant la couche interfoliaire. Les facteurs de structure calculés, F_{cal}, sont toujours obtenus à partir des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique provenant de la vermiculite-Ca.

L'analyse de la projection de la densité électronique sur le plan x0z permet de préciser les cotes x et z des différents composants de la couche interfoliaire. Dans le cas ou la couche est suffisamment contrastée, il est possible d'effectuer une série différence $F_{obs} - F_{cal}$ afin d'affiner la position des constituants interfoliaires.

II-3-2- Etude des plans (0kl)* et (1kl)*

L'étude des plans (0kl)* et (1kl)* où se trouvent des rangées discrètes et diffuses permet de déterminer une valeur de la translation, Ty, selon l'axe 0y donc de décrire le mode d'empilement des feuillets. Cette étude comporte deux étapes. La première consiste à comparer la position des maxima de diffusions obtenue en appliquant la théorie que nous allons expliciter avec les résultats expérimentaux. La deuxième étape consiste, en utilisant complètement la théorie, à calculer en continu les intensités I(l) sur les différentes rangées et à les comparer à l'expérience.

- Recherche de la position des maxima de diffusion

L'examen des plans (0kl)* et (1kl)* permet de regrouper les taches discrètes ou presque discrètes dans une famille de plans P_n, parallèles au plan (h0l)* que nous appelerons P_0. Les plans P_n, plans (hkl)* pour lesquels $k = n\,k_1$ ne sont que fictivement des plans de Bragg car k_1 n'est plus un entier. La valeur de k_1 est déteminée expérimentalement. Par exemple, pour la vermiculite-Na hydratée à une couche (V_C), on voit sur la figure II-13 qu'une valeur de k_1 de l'ordre 3,26 peut rendre compte du caractère presque discret des taches observées dans les plans d'indice k = 3 et 6 ainsi que des diffusions observées pour les autres valeurs de k.

Pour expliquer que certaines rangées des plans (0kl)* et (1kl)* sont diffuses, une des hypothèses les plus simples consiste à supposer que des translations parallèles à 0y existent avec la même probabilité et qu'elles sont réparties de façon aléatoire.

a) Hypothèse d'un désordre lié à l'existence de deux translations

On suppose tout d'abord que la position du feuillet supérieur par rapport au feuillet inférieur est définie par deux translations T_+ et T_-, réparties de façon aléatoire et ne différant que par le signe de leur composante selon l'axe 0y. Cela est possible car, par suite de la symétrie propre aux oxygènes de surface des feuillets, l'environnement de la couche interfoliaire est le même pour les deux valeurs T_+ et T_- (cf cas de la vermiculite-Mg, fig.II-9, chapitre II-2).

Comme cela a été montré par Méring (1949), la description de l'intensité diffusée par un empilement, où l'interaction n'a lieu qu'entre feuillets premiers voisins, peut-être obtenue en ne considérant que l'interférence entre deux feuillets adjacents.

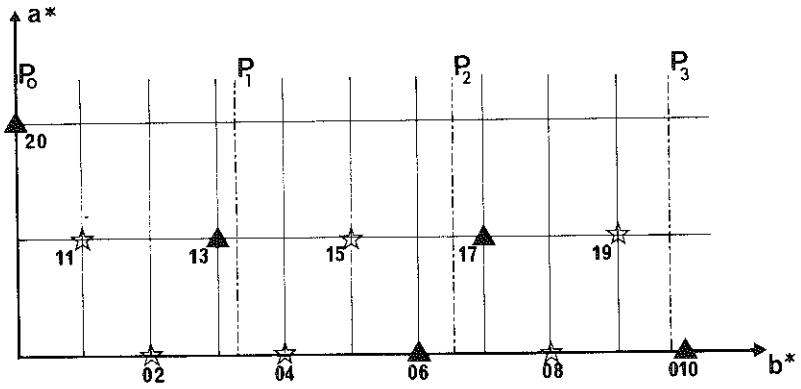


Fig.II-13: Projection sur le plann a*, b* du réseau réciproque de la vermiculite hydratée à une couche. P_0, P_1, P_2 et P_3 indiquent les traces des plans (h0l), (hk_1l), ($h2k_1l$) et ($h3k_1l$).☆trace des rangées hk diffuses;▲ trace des rangées hk discrètes ou presque discrètes.

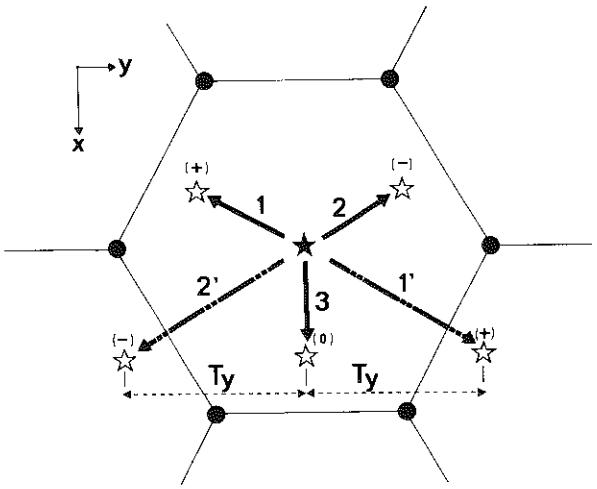


Fig.II-14: Projection sur le plan x0y des demi-feuillets de part et d'autre de la couche interfoliaire. ● sites tétraédriques du demi-feuillet;★groupe OH du demi-feuillet inférieur;☆positions possibles du groupe OH du demi-feuillet supérieur.

Le terme de phase décrivant l'interférence s'écrit : $\varphi = 2\pi (k\, t_X + k\, t_Y + Z\, d_{001})$ où Z correspond à la coordonnée en $Å^{-1}$ perpendiculairement au plan a*b* et où d_{001} est la distance basale. On pose $T_X = a\, t_X$ et $T_Y = b\, t_Y$. (a et b , paramètres de la maille) Dans le cas où le plan (h0l)* est discret t_X est nul et le terme de phase s'écrit :

$$\varphi = 2\pi (k t_Y + Z\, d_{001})$$

Avec l'hypothese de l'existence de deux translations T_+ et T_- entre deux feuillets adjacents, on obtient pour le déphasage l'une des deux valeurs suivantes :

$$\varphi_1 = 2\pi (k\, t_Y + Z\, d_{001})$$

$$\varphi_2 = 2\pi (-k\, t_Y + Z\, d_{001})$$

Pour que les réflexions hkl avec $k = k_1$, $2\, k_1$ ... $n k_1$ apparaissent discrètes, les termes de phase j_1 et j_2 doivent nécessairement ne différer que par un multiple de 2p, soit pour $k = k_1$:

$$\Delta j = \varphi_1 - \varphi_2 = m\, 2p = 4\pi\, k_1\, t_Y \quad (m \text{ entier})$$

$$t_Y = t_{Y1} = m/2\, k_1$$

Le déphasage obtenu pour un vecteur $t_{Y1} = m/2\, k_1$ est identique à celui obtenu avec un vecteur $1 - 2\, t_Y = t_{Y2} = m k_1$

$$t_{Y2} = \frac{1}{2} (1 - m/k_1).$$

Dans la mesure où le déphasage est décrit par référence au plan $(hk_1l)^*$, l'entier m ne pourra prendre que la valeur m = 1. En effet pour m = 2, le plan (hkl)* avec $k = k_1$ ne serait plus le premier plan discret après P_0 (de la Calle et al., 1984).

La comparaison de la position des maxima de diffusion sur les rangées diffuses avec les résultats expérimentaux permet de savoir si ce modèle à deux translations T_+ et T_- est valable ou s'il faut en élaborer un autre.

Prenons le cas de la vermiculite-Na hydratée à une couche (V_C). Une valeur de k_1 de l'ordre 3,26 rend compte du caractère discret (ou presque) et diffus des rangées des plans (0kl)* et (1kl)*.

$$t_{Y1} = 1/(2 \times 3{,}26) = 0{,}153 \quad \text{ou} \quad t_{Y2} = 1/2\,(1 - 1/k_1) = 0{,}347$$

Les maxima de diffusion sur la rangée [13l]* apparaîtront, dans le modèle structural à deux translations, pour des valeurs de l'indice l donnant au terme de déphasage défini ci-dessus, des valeurs multiples de 2π. D'après Mering (1949), on a :

$$Z = \frac{1}{d_{001}} (m' - k\, t_Y) \qquad \text{avec } m' \text{ entier}$$

comme $Z = l/d_{001}$, $\quad l = (m' - k\, t_Y)$

soit , pour $k = 3$ et $t_Y = 0{,}153$: $\quad l = 0{,}54 \sim 1/2$

Or les maxima sur cette rangée apparaissent pour des valeurs entières et non demi-entières de l'indice l. Le modèle à deux translations est à rejeter pour la vermiculite-Na (V_C).

b) Hypothèse d'un modèle à trois translations

La possibilité d'envisager un tel modèle est liée à la symétrie ditrigonale des surfaces de feuillets. La projection de ces trois translations T_+, T_- et T_0 est représenté sur la figure II-14 par les vecteurs 1, 2 et 3 qui amène le groupe OH du demi-feuillet inférieur à chacune des trois positions considérées. En raison de la maille à face centrée du feuillet, les translations 1 et 2 sont équivalentes aux translations 1' et 2' (déduites par l'opération + a/2 ± b/2). Ceci permet de proposer un modèle où les trois positions possibles du feuillet inférieur ont la même projection sur le plan x0z, condition nécessaire puisque le plan x0z est un plan de Bragg.

En supposant que ces trois translations sont réparties de façon aléatoire, le raisonnement ci-dessus concernant le modèle à deux translations peut être repris. Trois valeurs du déphasage entre feuillets adjacents sont obtenues :

$$\varphi_1 = 2\pi(-kt_y + Zd_{001})$$
$$\varphi_2 = 2\pi Zd_{001},$$
$$\varphi_3 = 2\pi(kt_y + Zd_{001}).$$

Pour que les réflexions hkl avec $k = k_1, 2k_1, \ldots, nk_1$ apparaissent discrètes, les termes de phase φ_1, φ_2 et φ_3 ne doivent nécessairement différer que par un multiple de 2π (avec m entier). Dans le cas où $k = k_1$ ceci entraîne :

$$\varphi_3 - \varphi_2 = \varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi k_1 t_y = 2m\pi \quad (m \text{ entier})$$

soit

$$t_y = \frac{m}{k_1}.$$

En outre :

$$\varphi_3 - \varphi_1 = 4\pi k_1 t_y = 2m\pi,$$

ce qui n'introduit aucune condition supplémentaire pour le paramètre t_y.

Dans le cas de la vermiculite-Na, $k_1 = 3{,}26$, $t_y = 1/k_1 = 0{,}307$ et les trois translations sont + 0,307b, 0, -0,307b. Avec ce modèle, il n'y a concordance entre les positions calculées et observées pour les maxima de diffusion .

- calcul des intensités sur les rangées [0kl] et [1kl]**

Les méthodes mises au point par divers auteurs permettent aujourd'hui de calculer en continu les intensités I(l) sur diverses rangées, en postulant différents types de défauts d'empilement (Hendricks et Teller, 1942 ; Méring, 1949 ; Kakinoki et Komura, 1952 ; Maire et Méring, 1970 et Plançon, 1981).

L'intensité diffractée le long d'un bâtonnet hk dépend de deux facteurs principaux (i) la nature des feuillets empilés, (ii) les positions relatives des feuillets au sein du cristal. Elle peut être décrite à l'aide de l'expression matricielle de l'intensité développée par Plançon (1977, 1981), soit :

$$I_{hk}(Z) = \text{trace}\left\{R_e\left[[F_{hk}]\,[W]\,[J] + 2\sum_{n=1}^{n}\frac{(M-n)}{M}[Q]^n\right]\right\}$$

R_e signifie "partie réelle de ..."

M est le nombre de feuillets par particule
[F_{hk}] est la matrice des facteurs de structure ; elle ne dépend que de la nature des feuillets empilés
[W] est une matrice qui caractérise les abondances respectives des translations $+T_y$, $-T_y$ et T_o
[J] est la matrice unité
[Q] est la matrice qui traduit le phénomène d'interférence entre feuillets premiers voisins ; elle ne dépend que des positions relatives des feuillets au sein de l'empilement.

Ici, elle s'écrit :

$$[Q] = \begin{vmatrix} p_{++}\exp - 2\pi i s T_+, & p_{+-}\exp - 2\pi i s T_+, & p_{+o}\exp - 2\pi i s T_+ \\ p_{-+}\exp - 2\pi i s T_-, & p_{--}\exp - 2\pi i s T, & p_{-o}\exp - 2\pi i s T_- \\ p_{o+}\exp - 2\pi i s T_o, & p_{o-}\exp - 2\pi i s T_o, & p_{oo}\exp - 2\pi i s T_o \end{vmatrix}$$

où par exemple p_{+-} représente la probabilité qu'une translation T_+ soit suivie d'une translation T_- et s est le vecteur diffusion.

Nous avons supposé qu'il y avait même abondance des translations T_+, T_- et T_o et que leur répartition était complètement aléatoire. La matrice facteur de structure tient compte des éléments structuraux A, B, C en appelant, élément structural, l'ensemble feuillet + couche interfoliaire. Un élément A implique une translation de T_+ entre deux feuillets voisins, un élément B une translation de T_- et un élément C, une translation de T_o.

Dans la vermiculite-Mg hydratée à deux couches (d_{001} = 14,3 Å), il n'y a que deux types d'éléments structuraux : A correspond à une tranlation + b/3 et B à une translation de - b/3. La matrice facteur de structure s'écrit :

$$\begin{vmatrix} p_{++}\exp - 2\pi i s T_+, & p_{+-}\exp - 2pis T_+ \\ p_{-+}\exp - 2\pi i s T_-, & p_{--}\exp - 2\pi i s T_- \end{vmatrix}$$

Si w_+ et w_- sont les proportions relatives de T_+ et T_-, la relation entre proportion et probabilité, p, peut -être écrite :

$$w_+ + w_- = 1 \qquad p_{++} + p_{+-} = 1 \qquad p_{-+} + p_{+-} = 1 \qquad w_+ p_{+-} = w_- p_{-+}$$

Il y a donc six paramètres et 4 équations donc deux des paramètres sont indépendants. Prenons a, la probabilité d'avoir une translation T_+ suivie d'une autre translation T_+, et w_+ comme paramètres indépendants, les six paramètres sont donnés par les expressions :

$w_- = 1 - w_+ \qquad p_{+-} = 1 - a \qquad p_{-+} = w_+/(1 - w_+)(1 - a) \qquad p_{--} = 1 - p_{-+}$

Ainsi l'intensité calculée dépend essentiellement de deux facteurs : l'un est la nature F_{hk} et le nombre w des éléments bidimensionnels empilés et l'autre est la position relative de ces éléments dans l'empilement (Q).

La comparaison des profils d'intensité calculés en faisant varier les proportions relatives des translations T_+ et T_- et les valeurs des paramètres p (p_{+-}, p_{--} ...) permet d'approcher la structure réelle de la phase étudiée. C'est ce qu'ont fait de la Calle et al. (1988) dans le cas de la vermiculite-Mg hydratée à deux couches.

BIBLIOGRAPHIE

ALCOVER J.F. &GATINEAU L. (1980a). Structure de l'espace interlamellaire de la vermiculite-Mg bicouche. Clay Miner., 15, 25-35.

ALCOVER J.F. & GATINEAU L. (1980c). Facteurs déterminant la structure de la couche interlamellaire des vermiculites saturées par des cations divalents. Clay Miner., 15, 239-248.

ALCOVER J.F., GATINEAU L. & MERING J. (1973). Exchangeable cation distribution in nickel and magnesium vermiculite. Clays Clay Miner., 21, 131-136.

BAILEY S.W. (1969). Polytypism of trioctahedral 1 : layer silicates. Clays Clay Miner. 17, 355-371.

BAILEY S.W. (1988a). Identification of the polytypes of mica, serpentine and chlorite. Clays Clay Miner., 36, 193-213.

BAILEY S.W. (1988b). Chlorites : structure and crystal chemistry . Ch. 10 in : Hydrous Phyllosilicates, S.W. BAILEY Ed., Vol. 19 Reviews in Mineralogy, Miner, Soc. America, 397-403.

BAILEY S.W. (1988c). Polytypism of 1:1 layer silicates : Ch. 2 in : Hydrous Phyllosilicates, S.W. BAILEY Ed., Vol. 19. Reviews in Mineralogy, Miner. Soc. America, 9-26.

BESSON G. (1980). Structure des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. Thèse Doctorat, Univ. d'Orléans, France.

BONNIN D. (1981). Propriétés magnétiques liées aux désordres bidimensionnels dans un silicate lamellaire ferrique: la nontronite. Etude par spectrométrie Mossbauer, résonance magnétique, magnétisme et EXAFS. Thèse Doctorat, Univ. P. et M. CurieFrance.

BUERGER M.J. (1967). Crystal structure analysis, John Wiley and Sons Ed., Londres.

CALLE C. de la, SUQUET H. & PEZERAT H. (1975). Glissement des feuillets accompagnant certains échanges dans les monocristaux de vermiculites Bull. Groupe Franç. Argiles 27, 31-49.

CALLE C. de la, DUBERNAT J., SUQUET H., PEZERAT H., GAULTIER J.P. & MAMY J. (1976). Crystal structure of two layer Mg-vermiculites and Na-, Ca-vermiculites. In Proc. Int. Clay conf., Mexico, 1975, S.W. BAILEY, Ed., Applied Publishing Ltd, Illinois, 201-209.

CALLE C. de la, PEZERAT H. & GASPERIN M. (1977). Problèmes d'ordre-désordre dans les vermiculites. Structure du minéral calcique hydraté à deux couches. Journal de Physique, Colloque C.7 Supplément au n° 12,38,128-133.

CALLE C. de la, SUQUET H., DUBERNAT J. & PEZERAT H. (1978). Mode d'empilement des feuillets dans les vermiculites hydratées à deux couches. Clay Miner. 13 , 275-297.

CALLE C. de la, GLAESER R. & PEZERAT H. (1979). Effect of texture on vermiculite structure : lithium minerals. In Proc. Int. Clay Conf., Oxford, 1978, M.M. MORTLAND and V.C. FARMER, Ed., Elsevier, Amsterdam, 37-44.

CALLE C. de la, DUBERNAT J., SUQUET H. & PEZERAT H. (1980). Ordre-désordre dans l'empilement des feuillets des phyllosilicates 2:1 hydrates. Bull. Minéral. 103, 419-428.

CALLE C. de la, PLANCON A., PONS C.H., DUBERNAT J., SUQUET H. & PEZERAT H. (1984). Mode d'empilement des feuillets dans la vermiculite sodique hydratée à une couche (phase à 11.85 Å). Clay Miner. 19, 563-578.

CALLE C. de la, SUQUET H & PEZERAT H. (1985). Vermiculites hydratées à une couche. Clay Minerals 20, 221-230.

CALLE C. de la, SUQUET H. & PONS C.H. (1988). Layer stacking order in a 14.30 Å Mg-vermiculite. Clays Clay Miner. 36, 481-490

EBERHARDT J.P. (1976). Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides, Ed. DOIN.

FORNES V., CALLE C. de la, SUQUET H. & PEZERAT H. (1980). Etude de la couche interfoliaire des hydrates à deux couches des vermiculites calciques et magnésiennes. Clay Miner. 15, 399-411.

GUNIER A. (1964). Théorie et technique de la radiocristallographie, DUNOD, Ed., HERRERO C.P., SANZ J.& SERRATOSA J.M. (1985a). Si, Al distribution in micas : analysis by high-resolution Si NMR spectroscopy J. Phys. C. Solid State Phys. 18, 13-22.

HENDRICKS S.B. and TELLER E. (1942) X-ray interference in partially ordered layer lattices.J. Chem. Phys. 10, 147-167.

HERRERO C.P., SANZ J. & SERRATOSA J.M. (1985b). Tetrahedral cation ordering in layer silicates by ^{29}Si NMR spectroscopy. Solid State Commun 53, 151-154.

HERRERO C.P., SANZ J. & SERRATOSA J.M. (1986). The electrostatic energy of micas as a function of Si, Al tetrahedral ordering J. Phys. C. Solid State Phys. 19 , 4169-4181.

KERM A.G. (1988) Etude et caractérisation des premiers stades d'hydratation d'une nontronite.These Doctorat, Univ. d'Orléans, France.

Le RENARD J. & MAMY J. (1971). Etude de la structure des phases hydratées des phlogopites altérées par des projections de Fourier monodimensionnelles. Bull. Groupe Franç. Argiles 23, 119-127.

MAMY J. & GAULTIER J.P. (1976). Les phénomènes de diffraction des rayonnements X et électroniques par les réseaux atomiques. Application à l'étude de l'ordre cristallin dans les minéraux argileux. II - Evolution structurale de la montmorillonite associée au phénomène de fixation irréversible du potassium. Ann. Agron. 27, (I), 1-16.

MERING J. (1949) Interference des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. Acta Crystallogr. 2, 371-377.

OUAHES R. (1984). Eléments de radiocristallographie. Office des Publications Universitaires, Alger.

PONS C.H. POZZUOLI A., RAUSELL-COLOM J.A. and CALLE C. de la (1989) Mécanisme de passage de l'état hydraté à une couche à l'état zéro couche d'une vermiculite-Li de Santa- Olalla: Clay Miner., 24, 479-494.

RAMSDELL L.S. (1947). Studies on silicon carbide, Amer. Miner. 32, 64-67.

RAUSELL-COLOM J.A. & SERRATOSA J.M. (1985). Perturbation of OH infrared frequencies by interlayer cations in homoionic vermiculites. Structural implications. Mineral. Petrogr. Acta 29, 409-423.

RAUSSEL-COLOM J.A., FERNANDEZ M., SERRATOSA J.M., ALCOVER J.F. & GATINEAU L. (1980). Organisation de l'espace interlamellaire dans les vermiculites monocouches et anhydres. Clay Miner., 15, 37-57.

RAUTUREAU M. (1976). Structural Analysis of sepiolite by Selected Area Electron Diffraction. Relation with physico-chemical properties Clays and Clay Miner. 24 , 43-49.

ROSS M., TAKEDA H. & WONES D.R. (1966). Mica polytypes : systematic description and identification. Science, N.Y. 151, 191-193.

SHANNON R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crysta. A32, 751-767.

SLADE P.G. & STONE P.A. (1983). Structure of a vermiculite aniline intercalate. Clays Clay Miner. 31, 200-206.

SLADE P.G. & STONE P.A. (1984). Three-dimensional order and the structure of aniline-vermiculite. Clays Clay Miner. 32, 223-336.

SLADE P.G., STONE P.A. & RADOSLOVICH E.W. (1985). Inerlayer structures of the two layer hydrates of Na- and Ca-vermiculites. Clays Clay Miner. 33, 51-61.

SLADE P.G., DEAN C., SCHULTZ P.K. & SELF P.G. (1987). Crystal structure of a vermiculite-anilinium intercalate. Clays Clay Miner. 35 , 177-188.

SUQUET H. & PEZERAT H. (1987). Parameters influencing layer stacking types in saponites and vermiculites . Clays Clay Miner. 35, 353-362.

SUQUET H., MALARD C. & PEZERAT H. (1987). Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. Clay Miner. 22, 157-167.

SUQUET H., PROST R. & PEZERAT H. (1982). Etude par spectroscopie infrarouge et diffraction X ds interactions eau-cation-feuillet danss les phases à 14.6 Å, 12.2 Å et 10.1 Å d'une saponite-Li de synthèse. Clay Miner. 17, 225-235.

SUQUET H., MALARD C., COPIN E. & PEZERAT H. (1981). Variation du paramètre b et de la distance basale d_{001} dans une série de saponites à charge croissante. II. Etats "zéro-couche". Clays Miner. 16, 181-193.

SMITH J.V. & YODER H.S. (1956). Experimental and theoretical studies for the mica polymorphs. Mineral. Mag. 31 , 209-2235.

TELLERIA M.I., SLADE P.G. & RADOLOSVICH E.W. (1977). X-Ray study of the interlayer region of a barium-vermiculite. Clays Clay Miner. 25 , 119-125.

THOMSON J.G. (1984). ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals. Clay Miner. 19, 229-236.

WALKER G.F., THOMSON J.G. (1956). The mechanism of dehydration on Mg-vermiculite. Clays Clay Miner. 4, 101-115.

WICKS F.J., WHITTAKER E.J.W. (1975). A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. Canadian Mineral 13, 227-243.

CHAPITRE III

LES POUDRES : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

INTERPRETATION DES DIAGRAMMES

III-1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ADAPTEES A L'ETUDE DES POUDRES

La méthode d'analyse structurale par diffraction X n'est efficace que si l'on sait contrôler parfaitement toutes les fonctions expérimentales susceptibles de perturber le phénomène de diffraction donné par l'échantillon étudié. Ces fonctions perturbatrices sont de deux types :

- les unes sont d'origine instrumentale. Il s'agit , en particulier , des dimensions du faisceau de rayons X , de son degré de monochromaticité , de l'épaisseur de l'échantillon, etc ...
- les autres liées à la nature même de l'objet étudié . Il en est ainsi, par exemple, de la fonction d'absorption du rayonnement X par l'échantillon ou encore de l'orientation résiduelle des particules dans la poudre, etc ...

En améliorant les conditions d'enregistrement , certaines de ces fonctions peuvent être minimisées jusqu'à donner des effets perturbateurs de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que les déformations produites par la présence de défauts structuraux dans l'échantillon étudié. C'est le cas, principalement de la plupart des fonctions instrumentales.

III-1-1.- Principe de formation d'un diagramme de poudre.

Il est bien connu que, lorsqu'un faisceau de rayons X , de longueur d'onde λ , tombe sur une poudre isotrope de cristaux tripériodiques parfaits, il existe toujours dans cette poudre , des cristallites orientés de telle façon par rapport au faisceau incident qu'une famille de plans réticulaires (h_i , k_i , ℓ_i) d'équidistance d_i se trouve sous l'incidence de Bragg et diffracte le faisceau sous un angle $2\theta_i$ tel que $2d_i \sin\theta = \lambda$.

En admettant que le nombre de cristallites qui participent à la diffraction est important et du fait de l'isotropie de la poudre, l'ensemble des cristaux dont la formule des plans (h_i , k_i , ℓ_i) est sous l'incidence de Bragg , conduit à la formation d'une nappe continue de diffraction , de forme conique et demi-angle au sommet $2\theta_i$. Simultanément, dans la poudre , d'autres

cristaux sont tournés par rapport au faisceau incident de telle façon que c'est une autre famille de plans (h_2, k_2, ℓ_2) qui se trouve sous l'incidence de Bragg , ce qui provoque la formation d'un cône de diffraction de demi-angle au sommet $2\theta_2$, etc ... . Ainsi , globalement , l'interaction du faisceau de rayons X avec une poudre isotrope se traduit par un diagramme de diffraction où l'intensité est localisée dans un ensemble de cônes co-axiaux de demi-angles au sommet $2\ \theta_i$ (voir Fig. III-1.).

Nous ne décrirons pas ici l'ensemble des montages diffractométriques pouvant exister, chaque montage présentant des avantages et des inconvénients , tout cela est décrit dans le livre de Tchoubar *et al.* , (1989). D'une façon générale , c'est dans un montage de diffraction par transmission d'un faisceau monochromatisé qu'on peut le mieux contrôler toutes les fonctions susceptibles de perturber le phénomène de diffraction . Le schéma d'un tel dispositif est donné Figure III- 2.

III-1-2.-Fonctions perturbatrices dont l'effet peut être rendu négligeable.

a. - Adaptation des largeurs et hauteurs des fentes situées sur le trajet du faisceau de rayons X.

Dans la plupart de cas , on peut considérer que l'effet de convolution des réflexions par une fonction perturbatrice symétrique peut être négligé lorsque le pourcentage d'élargissement de la largeur intrinsèque des réflexions ne dépasse pas 2 à 3% . Cependant , il existe une largeur angulaire limite minimum des fentes qui est donnée par la largeur angulaire du faisceau de rayons X au point de focalisation.

Lorsque la diffraction de poudre est obtenue en utilisant un faisceau de rayons X linéaire, il apparaît , dans les diagrammes , une déformation des réflections, connue sous le nom "d'effet parapluie" . Cette déformation consiste en une dissymétrisation du profil des pics, correspondant à un élargissement de la réflexion , du côté des petits angles , en deça du maximum . Ce phénomène est dû au fait , que pour chaque famille de plans ($hk\ell$) diffractant le faisceau linéaire de rayons X sous un angle 2θ, chaque rayon de ce faisceau et la hauteur h du faisceau d'un cône de diffraction de demi-angle au sommet 2θ et la hauteur h du faisceau conduit à une figure de diffraction correspondant à la superposition de tels cônes dont les axes sont parallèles et décrivent le segment de hauteur h (voir la Fig. III-3) . Les calculs montrent

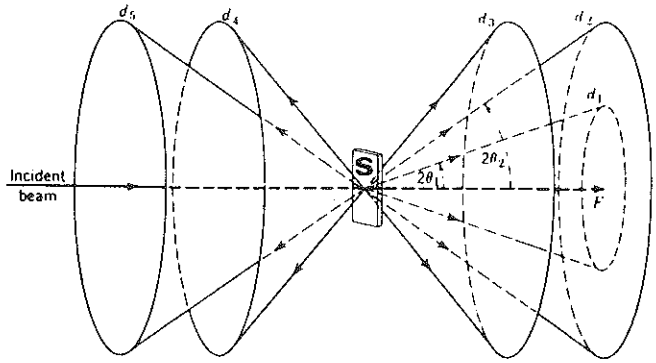


FIGURE III-1 Cones de diffraction

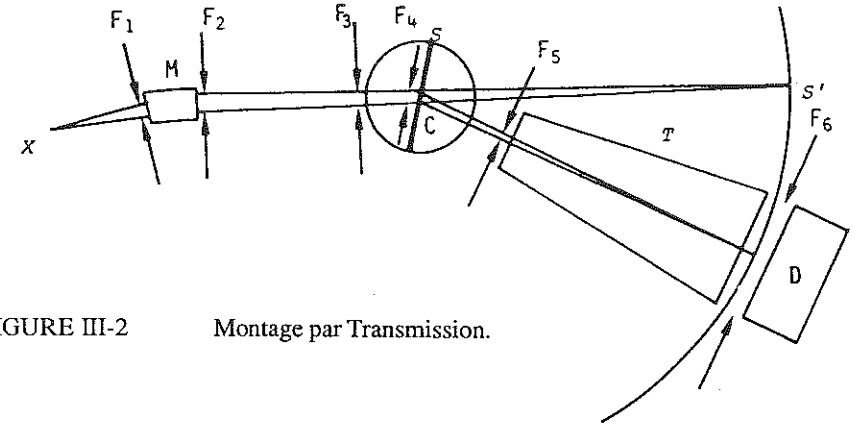


FIGURE III-2 Montage par Transmission.

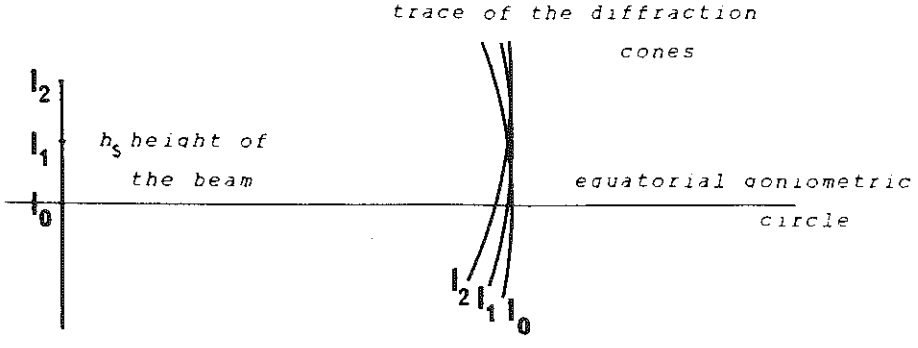


FIGURE III-3 Effet parapluie.

que l'effet parapluie peut être négligé pour une réflexion située a un angle θ, que si la hauteur h de la pente satisfait à la relation $h = 0.62\ \theta°$ compte-tenu de la divergence du faisceau.

b.- Adaptation de l'épaisseur de l'échantillon.

Il est clair que l'épaisseur de l'échantillon joue un rôle important car si l'échantillon est trop mince le volume de matière diffractante est très faible et s'il est trop épais les rayons ne pourront le traverser . Mais que d'autre part, cette épaisseur est indissociable du coefficient d'absorption.

On peut montrer (Guinier ,1964) que l'épaisseur optimum est celle d'un échantillon réduisant le faisceau direct dans la proportion de 1/e.

III-1-3.- Fonctions perturbatrices dont l'effet doit-être corrigé.

a.- Effets dus à la polarisation.

Le faisceau de rayons X , émis par l'anticathode avec un état de polarisation quelconque subit successivement deux polarisations, dues respectivement à la réflexion sur le monochromateur à cristal courbe , puis sur l'échantillon.

La correction globale à apporter au diagramme expérimental revient à multiplier l'intensité , en chaque point par un facteur dépolarisant P (Guinier , 1964) donné par :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_0}{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_0}$$

où θ_0 est l'angle de réflexion du faisceau (angle d'incidence) sur la lame du monochromateur , tandis que θ est l'angle de réflexion (angle de Bragg) sur l'échantillon.

Il faut signaler que, dans les traités de diffractométrie X , on utilise généralement comme terme correctif des diagrammes un facteur dit de " Lorentz-polarisation" . Ce facteur tient compte simultanément de la polarisation du faisceau de rayons X et du fait que l'intensité diffractée enregistrée dans un diagramme ne correspond qu'à une partie de l'intensité diffractée dans tout

l'espace par le volume irradié de l'objet . L'expression du facteur de Lorentz dépend de la géométrie de l'installation et des conditions de diffraction et d'enregistrement . Dans le cas du montage présenté ici, l'intensité diffractée se répartie sur une sphère de rayon s ($s = 2\sin\theta/\lambda$), il est nécessaire de multiplier l'intensité par la surface de la sphère soit $4\pi s^2$.

b.- Effets dus à l'absorption du faisceau par l'échantillon

Nous ne reviendrons pas ici sur la correction d'absorption qui est totalement décrite dans les livres de Guinier (1964) et Tchoubar. *et al.* , (1989) . Cependant , c'est plus particulièrement ce terme qui nous a fait choisir un montage par transmission. Malgré les différents avantages le montage par réflexion présente plusieurs inconvénients majeurs pour une étude quantitative , en particulier, s'il s'agit d'exploiter le profil des raies , car il est difficile de déterminer de façon correcte la valeur du coefficient d'absorption de l'échantilon.

c.- Effets dus à l'orientation des particules dans la poudre.

Les argiles présentant des particules essentiellement anisotropes, il existe de ce fait au sein de la poudre une orientation privilégiée de celle-ci. Cette orientation se traduit par une modification de la répartition de l'intensité diffractée . La figure III-4 illustre ce phénomène dans le cas d'une kaolinite moyennement cristallisée. Mais l'on peut en utilisant les techniques développées par Plançon (1980) déterminer quantitativement l'orientation des particules au sein de la poudre.

III-2 INTERPRETATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE

Comme il a déjà été dit précédemment , il n'est pas possible d'utiliser les méthodes classiques d'analyse structurales . La seule méthode pour les systèmes cristallins partiellement désordonnés et plus particulièrement les microcristallisés est basée sur la modélisation des diagrammes de diffraction à partit de modèles structuraux.

III-2-1.- Formalisme de calcul des diagrammes théoriques.

De nombreux auteurs ont développé différentes expressions mathématiques , rappelons simplement que Méring (1949) fut un des premiers a expliquer grâce à des méthodes de modélisation mathématiques que la caractéristique principale des diagrammes obtenus avec des argiles était la transformation des taches de Bragg en "bande" de diffraction exceptées les réflexions basales (00ℓ).

Cependant la méthode la plus puissante et la plus générale utilise une notation matricielle. Elle fut introduite par Hendricks et Teller (1942) et fut développée par Kakinoki et Komura (1952), Drits et Sakharov (1976) , Plançon et Tchoubar (1976) . On retrouvera dans cette expression les termes développés de façon succincte dans l'introduction.

Dans le cas général , l'intensité diffractée dans une direction $\vec{S}$($s = 2\sin\theta / \lambda$), par une poudre présentant une orientation des particules et une variation des épaisseurs d'empilement sera proportionnelle à :

$$I[\vec{s}] \approx \frac{1}{s} \sum_{M} \propto[M] \left[N[\varphi] \; \text{trace} \; Re \left[[F][W] \; [R(M)] \right] \right] T[x] d\varphi$$

$\propto$ (M) est le poids statistique de chaque empilement à M feuillets.

$\bar{N}$ (φ) est le nombre de particules dans la poudre qui participent à la diffraction sous l'angle θ

T(X) est une fonction qui caractérise la forme et la taille des particules dans le plan du feuillet.

(F) (W) (R(M)) sont trois matrices carrées qui décrivent le modèle structural.

(F) est la matrice qui caractérise la nature des feuillets : c'est la matrice des facteurs de structure.

(W) est une matrice diagonale qui contient les abondances de chaque espèce de feuillet.

(R(M))exprime le phénomène d'interférence . Cette matrice prend en compte la position des feuillets , la nature et la quantité des fautes d'empilement ainsi que les lois de distribution de ces fautes et /ou des différents types de feuillets.

Nous ne reviendrons pas sur les différents modes d'empilement., ils ont été décrits dans la Chap. I , mais nous allons regarder leur effet sur les diagrammes de diffraction obtenus par poudres cette fois-ci.

III-2-2.- Profils des diagrammes de diffraction calculés à partir de différents modes d'empilement.

Considérons tout d'abord un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique de composition chimique connue saturé par du potassium dont la formule structurale serait :

$$K_{0.8}\ [\ Si_{3.5}\ Al_{0.5}\ ]\ [\ Al_{1.70}\ Mg_{0.30}\ ]\ O_{10}\ (OH)_2$$

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer les paramètres de maille. En utilisant le maximum de la bande (O6-33) on ne commet pas une erreur trop importante et nous avons trouve $b = 9.005$ Å et $a = b/\sqrt{3} = 5.199$Å . En mesurant plusieurs réflexions 00ℓ on peut donner avec une assez bonne approximation la distance basale $d_{001} = 9.96$Å . Tout ceci n'est que théorique , mais dans un cas concret on serait amené a retoucher légèrement ces valeurs . En utilisant les différentes méthodes exposées dans le thème I , on peut déterminer la symétrie de la maille, nous avons trouver qua la cavité cis était vacante (groupe non centrosymétrique) donc nous pouvons calculer maintenant les coordonnées des atomes. Comme nous n'avons qu'un seul type de feuillet, nous connaissons maintenant les matrices (F) et (W). Il faut maintenant remplir la matrice (R(M)) , c'est-à-dire choisir un mode d'empilement .

Dans tous les exemples théoriques qui suivent, nous avons choisi un empilement, avec M=20 feuillets et une forme de particules isotropes de rayon 200Å.

a.- Empilement ordonné.

Pour que les cavités hexagonales soient face à face, la connaissance des coordonnées des atomes nous permet de prévoir une translation entre feuillets premiers voisins de $t_x = -0.308a$. Les diagrammes des bandes (O2-11) et (20-13) obtenus en utilisant ce modèle sont donnés sur la figure III-5 . On remarque que les réflexions sont bien marquées et peuvent être indexées, nous avons un cristal tridimensionnel.

b.- Empilement semi-ordonné.

Supposons que nous ayons des fautes d'empilement par translation de type $\pm \vec{b}/3$ et des fautes par rotation de type $\pm 120°$. Ces fautes sont réparties de façon aléatoire dans les particules. Elles n'affectent pas le profil des bandes (20-13) mais modifient de façon importante le profil des bandes (02-11). Les figures III-6 et 7 nous montrent les bandes (02-11) pour les deux types de défauts en quantité maximum, c'est-à-dire que la proportion des feuillets non tournés P_0 est identique à celle des feuillets tournés de + 120° (P_+) et également à celle des feuillets tournés de – 120° (P_-), soit $P_0 - P_+ + P_- = 1/3$ .On appellera P_R le paramètre de faute par rotation et $P_R = P_+ + P_- = 2/3$, de même dans le cas des translations + $\vec{b}/3$.

On remarque que malgré la quantité importante de fautes d'empilement, il est possible de trancher entre les deux modèles au vu du profil des bandes (02-11) .

Supposons maintenant que nous ayons des fautes d'empilement de translation de type $-n\,\vec{a}/3 \pm m\,\vec{b}/3$ et des fautes de rotation de type $\pm n\,60°$, toujours réparties de façon aléatoire au sein des particules . Cette fois-ci ce type de faute affecte les deux bandes . Nous présentons sur les figures III- 8 à 13 quelques exemples prenant en compte différentes valeurs de n et m et la proportion de ces fautes . On définit la quantité de fautes comme précédemment (P_R ou P_T). On remarque que l'on peut également trancher entre les différents modèles en analysant les profils des bandes (02-11) et (20-13).

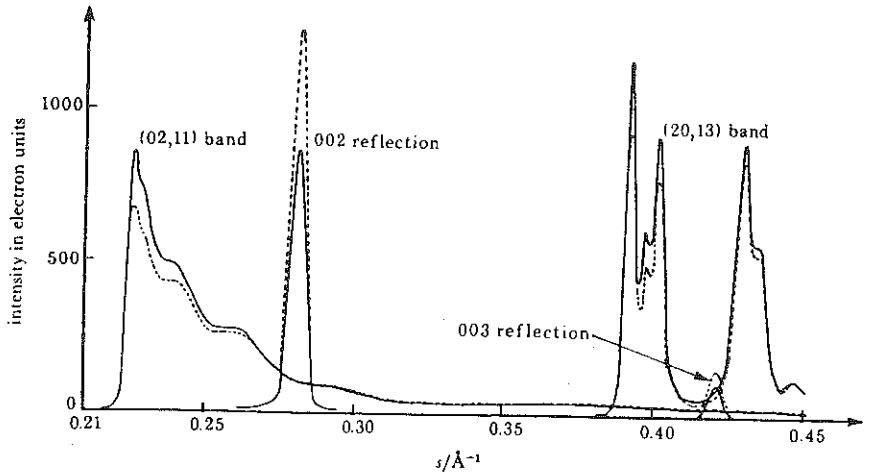


FIGURE III-4 Effet de l'orientation des particules sur le diagramme de diffraction. ------ échantillon désorienté. _____ échantillon partiellement orienté.

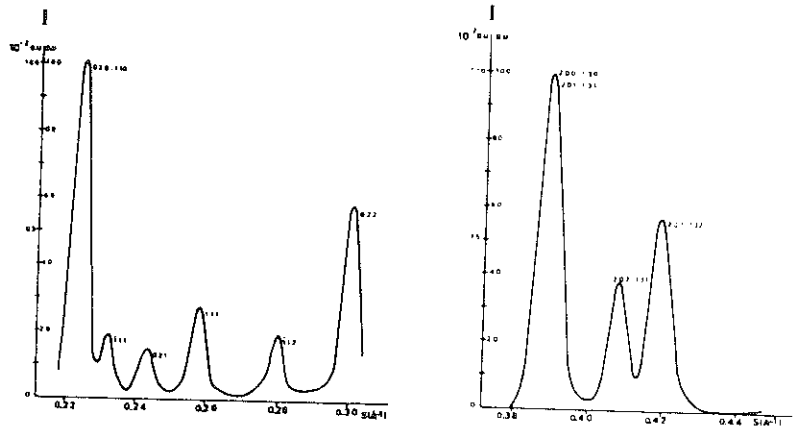


FIGURE III-5 Diagramme théorique pour un empilement de feuillets *cis*-vacant.

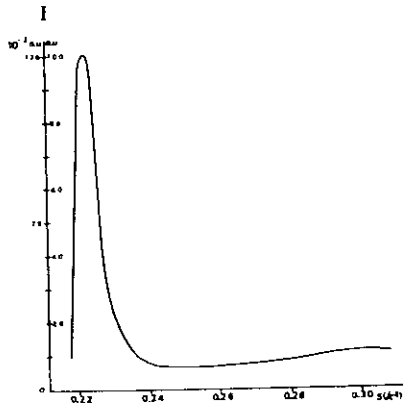


FIGURE III-6 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par rotation de $\pm 120°$ ($P_r = 0.67$)

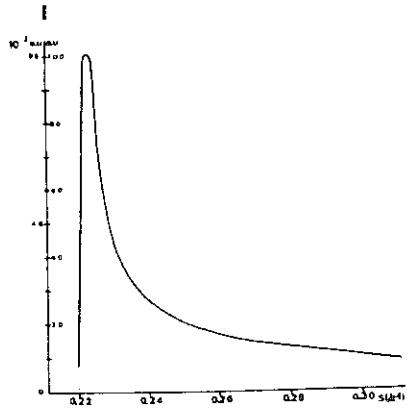
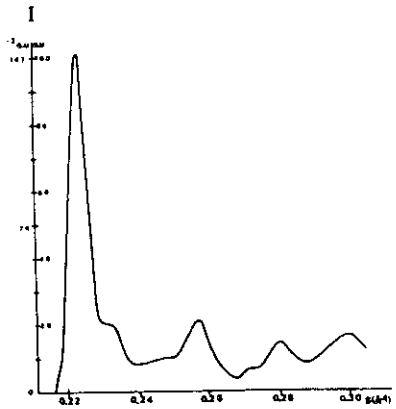


FIGURE III-7 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par translation $\pm \vec{b} / 3$ ($P_T = 0.67$).



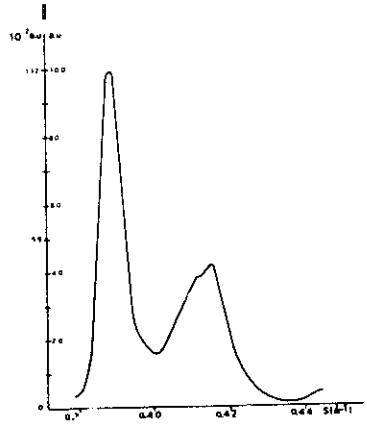


FIGURE III-8 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par translation $-\vec{a}/3 \pm \vec{b}/3$ ($P_T = 0.33$).

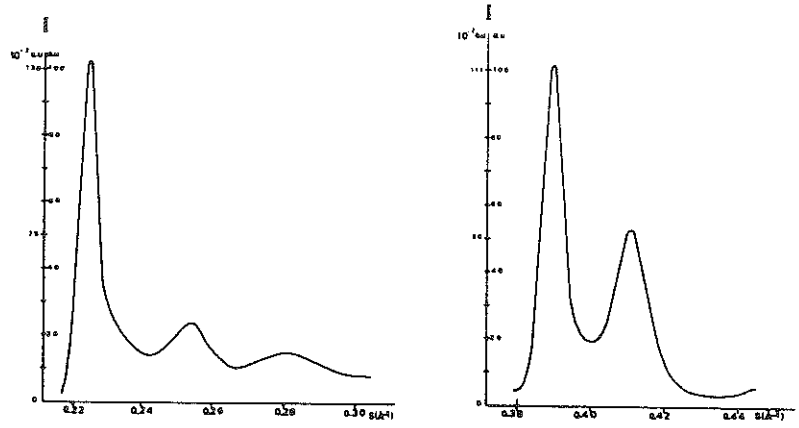


FIGURE III-9 Diagramme théorique pour un empilement avecdes fautes par translation $-\vec{a}/3 \pm \vec{b}/3$ ($P_T = 0.67$).

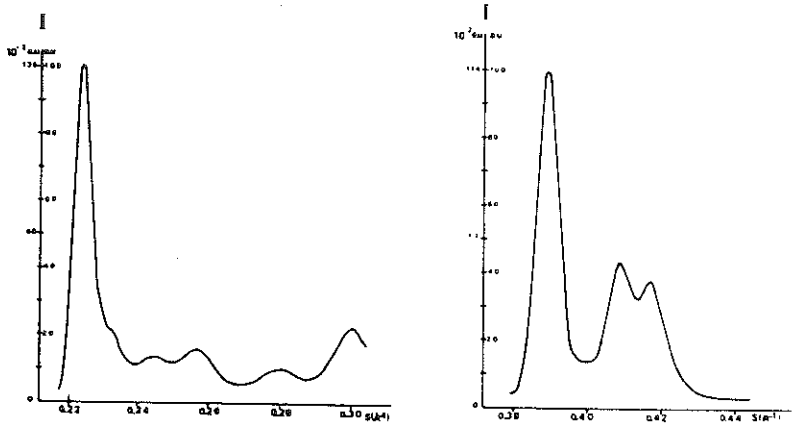


FIGURE III-10 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par translation - $n\ \vec{a}/3 \pm m\ \vec{b}/3$

$n = 0$ ou 1 et $m = 0$ ou 1 ($P_T = 0.33$)

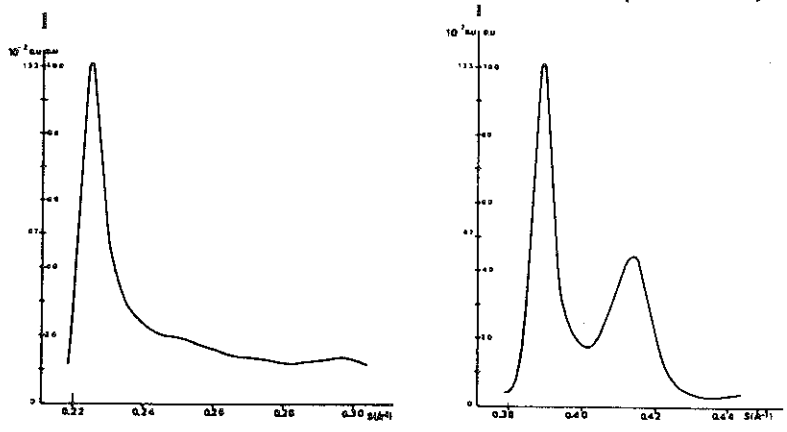


FIGURE III-11 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par translation - $n\ \vec{a}/3 \pm m\ \vec{b}/3$

$n = 0$ ou 1 et $m = 0$ ou 1 ($P_T = 0.67$)

c. - Empilement désordonné .

Les figures III-14 et 15 présentent les diagrammes de diffraction d'empilements désordonnés , on remarquera en particulier qu'entre sur la courbe III-15 (100 % de fautes aléatoires) et la figure III-7 qui présente un empilement semi-ordonné avec des fautes de type $\pm \vec{b}/3$ il devient plus difficile de trancher entre certains modèles . Mais cependant d'autre zone du diagramme (dans ce cas la bande (2O-13] devrait permettre de choisir entre différents modèles.

En conclusion , les fautes d'empilement peuvent être classées en trois catégories :

1- les translations et/ ou rotations arbitraires .

2- les défauts de types $\pm 120°$ ou $\vec{b}/3$

3- les fautes de type $n\ 60°$ ou $-n\ \vec{a}/3 \pm m\ \vec{b}/3$.

Nous avons montré par ces quelques exemples que chaque catégorie pouvait être distinguée grâce à une analyse simultanée des domaines de diffraction (02-11) et (20-13) . Cependant les interprétations deviennent plus délicates quand coexiste au sein des particules , l'ensemble de ces fautes simultanément.

III-2-3.- Exemples .

Les exemples présentés utilisent la démarche décrite précédemment , cependant pour obtenir un accord correcte entre les spectres expérimentaux et théoriques , il a fallu faire plusieurs essais en modifiant les différents paramètres structuraux.

Le premier cas est celui d'une beidellite sodique dans un état homogène à une couche d'eau (Ben Brahim , 1985) . Les accords finaux sont présentés sur les figures III-16 et 17. Il ont été obtenus avec une probabilité de fautes arbitraires P_R égale à 0.7 et des probabilités P_+ et P_- de fautes par translation $\pm \vec{b}/3$ égales à O.15 ce qui correspond à une absence totale de feuillets adjacents sans fautes de translation $P_0 = O$ car $P_R + P_+ + P_- = 1$.

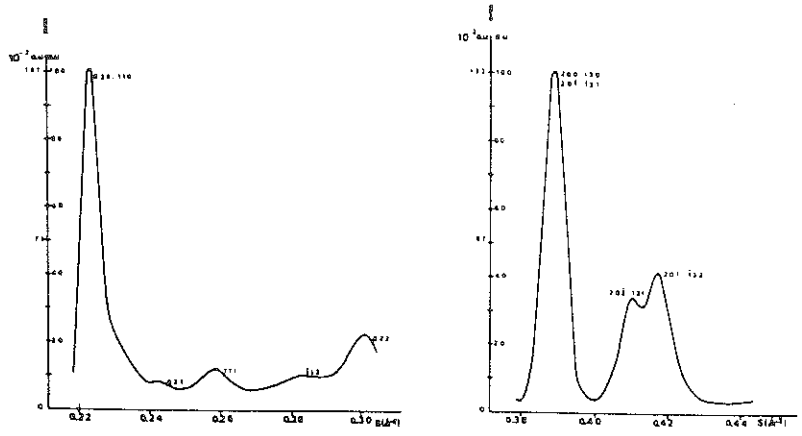


FIGURE III- 12 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par rotation ± n 60° (P_R = 0.33)

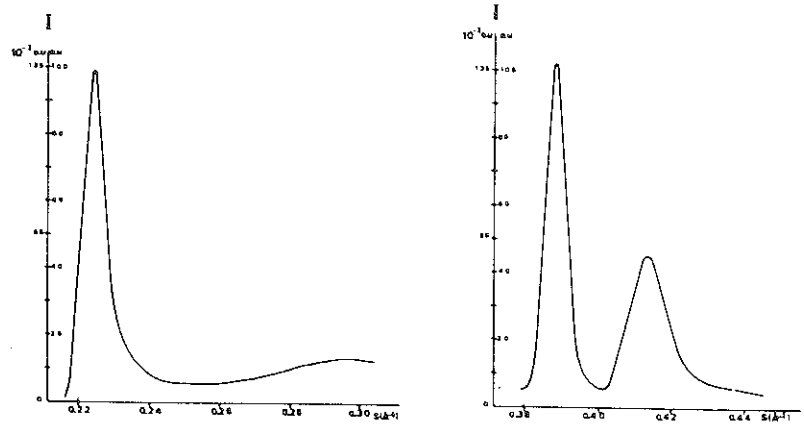


FIGURE III-13 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes par rotation ± n 60° (P_R = 0.67)

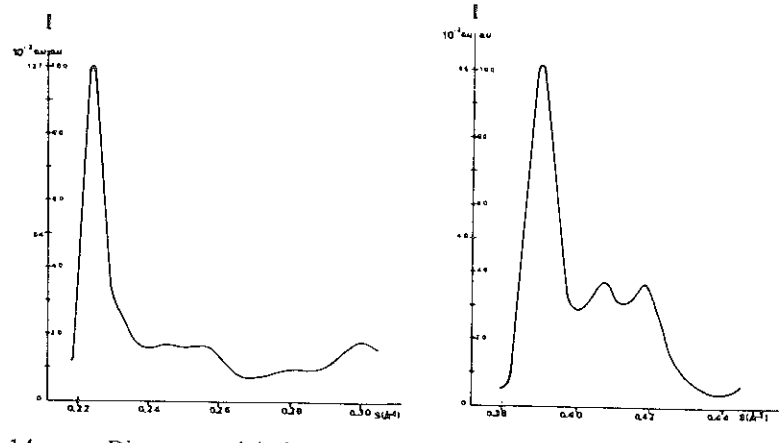


FIGURE III-14 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes arbitraires (P_R = 0.5)

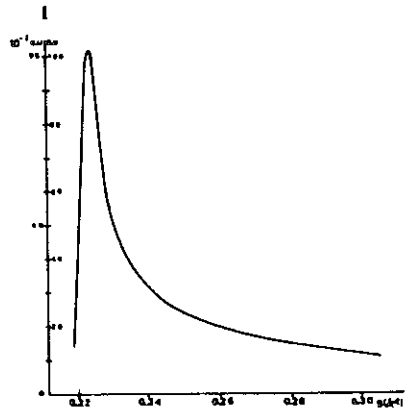


FIGURE III-15 Diagramme théorique pour un empilement avec des fautes arbitraires (P_A = 1.0)

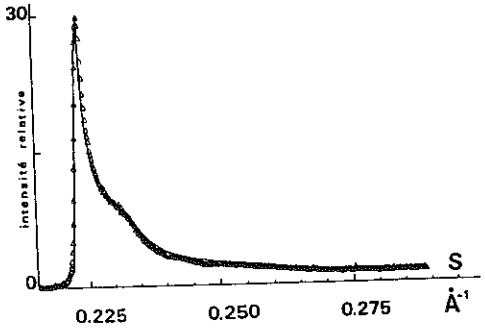


FIGURE III-16 Accord entre le profil théorique (———) et le profil expérimental (Δ Δ Δ) de la bande (O2, 11) d'une beidellite Na 1 couche d'eau.

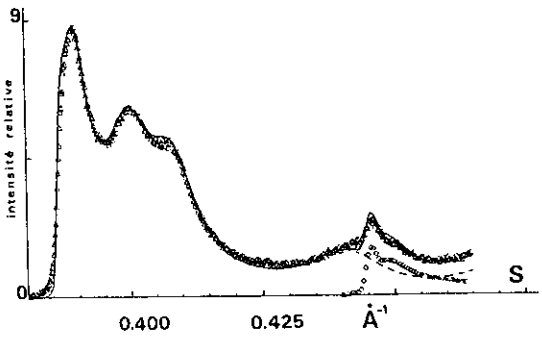


FIGURE III-17 Accord entre les profils calculés et expérimentaux des bandes (20,13) et (04,22) d'une beidellite Na 1 couche d'eau.

Cependant dans ce cas cet accord n'a été possible qu'en répartissant la quantité d'eau en différentes coordonnées, c'est-à-dire en retouchant également la matrice (F) des facteurs de structure. Signalons qu'à l'état anhydre cette même smectite (Besson , 1980) présentait une proportion de fautes aléatoires de 0,85 et pas de fautes semi-ordonnées.

Le deuxième exemple est celui d'une glauconite où la connaissance de la composition chimique nous a permis (Sakharov *et al.*, 1989) de déterminer les coordonnées des atomes et par conséquent de fixer le contenu de la matrice (F) , puis la procédure fut celle décrite précédemment . L'accord final présenté sur la figure III-18 a été obtenu en utilisant un modèle d'empilement contenant des fautes par rotation de type $\pm$ n 60° avec $P_0 = 0.75$ et $P_i = 0.05$. Cet empilement ne présentant aucune faute aléatoire.

Remarques : Que ce soit dans les modèles ou dans les exemples , nous n'avons présenté que des distributions aléatoires des fautes d'empilement. Mais il peut être envisagé d'introduire au niveau de la matrice (R(M)) une loi de distribution de ces fautes d'empilement. Une tendance à l'ordre nous conduirait alors vers un polytype (Sakharov *et al* . , 1983).

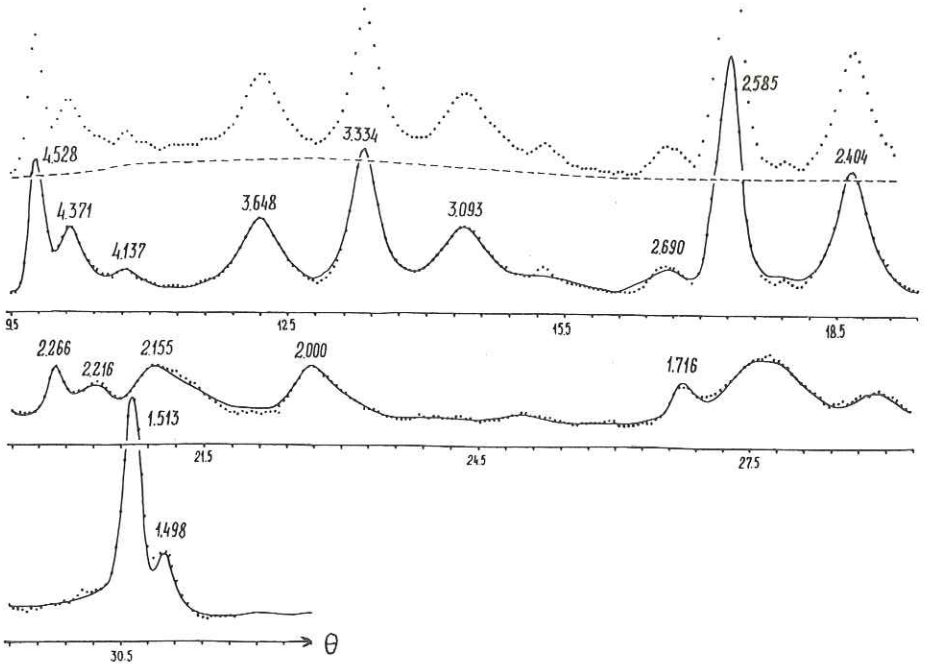


FIGURE III-18 Accord entre les profils calculés (————) et expérimentaux (------) d'une glauconite.

BIBLIOGRAPHIE

BEN BRAHIM J. (1985)" Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X",*Thèse de Doctorat d'Etat,* Orléans.

BESSON G. (1980) " Sructures des smectites dioctaédriques paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets.*Thèse de Doctorat d'Etat,* Orléans.

DRITS V.A. and SAKHAROV B.A. (1976)" X-ray structural analysis of mixed-layer minerals",Moscow Akad. Nauk. SSSR (in Russian).

GUINIER A. (1964)"Theorie et technique de la radiocristallographie",Dunod.

HENDRICKS S.D. and TELLER E. (1942)" X- ray interference in partially ordered layer lattices",*J. Chem. Phys.* ,**10** , 147-167.

KAKINOKI J. and KOMURA Y. (1952)" Intensity of X-ray diffraction by one dimensionaly disordered crystal . I. General derivation in cases of the Reichweite S = 0 and 1 ",*J. Phys. Soc.* , **7** , 30-35.

MERING J. (1949)." L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée",*Acta Cryst.* , **2** , 371-377.

PLANCON A. and TCHOUBAR C. (1976)" Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées . II. Modèle d'empilement comportant des fautes par rotation",*J. Appl. Cryst.* , **9** , 279-285.

PLANCON A. (1980)" The calculation of intensities diffracted by a partially oriented powder with a layer structure",*J. Appl. Cryst.*, **13**, 524-528.

SAKHAROV B.A. , NAUMOV A.S. and DRITS V.A. (1983)" X-ray intensities scattered by defect layer structures",*Krystallografia* , **28**, 951-958 (en russe).

SAKHAROV B.A. , BESSON G. , DRITS V.A. , KAMENEVA M.Y., SALYN A.L. and SMOLIAR B.B. (1989)"X-ray study of stacking faults in glauconite structures" *Clay Miner.* , (sous presse).

TCHOUBAR C. , DRITS V.A. , BESSON G. BOOKIN A.S., ROUSSEAUX F. , SAKHAROV B.A. and TCHOUBAR D. (1989)"X-ray diffraction by partially disordered lamellar systems . Methods of investigations and applications to layered microdivided silicates and carbons",*Springer-Verlag* , (sous presse).

CHAPITRE IV

FACTEURS DETERMINANT LE MODE D'EMPILEMENT

Les facteurs qui déterminent le mode d'empilement adopté par un phyllosilicate 2:1 ont fait l'objet de beauoup de travaux dans le cas des smectites dioctaédriques (Besson, 1980) et dans le cas des smectites et vermiculites trioctaédriques (de la Calle et al., 1975, 1979, 1980 ; Suquet et Pezerat, 1987). Ces facteurs peuvent être divisés en deux catégories : ceux provenant de la génèse du minéral et ceux relatifs à la composition de la couche interfoliaire.

IV-1 - FACTEURS PROVENANT DE LA GENESE DU MINERAL

IV-1-1 - Densité de charge du feuillet

La densité de charge négative d'un feuillet est le résultat de l'existence dans son sein, de substitutions isomorphiques et parfois de lacunes cationiques. Seule l'influence de la localisation et du taux des substitutions isomorphiques sur l'arrangement des feuillets a été étudié. L'existence de lacunes cationiques auront à priori les mêmes effets que les substitutions isomorphiques sur l'arrangement des feuillets.

La densité de charge d'un feuillet a pour première conséquence le nombre de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. Pour tous les phyllosilicates 2:1 gonflants (di- et trioctaédriques), quelque soit leur état d'hydratation, il est connu que l'ordre dans l'arrangement des feuillets augmente avec le nombre de cations interfoliaires. Ces derniers sont "les moteurs" qui déplacent les feuillets afin qu'ils s'adaptent au mieux à l'architecture interfoliaire imposée par la nature du cation et de son milieu environnant (eau, molécules organiques...).En effet, l'ensemble feuillet-couche interfoliaire cherchera en permanence à avoir la plus grande cohésion possible donc l'énergie potentielle minimale.

L'ordre dans l'organisation des feuillets se traduit par un nombre faible de fautes aléatoires par rotation et/ou translation quelconques, un nombre élevé de feuillets par empilement et un grand domaine de cohérence interférentielle. Il a été vérifié que le taux de fautes aléatoires diminuait dans les phyllosilicates 2:1 trioctaédriques (Suquet et al., 1981 a et b) et dioctaédriques (Besson, 1980) lorsque le nombre de substitutions tétraédriques augmente. De plus, ces paramètres d'ordre (taux de fautes aléatoires, nombre de feuillets par empilement et rayon des domaines de cohérence) ont été calculés dans le cas des smectites dioctaédriques (Tableau 1).

Le nombre de cations échangeables donc de "moteurs" est directement lié à l'aptitude que présentent les minéraux à s'hydrater et à changer d'état d'hydratation. Plus ce nombre sera faible, plus la couche interfoliaire aura une structure lacunaire et souple (car elle est alors principalement constituée de liaisons hydrogène). En conséquence, cette structure interfoliaire changera facilement entrainant l'apparition d'un nouveau mode d'empilement. C'est ce que l'on observe sur le tableau 6 qui rassemble les modes d'empilement observés pour les phyllosilicates 2:1 trioctaédriques à déficit de charge tétraèdrique en fonction de la charge x par demi-maille. Les saponites ($x < 0,5$) présentent les mêmes modes d'empilement que les vermiculites. L'effet de la densité de charge sur les transitions entre les différents états d'hydratation est visible pour les fortes et les faibles valeurs de l'humidité relative: les phyllosilicates de charge faible se déhydratent pour une valeur de l'humidité relative plus forte que les vermiculites et s'hydratent pour une valeur de l'humidité relative plus faible que les vermiculites. De plus les smectites présentent dans l'eau des gonflements importants (jusqu'à formation

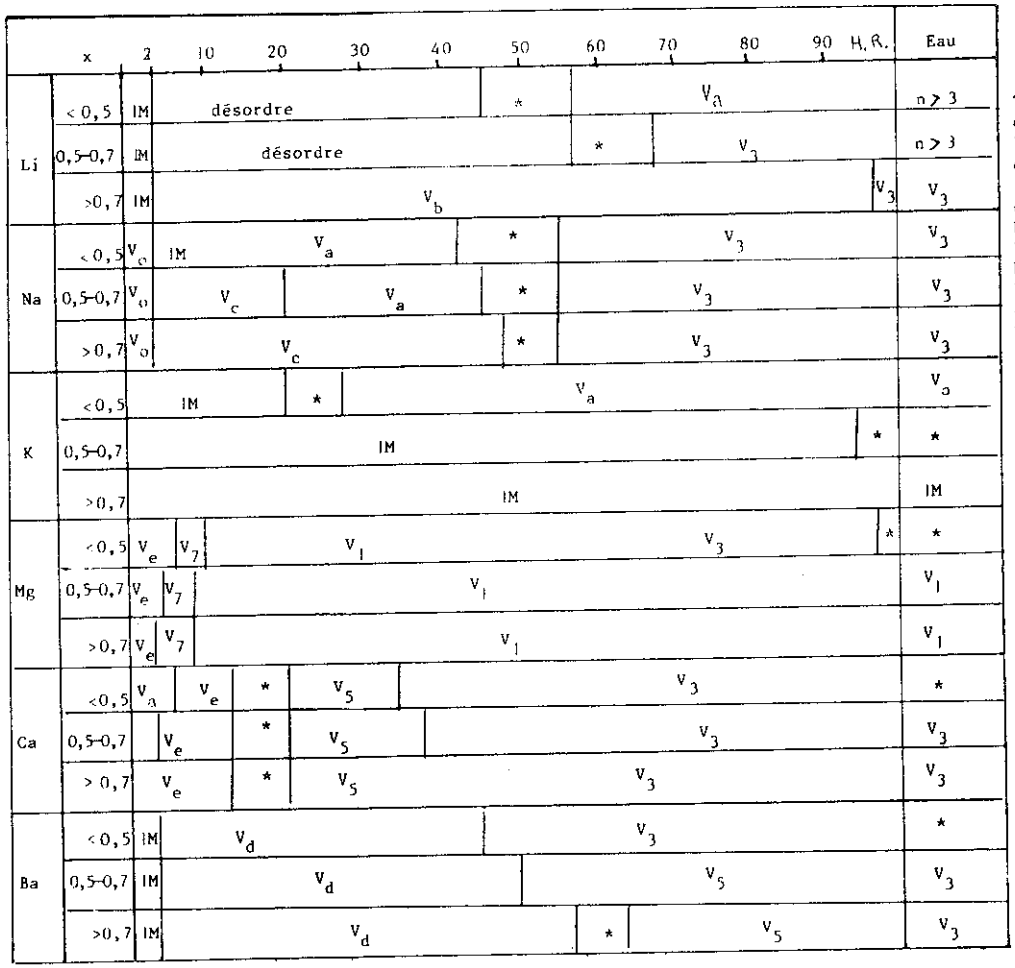


Tableau I. Modes d'empilement des phyllosilicates 2:1 à déficit de charge tétraédrique en fonction de la charge x par demi-maille. Empilements des hydrates à 2 couches : V_1, V_3, V_5, V_7. Empilements des hydrates à 1 couche : V_a, V_b, V_c, V_d, V_e. Empilements des états "zéro-couche" : V_o, IM
* hydrates interstratifiés

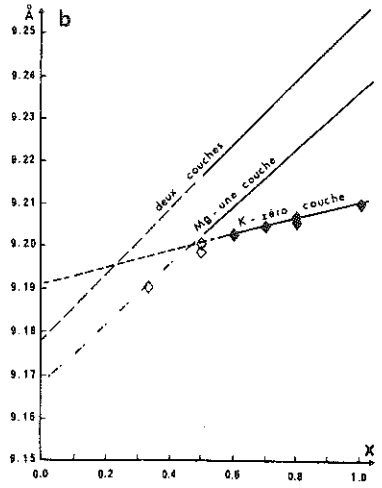


Fig.IV-1: Variation du paramètre b en fonction de la charge dans les saponites-K: ◆ valeur déterminée en fonction de la réflexion 060, 331; ◇ valeur déterminée à partir de la bande 06,33.

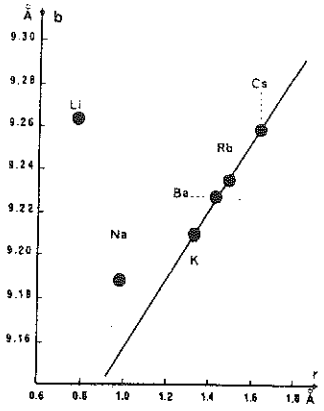


Fig.IV-3: Variation du paramètre des phyllosilicates trioctaédriques "zéro couche" de charge x = 1 par demi-maille, en fonction du rayon de cation interfoliaire (Suquet et al., 1981).

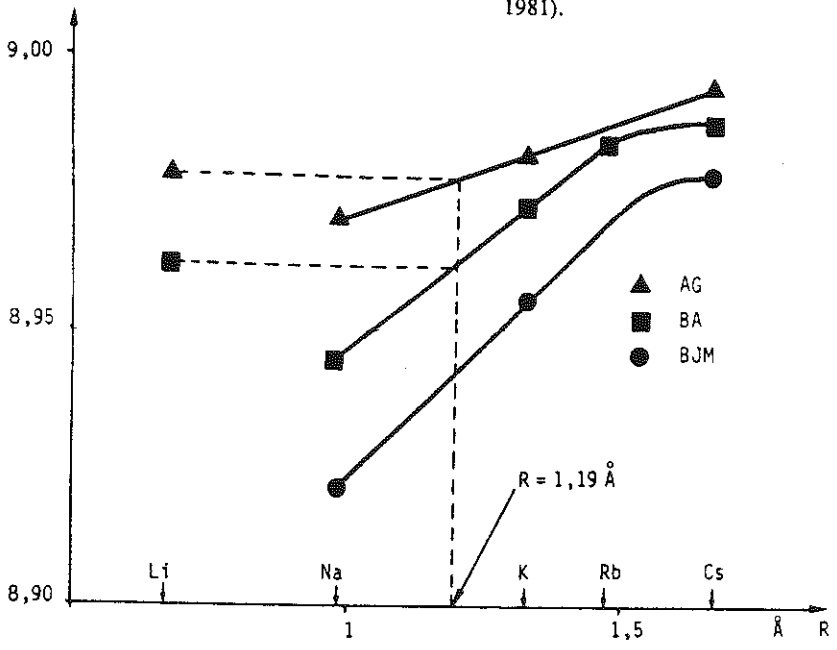


Fig.IV-2: Variation du paramètre b apparent en fonction du rayon du cation compensateur pour trois smectites ayant un taux de substitutions tétraédriques, ∂, différent. AG: smectite d'Ascan-Gel (∂ = 14%); BA: beidellite A de Rupsroth (∂ = 30%); BJM: beidellite de Black Jack Mine (∂ = 96%) (Besson, 1980).

de suspensions colloidales avec certains cations tels Li, Na...) alors que les smectites présentent un gonflement limité au maximum à 2 couches d'eau.

L'influence du nombre de substitutions isomorphiques - en particulier des substitutions tétraédriques dont l'effet est prépondérant sur l'organisation des feuillets - est aussi visible sur les dimensions planaires des feuillets. Les paramètres a et b étant liés approximativement par la relation $b = a / \sqrt{3}$, l'étude de b permettra de suivre les déformations du feuillet.

Lorsque l'ion Si^{4+}est remplacé par l'ion Al^{3+}de rayon ionique plus élevé (0,39 contre 0,26 Å pour Si^{4+} ; Shannon, 1976), les dimensions de la couche tétraédrique augmentent. L'adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique se fait par une augmentation de la rotation des tétraèdres. Le paramètre b du minéral est le résultat d'un compomis entre l'adaptation des couches tétraédriques à la couche octaédrique et l'adaptation de la couche interfoliaire au feuillet. Ce paramètre se calcule à partir de la réfléxion 060,330. Lorsque les diagrammes X ne présentent pas de réfléxion mais une bande (06,33), c'est un paramètre b apparent que l'on calcule à partir du maximum d'intensité de cette bande. Il est , au plus , supérieur de 0,02% à la valeur vraie (Besson, 1980).

l'intermédiaire d'une rotation des tétraèders et secondairement par des variations des distances Si-O, Al-O et Mg-O. Parmi les cations alcalins, le potassium a un rayon ionique à peu près égal à celui de la cavité ditrigonale, son action déformante est donc faible et le paramètre b des minéraux trioctaédriques potassiques ne croit que très peu avec le taux de substitutions trioctaédriques (Fig.IV-1). Dans les minéraux dioctaédriques, le potassium n'étant pas repoussé par le champ du proton de l'hydroxyle de structure, il s'enfonce plus profondément dans la cavité ditrigonale. Les contraintes introduites par la couche interfoliaire l'emportent alors sur l'adaptation des dimensions des couches tétraaédriques et octaédrique. On observe en conséquence une décroissance du paramètre b lorsque le taux de substitutions tétraédriques augmente (tableau 1; Fig.IV-2).

IV-1-2 - Localisation de la charge négative du feuillet

La localisation des substitutions Si/Al en couche tétraèdrique a pour effet de charger négativement les oxygènes de surface des tétraèdres substitués. Ces derniers peuvent alors servir de points d'anchrage pour des chaînes interfoliaires constituées de liaisons électrostatiques entre le cation interfoliaire et les oxygènes des molécules d'eau qui lui sont coordinées et de liaisons hydrogène entre ces molécules d'eau et les oxygènes de surface. C'est l'existence de ces chaînes interfoliaires qui permet le positionnement des feuillets les uns par rapport aux autres de façon univoque.

Les nontronites, beidellites ferrifères, font exception. Bien que possédant des substitutions tétraèdriques , leur mode d'empilement et leurs propriétés d'adsorption de l'eau ou de polyalcools sont analogues à ceux d'une montmorillonite.

Les anomalies dans le comportement avec l'eau sont liées au fait que l'échantillon de nontronite est en fait constitué de population de particules présentant différents états d'hydratation (0,1 et 2 couches d'eau) (Kerm, 1988), ce qui explique que la nontronite ne présente pas un état d'hydratation homogène. L'ion Fe^{3+} étant électro-accepteur,ce comportement peut être expliqué par le transfert électronique des tétraèdres AlO_4 à la sphère de coordination de l'ion Fe^{3+} octaédrique (Suquet et al., 1987). On retrouve alors une localisation de la charge négative du feuillet analogue à celle d'une montmorillonite.

Les anomalies structurales et magnétiques de la nontronite sont justifiées par l'existence de domaines désordonnés et de domaines ordonnés dans un même feuillet (Bonnin, 1981). D'après Kerm (1988), il existerait des domaines désordonnés où tous les atomes de fer sont en position cis et des domaines désordonnés contenant

Les anomalies dans le comportement avec l'eau sont liées au fait que l'échantillon de nontronite est en fait constitué de population de particules présentant différents états d'hydratation (0,1 et 2 couches d'eau) (Kerm, 1988), ce qui explique que la nontronite ne présente pas un état d'hydratation homogène. L'ion Fe^{3+} étant électro-accepteur,ce comportement peut être expliqué par le transfert électronique des tétraèdres AlO_4 à la sphère de coordination de l'ion Fe^{3+} octaédrique (Suquet et al., 1987). On retrouve alors une localisation de la charge négative du feuillet analogue à celle d'une montmorillonite.

Les anomalies structurales et magnétiques de la nontronite sont justifiées par l'existence de domaines désordonnés et de domaines ordonnés dans un même feuillet (Bonnin, 1981). D'après Kerm (1988), il existerait des domaines désordonnés où tous les atomes de fer sont en position cis et des domaines désordonnés contenant essentiellement de l'aluminium en position cis et quelques rares fois en position trans. La présence de ces zones désordonnées empêcherait toute cohérence dans l'empilement des feuillets.

La localisation du déficit de charge en couche octaédrique (substitutions Mg/Li, Al/Mg et/ou lacunes cationiques) se traduit par une charge négative très délocalisée sur tous les oxygènes de surface d'où la quasi-impossibilité de former des chaînes entre les feuillets. Les minéraux à déficit de charge octaédrique auront tendance à s'empiler de façon désordonnée.

La distribution désordonnée à longue distance des substitutions Si/Al dans les vermiculites et micas (Thomson, 1984 ; Herrero et al., 1985 a et b, 1986 ; Bailey, 1986) et le polytype de la structure parentale (ex = phlogopite pour une vermiculite) sont deux facteurs caractéristiques de la génèse du minéral qui se conservent pour tous les échantillons issus du minéral parental quelque soit la nature de la couche interfoliaire.

IV-1-3 - Rôle de la texture

La taille des particules ou plus généralement la texture des phyllosilicates à une influence sur l'aptitude à l'hydratation donc sur les modes d'empilement des feuillets. De la Calle et al. (1978a) ont expliqué ce phénomène par le rapport de la surface externe au volume de la particule. Un rapport petit induit une aptitude à s'hydrater importante : c'est le cas des poudres. Un rapport élevé induit une hydratation limitée : c'est le cas des monocristaux de vermiculites et des grandes particules produites par associations latérales. En conséquence, le broyage à sec qui diminue la taille des particules permet une hydratation plus importante (Suquet et Pézerat, 1987). Inversement, les distorsions, les dislocations hélicoïdales qui rompent la continuité du cristal en créant une microporosité, diminuent les diamètres de cohérence des cristallites et induisent un degré d'hydratation plus élevé (de la Calle et al., 1979).

IV-2 - FACTEURS RELATIFS A LA COMPOSITION DE LA COUCHE INTERFOLIAIRE

Les facteurs relatifs à la composition de la couche interfoliaire sont le contenu en eau, qui dépend de l'humidité relative et la nature du cation interfoliaire. Ceux sont des facteurs facilement modifiables et qui permettent de mettre en évidence l'influence de la structure de la couche interfoliaire sur le mode d'empilement adopté par les feuillets.

Dans les minéraux trioctaédriques à déficit de charge trétraédrique, nous avons montré (chapitre II) qu'un mode d'empilement ordonné était le résultat d'une structure et/ou d'une composition interfoliaire particulière qui impliquaient que les cavités ditrigonales de deux feuillets voisins soient face à face afin que l'énergie de liaison feuillet-couche interfoliaire soit la plus faible possible. Le mode d'empilement le plus général est semi-ordonné car alors il existe deux ou trois possibilités de placer les feuillets les uns par rapport aux autres qui donnent la même énergie de liaison feuillet-couche interfoliaire. Notons cependant qu'il faut un minimum d'environ 0,4 cations interfoliaires par demi-maille pour induire une certaine organisation dans l'arrangement des feuillets.

L'influence de la composition de la couche interfoliaire sur l'ordre dans l'arrangement des feuillets des minéraux dioctaédriques a été étudié par Besson (1980). Il a montré qu'une augmentation de la taille du cation interfoliaire entraine une amélioration des paramètres d'ordre (tableau 1; Fig.IV-2). Tout se passe comme si les gros cations servaient de câles pour amener les cavités ditrigonales face à face.

Lorsque la taille des cations interfoliaires augmente, la rotation des tétraèdres diminue et le paramètre b, qui lui est lié, augmente. C'est ce que l'on observe dans les minéraux dioctaédriques (Fig.IV-2) et trioctaédriques (Fig.IV-3). Les cations Li, Na et Cs ont un comportement particulier. La position du lithium en dehors de la droite s'explique par le fait qu'il est accompagné d'une molécule d'eau dans la cavité ditrigonale, que ce soit dans les minéraux dioctaédriques (Besson, 1980) ou trioctaédriques (Suquet et al., 1981, 1982). Le comportement particulier de Na dans les minéraux trioctaédriques est du à ce que les feuillets ont glissé de façon à assurer une bonne coordination à ce petit cation qui ne peut s'enfoncer pronfondément dans la cavité ditrigonale par suite de la direction des hydroxyles de structure presque normale aux plans des feuillets. Enfin, le comportement du césium dans les minéraux dioctaédriques vient de l'incompatibilité entre sa taille et sa position enfoncée dans la cavité ditrigonale (l'hydroxyle de structure, incliné sur le plan des feuillets, ne produit aucune répulsion). Le phénomène prépondérant est alors la taille du cation ce qui se traduit par une rotation des tétraèdres quasi-nulle. Ce redressement des tétraèdres repousse les contraintes internes aux feuillets vers des zones où elles s'accumulent jusqu'à rupture de la particule. En microscopie électronique, on observe une diminution de la taille des particules lorsque la beidellite-Na est transformée en beidellite-Cs (Besson, 1980).

En conclusion, nous dirons que le désorde dans un empilement de feuillets peut toujours être amélioré en faisant subir à l'échantillon saturé de cations alcalins des cycles d'humectation-dessication. L'énergie apportée par ces cyles diminue la probabilité de fautes aléatoires, en particulier les fautes par rotations quelconques (Mamy et Gaultier, 1976).

BIBLIOGRAPHIE

Pour la bibliographie, se reporter au chapitre II (Les Cristaux) du thème "de la Maille à la Particule".

CHAPITRE V

LE PHENOMENE DE POLYTYPISME DES MICAS

V-1 - LES DIFFERENTES SORTES DE POLYTYPISME

V-1-1 - Nomenclature

Pour les micas, le nomenclatures les plus couramment utilisées, celles de Ramsdell (1947) et de Smith et Yoder (1956), ont été définies précédemment (cf thème "De la maille à la particule", chapitre I-1).

V-1-2 - Polytypes à courtes périodes ou structures de base des micas

Smith et Yoder (1956) ont défini les six polytypes les lus fréquents, ou "structure de base des micas" en prenant une périodicité comprise entre 1 et 6 feuillets par séquence d'empilement et des rotations entre feuillets de même amplitude et de signe identique ou régulièrement alterné (+-+-)(cf. tableau I-1 et fig.I- 3 dans le chapitre I du thème "De la maille à la particule").

V-1-3 - Polytypes désordonnés

S'il n'existe auxun contrôle sur la succession des angles d'empilement entre les feuillets au cours de la croissance, des cristaux à structures désordonnées apériodiques selon c* vont en résulter.

D'après Ross et al. (1966), ces structures s'écriront 1Mrn(α) avec $\alpha = 60$ ou $120°$ et n = entiers tels que, si $\alpha = 60°$, n = 0,1,2,3,4,5 et si $\alpha = 120°$, n = 0,1,2. La notation de Ramsdell 1M indique une maille monoclinique à un feuillet, r est ajouté pour "random" (désordre). Ces modes d'empilement désordonnés sont à distinguer des empilements "turbostatiques" dans lesquels les angles d'empilement entre feuillets ne sont pas multiples entre eux.

En fait, la structure 1Mrn(120), encore appelée 1Md (d pour désordree) est la plus fréquemment trouvée par analyse aux rayons X sur poudres de micas naturels et synthétiques (Yoder et Eugster, 1955). La structure 1Mrn(60) pourrait exister dans certains micas fluorés et la 1Mrn(180) n'a jamais été trouvée.

Maintenant, il est possible de concevoir aussi, entre des structures complètement ordonnées et désordonnées, des structures intermédiaires à degré d'ordre variable selon le taux de "fautes d'empilement" présent dans les séquences.

V-1-4 - Poltypes complexes

Des modes d'empilement périodiques au nombre de feuillets N > 3 pour lesquels les angles d'empilement diffèrent dans une même période, seront considérés comme des polytypes complexes. Dix-sept structures de ce type sont actuellement connues pour les micas. Elles sont toutes monocliniques ou tricliniques et le nombre de couches peut aller jusqu'à 23 par période. Les lecteurs intéressés spécialement par ce thème peuvent se reporter aux travaux concernés (par exemple Baronnet et al., 1981). Notons cependant que les séquences de nombreux polytypes complexes sont empruntées, en grande partie, à celles des polytypes simples ou "structures de base" vues au chapitre I. Le sens génétique de ce fait sera discuté plus loin.

V-1-5 - Relation : polytypes - espèces micacées

Une synthèse des résultats analytiques antérieurs sur le polytypisme des micas naturels et synthétiques montre clairement qu'il existe un comportement polytypique différent selon que le mica considéré est tri- ou dioctaédrique.

Le tableau 1 résume ces résultats pour les principaux représentants de ces deux groupes. Pour les micas trioctaédriques, nous constatons que le polytype 1M est le plus fréquent dans les cristaux naturels et semble être la structure la plus stable dans leurs équivalents sytnhétiques. La situation est semblable pour le polytype $2M_1$ dans les micas dioctaédriques.

En ce qui concerne les polytypes complexes, aucune variété n'a été découverte dans les micas blancs naturels ou synthétiques alors que le cas est fréquent dans les micas noirs.

Enfin, à propos des polytypes simples à courtes périodes, seules les variétés 1M, $2M_1$, $2M_2$ et 3T ont été trouvées, surtout parmi les micas naturels, alors que la variété 2O n'a été décrite qu'une fois (Guisepetti et Tadini, 1972) et 6H pas du tout.

C'est cet accord seulement partiel entre les structures simples observées et attendues théoriquement qui a motivé surtout une réétude structurale précise du feuillet de mica, facilitée par l'évolution des techniques analytiques dans ce domaine.

Il faut bien noter que la structure idéale n'est qu'une approximation commode de la réalité.

V-2 - ASPECT STRUCTURAL

V-2-1 - La structure rélle du feuillet

Depuis environ vingt cinq ans, par des méthodes de Fourier et de moindres carrés, de nombreuses retouches ont été apportés au modèle structural idéal. Des distorsions par rapport à ce modèle ont été trouvées en fonction du type de mica étudié, de sa composition et éventuellement du polytype concerné à composition donnée. Plus récemment, la diffraction neutronique, les spectroscopies infrarouge et Mössbauer ou encore la résonance

ESPECES	POLYTYPES SIMPLES		POLYTYPES COMPLEXES NATURELS
	NATURELS	SYNTHETIQUES	
Phlogopites	1M>$2M_1$,3T,1Mrn(120)	<u>1M</u>(ou 3T),1Mrn(120)	8Tc $[(0)_6 2\bar{2}]$, 14Tc $[(0)_{12} 2\bar{2}]$, 23Tc $[(0)_{21} 2\bar{2}]$
Biotites	1M>$2M_1$>3T	<u>1M</u>(ou 3T)	8Tc $[(2\bar{2})_3 \bar{2}2]$, 4M $[222\bar{0}]$, 8M $[(222)_2 2\bar{2}]$, 11M $[(222)_3 2\bar{2}]$
Lépidolites	1M,$2M_2$>3T	1M,$2M_1$,($2M_2$) ?	8Tc $[(0)_3 2\bar{2}\bar{2}02]$, 10Tc $[(2)_5 \bar{2}2200]$
Muscovite	$2M_1$>>3T,1M,1Mrn(120)	$2M_1$,1M,1Mrn(120)	
Phengite	$2M_1$,3T>1M	<u>$2M_1$</u>,1M,(3T) ?	
Paragonite	$2M_1$,(3T) ?	<u>$2M_1$</u>,1M	
Margarite	$2M_1$	$2M_1$,1Mrn(120)	

<u>Taleau 1</u> - Distribution des polytypes parmi quelques micas naturels et synthétiques tri- et dioctaédriques (tiré de Baronnet, 1976). Les formes soulignées sont considérées comme les plus stables

paramagnétique électronique sur de nombreux micas ont permis de détailler vraiment la structure de ces derniers.

L'origine des distorsions observées est attribuée par certains à la couche octédrique (Takeuchi, 1966) et par d'autres au niveau interfoliaire (Radoslovich, 1960). De toute façon, vu l'articulation du feuillet mica, il est évident que toute modification d'une couche se répercutera automatiquement sur les suivants.

Pour simplifier, nous résumons surtout dans ce qui suit, les principaux résultats de très nombreux travaux en ce qui concerne l'exemple des micas dioctaédriques. Nous discuterons ensuite les corrélations possibles entre structures réelles et polytypisme.

V-2-2 - La couche octaédrique

Dans les micas dioctaédriques, la lacune octaédrique présente est toujours très bien ordonnée et localisée en site M(1). Les cations de deux octaèdres M(2) contigus, généralement occupés par Al, vont se repousser. Ces octaèdres tendent alors à raccourcir leurs arêtes communes (fig. V-1). Cette distorsion se traduit par des rotations en sens opposés des arêtes de leurs faces triangulaires supérieures et inférieures. Ceci aboutit à un amincissement suivant c* et un étalement suivant les paramètres a et b du feuillet octaédrique.

V-2-3 - La couche tétraédrique

La couche tétraédrique est principalement contrainte d'adapter ses dimensions propres à celles de la couche octaédrique. Par rapport à sa configuration idéale (fig.V-2a), cette adaptation se traduit par une rotation α alternée autour de c* des tétraèdres contigus d'un même anneau hexagonal (fig.V-2b). Ainsi, la symétrie de ce feuillet préalablement hexagonale devient ditrigonale.

De même, l'adaptation de certaines arêtes des tétraèdres va entraîner un basculement alterné Δz de ces derniers, créant une ondulation dans les niveaux O_B. Δz représente la différence de côte entre les O_B ainsi abaissés ou surelevés.

Notons d'abord que le basculement tétraédrique est unique Δz des tétraèdres peuvent varier non seulement avec différentes espèces de micas dioctaédriques mais encore avec chaque type d'empilement d'un même mica (tableau 2).

On voit ainsi se dessiner la notion de "contrôle structural" des empilements à partir de distorsions qui seraient spécifiques.

V-2-4 - La région interfoliaire

Dans la structure idéale, le cation interfoliaire (I) est en coordination 12 avec les O_B sous la forme d'un prisme hexagonal. A couse des rotations tétraédriques vues précédemment, le nombre de O_B plus proches voisins de I est réduit en fait à 6,3 appartenant à un feuillet n et les 3 autres au feuillet n+1. Ainsi les micas dioctaédriques ayant I = K, Na ou Ca, présentent autour de ces cations des polyèdres de coordination qui seront irréguliers,

ESPECE		FORMULE STRUCTURALE Interfoliaire	Octaédrique	Tétraédrique	Polymorp. + groupe d'espace	α°	Δz (Å)	ORDRE Tétra en M(2)	ORDRE Octa.	Groupe d'esp. feuil.	REFERENCES
MUSCOVITE naturelle	R.X.	$K_{3,74}Na_{0,23}$	$Al_{7,34}Fe_{0,47}Mg_{0,24}(F,OH)_4$	$Si_{12,44}Al_{3,56}O_{40}$	$2M_1$ C2/c	∿13°		oui partiel	non		RADOSLOVICH (1960)
MUSCOVITE naturelle	Neutron	$K_{3,41}Na_{0,36}$	$Al_{7,47}Fe_{0,57}Mg_{0,06}(F,OH_4$	$Si_{12,49}Al_{3,51}O_{40}$	$2M_1$ C2/c	11,67°	0,213	non	non	C2/m	ROTHBAUER (1971)
MUSCOVITE naturelle	R.X.	$K_{3,44}Na_{0,40}(H_3O)^+_{0,04}$	$Al_{7,60}Mg_{0,24}Fe^{2+}_{0,20}Fe^{3+}_{0,08}Ti_{0,04}(OH)_{7,96}F_{0,04}$	$Si_{12,08}Al_{3,92}O_{40}$	$2M_1$ C2/c	11,3°	0,22	non	non	C1̄	GUVEN (1971
MUSCOVITE	Diffrac. élect.	$K_{1,4}$	$Al_{4,0}(OH)_4$	$Si_{7,0}Al_{1,0}O_{20}$	1M C2/m	∿9°		non	-	C2/m	SOBOLEVA et ZVYAGIN (1969)
		COMPOSITION APPROCHEE									
MUSCOVITE naturelle	R.X.	$K_{2,70}Na_{0,18}Ca_{0,03}Ba_{0,03}$	$Al_{5,49}Mg_{0,27}Fe^{2+}_{0,12}Fe^{3+}_{0,12}Ti_{0,03}(OH)_{5,94}F_{0,09}$	$Si_{9,33}Al_{2,67}O_{30}$	3T $P3_112$ ou $P3_212$	11,84°	0,14	oui partiel	oui partiel	C2	GUVEN et BURNHAM (1967)
PHENGITE naturelle	R.X.	$K_{3,44}Na_{0,40}(H_3O)^+_{0,04}$	$Al_{7,60}Mg_{2,00}Fe^{2+}_{0,36}Fe^{3+}_{0,20}Ti_{0,04}(OH)_{7,68}$	$Si_{13,56}Al_{2,41}O_{40,32}$	$2M_1$ C2/c	6,05°	0,16	oui partiel	non	C1̄ ?	GUVEN (1971)
PARAGONITE naturelle	R.X.	$K_{0,60}Na_{3,40}$	$Al_{8,0}(OH)_{8,0}$	$Si_{12,0}Al_{4,0}O_{40,0}$	2M1 C2/c	15,9°	?	non	-	C2/m	BURHNAM et RADOSLOVICH(1964)
MARGARITE naturelle	R.X.	$Ca_{3,48}Na_{0,52}$	$Al_{8,0}(OH)_{8,0}$	$Si_{8,0}Al_{8,0}O_{40,0}$	2M1 C2/c	∿21°	0,19	non ?	-	?	TAKEUCHI (1966)

Tableau 2 - Structures cristallines affinées de quelques micas dioctaédriques

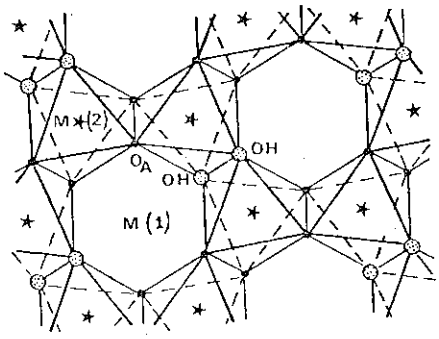


Fig.V-1- La couche octaédrique distordue des micas dioctaédriques (Gatineau, 1964)

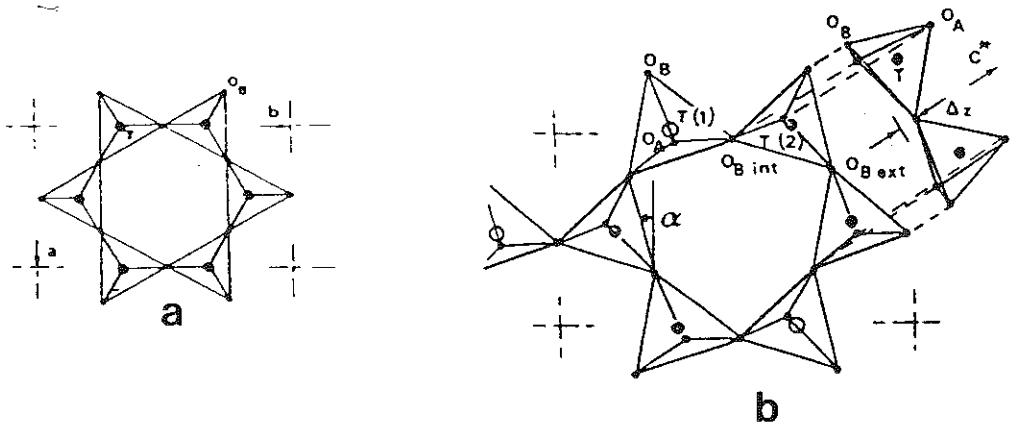


Fig.V-2- (a) Couche tétraédrique idéale vue selon c* et (b) couche tétraédrique réelle d'un mica dioctaédrique $2M_1$ montrant l'angle de rotation α des tétraèdres et l'ondulation de la surface des O_B (Δz)(Takeuchi, 1966).

ceci à cause des ondulations des surfaces O_B décrites plus haut. Un léger déplacement du cation interfoliaire par rapport au centre de l'octaèdre en résulte.

V-2-5 - Le dipole OH

L'orientation du dipole OH est assez différente dans les micas di et trioctaédriques. Ces derniers, lorsqu'ils possèdent 3 cations octaédriques identiques M^{2+} montrent un dipole OH normal au plan basal, H^+ étant près du cation interfoliaire (le proton H^+ est donc également repoussé par les trois M^{2+}). Pour un mica dioctaédrique comme la muscovite, le proton est repoussé par les deux Al^{3+} occupant les sites M(2) et ce vers la lacune M(1) (fig. V-1). Ainsi l'angle entre c* et la liaison OH est $\approx 78°$ dans ce cas.

V-2-6 - Relation : distorsions - Modes d'empilement des monocouches

Plusieurs cristallographes se sont demandés si les distorsions intrinsèques détectées dans différents micas pouvaient être imputables uniquement aux modes d'empilement à courtes périodes adoptés par les cristaux étudiés. Des études structurales très fines ont été conduites sur des espèces de même composition chimique mais montrant des séquences d'empilement différentes et collectées souvent dans la même roche hôte.

Ainsi Güven (1971) a comparé par exemple la structure d'une $2M_1$ muscovite à celle d'une 3T muscovite (Güven et Burnsham, 1967), ayant à peu près la même composition mais provenant de gisements distincts. Le résultat est que ces structurees ont des octaèdres de mêmes dimensions et un angle de rotation des tétraèdres α identique. Elles diffèrent toutefois notablement par l'état d'ordre de leurs substitutions tétraédriques Al-Si et également par leurs valeurs de Δz. Enfin leurs groupes spatiaux seraient C1 pour la variété $2M_1$ et C2 pour la 3T.

V-2-7 - Polytypisme ou polymorphisme au sens structural ?

L'exemple précis de l'étude structurale comparée de la muscovite par Guûen est quelque peu troublant. Il montre en effet qu'à composition identique la structure fine des feuillets peut varier avec le type d'empilement qui les contient. Des exemples existent aussi pour les micas trioctaédriques tels que la biotite (Takeda et Ross, 1965). Dans la mesure où ces variations sont significatives, ce comportement des structures micacées dénoterait plutôt une tendance au polymorphisme qu'au polytypisme (terme appliqué à l'époque où les distorsions structurales spécifiques n'étaient pas décelables).

La question essentielle se pose de l'existence ou non d'un domaine de stabilité pression-température pour ces structures, à composition donnée. Nous examinerons tout particulièrement ce point dans la suite. Mais voyons d'abord les principales théories structurales du polytypisme des micas proposées sur la base des redescriptions fines vues ci-dessus.

V-3 - STRUCTURE ET POLYTYPISME

L'idée d'un véritable contrôle structural dans l'empilement des feuillets s'est trouvée confortée par les études de plus en plus nombreuses et poussées des structures micacées. Aujourd'hui il existe ainsi différentes théories structurales du polytypisme, principalement basées sur les caractéristiques du niveau tétraédrique. Nous discutons ici deux d'entre elles.

V-3-1 - La théorie de la rotation tétraédrique de Radoslovich

Pour Radoslovich (1959), l'existence et la fréquence des polytypes simples des micas devaient dépendre de la valeur de la rotation α des tétraèdres caractérisant chaque structure. Ainsi, quand α est élevé (cas des micas dioctaédriques), les angles d'empilement de 0 et $\pm$ 120° seraient les plus probables car ils impliquent tous une coordination octaédrique stable du cation interfoliaire (I). Ceci expliquerait la fréquence des empilements 1M, $2M_1$ et 3T dans ce cas. A l'inverse, des angles d'empilement de $\pm$ 60° et 180° impliqueraient une coordination du type prisme trigonal plutôt instable du cation I (et donc très peu ou pas de polytypes $2M_2$, 6H et 20).

Cet effet devrait décroître avec α, donc pour les micas tricctaédriques: en particulier la lépidolite, qui présente un α très petit, montrerait une coordination de type prisme hexagonal autour de I rendant possible alors un empilement $2M_2$.

V-3-2 - La théorie du contrôle structural par Güven

Güven (1971) pense à un contrôle structural qui tiendrait compte à la fois des distorsions mais aussi des relations ordre-désordre dans les niveaux interfoliaires et tétraédriques des micas. Pour lui, ce sont les "ondulations" des plans O_B plutôt que les rotations des tétraèdres qui jouent un rôle important. Ainsi pour les micas dioctaédriques, les angles d'empilement de $\pm$ 120° seraient plus probables parce que les directions d'ondulations des O_B en jeu permettraient, dans ce cas, de configurations intercouches plus stables, favorisant alors les structures $2M_1$ et 3T. Par contre, les angles d'empilement nuls (polytype 1M) sont considérés comme moins probables. Dans ce cas, en effet, la répulsion entre les deux surfaces O_B sandwichant un niveau interfoliaire est maximale à cause du rapprochement des "ondulations" de ces niveaux.

Ensuite, en faisant appel à une symétrie particulière du niveau inerfoliaire qu'il combine à une symétrie spécifique du feuillet mica, Güven est capable d'expliquer la génèse des polytypes les plus fréquents pour lui ($2M_1$ et 3T). Cette notion nouvelle de symétrie locale est très importante. Elle explique l'utilisation d'un même angle d'empilement avec des signes identiques ou alternés pour décrire les séquences des principales structures de base tout en les justifiant.

Le raisonnement de Güven le conduit à envisager une sorte de mémoire d'empilement agissant d'un feuillet à son proche voisin et aboutissant finalement à l'élaboration d'une structure de base périodique.

V-3-3 - Discussion

L'avancement actuel des travaux structuraux sur le polytypisme des micas nous permet de voir les limites des théories précédentes.

Ainsi il est clair que les rotations tétraédriques ne sont certainement pas le seul facteur structural qui drige l'apparition d'une structure d'empilement simple donnée, comme le pense Radoslovich. En effet, comment se fait-il par exemple que, pour les micas dioctaédriques type phengites qui présentent un angle α petit ($\approx 6°$), la séquence $2M_2$ n'existe pas à côté de 1M, $2M_1$ et 3T, alors que c'est le cas pour les lépidolites qui ont un α comparable ? Ou encore comment expliquer l'absence totale des séquences $2M_2$, 20 et 6H pour les micas trioctaédriques comme l'annite ou certaines polylithionites en dépit de leur configuration tétraédrique quasi-idéale ($\alpha \approx 1,5°$ et 3°) ?

La théorie de Güven est plus attrayante. Des facteurs structuraux plus précis expliquent la périodicité dans les empilements. De plus, une périodicité jusqu'à trois couches est expliquée sans évoquer des interactions atomiques à longue distance. Cependant certains contestent par exemple son groupe d'espace du feuillet $2M_1$ (il serait C2/m pour Rothbauer (1971) au lieu de C1 pour Güven).

D'autre doutent également de l'importance accordée par Güven au rôle des "ondulations" des plans O_B.

En fait, on peut surtout se demander si les distorsions observées pour un empilement donné sont la cause ou la conséquence de ce dernier ou même une combinaison des deux. On touche ici du doigt le lien avec l'aspect croissance des structures simples. N'oublions pas que les théories précédentes s'appuient sur des structures moyennes des feuillets dans le volume du cristal.

Enfin, on peut s'interroger, à la suite des travaux de Takeda et Morosin (1975), sur la signification des distorsions observées à basse température pour l'ensemble des micas et non pas dans des conditions réelles dans lesquelles ils se sont formés.

Pour finir, aucune des théories structurales connues n'est capable d'expliquer la formation des polytypes complexes. La compétence éventuelle de ces théories à expliquer le polytypisme n'est donc que partielle.

V-4 - L'ASPECT "PHASE" DES POLYTYPES DE MICAS

V-4-1 - Introduction

Très tôt, les micas ont été considérés comme de bons indicateurs potentiels de la formation des roches qui les contiennent, ceci en raison de la souplesse apparente d'adaptation de leur structure et composition aux conditions physico-chimiques de leur génèse.

Ainsi, de nombreux travaux ont essayé de corréler le polytypisme avec la composition des micas étudiés, de même qu'avec la température et la pression durant leur formation. Il y a par contre très peu d'information concernant le poytypisme et se srelations avec la composition de la roche hôte. En fait, dans la plupart de ces travaux, était implicitement admise au départ l'idée qu'il y avait un équilibre établi entre les structures "polytypiques" et les conditions environnantes sous lesquelles elles apparaissaient. Ces structures étaient en fait considérées comme des polymorphes ayant chacun un domaine de stabilité bien défini. Cependant, plus tard, d'autres travaux ont montré la très grande importance du rôle de la cinétique dans la génèse de la plupart des modes d'empilement.

Examinons maintenant si la composition et les paramètres thermodynamiques intensifs de la cristallisation des micas jouent un rôle bien distinct dans l'obtention de leurs modes d'empilement.

Par souci de simplification, nous prendrons là aussi, dans ce qui suit, des exemples se rapportant principalement aux micas dioctaédriques.

V-4-2 - Influence de la composition chimique

Les traits saillants de cette analyse peuvent se dégager à travers l'étude de d'eux grandes familles de micas dioctaédriques : les muscovites et les phengites.

Les muscovites naturelles, proches du pôle idéal $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ admettent, pratiquement toutes, le mode d'empilement $2M_1$ (Yoder et Eugster, 1955 ; Ross et al., 1966) et très rarement 3T (Güven et Burhnam, 1967). Dans ce dernier cas, les cristaux sont souvent enrichis en Si par rapport à la muscovite. Les micas à grains fins proches de la muscovite, tels que les illites et séricites, montrent des empilements variés dont $2M_1$ et 3T mais aussi fréquemment 1M et 1Mrn(120) ; ils sont enrichis en SiO_2 et H_2O et appauvris en K_2O par rapport aux muscovites normales.

A la différence des muscovites naturelles, les muscovites synthétiques sont soit 1Mrn(120), 1M ou $2M_1$ (Yoder et Eugster, 1955 ; Velde, 1965, 1966).

Les phengites , micas essentiellement intermédiaires entre muscovite et leucophyllite $K(MgAl)Si_4O_{10}(OH)_2$ admettent généralement à l'état naturel un empilement $2M_1$ près du pôle muscovite, avec en plus l'empilement 3T lorsqu'ils s'éloignent de ce pôle (Velde, 1970; Chatterjee, 1971). Les travaux expérimentaux sur ces mêmes micas (Crowley et Roy, 1964; Chauvet, 1975) diffèrent entre eux (fig.V-3 a et b), surtout en ce qui concerne l'existence de la forme 3T.

Les glauconites et céladonites naturelles, qui contiennent du Fe^{2+} et Fe^{3+}, seraient toutes de type 1M (Yoder et Eugster, 1955 ; Wise et Eugster, 1964).

Enfin, des travaux de Abonna et Aquilano (1970) sur le mica alurgite (phengite Mn) montrent une coexistence certaine des structures simples 1M, $2M_1$ et 3T dans un même gisement. (ceci a été montré par exemple pour les biotites).

Ainsi, l'effet de la composition sur le mode d'empilement est peut-être apparent dans le cas de phengites synthétiques mais semble beaucoup plus discret pour d'autres micas dioctaédriques. En outre, la coexistence prouvée (voir même la coalescence) de différents empilements dans un même échantillon de roche indique que l'influence de la composition ne

peut être que partielle. (Notons le désaccord qui peut exister parfois entre empilement naturels et synthétiques pour une même composition).

V-4-3 - Influence de la température

Le tableau 3 donne une vue globale de la localisation des modes d'empilement de micas synthétiques dioctaédriques en fonction de la température et du temps, à pression et composition constante. On peut en déduire les faits suivants :

1) La structure désordonnée 1Mrn(120) apparaît comme une forme basse température. Sa présence à haute température correspond à des synthèses très courtes.

2) La forme stable (ici $2M_1$) est obtenue à des températures voisines de celles de décomposition de chaque mica et/ou pour des temps généralement longs.

3) 1M serait une forme intermédiaire entre 1Mrn(120) et la forme stable $2M_1$.

4) Les domaines de température de transition entre les formes n'ont pas de valeur absolue ici. Ainsi la durée et la pression sont des facteurs qui peuvent les déplacer, de même que le type de mélanges réactionnels de départ.

V-4-4 - Influence de la pression

En gardant tous les autres paramètres constants, la pression doit favoriser la structure la plus condensée, c'est-à-dire celle ayant le plus petit volume de maille réduite V/N (V, volume de la maille d'un polytype et N sa période).

Si on calcule ces volumes pour un ensemble de micas naturels et synthétiques, il ressort principalement que :

- $(V/N)_{1M}$ et $(V/N)_{2M_1}$ sont très proches pour les phlogopites, les biotites et les lépidolites naturelles, par exemple.
-Au contraire, pour les muscovites synthétiques : $(V/N)_{1M} > (V/N)_{2M_1}$ et pour les naturelles : $(V/N)_{3T} > (V/N)_{2M_1}$.

Autrement dit, pour les muscovites, une haute pression favoriserait la variété $2M_1$ et une pression plutôt basse, la 3T . Si ce résultat semble satisfaisant pour sa première partie, il esst loin d'être vérifié pour la seconde.

D'après ces résultats, la pression ne jouerait aucun rôle particulier dans la formation des séquences d'empilement des micas trioctaédriques naturels.

V-4-5 - Influence du temps

Le temps esst un paramètre très important. Son influence est évidente dans les transformations observées entre les séquences d'empilement simples à T, P et composition constantes.

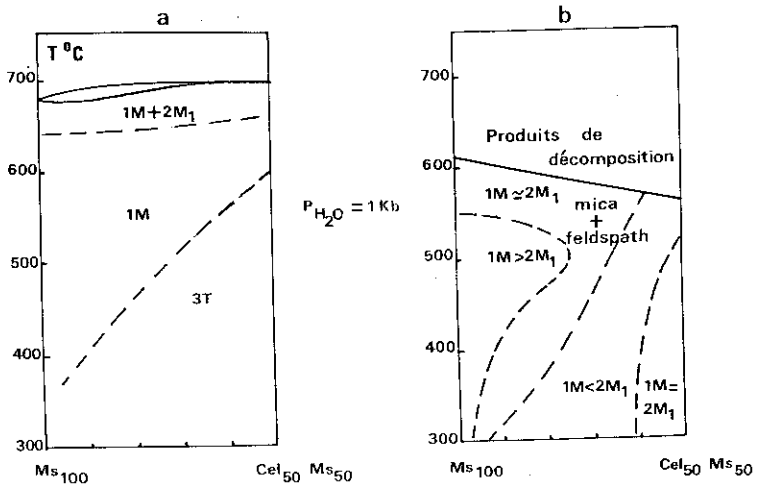


Fig.V-3- Domaines d'apparition des polymorphes synthétiques le long du joint Ms_{100} - Ms_{50} Cel.Mg-Al_{50} à P_{H2O} = 1kb. (a) Croley et Roy, 1964; (b) Chauvet, 1975.

	20 100 200 300 400 500 600 700 800 T°C
MUSCOVITE	
1 (1955) P_{H_2O} = 1 kb	1Mr n(120) ⟹ 1M ⟹ $2M_1$ ---------->
2 (1965a) P_{H_2O} = 1,2 et 4,5 kb	1Mr n(120) ⟹ 1M ⟹ $2M_1$ ----------> ----
PHENGITES	
. Joint Ms-Cel.Mg-Al	
3 (1964) P_{H_2O} = 1 kb	3T? ⟹ 1M -> 1M+$2M_1$
4 (1965b) P_{H_2O} = 2 et 4,5 kb	1Mr n(120) ⟹ 1M+$2M_1$... selon composition ... ->
	1M + $2M_1$
5. (1975) P_{H_2O} = 1 kb	<- $2M_1$/1M<1 $2M_1$/1M 1
. Joint Ms-Cel-Mg-Fe^{3+}	
4 (1965b) P_{H_2O} = 2 et 4,5 kb	1Mr n (120), 1M⟹ 1M+$2M_1$
CELADOMITE Mg-Fe^{3+}	
6 (1964) P_T = 1 et 2 kb	1Mr n(120) ⟹ 1M
PARAGONITE	
7 (1954) P_{H_2O} = 1 et 2kb	1M ⟹ $2M_1$ [1M]
8 (1964) P_{H_2O} = 1 kb	<--$2M_1$ -->
9 (1972)	
10 (1970) P_{H_2O} < 7 kb	<-- 1M ---------->
P_{H_2O} = 7 à 15 kb	<------ $2M_1$ ---->
MARGARITE	[1Mr n (120)]
11 (1971) P_{H_2O} = 1 et 2 kb	<--- $2M_1$ --->

Tableau 3. Domaines d'apparition des séquences d'empilement ordonnées à courtes périodes et désordonnées en fonction de la température pour des micas dioctaédriques synthétiques.
. Doubles flèches : domaines de transformation thermique monotropique entre séquences d'empilement. Flèches simples : domaines de persistance thermique des séquences. Les formes correspondant aux synthèses courtes sont indiquées entre crochets.
Ms = Muscovite, Cel = céladonite.
(1=Yoder & Eugster, 2=Velde, 3=Crowley & Roy, 4=Velde, 5=Chauvet, 6=Mise & Eugster, 7=Eugster & Yoder, 8=Iiyama, 9=Eugster & al, 10=Chatterjee, 11=Velde).

Ainsi, pour une muscovite poussée à partir de kaolinite + KOH en solution, Velde (1965) enregistre l'évolution suivante :

P_{H_2O} = 2 Kb, T = 250°C	1Mrn(120°) - 1M	1
P_{H_2O} = 2 Kb, 500 < 600 °C	1M - $2M_1$	2

Notons que ces transformations ont toujours lieu dans le même sens (Yoder et Eugster, 1955 ; Velde, 1965) et sont donc strictement monotropes. Des essais expérimentaux pour renverser ces réactions n'ont pas abouti. La réaction 2 est plus lente que la 1. Enfin, les cinétiques de réactions augmentent avec P et T.

Température et temps jouent donc un rôle comparable dans les transformations de micas synthétiques.

V-4-6 - Mécanismes possibles de transformation dans les séquences d'empilement

Les faits que nous venons de rapporter appellent une question importante sur le processus des transformations constatées entre modes d'empilement différents dans les micas synthétiques et, indirectement, sur l'aspect stabilité de ces modes.

En ce qui concerne les transformations, deux possibilités sont envisagées : les changements structuraux se feraient 1) à l'état solide ou 2) par un mécanisme de recristallisation.

La première éventualité a été étudiée par Takeuchi et Haga (1971). Ceux-ci préconisent en effet des transformations à l'état solide pour les micas trioctaédriques par simple chauffage, en invoquant des glissements structuraux au niveau des feuillets octaédriques. Cependant leurs expériences sur la phlogopite chauffée à 500 °C pendant une semaine n'ont pas abouti, contrairement à ce qui est observé couramment pour d'autres substances polytypiques comme SiC (Krishna et al., 1971) ; ZnS (Mardix et al., 1968) ou CdI_2 (Lal et Trigunayat, 1971).

De même, d'une certaine manière, Velde (1965) et Frank-Kamenetsky et al. (1975) sont plutôt en faveur de transformations à l'état solide. Ces auteurs arrivent indirectement à ce résultat en analysant des synthèses de muscovites de courte durée. Il semble, en effet, que les empilements simples qu'ils observent pour ce mica soient en partie hérités ou tout au moins induits par la structure initiale des produits réactionnels (ici des kandites plus ou moins ordonnées). Ceci impliquerait pour eux qu'un reconstruction à l'état solide de la structure - quand même proche - des produits de départ.

P = 1Kb	kaolinite(1Tc) + KCl solution aqueuse	---------->	muscovite (1M > $2M_1$)
T = 500 °C	dickite (2M) + KCl solution aqueuse	---------->	muscovite ($2M_1$ > 1M)
t = 3h	métahalloysite désordonnée + KCl solution aqueuse	---------->	muscovite (1Mrn(120) > 1M)

Dans ces expériences, l'effet "mémoire" de la séquence d'empilement, lors de la transformation, est difficile à expliquer. En outre, il faut noter que ces observations ne s'appliquent qu'à des expériences de très courte durée.

Par contre, une étude statistique détaillée au microscope électronique (Baronnet, 1976) de l'évolution de la granulométrie de très petits micas synthétiques hydrothermaux montre que c'est probablement un processus de "murissement d'Ostwald" qui induit ces conversions. Une fois le stade de la nucléation des micas passé, ce processus de recristallisation consiste en la croissance des plus grosses particules aux dépens des plus petites qui disparaissent du système. Ce processus est conservatif, c'est-à-dire que la masse totale de mica cristallisé reste grossièrement constante. Ainsi il y aurait un transfert de matière continu entre les cristaux via la solution. Ce transfert de matière continu entre les cristaux via la solution. Ce transfert apparaîtrait pour des valeurs globales décroissantes de la sursaturation dans la solution, avec le temps (fig.V-4). Un tel processus est susceptible d'expliquer par exemple la séquence de trasformation classique : $1M_{rn}(120)$---> 1M---> $2M_1$ dans les micas dioctaédriques synthétiques. Lebedev (1975) discute aussi cet aspect "recristallisation" des conversions via la solution en le considérant comme la plus probale.

Maintenant le caractère monotrope des séquences de transformations dans les micas qui débouchent sur une structure finale unique ($2M_1$ pour la muscovite, 1M pour la phlogopite) évoque l'obtention d'une structure stable par l'intermédiaire de structures pré-existantes métastables. Comme l'évolution d'un système a toujours lieu dans le sens d'une diminuation de son énergie libre, l'apparition des phases (empilements) se fera en ordre inverse de la stabilité de ces dernières. (il faut savoir que la plupart des produits de départ utilisés pour des synthèses hydrothermales ont des énergies libres élevées et que donc les phases métastables se forment très probablement en premier, pouvant être confondues avec des phases d'équilibre). En outre, les énergies libres des différents modes d'empilement d'un même mica doivent être très voisines, tout comme le sont leurs énergies internes et leurs entropies de configuration puisque nous savons que le passage d'un mode d'empilement à un autre ne modifie effectivement pas les premiers voisins des ions dans de telles structures. Ainsi, les formes métastables, qui apparaissent généralement en premier, devraient aboutir plus ou moins vite à la seule forme d'équilibre possible. L'existence et la persistance souvent longue de ces phases indique sans doute des barrières énergétiques assez élevées entre chaque terme des séquences de transformation.

Des multiples travaux expérimentaux réalisés sur les micas, il ressort que ce que l'on appelle les "polytypes à courtes périodes" peuvent correspondre à des structures d'empilement métastables ou stables selon la nature et la composition du mica considéré. Les polytypes désordonnés sont toujours métastables. Quant aux formes 3T et $2M_2$, il est impossible de se prononcer sur leur stabilité ou métastabilité étant donné l'impossibilité existant à les synthétiser.

V-4-7 - Occurences naturelles des polytypes micacés

Les micas étant des minéraux constitutifs fondamentaux de tous les types de roches, on pourrait encore étudier la variation de leurs modes d'empilement avec l'environnement géologique. Ceci a pu être considéré par certains comme un moyen d'accéder aux conditions de génèse des roches à micas. Pour pouvoir corréler les conditions de formation (P;T) d'une roche donnée avec le polytypisme des micas, il faut encore que le mica soit syngénétique avec la matrice, donc il ne doit ni être hérité d'une roche précédente, ni produit post génétiquement (par rétromorphose ou altération).

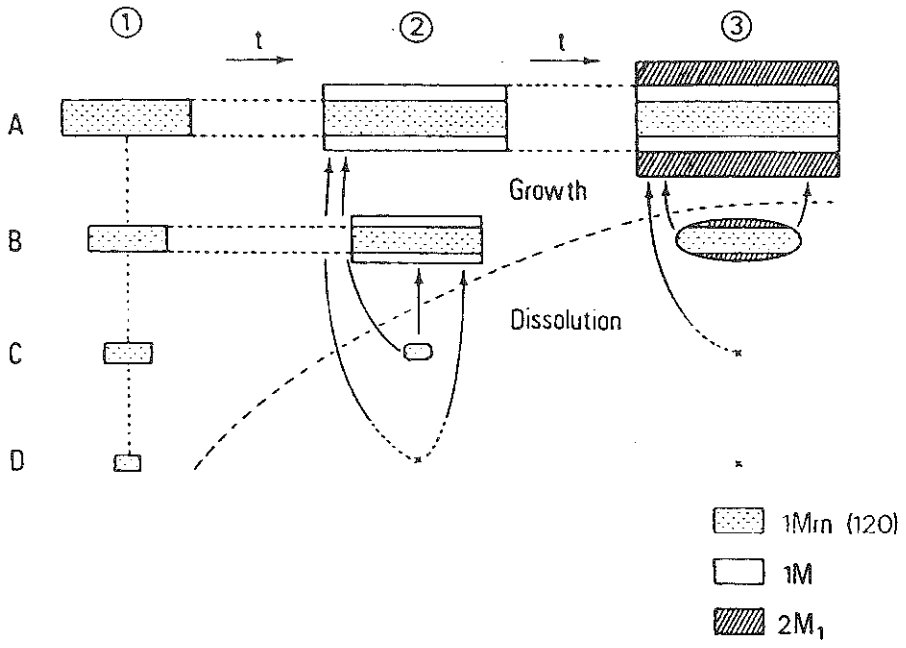


Fig.V-4- Schéma du mécanisme probable de transformation de phase par "mûrissement dans une solution. A, B, C, D = tailles des grains par ordre décroissant. La ligne en pointillé indique l'évolution de la taille critique avec le temps. Les flêches indiquent la direction de transfert de masse interparticulaire.

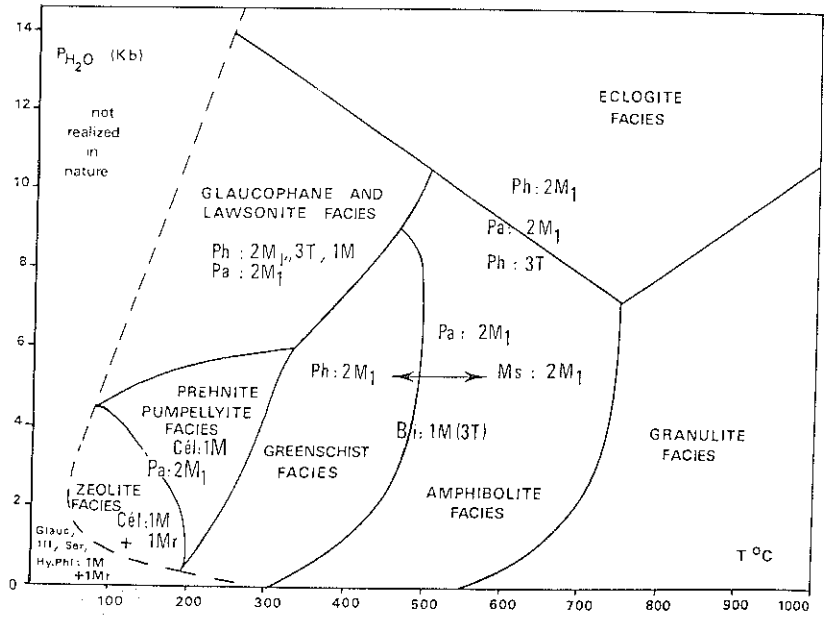


Fig.V-5- Polytypes des micas dans les roches métamorphiques de différents faciès (Lameyre, 1975).

Si le problème est plutôt bien documenté pour les roches sédimentaires et métamorphiques, il manque de données précises pour beaucoup de roches ignées.

- *Roches sédimentaires*

Les sédiments silico-alumineux contiennent fréquemment des micas blancs à la fois hérités et néoformés. Ces derniers sont souvent de type illite (riches en Si et H_2O mais pauvres en K et Al par rapport à une muscovite) et de très petite taille. La diffraction X sur poudre de phyllites ainsi néoformées indiquent une forte prédominance des formes 1Mrn(120) et 1M (Smith et Yoder, 1956 ; Velde, 1965 ; Dunoyer de Segonzac et Hickel, 1972) par rapport aux formes $2M_1$ et 3T. A l'inverse, les micas dioctaédriques d'origine détritique qui n'ont pas été altérés durant leur transport et leur dépôt sont principalement de type $2M_1$. Ainsi le polytypisme des micas a pu servir de test aux sédimentologues pour reconnaître des micas d'origine détritique ou pas.

Les micas trioctaédriques, comme les biotites ou les phlogopites, sont beaucoup plus sensibles à l'altération que les micas blancs et se transforment donc fréquemment. Ils entrent exceptionnellement dans la constitution de sols jeunes sous forme d'hydrobiotite désordonnée (Walker, 1950).

- *Roches métamorphiques*

La figure V-5, d'après Lameyre (1975), montre l'existence de différents polytypes de micas dans des roches métamorphiques en fonction de P et T. Ainsi les micas sont présents dans tous les types de faciès excepté le type granulite. Leur comportement est clair pour un métamorphisme de faible grade où les micas dioctédriques sont principalement de type 1Mrn(120) et 1M (avec 1M > 1Mrn(120)). Dès que P ou T (ou les deux) augmentent, la forme $2M_1$ est prédominante. Notons que, dans le domaine des hautes pressions, la phengite 3T existe, spécialement à basse température, avec 1M.

Les biotites métamorphiques sont courantes dans les gneiss et micaschistes. Leur structure semble rester de type 1M (d'après la diffraction X) quelque soit leur température de croissance (des études plus récentes, en microscopie à transmission, montrent également l'existence de polytypes longues périodes dans ces micas).

V-4-8 - Conclusions

Il est intéressant de comparer, dans cette deuxième partie, les informations expérimentales et naturelles précédentes d'où il ressort les points suivants :

- les structures désordonnées et celles considérées comme métastables, dans la nature et expérimentalement, sont principalement localisées dans un domaine de basses pressions et températures : milieux sédimentaires, métomorphiques de faible grade et d'altération à température modérée.

- une tendance à la transformation 1Mrn(120)-1M-$2M_1$, illustrée expérimentalement pour la moscovite, peut s'observer aussi dans des roches sédimentaires diagénétiques et métamorphiques de faible et moyen grade.

Il apparaît encore que, malgré le temps considérable dont dispose la nature, les structures métastables qui y sont observées n'évoluent pas en formes stables à très basse température. Par contre, en accord avec les conditions de synthèse, la forme stable de chaque espèce prédomine à des pressions et températures élevées. Quant à l'occurence naturelle de la forme 3T pour les micas blancs à hautes pressions, elle n'est pas vérifiable expérimentalement et reste un problème pour l'instant.

- Enfin les occurences géologiques les plus riches en structures d'empilement variées, pour une même espèce micacée, sont de préférence celles où des solutions acqueuses jouent une rôle important dans la cristallisation des micas.

Ainsi il apparaît que les facteurs qui président à la formation d'un empilement donné sont multiples : facteurs internes comme la structure et la composition du mica et facteurs externes comme la température, la pression et le milieu environnant. L'un d'entre eux peut prévaloir selon le mica concerné.

N'importe comment, les conditions de croissance de chaque feuillet semblent être d'une très grande importance dans le choix d'une structure d'empilement qui va être adoptée par un mica donné. C'est même probablement la seule manière d'expliquer la coalescence, parfois observée, de structures micacées variées dans un même échantillon de roche.

Enfin, nous n'avons pas fait jusqu'à présent de distinction particulière "polymorphes-polytypes" en raison de l'ambiguité d'un comportement des structures simples micacées. En effet, il n'est pas établi de manière absolue que la structure du feuillet soit spécifique pour chacun de ces empilements. Or un même feuillet caractérise les polytypes et un différent les polymorphes. D'autres part, la possibilité observée de transformation seulement en solution, vers une structure plus stable à la température considérée est significative d'un aspect polymorphique. Par contre, l'absence apparente d'un domaine de stabilité pour chaque type d'empilement, comme la coalescence ou la coexistence de structures variées dans un même échantillon indiquent plutôt un comportement polytypique. Aussi nous avons employé plutôt les termes de "structures de base" ou de "polytypes et empilements simples" pour désigner les structures micacées simples et de "polytypes ou empilements complexes" pour désigner les structures micacées développées par croissance spirale (et qui sont, elles, de vrais polytypes).

V-5 - L'ASPECT CROISSANCE DU POLYTYPISME DES MICAS

V-5-1 - Introduction

Parallèlement aux différents types d'influence que nous venons de passer en revue, l'importance certaine de la cinétique et plus particulièrement des mécanismes de croissance dans la genèse des structures micacées a été assez tôt envisagée. Cette idée s'est développée en fait avec l'établissement du concept de la croissance spirale des cristaux (Franck, 1949 ; Burton et al., 1951). Ce mécanisme, qui suit obligatoirement un stade de nucléation

tridimensionnel et un stade de croissance par couche (bidimensionnelle) pour toute espèce cristalline, permet d'expliquer le développement d'une cristallite même à basse sursaturation. Il impose aussi l'existence de dislocations vis dans les structures considérées. Franck (1949) et Vand (1951) ont réalisé les premier de l'importance que pouvait avoir un tel mécanisme dans l'exemple de la génèse de polytypes de SiC.

La figure V-6 montre comment peut s'instaurer un régime de croissance pas spirale dans un cristallite de mica. Ainsi, dès que la sursaturation d'un milieu de croissance va diminuer d'environ 50 %, la vitesse de nucléation de nouvelles couches sur une surface dense deviendra très faible et cette face ne pourra plus se développer normalement suivant le mécanisme de "croissance couche par couche" (fig.V-6a). Si le cristal ne contient pas de dislocation, la face s'arrêtera de croître. Si, au contraire, il existe une (ou plusieurs) dislocations émergeant sur la face (fig.V-6b), sa croissance pourra se poursuivre. Soit b, le vecteur de Burgers de cette dislocation, et b_{c^*} sa composante normale à la face considérée. Si $[b_{c^*}]$ est égale à un multiple de l'épaisseur d'un feuillet, le nombre correspondant de couches va former ce que l'on appelle "l'arête exposée" qui sera ancrée sur le coeur de la dislocation (fig.V-6c). La croissance du cristal se poursuivra alors, même à basse saturation. En effet, la fixation d'unité de croissance dans les sites de basse énergie de l'arête exposée peut se faire maintenant de manière continue, puisque cette arête ne disparaîtra à aucun moment de la face, donnant un développement des couches de type spirale (fig.V-6c). Chaque tour de la spirale va résulter dans l'empilement de l'arête exposée sur elle-même. La rotation de la spirale autour du coeur de la dislocation implique alors une stricte répétition de l'arrangement des feuillets prises dans l'arête exposée. Ainsi la croissance par spirale peut créer et développer des polytypes ordonnées dont la période selon c* sera égale ou pas (ou à un sous-multiple du pas) de la dislocation vis.

Nous allons voir comment ce mécanisme de croissance peut opérer dans les micas et son rôle partiel dans l'explication de leur polytypisme. Mais nous évoquerons d'abord les deux principales théories qui se sont élaborées autour de cet aspect croissance du problème.

V-5-2 - Théories de la croissance

- Théorie de la croissance de Amelinckx et Dekeyser (1953)

La première spirale de croissance sur un mica biotite a été observée et étudiée par Amelinckx (1952) et Amelinckx et Dekeyser (1953). En considérant qu'un cristal de mica croissait sous sursaturation décroissante, ces auteurs ont développé la théorie suivante :

- à sursaturation très élevée, rejetant la notion de contrôle structural lors de la croissance feuillet par feuillet du mica, ils envisagent une germination bidimensionnelle qui serait de type désordonné.

- à sursaturation intermédiaire le cristal ne peut plus que se développer latéralement. Une distribution inhomogène d'impuretés ou des fluctuations thermiques peuvent donner des cisaillements, donc des dislocations vis, dans la lamelle fine de mica.

- à très faible sursaturation, la croissance ne peut avoir lieu que par mécanisme spirale sur les faces basales. Le cristal admet alors une structure strictement périodique.

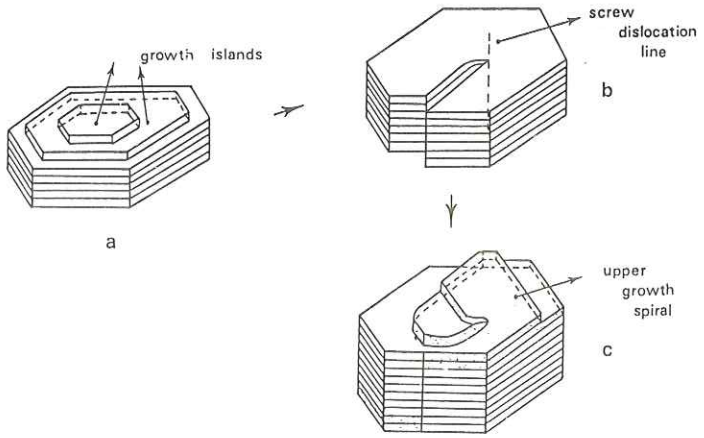


Fig.V-6- Cristallite de mica: (a) poussant feuillet par feuillet (un embryon de pyramide de croissance apparait); (b) possédant une dislocation vis axiale; (c) montrant une spirale de croissance active sur la face supérieure.

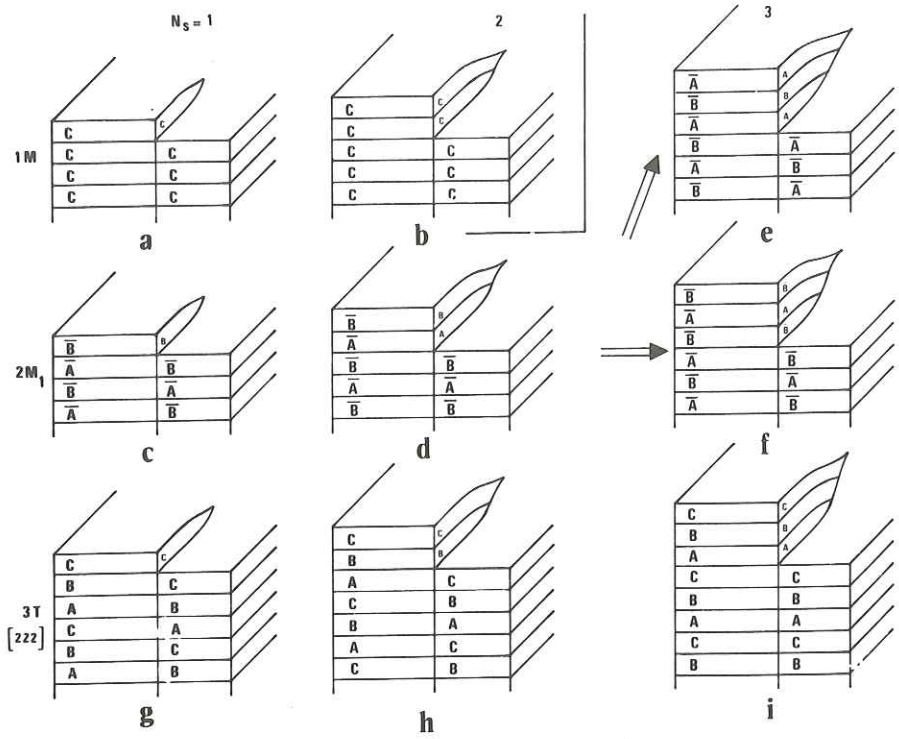


Fig. V-7- Effet de dislocations vis de force croissante sur des structures de base 1M, $2M_1$ et 3T de mica (...c,c,c...=1M; ...A,B...=$2M_1$; ...A,B,C...=3T). Les spirales vont développer des polytypes 1M (a,b,c,g), $2M_1$ (d,h), 3T (i) et 3Tc' (f).

A partir de ce schéma, Amelinckx et Dekeysser tentent d'expliquer les comportements polytypiques très différents des micas di-et trioctaédriques. En particulier, constatant la présence quasi exclusive de la forme $2M_1$ dans les muscovites, ils évoquent des dislocations qui auraient toutes des vecteurs de Burgers de 20 Å agissant sur un germe complètement désordonné, ce dernier point n'étant pas vérifié. Ils justifient alors la présence exclusive de vecteurs de Burgers de 20 Å par la pureté de composition octaédrique de ces micas.

- Théorie de la croissance de Smith et Yoder (1956)

Smith et Yoder admettent eux l'existence d'un contrôle structural variable avec les conditions thermodynamiques régnant pendant la croissance feuillet par feuillet. Ainsi tous les états intermédiaires entre un ordre parfait et un désordre total peuvent exister.

Outre ce contrôle structural, les mécanismes de croissance peuvent jouer un rôle complémentaire dans l'état d'ordre d'une séquence polytypique.

Pendant la croissance feuillet par feuillet, un empilement plus ou moins ordonné peut se développer suivant la force du contrôle structural. Par contre, pendant la croissance spirale, trois cas peuvent être distingués selon l'intensité du contrôle évoqué dans l'étape précédente :

- pas de contrôle structural : le pas de la spirale détermine seul la période du polytype. Cependant la fréquence des polytypes ainsi développés est d'autant plus grande que le vecter de Burgers est petit : ($1M > 2M_1$, $2M_1$, $20 > 3T > 6H$).
- contrôle structural faible : les spirales donneront des polytypes complexes de période égale au pas de la spirale.
- contrôle structural fort : les spirales reproduiront, dans tous les cas, la structure ordonnée du germe.

Smith et Yoder illustrent en partie leur théorie par des analyses aux rayons X sur des micas naturels et synthétiques.

- Discussion

A la lumière des études structurales récentes de micas, le refus de Dekeyser et Amelinckx d'admettre tout contrôle structural est difficile à maintenir. Ceci est particulièrement vrai pour la forme $2M_1$ des micas dioctaédriques pour laquelle les auteurs sont obligés de limiter les vecteurs de Burgers des dislocations à 20 Å. En outre, on peut aisément imaginer que, sur une matrice désordonnée, une spirale à 2 couches peut également développer d'autre polytypes tels que 1M, $2M_2$, 20.

Le modèle de Smith et Yoder paraît par contre plus acceptable, avec l'idée d'un ordre possible dans les structures indépendant de celui induit paar la croissance spirale. Toutefois ce modèle a longtemps gardé un aspect spéculatif et qualitatif.

V-5-3 - Théorie des dislocations dans les micas (polytypes vrais)

Cette théorie, qui est une application du concept de la croissance spirale aux cristaux polytypiques de micas, s'appuie sur un grand nombre d'expériences menées dans notre

laboratoire (Amouric, 1975 ; Baronnet, 1972, 1976, 1980; Baronnet et al., 1976 ; Chauvet, 1975) sur des micas synthétiques. Toutefois, il faut noter que le stade dee la croissance spirale est généralement peu ou pas atteint dans les argiles développées dans les sols. Nous ne donnons donc, dans la suite, qu'un schéma simplifié de cette théorie qui implique l'existence de spirales de croissance dans les cristaux étudiés. (Pour une étude plus détaillée de cet aspect, voir par exemple Baronnet, 1976 ; Baronnet et Amouric, 1986).

A l'origine, nous considérons un germe déjà poussé successivement par germination tri- puis bidimensionnelle. A ce stade, le cristallite a adopté l'une des structures à courte période parmi les plus communes des micas, c'est-à-dire les structures de base 1M, $2M_1$ et 3T ou encore 1Mrn(120).

Faisons apparaître sur la plaquette de mica une dislocation à fort caractère vis (fig.V-7) qui traverse cette dernière normalement de part en part. Deux arêtes exposées sont créées de hauteur égale $[b_{C^*}] = N_S \times 10Å$, N_S étant le nombre de feuillets exposées. L'enroulement de ces arêtes engendrera généralement deux structures polytypiques similaires prenant en sandwich la structure de base nitale.

Sans entrer dans les détails, les spirales vont reproduire automatiquement les structures des arêtes exposées qui dépendent principalement de la nature de la structure de base, du nombre N_S dans les arêtes exposées et des différentes positions du dernier feuillet du cristal initial, avant que la dislocation ne soit créée.

La figure V-7 montre des exemples de génération de structures polytypes à partir d'arêtes exposées de hauteur croissante ($N_S < 3$, ici) sur 3 structures de base considérées comme parfaites.

Il apparaît ainsi que, quelque soit son pas, une spirale ne peut engendrer un nouveau polytype sur une structure de base 1M (fig.V-7a et b), alors qu'elle crée ou répète respectivement un polytype 1M, $2M_1$ et 3Tc (triciclique) sur une structure de base $2M_1$ (fig.V-7c, d, e, f) et un polytype 1M, $2M_1$ ou 3T à partir d'une 3T (fig.V-7g, h, i).

De la même manière, l'action d'une spirale sur une structure de base désordonnée devrait donner des polytypes essentiellement tricliniques plus ou moins complexes selon la valeur de N_S.

Une étude expérimentale minutieuse de ce mode de génération de polytypes par spirales a été réalisée par analyse microtopographique des formes (001) sur différents micas synthétiques (voir un exemple, fig.V-8). Les principales conclusions que l'on peut en dégager sont les suivantes :

- les structures les plus simples seront le plus fréquemment reproduites,
- les dislocations vis imparfaites (N_S = non multiple du nombre de feuillets compris dans la période de la structures de base initiale) entraîneront la création de nouvelles structures, y compris des complexes, sur les séquences de base périodique.
- sur une séquence initiale désordonnée, une dislocation vis engendra de nouvelles structures ordonnées plus ou moins complexes.

Une déduction théorique de l'ensemble des polytypes pouvant être liés à la croissance spirale active sur les structures de base parfaites ou désordonnées des micas a été proposée par Baronnet (1976). Elle ne rend cependant pas compte de tous les polytypes complexes identifiés par les cristallographes. Il faut alors faire intervenir différents types de fautes d'empilement de basse énergie dans les structures de base périodique, avant que la

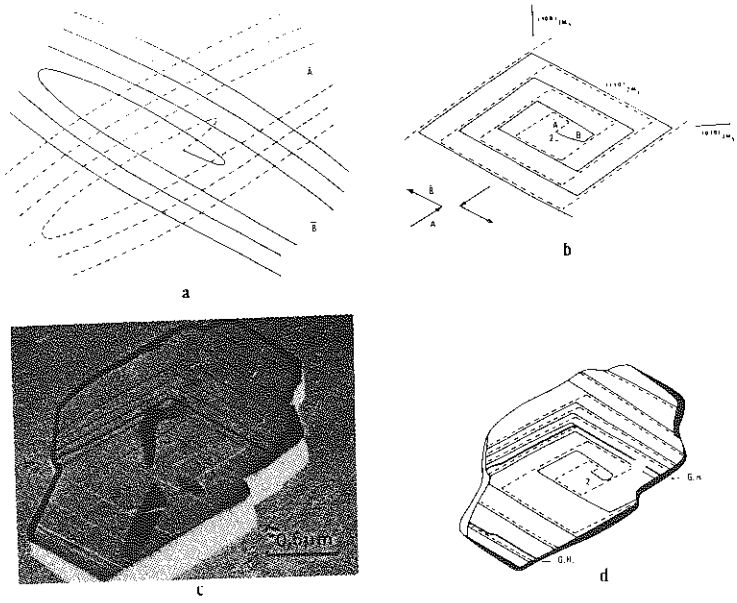


Fig.V-8- Spirale entrelacée à 2 couches engendrant la structure $2M_1$ (Amouric, 1975):
(a) superposition de 2 spirales simples tournées de 120°C l'une par rapport à l'autre
(b) spirale entrelacée déduite de (a)
(c) spirale entrelacée à 2 couches observée sur une muscovite synthétique
(d) schéma analytique correspondant

croissance spirale joue, comme cela a pû être mis en évidence expérimentalement (Amouric et al., 1978 ; Amouric, 1987).

Finalement cette théorie, dans ses prémices, reprend et argumente la notion de contrôle structural variable pressentie par Smith et Yoder (1956). Elle explique également la formation de polytypes "vrais" dans les micas.

V-5-4 - Une approche expérilentale de la relation croissance-structures de base dans des micas synthétiques

- Introduction

Sous son aspect croissance, grâce aux travaux expérimentaux, il apparaît clairement que l'histoire du polytypisme des micas comporte deux parties distinctes, avec tout d'abord l'adoption d'une structure de base par un cristallite au cours de sa croissance tri- et bidimensionnelle puis, pendant la croissance spirale qui va succéder, la répétition mécanique ou l'évolution en polytype complexe de cette séquence de base.

La deuxième partie de cette histoire est aujourd'hui la mieux connue et établie. Les nombreuses analysees expérimentales réalisées ces dernières années ont apporté des vérifications indiscutables de la théorie de la croissance spirale et souligné en particulier son rôle primordial dans la création de polytypes complexes de micas.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne les structures simples (ou de base) de ces minéraux dont la formation et la signification sont encore souvent mal comprises. Ces structures sont pourtant de loin les plus fréquentes. En outre, la plupart des chercheurs s'accordent à considérer ces structures de base comme les véritables clefs de l'histoire du polytypisme, quelle que soit la substance concernée (Verna et Krishna, 1966 ; Gauthier, 1978 ; Jain et Trigunayat, 1980, etc ...). Il nous a paru alors intéressant de les étudier plus en détail au laboratoire, toujours sous l'aspect croissance (Almouric, 1981). Notons que ce sont surtout ces structures qui devraient intéresser les gens des argiles.

Pour nos travaux expérimentaux, nous sommes partis avec l'idée que l'origine des structures de base devrait être recherchée dans les tout premiers stades de la croissance des cristaux. C'est en effet pendant la germination et/ou la croissance couche par couche des faces basales que le "choix" d'une séquence d'empilement de base semble se décider.

Dans ce qui suit, nous donnons un résumé des principaux résultats de nos investigations expérimentales quant au rôle des conditions de nucléation sur l'état d'ordre dans l'empilement des toutes premières monocouches condensées de muscovite synthétique (Amouric et Baronnet, 1983). Ce mica a été choisi parce qu'il est capable d'adopter l'un quelconque des structures de base 1Mrn(120), 1M, $2M_1$ ou 3T. Nous avons ainsi réalisé des nucléations de muscovite isobares (P_{H_2} = 1 kb) et isothermes englobant un large domaine de température, dans un système hydrothermal clos. Les séquences d'empilement des couches des germes micacés obtenus ont été déterminées surtout par imagerie de réseau en M.E.T.H.R. (Microsocpie Electronique en Transmission à Haute Résolution) (Amouric et al., 1978 ; Amouric et al., 1981). Une attention particulière a été prêtée non seulement au développement initial des structures de base, mais encore à l'état d'ordre-désordre aussi bien qu'à la nature et la localisation des fautes d'empilement de croissance affectant chaque

cristallite, et ce en relation avec les températures de nucléation et également en fonction de l'évolution qualitative de la sursaturation.

- *Expérimentation*

Pour réaliser des nucléationss réellement isothermes, nous avons délaissé les autoclaves conventionnels de synthèse du type à joint froid (nous savons en effet que la quasi-totalité de la nucléation des micas a lieu durant la mise en température de ce type de bombe, d'une durée de 40 à 60 minutes environ; c'est à dire que les nucléations ne sont jamais isothermes avec ce système de synthèse).

A la place, nous avons utilisé un autoclave à double corps composé d'une bombe chaude connectée à une bombe froide, cette dernière étant équipée d'un système de refroidissement à eau (fig.V-9). L'ensemble construit est d'un type similaire à celui proposé par Rudert et al. (1976) et peut travailler en position horizontale ou être rapidement basculé autour d'un axe central. Avec cet appareillage, nous avons cherché à obtenir surtout unee chauffe ultra rapide de la charge (fig.V-10), jusqu'à la température de nucléation désirée.

Le matériel de départ utilisé pour ces synthèsees est un mélange de poudres de KCl + γAl_2O_3 amorphe qui respecte le rapport cationique de la muscovite idéale. Nous avons sélectionné ici des nucléations réalisées à des températures de 355 °C, 502 °C et 630 °C et P_{H_2O} = 1 kb. Ces synthèses ont été réalisées dans des capsules d'or soudées à l'arc, pour des durées d'expériences choisies de 48 heures. (Des temps plus courts donnent des cristaux beaucoup trop fins aux structures non représentatives et des temps plus longs auraient favorisé un phénomène de mûrissement et le développement de la croissance spirale des micas).

Après synthèse, les petits cristallites de muscovite ont été analysés aux rayons X et en METHER. Dans ce dernier cas, les micas sont enrobés dans de l'araldite, coupés au couteau de diamant sur ultramicrotome et observés systématiquement perpendiculairement à leur C*. Dans cette position, les grosses lacunes interfoliaires des micas peuvent être imagées sous certaines conditions bien précises d'observation définies ailleurs (Amouric et al., 1981) (fig.V-11). L'empilement spécifique de ces grosses lacunes suivant c* permet alors de caractériser et de reconnaître - feuillet par feuillet- toute structure de base analysée et révèle la moindre variation ou faute d'empilement dans les séquences micacées correspondantes.

- *Principaux résultats*

Nous ne donnons ici que quelques exemples de séquences d'empilement, statistiquement les plus représentatives, pour nos nucléations de muscovite. Ces synthèses ayant été réalisées en système clos, cela signifie que la sursaturation décroît avec le temps à température constante (variation que nous pouvons apprécier qualitativement) et est susceptible de jouer aussi un rôle dans l'obtention des séquences d'empilement.

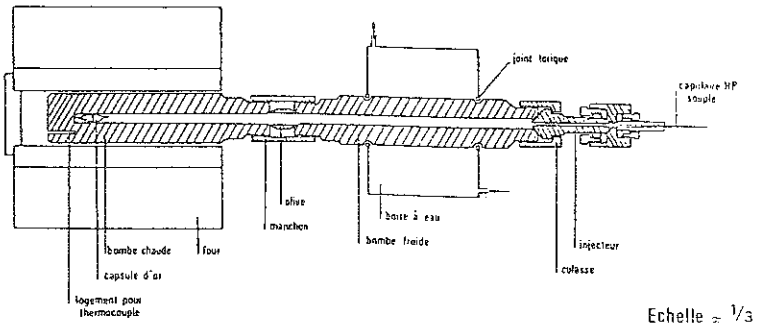


Fig.V-9 Autoclave pour synthèse à nucléation isotherme (Rudert et al., 1976)

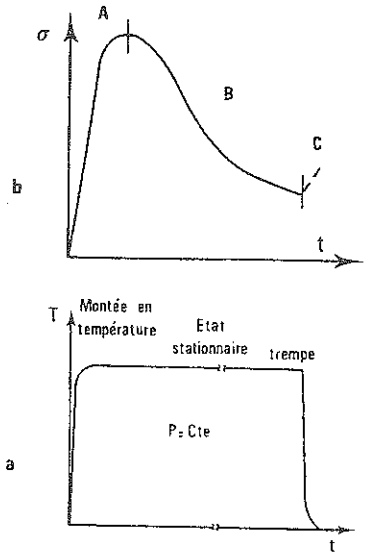


Fig.V-10- (a) Evolution de la température en fonction du temps dans l'autoclave présenté fig.V-9; (b) Evolution parallèle de la sursaturation dans la capsule de synthèse en fonction du temps.

Pour interpréter nos résultats, nous avons considéré que la vitesse de nucléation était identique sur les deux faces planes (001) d'un même cristallite et ce pour tous les cristallites existants. On peut penser alors que :

- des couches de mica situées symétriquement par rapport au coeur du cristal ont nucléé sous des conditions identiques de pression, température et sursaturation, et que
- l'analyse METHR, du coeur jusqu'aux bords des cristallites, doit montrer une réponse des séquences d'empilement à une diminution continue de la sursaturation.

a) Nucléation à T = 350 °C

Les cristallites obtenus ont des développements variables selon c*. Les séquences d'empilement analysées sont quasiment toutes du type désordonné 1Mrn(120) (fig.V-12 et 13). La figure V-13 en particulier montre globalement une structure obtenue par intercroissance désordonnée de blocs 1M et $2M_1$. Dans ce même exemple, on peut constater qu'une diminution de la sursaturation favorise une transition désordre-ordre dans la structure (voir également l'empilement des feuillets externes, fig.V-13).

b) Nucléation à T = 500 °C

Dans ces conditions de synthèse, nous avons observé un mélange de structures tel que 1M > $2M_1$ (avec environ 70 % de 1M et environ 20 à 25% de $2M_1$). Les structures 1M peuvent être pures (fig.V-14) ou fautées (la figure V-15 montre 1 faute d'empilement de type intrinsèque et la figure V-16, 1 faute d'empilement de type extrinsèque). Les structures $2M_1$ détectées sont toujours fautées (fig.V-17). Il semble que, lorsque la sursaturation diminue, les séquences d'empilement externes, dans les cristallites, hésitent à adopter les modes $2M_1$ ou 1M (voir respectivement les figures V-16 et V-17). Enfin l'influence de la structure sur le choix d'un polytype simple, d'après la théorie pronée par Güven ou Radoslovich (voir chapitre V-1), n'est pas très évidente ici.

c) Nucléation à T = 630 °C

Toutes les structures obtenues dans ces conditions de synthèse sont de type $2M_1$. Celles qui se sont développées à faible ou basse sursaturation sont de type $2M_1$ pur (fig.V-18 ; celles développées à haute sursaturation peuvent apparaître comme des $2M_1$ fautées au départ mais vont évoluer en $2M_1$ pures également dès que la sursaturation diminuera (fig.V-19). L'ubiquité de l'empilement $2M_1$ à cette température élevée, quelque soit les conditions de sursaturation, tend à prouver que cette structure est la forme stable de la muscovite. Enfin la figure V-19 montre encore que l'hypothèse d'un contrôle structural du protogerme sur le développement global d'une séquence d'empilement n'est pas vérifiée.

- *Conclusions*

Cette étude en METHR de muscovite nuclée réellement isothermalement prouve tout d'abord directement que les structures 1Mrn(120), 1M et $2M_1$ sont bien des structures de base, c'est à dire en particulier que l'initiation des formes 1M et $2M_1$ n'est pas à relier à un mécanisme de croissance spirale. La forme 3T, quant à elle, n'a jamais été produite dans nos expériences.

Cette étude confirme encore la tendance à la transformation globale 1Mrn(120) -->1M --> $2M_1$ avec un accroissement de température. Elle montre aussi que la METHR peut analyser très en détail l'empilement des tous premiers feuillets d'une structure, cristallite par cristallite, détectant la moindre variation ou tendance à une adaptation quelconque dans le développement d'une structure de base, ce qui ne permet aucune autre méthode.

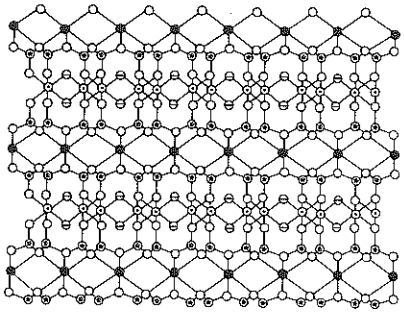


Fig.V-11- Modèle de structure projetée d'une muscovite 1M vue suivant [100]

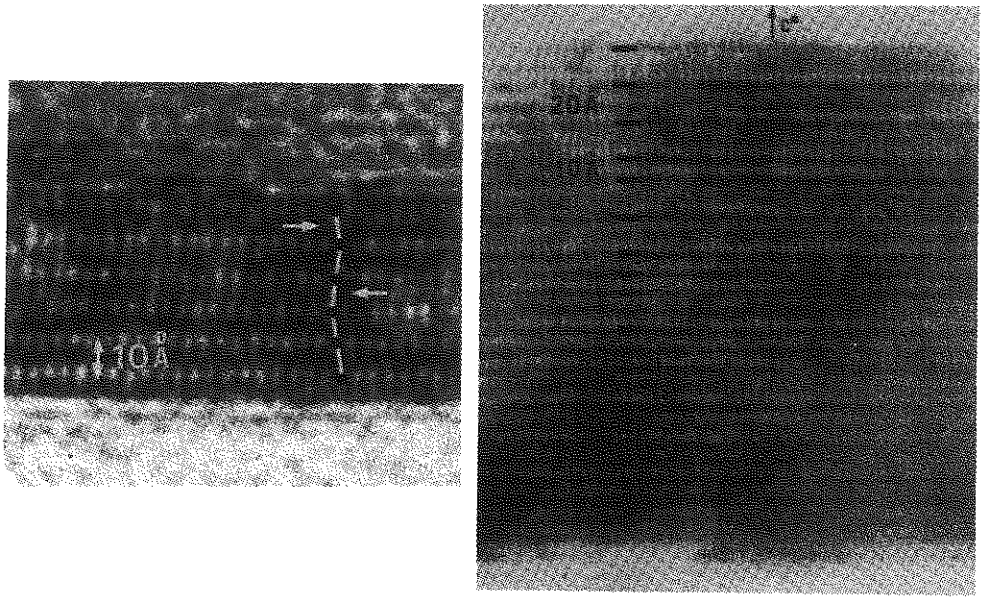


Fig.V-12- Image structurale en METHR d'un cristallite à 7 couches de type désordonné

Fig.V-13- Image METHR quasi bidimensionnelle d'un cristallite bien développé de type désordonné. Noter la symétrie remarquable dans la séquence d'espacement des franges de part et d'autre du coeur du cristal et la tendance à s'ordonner des feuillets les plus externes ($2M_1$ en haut et 1M en bas).

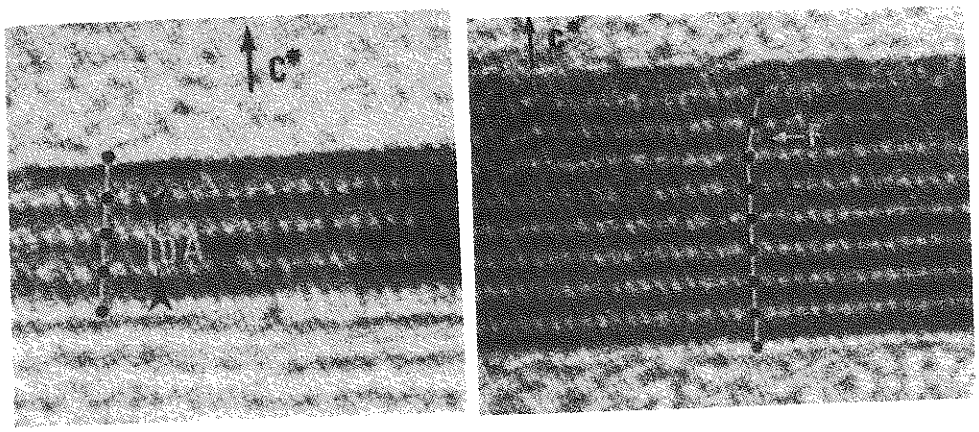


Fig.V-14- Image structurale en METHR d'un petit cristallite de structure 1M pure vue selon [100]

Fig.V-15- Image structurale en METHR d'un cristallite de muscovite ayant une structure 1M fautée vue selon [100] .(F = faute d'empilement de type intrinsèque)

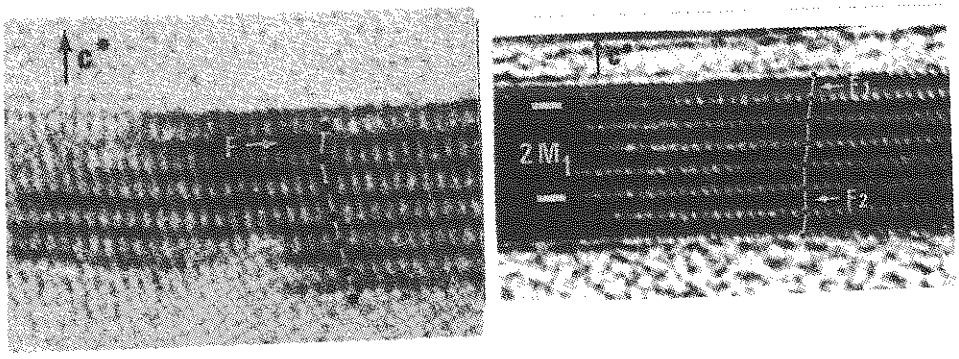


Fig.V-16- Image structurale en METHR d'un cristallite de muscovite de structure 1M fautée vue selon [100] (F = faute d'empilement de type extrinsèque. Les trois couches supérieures peuvent être vues comme un début de développement de structure $2M_1$).

Fig.V-17- Image structurale en METHR d'un cristallite de muscovite de structure $2M_1$ doublement fautée vue selon $[\bar{1}\bar{1}0]$ ou $[1\bar{1}0]$ (F1 et F2 = fautes d'empilement avec F2 = faute intrinsèque. Les deux couches supérieures peuvent être vues comme un début de développement de structure 1M).

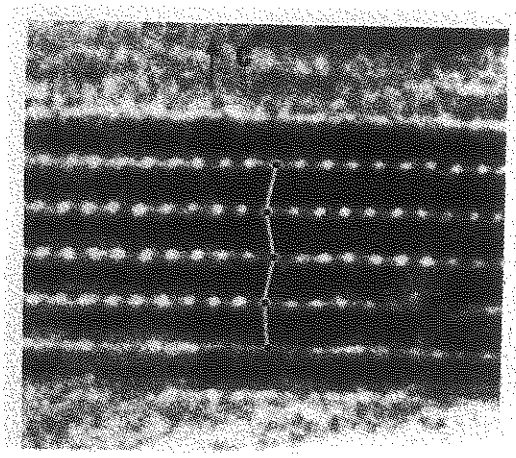


Fig.V-18- Image structurale en METHR d'un cristallite de muscovite de structure 2M1 pure vue selon [100].

Fig.V-19-Image bidimensionnelle d'un cristallite de muscovite relativement épais. Noter que le coeur du cristallite (= bloc de 30Å) est entouré symétriquement de blocs de 20 Å. L'empilement du coeur peut être de type $2M_1$ fauté avec une faute extrinsèque ou de type (peu probable).

Il semble également que les structure de base adoptent un état de plus en plus ordonné lorsque la température de nucléation augmente et lorsque la sursaturation diminue.

Par contre, l'effet d'un contrôle structural induit par le protogerme d'un mica sur le développement futur d'une structure de base, comme avancé par certains, n'est pas vérifié dans nos expériences. (En effet, comment par exemple un message structural peut-il passer à travers les nombreuses fautes d'empilement que nous détectées, fautes qui souvent préfigurent en fait un changement de structure ?).

Enfin, de fréquentes fautes d'empilement ont été mises en évidence dans de toutes jeunes structures de base obtenues par croissance bidimensionnelle. Cette révélation est très importante. Elle illustre la complexité de l'histoire de ces structures, certains paramètres (internes ou externes) pouvant agir préférentiellement selon le moment. Cette révélation aide aussi à comprendre l'existence de plusieurs polytypes complexes qui peuvent se développer ensuite par croissance spirale.

V-6 - CONCLUSION

De cette revue rapide, il ressort qu'aucune théorie ne peut à elle seule expliquer tous les aspects du "polytypisme" des micas. Les structures de base et les polytypes complexes, bien que groupées souvent sous la même dénomination de "polytype", ne sont pas de même nature, en particulier du point de vue croissance. En ce qui concerne l'origine des polytypes complexes, le rôle fondamental des spirales de croissance agissant sur des structures de base lus ou moins fautées, est bien démontré aujourd'hui, aussi bien dans les micas naturels que synthétiques. De même l'existence des structures de base est maintenant bien établie dans les micas, comme c'est le cas pour d'autres substances comme SiC, CdI_2, ZnS, PbI_2, etc ..., mais le nombre de paramètres susceptibles d'intervenir dans la formation de celles-ci peut être important. Principalement, nous avons vu que pour une composition donnée, les affinements structuraux montrent des distorsions spécifiques du mode d'empilement affectant la structure fine des monocouches mica. Cependant, il faut considérer avec prudence ces distorsions en tant que causes du mode d'empilement, en l'absence de structures micacées affinées sous des conditions (P,T) plus proches de celles ayant régné pendant la croissance de ces minéraux.

De même, l'analyse des séquences d'empilement des micas obtenus dans différents domaines (P,T), pour des temps de synthèse variés, permet d'avancer qu'il n'existe probablement qu'une structure stable pour chaque composition. Les autres structures simples correspondent à des états métastables subissant des transformations monotropes plus ou moins achevées vers la forme stable. Des transformations à l'état solide de ces structures de base paraissent peu probables dans les micas (les micas diffèrent en cela des substances type SiC, ZnS, CdI_2, ... dont certaines structures simples se transforment par chauffage).

Enfin, nous avons montré que sous l'aspect croissance, le stade de nucléation d'un mica était une étape clef dans l'obtention des structures de base. En particulier, nous avons mis en évidence le rôle prépondérant de facteurs externes tels que la température ou la sursaturation du milieu de croissance dans la formation de telles structures. Par contre, le rôle d'un éventuel contrôle structural induit par l'empilement des tous premiers feuillets sur

le reste de la structure est apparu moins évident. Grâce à la METHR, l'existence de certaines fautes d'empilement dès les premiers temps de la croissance a été révélée et analysée en détail dans des nucléations de micas. Leur signification génétique est fondamentale et permet de comprendre le devenir polytypique complexe des micas.

Dans le cadre des théories antérieures relatives à la croissance, Dekeyser et Amelinckx (1953) postulaient l'exist'ence d'une structure initiale unique désordonnée. Nos travaux expérimentaux contestent en partie ce point de vue. Les structures initiales sont en effet généralement ordonnées dnas les micas synthétiques que nous avons étudiés - exception faite bien sûr de la forme 1Mrn(120) obtenue à basse température. Nous sommes donc plutôt en accord avec Smith et Yoder qui supposaient possible l'existence de structures ordonnées avant que tout défaut (de type dislocation) ne soit impliqué, ces structures pouvant admettre des taux de fautes d'empilement variés.

BIBLIOGRAPHIE

ABONNA F. et AQUILANO D. (1970). Politipismo nelle miche. Identificazicne di tre politipi nell'Alurgite. Period di Miner. n° 3, 589.

AMELINCKX S. et DEKEYSER W. (1953). Le polytypisme des minéraux micacés et argileux. I : observations et interprétation. Compt. Rend. Congr. Geol. Int. Alger, 18, 9.

AMELINCKX S. (1952). La croissance hélicoïdale des cristaux de biotite. Compt. Rendus Acad. Sci. Paris, 234, 971.

AMOURIC M. (1987). Growth and deformation defects in phyllosilicates as seen by HRTEM. Acta Cryst. B43, 57.

AMOURIC M. (1981). Polytypisme et ordre-désordre dans les micas. Apports de la METHR au rôle des conditions de germination. Thèse Marseille.

AMOURIC M., BARONNET A. et FINCK C. (1978). Polytypisme et désordre dans les micas dioctaédriques synthétiques. Etude par imagerie de réseau. Mat. Res. Bull. 13, 627.

AMOURIC M., MERCURIOT G. et BARONNET A. (1981). On computed and observed HRTEM images of perfect mica polytypes. Bull. Miner., 104, 298.

AMOURIC M. (1975). Le polymorphisme et le polytypisme des micas dioctaédriques synthétiques. Etude par R.X. et M.E.. Thèse 3ème cycle, Marseille.

AMOURIC M. et BARONNET A. (1983). Effect of early nucleation conditions on synthetic muscovite polytypism as seen by HRTEM. Phys. Chem. Miner., 9, 146.

BARONNET (1980). A survey with emphasis on the crystal growth aspect of mica polytypism. Curreent Topics in Materials Science 5 (North Holland Pub. Co, Kaldis, ed.).

BARONNET A. et AMOU+RIC M. (1986). Growth spirals and complex polytypism in micas. II. Occurence frequencies in sytnhetic species. Bull. Miner., 109.

BARONNET A., AMOURIC M. et CHABOT B. (1976). Mécanismes de croissance, polymorphisme et polytypisme de micas synthétiques. J. Cryst. Growth 32, 37.

BARONNET A. (1972). Growth mechanism and polytypism in synthetic phlogopite. Amer. Miner. 57, 1272.

BARONNET A., PANDEY D. et KRISHNA P. (1976). Application of the faulted matrix to the growth of polytype studies in micas. J. Cryst. Growth, 52, 963.

BARONNET A. (1976). Rôle de la croissance cristalline dans le polytypisme et polymorphisme des micas. Thése, Marseille.

BAUMHAUER H. (1915). Uber die verschiedenen modifikationen des carborundurus and die erscheinung der Polytypie. Z. Krist., 55, 249.
BURNHAM C.W. et RADOSLOVICH E.W. (1964). Crystal structures of coexisting muscovite and paragonite. Carnegie Inst. Yearb., 63, 232.
BURTON W.K., CABRERA N. et FRANK F.C. (1951). The growth of crystals and the equilibrium of their surfaces. Phil. Trans. Roy. Soc., 243, 299.
CHATTERJEE N.D. (1971). Phase equilibria in the alpine metamorphic rocks of the environs of the Dora-Maira massif. Part. I. N. Jb. Miner. Abh. n° 2, 181.
CHATTERJEE N.D. (1970). Synthesis and upper stability of paragonite. Contr. Miner. and Petrol., 27, 244.
CHAUVET D. (1975). Nouvelle étude expérimentale du joint Muscovite-Celadonite Mg-Al. Thèse 3ème cycle, Marseille.
CROWLEY M.S. et ROY R. (1964). Cristalline stability in the muiscovite and phlogopite groups. Amer. Miner., 49, 348.
DUNOYER de SEGONZAC G. et HICKEL D. (1972). Les minéraux argileux de la diagénèse. Sci. Geol. Bull. Strasbourg, 325, 201.
EUGSTER H.P. et YODER H.S. (1954). Paragonite, Carnegie Inst. Wash. Yearb., 53, 111.
EUGSTER H.P., ALBEE A.L., BENCE A.E., THOMSON J.B. et WALDBAUM D.R. (1972). The two phase reegion and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions J. Petrol. 13, 147.
FRANCK F.C. (1949). The influence of dislocations on crystal growth. Disc. Farad. Soc., 5, 48.
FRANCK-KAMENETSKY V.A., KOTOV N.V. et GOILO E.A. (1975). Coll. Abstr. 10th Gen. Ass. Intern. Congr. Cryst., 296.
GATINEAU L. (1964). Structure réelle de la muscovite. Répartition des substitutions isomorphes. Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 87, 321.
GAUTHIER J.L. (1978). Polytypisme du SiC : intérêt de la diffraction électronique par réflexion. Thèse, Lyon.
GUISEPETTI G. et TADINI C. (1972). The crystal structure of 20 brittle micas : amandite. Tchermaks Miner. Petr. Mitt., 18, 169.
GUVEN N. (1971). Structural factors controlling stacking sequences in dioctahedral micas. Clays and Clay Miner., 19, 159.
GUVEN N. (1971). The crystal structure of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite. ZAeits. Krist., 134, 196.
GUVEN N. et BURNHAM C.W. (1967). The crystal structure of 3T muscovite. Zeits Krist. 125, 163.
HENDRICKS S..B. et JEFFERSON M.E. (1939). Polylmoprphism of the micas with optical measurements. Am. Miner., 24, 729.
IIYAMA J.T. (1964). Etude des réactions d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite. Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 87, 532.
JAIN P.C. et TRIGUNAYAT G.C. (1980). Effect of growth conditions in cadnium iodide crystals. J. Cryst. Growth, 48, 107.
KRISHNA P. (1983). Structures polytypes. Structure Polytypes. Pergamon Press (Krishna, ed.).
KRISHNA P., MARSHALL R.C. et RAYON C.E. (1971). The discovery of a 2H-3C solid state transformation in silicon carbide single crystals. J. Cryst. Growth , 8, 129.
LAL G. et TRIGUNAYAT G.C. (1971). Phase transformation at high temperature in polytypic crystals of cadnium iodide. J. Cryst. Growth, 11, 177.
LAMEYRE J. (1975). Roches et minéraux II : les formations (Foin, Paris).
LEBEDEV V.I. (1975). Does the phenomenon of transformation during the process of conversion of layered silicates exist in nature and experimental synthesis ? Intern. Geol. Rev. 18 n° 10, 104.

MARDIX S., SALMAN Z.K. et STEINBERGER I.T. (1968). Periodic slip processes and the formation of polytypes in fine sulfides crystals. Acta Cryst. A24, 464.
MAUGIN C. (1928). Etude ddes micas au moyen des R.X. Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 51, 285.
PABST A. (1955). Redescription of the single layer structure of the micas. Am. Miner., 40, 967.
RADOSLOVICH E.W. (1959). Structural control of polymorphism in micas. Nature 183, 253.
RADOSLOVICH E.W. (1960). The structure of the muscovite. Acta Cryst. Al3, 919.
RAMSDELL L.S. (1947). Studies on silicon carbide. Amer. Miner., 32, 64.
ROSS M., TAKEDA H. et WONES D.R. (1966). Micas mpolytypes : systematic description and identification. Sciences, 151, 191.
ROTHBAUER R. (1971). Untersuchung eines $2M_1$ muscovits mit Neutronenstrahlen. N. Jahrb. Miner. Monatsh, 143.
RUDERT V., MING CHOU I. et EUGSTER H.P. (1976). Temperature gradients in rapid-quench cold real pressure vessels. Am. Miner., 61, 1012.
SCHNEER C.J. (1955). Polymorphism in one dimension. Acta Cryst., 8, 279.
SMITH J.V. et YODER H.S. (1956). Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. Miner. Mag., 31, 209.
SOBOLEVA S. et SVYAGIN B.B (1969). Crystal structure of dioctahedral Al-mica 1M. Sov. Phys. Cryst., 13, 516.
SUNAGAWA I. (1964). Growth spirals on phlogopite crystals. Amer. Miner., 1427.
SUNAGAWA I., ENDO Y., DAIMON N. et TATE I. (1968). Nucleation, growth and polymorphism of fluor phlogopite from the vapour phase. J. Cryst. Growth 3-4, 751.
TAKEDA H. et ROSS M. (1975). Micas polytypism : dissomilarities in the crystal structures of coexisting 1M and $2M_1$ biotites. Amer. Miner., 60, 1030.
TAKEDA H. et MOROSIN B. (1975). Micas polytypism : dissililarities in the crystal structures of coexisting 1M and $2M_1$ biotites. Acta Cryst. B31, 2444.
TAKEUCHI Y. (1966). Structures of brittle micas. Clays and Clay Miner., 13, 1.
TAKEUCHI Y. et HAGA N. (1971). Structural transformation of trioctahedral sheet silicates. Slip mechanisms of octahedral sheet and polytypic changes of micas. J. Miner. Soc. Jap. Spec. Pap., 1, 74.
TRIGUNAYAT G.C. et CHADHA G.K. (1971). Progress in the study of polytypism in crystals. Phys. Stat. Solidi, 4, 9.
VAND V. (1951). Application of dislocation theory to the polytypism of silicon carbide. Phil. Mag., 42, 1384.
VELDE B. (1966). Upper stability of muscovite. Amer. Miner., 51, 924.
VELDE B. (1970). Les éclogites de la région nantaise. Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 93, 370.
VELDE B. (1971). The stability and occurence of margarite. Miner. Mag., 38, 317.
VELDE B. (1965). Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. Amer. Miner., 50, 436.
VERMA A.R. et KRISHNA P. (1966). Polytypism and polymorphism in crystals (Wiley, New York).
WALKER G.F. (1950). Trioctahedral minerals in the soil-clays of Scotland. Miner. Mag., 29, 72.
WISE W.S. et EUGSTER H.P. (1964). Celadonite : synthesis, thermal stability and occurence. Amer. Miner., 49, 1032.
YODER H.S. et EUGSTER H.P. (1955). Synthetic and natural muscovites. Geochim. Cosmochia. Acta 8, 225.

CHAPITRE VI

LES INTERSTRATIFIES

VI.1.ETUDE DES INTERSTRATIFIES PAR DIFFRACTION X

Les interstratifiés sont caractérisés par une succession de feuillets et d'espèces interfoliaires qui diffèrent entre eux soit par leur structure, soit par leur espacement, soit par les deux. Ils présentent une grande variété de caractéristiques structurales du fait même qu'ils sont constitués de feuillets d'espèces différentes dont l'abondance et l'arrangement mutuel peuvent changer dans les fortes proportions d'un minéral à l'autre. Dans la plupart de ces composés, le nombre de feuillets différents est réduit à deux, mais l'on connaît aussi des systèmes interstratifiés à trois composants et plus. Par ailleurs, il est souvent commode de décrire comme un système interstratifié un minéral dans lequel des feuillets de même espèce présentent des fautes semi-définies par rotation : on assimile alors les feuillets ayant une orientation donnée à des feuillets d'une espèce donnée.

VI.1.1 NOTION D'ORDRE DANS LA SUCCESSION DES FEUILLETS

Pour caractériser le degré d'ordre-désordre dans la succession des feuillets d'un composé interstratifié, on peut employer un facteur qui traduit la portée des interactions entre feuillets (appelé par certains auteurs "Reichweite"). Ce facteur est égal au nombre de feuillets précédents dont dépend la probabilité d'apparition d'un feuillet de type donné à un niveau donné. Si on appelle S ce nombre de feuillets :

a) Dans le cas d'une succession au hasard, la probabilité de rencontrer à un niveau quelconque n'importe quelle espèce de feuillts ne dépend pas de la nature des feuillets qui le précèdent ou qui le suive alors S = 0. Nous dirons que de telles structures sont totalement désordonnées du point de vue de la succession des feuillets. Pour les caractériser, il suffit de connaître le nombre d'espèces différentes et l'abondance ω_i de chaque espèce i.

b) Lorsque la probabilité de rencontrer un feuillet d'espèce donnée dépend de la nature du feuillet qui précède, le facteur de portée des interactions est S = 1. On est alors amené à introduire la notion de probabilité conditionnelle

P_{ij} qui traduit donc la probabilité de trouver un feuillet de type j après un feuillet de type i.

c) Si la probabilité que le nième feuillet d'un empilement soit d'une espèce donnée dépend de la nature des (n - 1) ième et des (n - 2) ième feuillets on a une interaction au second voisin et S = 2. Alors la probabilité conditionnelle deviendra P_{ijk} et ainsi de suite.

Notons simplement que cette façon de décrire une structure interstratifiée obéit à la statistique de Markov. C'est-à-dire que si l'on suppose une poudre composée de petits cristaux de quelques dizaines de feuillets d'épaisseur, l'une des conséquences du modèle Markovien est que les abondances de feuillets de chaque espèce varient d'une particule à l'autre. Bien évidemment, dans une telle poudre prédominent les particules qui présentent des valeurs d'abondance ω_i égales ou voisines des valeurs moyennes d'abondance utilisées pour caractériser la poudre. Mais cela n'exclut pas l'existence de particules composées de feuillets uniquement d'une espèce donnée.

VI.1.2 PARAMETRES GENERAUX CARACTERISANT LES MODES DE SUCCESSION

Dans la suite de ce paragraphe, nous ne présenterons de systèmes interstratifiés qu'à deux composants A et B en abondance dans la poudre ω_A et ω_B tel que bien entendu $\omega_A + \omega_B = 1$.

D'autre part, dans un tel système P_{AA}, P_{BB}, P_{BA} et P_{BB} seront respectivement les probabilités conditionnelles de rencontrer un feuillet A (ou un feuillet B) après un feuillet A et un feuillet A (ou B) après un feuillet B. Il est évident, que dans un système à deux composants après un feuillet A ne peut suivre que soit un A, soit un B ce qui s'écrit :

$$P_{AA} + P_{AB} = 1 \text{ et } P_{BA} + P_{BB} = 1$$

D'autre part, l'abondnce d'un feuillet A à un niveau quelconque de l'empilement sera égale à la somme des abondances des paires AA et Bß, soit :

$$\omega_A = \omega_A P_{AA} + \omega_B P_{BA}$$

Ainsi, dans une structure à deux composés avec S = 1 bien que le nombre de paramètres à connaître soit égal à 6 du fait des relations précédentes seuls deux d'entre eux sont indépendants et sont donc à déterminer pour chaque structure interstratifiée (par exemple ω_A et P_{AA}).

Si l'on veut revenir à une structure avec S = 0, c'est-à-dire où les feuillets se succèdent totalement au hasard, il suffira d'écrire que la probabilité conditionnelle de rencontrer un feuillet A après un feuillet quelconque est égale à l'abondance de ces feuillets A soit : $P_{AA} = P_{BA} = \omega_A$ et $P_{BB} = P_{AB} = \omega_B$.

Si l'on veut introduire des structures avec S = 2, il est alors nécessaire d'utiliser des probabilités conditionnelles à trois indices et les relations deviennent alors :

$$\sum_k P_{ijk} = 1$$

Mais nous ne développerons pas cette partie qui est détaillée dans le livre de Tchoubar et al.(1989).

VI.1.3 INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

Tous les paramètres que nous avons définis précédemment sont introduits dans la matrice $\{R(M)\}$ définie au chapitre précédent. Nous allons regarder leur influence sur un modèle théorique. Supposons deux feuillets différents de distances basales respectives d_A = 12.4 A° et d_B = 9.7 A°, comme par exemple une smectite sodique à une couche d'eau et la même smectite anhydre. Les figures VI.1.1 et VI.1.2 présentent des diagrammes de diffraction des 00ℓ pour les deux espèces isolées. La position et l'intensité des réflexions sont différentes pour chaque espèce. Imaginons maintenant un mélange aléatoire (S = 0) des feuillets A et des feuillets B. On peut remarquer sur les figures VI.1.5 et VI.1.6 que la position de la raie 001 se trouve entre les positions de la même réflexion des espèces isolées et que cette position varie avec la proportion de chaque espèce.

Supposons maintenant que les abondances soient égales ω_A

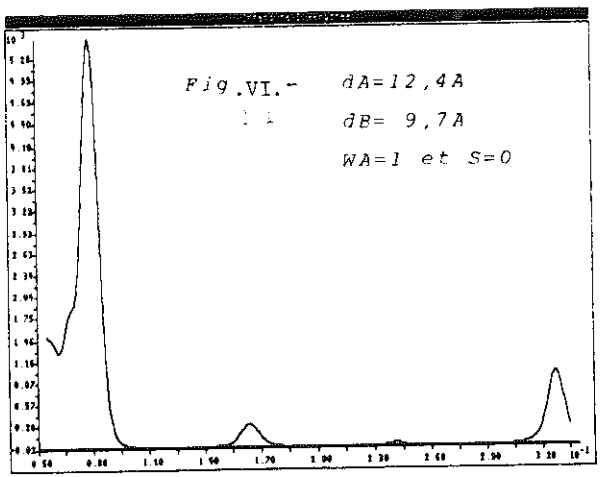


Fig.VI.- dA=12,4A
dB= 9,7A
WA=1 et S=0

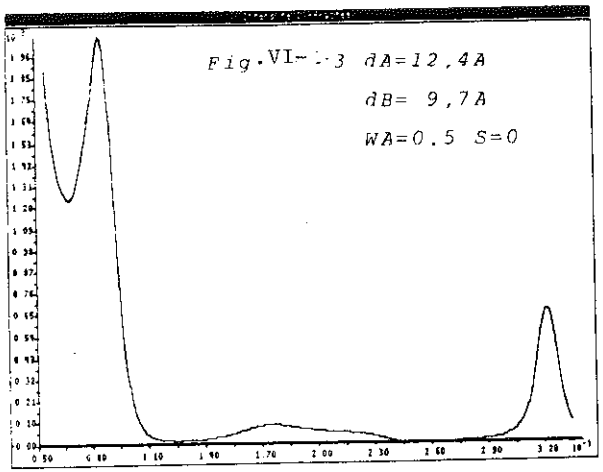


Fig.VI-3 dA=12,4A
dB= 9,7A
WA=0.5 S=0

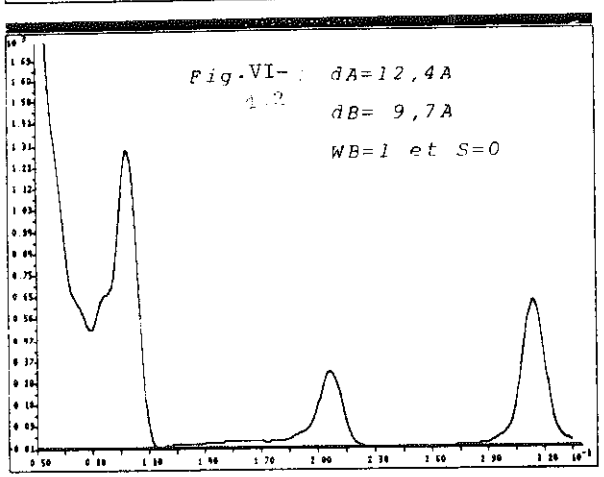


Fig.VI- dA=12,4A
dB= 9,7A
WB=1 et S=0

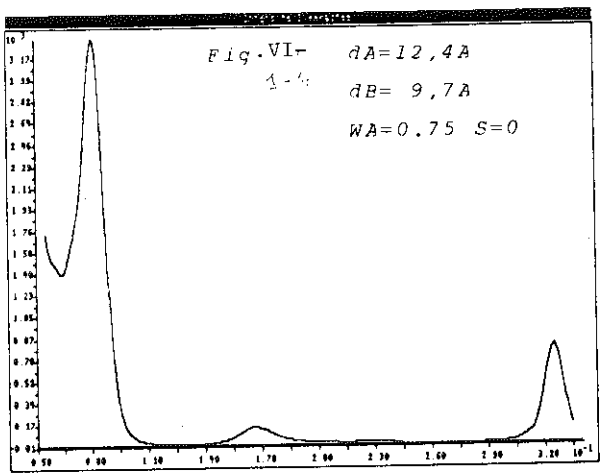


Fig.VI- dA=12,4A
dB= 9,7A
WA=0.75 S=0

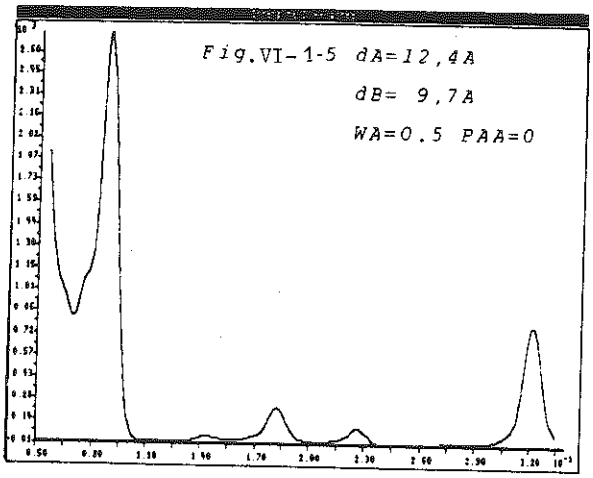


Fig.VI-1-5 dA=12,4A
dB= 9,7A
WA=0.5 PAA=0

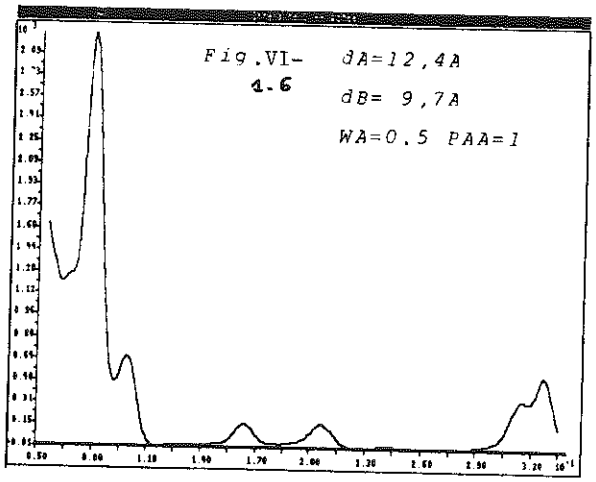


Fig.VI-1.6 dA=12,4A
dB= 9,7A
WA=0.5 PAA=1

= ω_B = 1/2. Les figures VI.1.5 et VI.1.6 montrent l'influence de la probabilité conditionnelle P_{AA} sur les diagrammes de diffraction. Si P_{AA} = 0, nous avons alors un ordre parfait ABAB et cela se traduit sur le diagramme par l'apparition de raies de surstructure.

A l'opposé si P_{AA} = 1, nous avons une démixion des deux espèces et le diagramme se présente alors comme la somme des diagrammes de chaque espèce. Bien entendu, entre ces deux cas extrêmes toutes les combinaisons sont envisageables. On est alors amené à définir des paramètres traduisant le degré d'ordre comme par exemple :

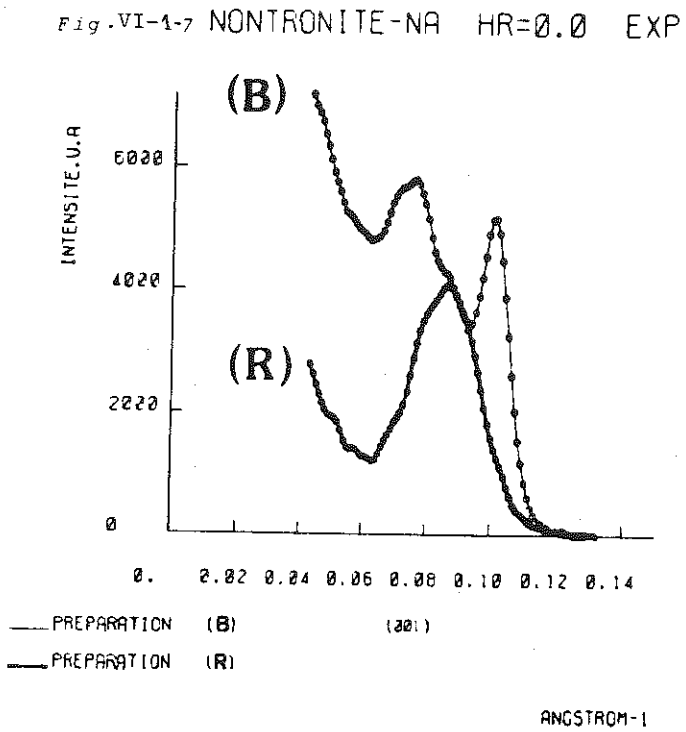
$$S_{G1} = 1 - \frac{1 - P_{BB}}{1 - \omega_B}$$

Ce paramètre ne peut varier si ω_B = 1/2 entre 1 ségrégation totale (P_{BB} = 1) et 0 le désordre maximum ($P_{BB} = \omega_B$ = 1/2).

VI.1.4 DIAGRAMMES EXPERIMENTAUX

Le premier exemple (Fig.VI.1.7) est celui de la nontronite de Garfield sodique dans une humidité relative de 0 % (il reste quelques molécules d'eau). On remarque que suivant le mode de préparation on peut avoir une ségrégation entre les feuillets anhydres (Fig. VI.1.7B) et les feuillets hydratés. Alors que dans l'autre cas, il y a un mélange aléatoire de ces mêmes feuillets (Fig. VI.1.7R).

Le deuxième exemple a été obtenu avec une beidellite nickel chauffée à 400°C (effet Hoffmann-Klemen). Quand le nickel a migré dans la couche octaédrique et qu'il n'y a pas de substitutions tétraédriques la distance basale devient égale à d_1 = 9.26 A° (comme une pyrophyllite), par contre, s'il y a des substitutions tétraédriques, il reste du nickel interfoliaire et la distance basale est alors de d_2 = 9.49 A°. Nous avons pu (Ben Hadj et al.,1987) déterminer la proportion de chaque espèce soit ω_1 = 0.45 et ω_2 = 0.65 et montrer que l'empilement de ces différents feuillets était aléatoire. D'autre part, l'existence même de la distance à 9.26 A° ne peut s'interpréter que par la présence de feuillets neutres où très proches de la



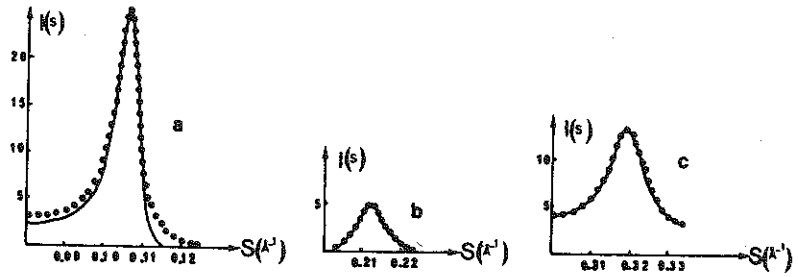


Fig. VI-8 Profils expérimentaux et théoriques des réflexions 00*l* de l'échantillon de beidellite-Ni chauffée (BdNiT): ····· profil expérimental; —— profil théorique $M = 12$, $d_1 = 9{\cdot}269$ Å, $p_1 = 45\%$, $d_2 = 9{\cdot}49$ Å, $p_2 = 55\%$. (a) 001; (b) 002; (c) 003.

neutralité et enfin que la quantité de substitutions tétraédriques varie d'un feuillet à l'autre d'une même particule, ce qui confirme les conclusions de LAGALY et WEISS (1975) concernant l'inhomogénéité dans la répartition des charges de cette beidellite.

BIBLIOGRAPHIE

BEN HADJ-AMARA A., BESSON G. & TCHOUBAR C. (1987) - Caractéristiques structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques. Clay Miner., 22, 305-318

LAGALY G. & WEISS A. (1975) - The layer charge of smectite layer silicates. Proc. 5 th Int. Clay Conf. Wilmette, 157-171

TCHOUBAR C., DRITS V.A., BESSON G., BOOKIN A.S., ROUSSEAUX F., SAKHAROV B.A. & TCHOUBAR D. (1989) - X-ray diffraction by partially disordered lamellar systems. Methods of investigations and applications to layered microdivided silicates and carbons. Springer-Verlag, (sous presse)

VI.2. ETUDE DE L'INTERSTRATIFICATION MICA-CHLORITE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie électronique en transmission (MET) s'est révélée être particulièrement intéressante ces dernières années pour l'étude de ce problème dans les argiles. En effet, comparée à d'autres méthodes plus classiques, la MET a le grand avantage de permettre d'imager directement des feuillets individuels dans les structures, détectant la moindre intercalation dans une séquence ou même un changement latéral dans des feuillets. Ainsi, un nombre croissant de cas d'interstratification a été étudié dans les phyllosilicates grâce au MET et ce dans des échantillons d'origines géologiques assez différentes. Par exemple des feuillets isolées ou multiples de chlorite ou de smectite à 14 Å d'épaisseur ont été vues dans des micas par Page et Wenk (1979), Veblen (1983), Olivès *et al* (1984), Maresh *et al* (1985). De même un mélange de feuillets à 10-14 et 7 Å (de type mica-chlorite-serpentine) a été observé par Olivès (1985), Amouric *et al* (1988), Lee *et al* (1984) ou encore un mélange mica-kaolinite a été rapporté par Ahn et Peacor (1987). Mais le grand intérêt de l'utilisation de la microscopie électronique apparaît lorsque l'interstratification est le résultat d'une transformation minérale. En effet, dans ce cas, la MET peut permettre d'explorer les mécanismes fins structuraux (et chimiques) expliquant le passage d'une espèce minérale à une autre, ce qu'aucune autre méthode d'analyse ne peut faire. C'est, par exemple, ce qui a été montré dans le cadre de la transformation mica-chlorite par Veblen et Ferry (1983), Olivès *et al* (1983), Olivès et Amouric (1984). C'est ce type d'interstratification que nous allons étudier en détail ici à partir de nos observations en METHR de biotites métamorphiques (gneisses de Bormes, Massif des Maures, France) partiellement altérées en chlorite.

VI.2.1. MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le gneiss de Bormes est, à l'origine, un granite intrusif affecté par un métamorphisme progressif Barrovien. Ce gneiss contient des feuillets de quartz et de feldspaths séparées par de fines feuillets de muscovite et de biotite. La chlorite n'est pas stable dans cette zone de métamorphisme, mais les biotites montrent pourtant des régions localisées altérées en chlorite. Les plans basaux des micas, qui donnent l'information structurale la plus intéressante, sont statistiquement parallèles à la foliation du gneiss. Nous partons alors de lames minces pétrographiques taillées perpendiculairement à cette foliation et montées au lakeside. Des grilles de cuivre de 2-3 mm de diamètre sont collées à l'araldite sur des zones à biotites (déformées et non déformées) pré-sélectionnées auparavant au microscope optique. Les disques récupérés sont amincis à l'aide de canons à argon sous faible incidence, afin d'obtenir des sections transparentes aux électrons. Pour cette étude, un microscope JEM 100 C (100 KV) équipé d'une pièce polaire ayant un coefficient d'aberration sphérique $C_s \neq$ 1,7 mm a été utilisé. Toutes les observations ont été réalisées en champ clair, sélectionant les réflections centrées sur le faisceau incident passant à travers un diaphragme objectif de 40 mm. Les images ont été choisies dans des séries focales enregistrées entre -800 et -1200 Å de défocalisation. Ces conditions optimales d'observation avaient été définies auparavant à partir de simulations d'images dans les micas (Amouric *et al*, 1981). Nous avons analysé les phyllosilicates parallèlement à leurs feuillets, ce qui est particulièrement intéressant pour l'étude structurale de ces minéraux (Iijima et Buseck, 1978 ; Amouric *et al*, 1978).

VI.2.2. OBSERVATIONS EN MET

La structure de la biotite consiste en une alternance régulière de feuillets de type talc (T-O-T) -où T représente des feuillets de tétraèdres et O des feuillets d'octaèdres- avec des plans d'ions potassium (espace interfoliaire). La distance basale est $\simeq$ 10 Å.

Des images TEM de mica en fond clair, réalisées telles que la direction du faisceau d'électron soit parallèle aux feuillets, montrent généralement des bandes sombres séparées par de fines franges claires espacées périodiquement de 10 Å (figures VI.2-1 à 3). Il faut apporter un grand soin dans l'interprétation du contraste de ces images car ce contraste peut être affecté par des effets de diffraction dynamique et sa signification ne pas être alors directement structurale (Amouric *et al*, 1981).

Dans une partie de nos échantillons de biotite, et sous les meilleures conditions d'observation, nous avons pu détecter assez fréquemment l'existence de défauts planaires de type microclivages partiels. Il est important de noter que ces microclivages se terminent toujours au niveau d'une frange claire (figure VI-2-1). Or Deville et Goldsztaub (1969) avaient déjà montré par d'autres méthodes que le clivage dans les micas avait lieu au niveau interfoliaire. Nous en avons conclu alors que les franges claires fines dans les micrographies correspondaient aux niveaux interfoliaires, c'est-à-dire, structuralement, aux niveaux de plus faible densité d'atomes pour les micas.

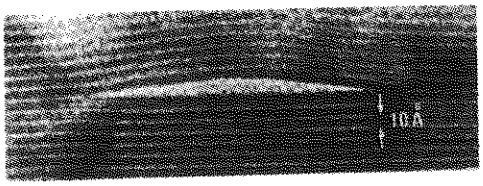
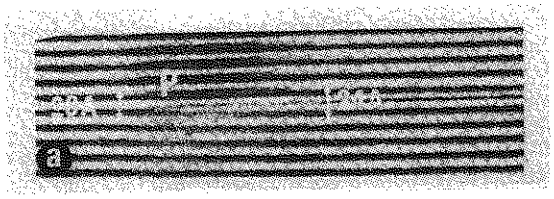


Fig. VI.2..1. Image TEM d'un microclivage limité dans une biotite, produit par un glissement basal au niveau de l'interfoliaire.

Ceci étant établi, l'observation en TEM nous a surtout permis de relever la présence de feuillets partiels isolés, interstratifiées dans la structure mica.

Ainsi les figures VI.2.2 a et b montrent que ces feuillets de nature différents s'étalent régulièrement entre deux feuillets type talc de la matrice mica et se terminent en biseau sur des niveaux interfoliaires. Dans le détail (figure VI.2.2a), la paire de feuillets talc enserrant le feuillet étranger est limitée par deux niveaux interfoliaires espacés de 20 Å dans la partie structuralement normale (à gauche, ici) et de 24 ± 0,5 Å (mesure sur plusieurs images) dans la partie interstratifiée (à droite). Il est très probable alors que la couche étrangère soit une couche de type brucite qui forme, avec l'une des deux unités de type talc adjacente, un mono-feuillet de chlorite. D'un point de vue structural, cette interstratification est équivalente à un remplacement d'un niveau de cations interfoliaires par une couche de type brucite ; un "ex" feuillet de mica donnant latéralement un feuillet de chlorite au cours de cette transformation.



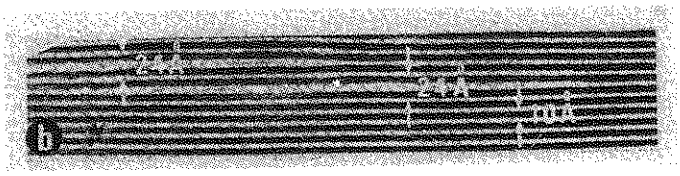


Fig. VI.2.2. a) Interstratification partielle d'une couche type brucite dans une biotite. Cette couche se situe entre deux feuillets de type talc et se termine sur un niveau interfoliaire.
b) Interstratification partielle de 2 feuillets type brucite dans une biotite.

En fait, nous avons pu observer en TEM des états d'interstratification mica-chlorite très variés qui peuvent être interprétés comme autant d'étapes intermédiaires vers une chloritisation totale des biotites (Olivès et Amouric, 1984). Par exemple, la figure VI.2.3a montre une séquence biotite-chlorite avec des domaines et des feuillets isolés de l'une et de l'autre phase alternant de manière désordonnée selon c*, ce qui est le cas le plus fréquent. Par contre, dans la partie basse de la figure VI.2.3b, une séquence ordonnée 1/1 (1 biotite-1 chlorite) est clairement visible. Enfin, le dernier stade avant chloritisation complète est représenté par la figure 3c. Cette image montre en effet quelques feuillets reliques de biotite qui se transforment latéralement en chlorite par les deux bouts en même temps, des extrémités vers le coeur du cristallite original.

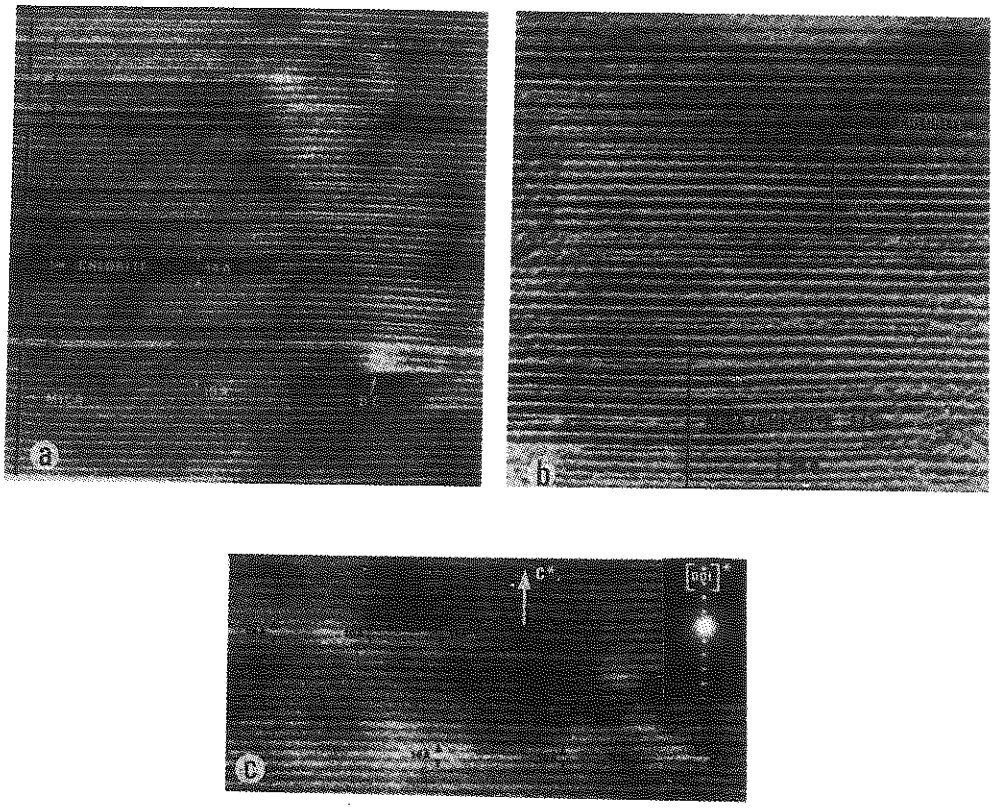


Fig. VI.2.3. Images TEM montrant différents états de chloritisation de biotite. La séquence biotite-chlorite est a) complètement désordonnée, b) partiellement ordonnée (1/1) (partie basse), c) presque complètement chloritisée. La chloritisation des feuillets de mica est bilatérale.

IV.2.4. DISCUSSION - CONCLUSION

La microscopie électronique en transmission nous a permis d'étudier structuralement, dans le détail, l'interstratification mica-chlorite. Cette interstratification, qui dans nos spécimens est génétiquement postérieure à la croissance des cristaux mères de micas, est la conséquence d'une transformation ayant lieu apparemment à l'état solide (la quasi-totalité du squelette de la structure mica étant conservée en fin de réaction). En particulier, la visualisation fine de feuillets partielles de brucite intercalés dans une matrice micacée (figures VI.2.2.a-b) nous a amenés à proposer un modèle possible de mécanisme régissant cette transformation (Olivès et Amouric, 1984). Ce modèle est illustré dans la figure VI.2.4. Il invoque d'abord le départ de cations des niveaux interfoliaires dans les micas et le développement, à la place, de feuillets de type brucite (capables de compenser le déséquilibre de charges dû à la perte des cations). Avec les feuillets type talc adjacents qui eux restent en place, ces feuillets brucitiques donneront des feuillets chlorite. Dans ce mécanisme, qui aboutit donc à un phénomène de chloritisation par brucitisation des niveaux interfoliaires mica, une couche de chlorite est obtenue à partir d'un feuillet de mica. Dans une partie de nos échantillons (ceux où les micas sont déformés), le remplacement des cations interfoliaires est certainement favorisé par l'existence de défauts de déformation comme des microclivages (figure VI.2.1), des glissements basaux partiels, etc... (Amouric, 1987). Mais nous avons pu constater que ce remplacement pouvait se faire tout aussi bien dans des micas non déformés (Amouric *et al*, 1988). Dans tous les cas, il est très probable que les zones micacées riches en défauts de croissance linéaire (type dislocations coin) ou planaires (types fautes d'empilement) sont des lieux privilégiés particulièrement exposés à ce type de transformation par intercalation.

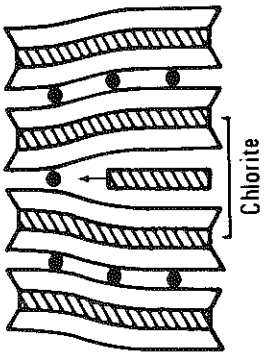


Fig. VI.2.4. Modèle du mécanisme possible de chloritisation de feuillets mica établi à partir de l'analyse des figures VI.2.2 et VI.2.3 (les cercles noirs indiquent les cations interfoliaires, le feuillet fléché représente une couche de type brucite remplaçant ces cations).

Dans nos échantillons, nous avons observé ainsi directement grâce au M.E.T., toutes les étapes d'une chloritisation de biotite caractérisées par différents états d'interstratification : du feuillet simple de chlorite isolé dans une matrice mica à un mélange complètement désordonné de ces deux phases, en passant par des structures ordonnées du type 1 biotite-1 chlorite.

Maintenant un deuxième type de mécanisme possible -toujours à l'état solide- a été proposé par Veblen et Ferry (1983), pour cette même transformation, également sur la base d'analyses TEM d'interstratifications biotite-chlorite. Dans ce modèle, un feuillet de chlorite est obtenue à partir de deux feuillets de mica. Nous n'avons cependant jamais rencontré ce phénomène dans nos échantillons.

Remerciements. Ce travail a été réalisé en collaboration avec J. OLIVES du CRMC2, Marseille.

BIBLIOGRAPHIE

AHN J.H. et PEACOR D.R. (1987) Kaolinitization of biotite : TEM data and implications for an alteration mechanism. Amer. Miner. 72, 353.

AMOURIC M. (1987) Growth and deformation defects in phyllosilicates as seen by HRTEM. Acta Cryst. R43, 57.

AMOURIC M., BARONNET A. et FINCK C. (1978) Polytypisme et désordre dans les micas dioctaédriques synthétiques. Etude par imagerie de réseau. Mat. Res. Bull. 13, 627.

AMOURIC M., BIANETTO T. et PROUST D. (1988) 7,10 and 14 Å mixed-layer phyllosilicates structurally studied by TEM in pelitic rocks. Bull. Miner. 111, 29.

AMOURIC M., MERCURIOT G. et BARONNET A. (1981) On computed and observed HRTEM images of perfect mica polytypes. Bull. Min., 104, 298.

DEVILLE J.P. et GOLDSZTAUB S. (1969) Etude du clivage de la muscovite par spectrométrie des électrons Auger. C.R. Acad Sciences Paris, 268, 629.

IIJIMA S. et RUSECK P.R. (1978) Experimental study of disordered mica structures by HREM. Acta Cryst. A34, 709.

LEE J.H., PEACOR D.R., LEVIS D.D. et WINTSCH R.P. (1984) Chlorite-illite/muscovite interlayered and interstratified crystals : a TEM/STEM study. Cont. Miner. Petrol., 88, 372.

MARESCH W.V., MASSONE H.J. et CZANK M. (1985) Ordered and disordered chlorite/biotite interstratifications as alteration product of chlorite. N. Jahrb. Miner. Abh. 152, 79.

OLIVES BANOS J. (1985) Biotite and chlorite as interlayered biotite-chlorite crystals. Bull. Miner. 108, 635.

OLIVES BANOS J. et AMOURIC M. (1984) Biotite chloritization by interlayer brucitization as seen by HRTEM. Amer. Miner. 69, 869.

OLIVES BANOS J., AMOURIC M., De FOUQUET C. et BARONNET A. (1983). Interlayering and interlayer slip in biotite as seen by HRTEM. Amer. Miner. 68, 754.

VEBLEN D.R. (1983) Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite and kaolinite. Amer. Miner. 68, 566.

VEBLEN D.R. et FERRY J.M. (1983) A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. Amer. Miner. 68, 1160.

VI.3 LES PHENOMENES D'INTERSTRATIFICATION DANS LES MICROPHYLLITES

L'interstratifié mica-chlorite que nous venons d'étudier est un exemple classique d'une interstratification sensu stricto qui peut être observée dans des macrophyllites de type mica ou chlorite ayant subies des transformations postgénétiques.

Si on considère les microphyllites présents dans la fraction < 2 µm des sols et des sédiments, où les interstratifiés illite-smectite sont les plus fréquents, on constate que les cristallites sont généralement de très petite taille et présentent en particulier un petit nombre de feuillets (selon l'axe c). Or, si l'on se réfère à la littérature, la plupart des études, souvent anciennes, s'appuyent sur la diffraction des rayons X. Ainsi, HENDRICKS et TELLER (1942), MacEWAN (1956 et 1958) ont développé des modèles théoriques (théorie de MARKOV) qui se limitent à la description d'une diffraction unidirectionnelle suivant l'axe c de cristaux infiniment épais. L'application qu'ont pu en faire REYNOLDS et HOWER (1970) et REYNOLDS (1980) prend en compte l'existence de feuillets de types différents qui sont arrangés selon l'axe c pour former des cristaux de MacEWAN avec un ordre différent selon que l'on a affaire à des interstratifiés de type R0, R1, R2, R3.

On sait pourtant que dès que les cristallites ont moins de 10 feuillets les pics s'élargissent (BRINDLEY, 1980), et que pour N < 5, ils sont notablement déplacés (fig.VI.3.1).

Récemment, NADEAU (1985) et NADEAU et al. (1984 a, b, c, 1985), en utilisant la microscopie électronique à transmission et une technique d'ombrage ont pu émettre une théorie basée sur l'existence de particules fondamentales de très petite taille (selon l'axe c). Cette théorie remet en cause la conception que l'on a pu faire concernant les minéraux interstratifiés de type I-S, et elle suscite actuellement de nombreux débats, en particulier sur une discordance entre les résultats apportés par la diffraction X et ceux obtenus en MET.

Nous allons présenter dans une première partie quelques résultats obtenus par NADEAU et al., et la théorie qui en est déduite ; nous développerons ensuite dans une deuxième partie d'autres résultats obtenus en METHR, mais sur des coupes

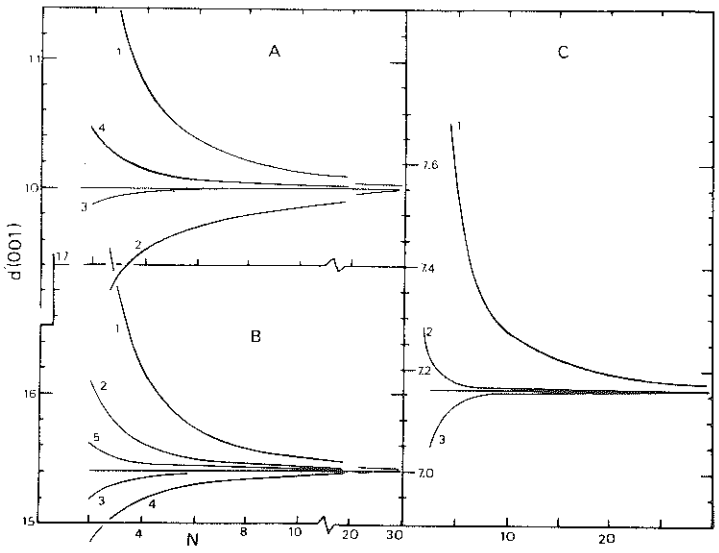


Fig.VI.3.1 Distances apparentes d(001) en Å déterminée à partir des diffractions 0001 1 = 1-5 par cristal avec N feuillets
A biotite B montmorillonite C kaolinite d'après Brindley (1980)

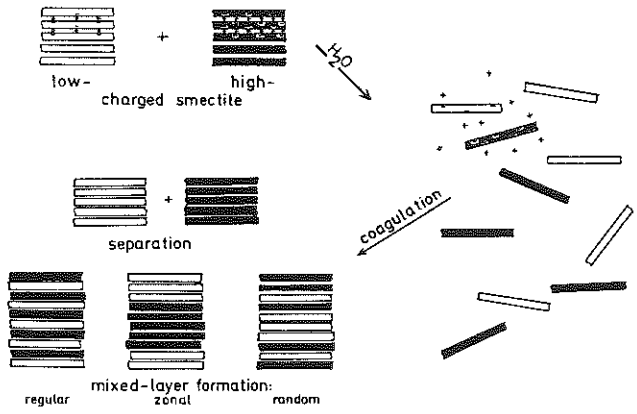


Fig.VI.3.2 Désagrégation de la montmorillonite sodique dans l'eau, formation d'une suspension colloïdale et réagrégation pour donner des cristaux (d'après Frey et Lagaly (1979 b)

ultraminces, qui permettront de mieux préciser l'organisation des interstratifiés.

VI.3.1 LES INTERSTRATIFIES COMME UN MELANGE PHYSIQUE DE PARTICULES ELEMENTAIRES (NADEAU)

Précisons d'abord que l'idée n'est pas entièrement nouvelle puisqu'on la trouve déjà émise par FREY et LAGALY en 1979 (a et b). Ces auteurs réalisent des dispersions homogènes de smectites de charges différentes (montmorillonite Wyoming et beidellite de Rupsroth), puis leur floculation. Les études sont effectuées en diffraction X en utilisant différents composés alkylammonium, ce qui permet de préciser l'organisation suivant c des cristallites obtenus. Deux cas différents peuvent intervenir (fig.VI.3.2).

- si la fraction argile est comprise entre 0,1 et 2 µm et avec des cristallites de haute charge (beidellite) et d'autre de basse charge (montmorillonite), on obtient un mélange physique très proche de celui de départ.

- si la fraction argile est très fine, inférieure à 0,1 µm, la sédimentation conduit à la formation d'un minéral interstratifié avec une ségrégation des feuillets de même charge ou une répartition au hasard.

Les expériences réalisées par NADEAU et al. reposent sur le même principe en procédant au mélange physique de particules dispersées de différents minéraux (smectite-rectorite-corrensite-illite). Les études sont faites en diffraction X en calculant le pourcentage d'interstratification et le nombre N de feuillets présentant une diffraction cohérente. Les résultats sont comparés au nombre de feuillets obtenus par mesure en MET par la technique d'ombrage.

On peut constater (fig.VI.3.3) que l'on ne retrouve plus sur le mélange de minéraux, les pics de certains minéraux de départ. Tout se passe comme si l'agrégat de feuillets élémentaires constituait un domaine cohérent de diffraction (analogue à un cristal de MacEWAN) ; le nombre de feuillets N déterminé par diffraction X est supérieur à celui obtenu en MET (fig.VI.3.4).

Ces résultats amènent les auteurs à supposer que l'interface entre les petites particules fondamentales est capable d'adsorber l'eau ou l'éthylène glycol. Ainsi, les

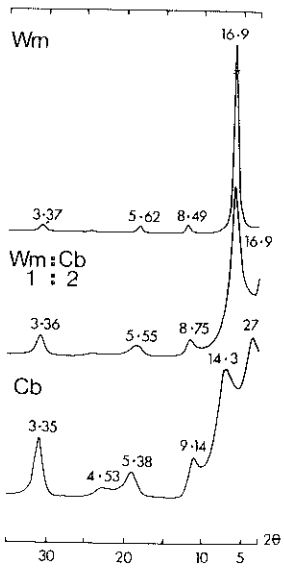


Figure VI.3.3 Données de diffraction X (éthylène glycol vapeur) pour des échantillons d'agrégats sédimentés obtenus à partir de suspensions pures ou de mélanges de montmorillonite (wm) et de rectorite (cb) (d'après Nadeau et al.,1984)

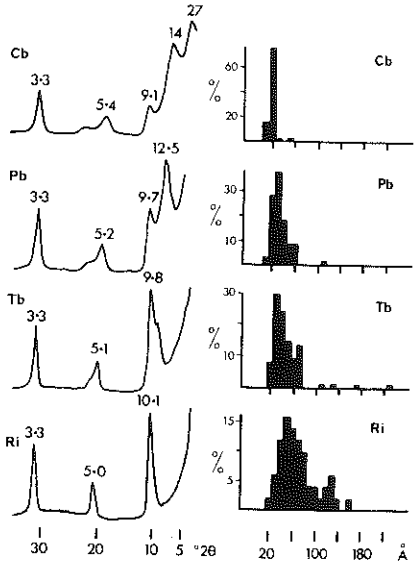


Fig .VI.3.4 Données de diffractionX(éthylène glycol vapeur) obtenues sur des agrégats sédimentés et distribution de l'épaisseur des particules obtenues par détermination en MET avec ombrage au Pt
cb = rectorite Pb = IIS Tb = IIIS RI = illite
(d'après NADEAU et al.,198[illegible])

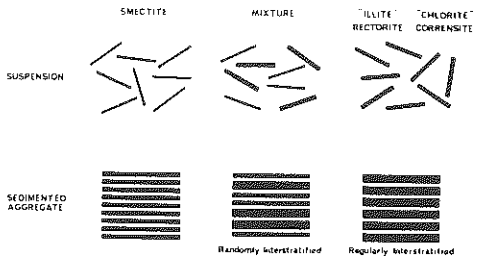
espaces séparant deux particules sont perçus comme un espace gonflant en diffraction X, équivalent à un espace interfoliaire de type smectite. Ce phénomène est appelé par les auteurs diffraction interparticulaire.

Ainsi, les minéraux argileux seraient composés de particules fondamentales (fig.VI.3.5) de 1 nm d'épaisseur pour une smectite, de 2 nm pour une rectorite (interstratifié régulier illite-smectite) et de 2,4 nm pour une corrensite (interstratifié régulier illite-chlorite). Les interstratifiés réguliers seraient composés d'un seul type de particule fondamentale. Les interstratifiés irréguliers seraient constitués de plusieurs types de particules fondamentales. Dès que l'on a superposition de plus de 5 feuillets à 1 nm au sein de mêmes particules, la diffraction X intraparticulaire devient prépondérante et l'on retrouve l'espace conventionnel déterminé pour l'illite.

Dans ce contexte, des interstratifiés à longue distance, illite-smectite seraient des argiles où l'on trouve des particules de 1, 2, 3 ou 4 feuillets fermés séparés par des espaces gonflants entre elles (fig.5c). Il s'agit donc là d'une nouvelle théorie pour expliquer la formation des minéraux interstratifiés à partir de minéraux de petite taille ayant un faible nombre de feuillets. Cette théorie a suscité un grand intérêt dans les dernières années, certains auteurs approuvant cette théorie, d'autres la contestant.

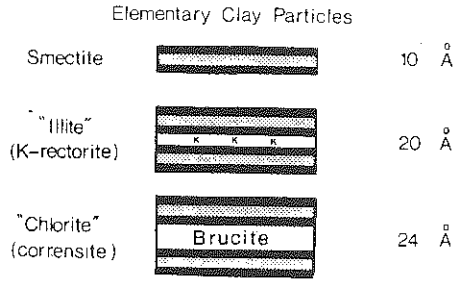
Ainsi, MACKINNON (1987) conteste l'existence des particules fondamentales à 2 nm en invoquant les artéfacts qui interviennent sous vide lors des observations en TEM et les imprécisions venant de la mesure de l'épaisseur des particules par ombrage.

AHN et PEACOR (1986), dans des études réalisées sur coupes en HRTEM, ont pu montrer l'existence de particules de 2 nm d'épaisseur, type rectorite, qui donnent une expansion avec un dodecyl-ammonium de 1 à 1,2 nm entre les particules. Mais ces auteurs pensent que ces particules sont issues d'un artéfact dû au broyage. Plus récemment, ALTANER et BETHKE (1988) invoquent eux aussi l'effet de la dispersion et du gonflement après saturation par Na, qui désarticule des particules plus grosses, qu'ils dénomment de type MacEWAN*, en provoquant des clivages qui interviendraient justement au niveau des espaces



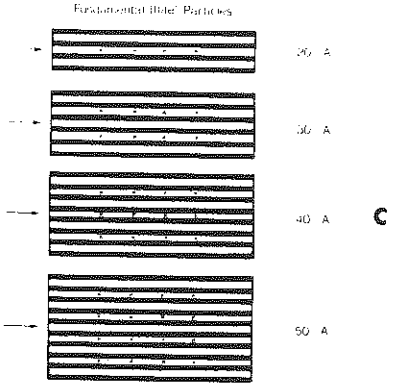
a

Diagramatic illustration of elementary clay particles in suspension and the resulting layer sequences formed in the sedimented aggregates.



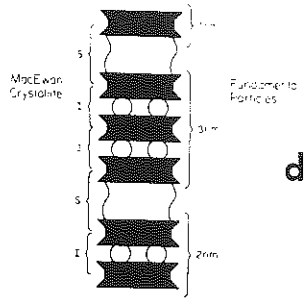
b

Schematic cross-sections of elementary clay particles. Smectite is represented as a single 2:1 silicate layer, 'illite' as two 2:1 silicate layers coordinated by a single plane of K ions, and 'chlorite' as two 2:1 silicate layers coordinated by a single brucitic sheet. The dark bands represent the tetrahedral siloxane sheet and the stippled band the octahedral sheet (not to scale.)



c

Diagramatic representation in cross-section of fundamental 'illite' particles (not to scale). Dark lines represent tetrahedral sheets, stippled lines octahedral sheets, and Ks represent planes of potassium ions.



d

Mixed-layer illite/smectite depicted as a MacEwan crystallite (left) and an accumulation of fundamental particles (right). Anvils represent 2:1 silicate layers, balls represent K cations in illite interlayers, and wavy regions represent water regions that span smectite-interlayer regions.

Fig.VI.3.5 - Différents schémas illustrant la théorie de Nadeau (d'après Altaner et Bethke, 1988)

interfoliaires gonflants. Lors de la floculation et de la fabrication de lames orientées, les cristallites de MacEWAN pourraient se former à nouveau et la diffraction des rayons X obtenue serait donc normale (fig.VI.3.5 d).

VI.3.2 PRESENTATION DE QUELQUES EXEMPLES D'INTERSTRATIFIES DANS LE CAS DE MICROPHYLLITES

Des études en microscopie électronique à haute résolution sont réalisées sur des coupes ultraminces et non plus sur des dépôts, de façon à pouvoir visualiser les franges de réseau dans la direction, perpendiculaire au plan ab. De telles observations peuvent apporter des éléments de réponse au problème posé, mais il faut cependant que les espaces interfoliaires ou interparticulaires gonflants restent ouverts, ce qui n'est pas toujours le cas dans les travaux réalisés.

Des méthodes existent basées sur l'insertion d'ions alkylammonium (RÜHLICKE et NIEDERBUDDE (1985), VALI et KOSTER (1986). Elles ont l'avantage de provoquer des espacements interfoliaires en relation avec le montant de la charge des argiles, mais dans certains cas, elles se révèlent aussi capables d'ouvrir des espaces interfoliaires de type mica.

Nous avons utilisé la technique adaptée par TESSIER (1984) qui permet, à partir d'argiles hydratées à pF contrôlé, par remplacement de l'eau par l'alcool, puis par une résine epoxy de conserver les espaces interfoliaires des smectites à 1,4 nm.

Nous allons donner quelques exemples d'interstratifiés caractéristiques des phyllosilicates de taille < 2 µm.

VI.3.2.1 Existence de particules fondamentales (fig.VI.3.6)

Le premier exemple concerne la rectorite (ancienne allevardite), minéral interstratifié régulier bien connu qui sert de base aux expérimentations de NADEAU. Par observation en HRTEM sur des coupes, on retrouve bien (fig.VI.3.6 a et b) les particules fondamentales à 20 nm comme unités de base. Ces particules ont une très grande extension latérale, elles viennent se superposer en agrégats orientés (fig.VI.3.6 a), en laissant des espaces d'environ 0,4 à 1 nm entre les particules élémentaires. Les espaces interparticulaires peuvent donc bien

expliquer dans ce cas précis les espaces détectés en DRX à 2,4 nm et 2,7 nm (éthylène glycol).

Les particules d'illite du Puy (fig.VI.3.6 c) sont de forme ovoïde et constituées de 2 à 10 feuillets avec une extension latérale faible. On se trouve à la limite inférieur d'un domaine de diffraction cohérente, ce qui explique la mauvaise qualité de la raie 001. Il n'y a pas de feuillet expansible à 1,4 nm au sein des particules et la superposition des petites particules se fit mal selon l'axe c, ce qui pourrait expliquer l'absence d'une diffraction interparticulaire.

Dans le cas des smectites, la particule fondamentale est beaucoup mieux connue. Pour NADEAU, elle est de un seul feuillet (fig.VI.3.6 d) et c'est ce que l'on retrouve pour la montmorillonite du Wyoming Na. Pour une smectite Ca, la particule qui devient alors un quasicristal peut aller de 5 à plus de 50 feuillets selon l'histoire hydrique (TESSIER, 1989). Au cours de la deshydratation de l'argile, tous les feuillets qu'ils soient isolés ou déjà associés, vont venir se superposer (FREY et LAGALY, 1979 b) en agrégats, en laissant des espaces très semblables entre les feuillets ou entre les particules, ceci en HRTEM ou en diffraction X. On obtient alors quelque chose de très analogue au cristal de MacEWAN.

VI.3.2.2 Existence de minéraux interstratifiés "structuraux" et "texturaux"

* Argiles de sols

Nous prendrons tout d'abord l'exemple d'un travail récent (ROBERT et al.,1989) réalisé sur des argiles de sols développés à partir de roches sédimentaires. Dans la fraction la plus grossière de la fraction argile (0,2 à 2 µm) on trouve des particules qui sont analogues à des macrophyllites microdivisées pouvant contenir jusqu'à une cinquantaine de feuillets par particule. La figure VI.3.7 a illustre la transformation d'une particule micacée par ouverture des feuillets à 1,4 nm. Ce type de transformation couramment observé, affecte principalement les feuillets de bordure de la particule provoquant le gonflement des espèces interfoliaires pouvant aller jusqu'au détachement de lambeaux de matériel du cristallite.

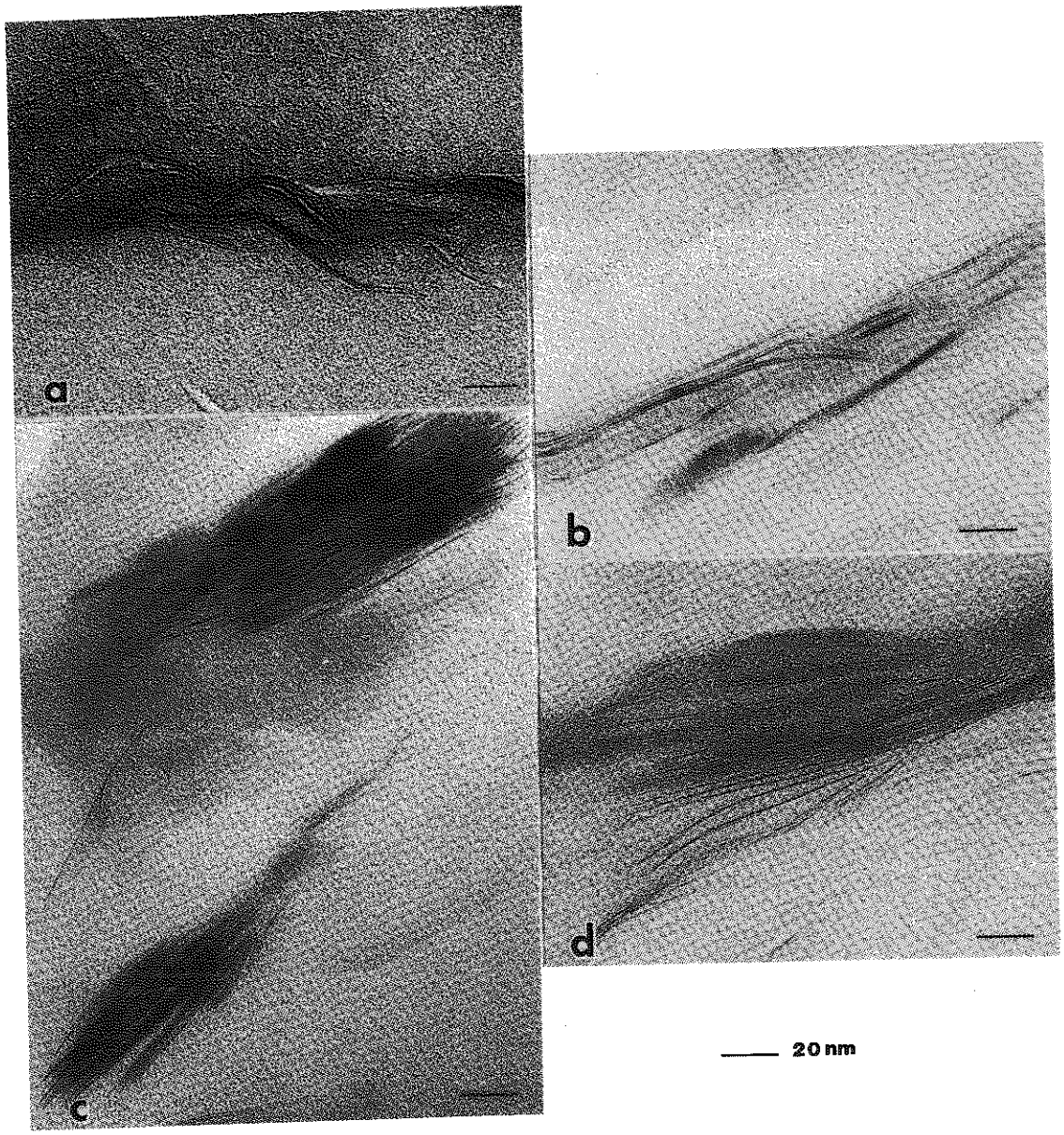


Planche VI.3.6 -

a) Particules fondamentales de rectorite
b) Rectorite en agrégat
c) Particules d'illite du Puy
d) Smectite Na (montmorillonite du Wyoming)
(Photos de A.M.JAUNET et F. ELSASS) G : x 500.000

Dans ce cas, il se forme un minéral interstratifié que nous dénommerons "structural" et qui présente des analogies avec l'exemple fourni précédemment par AMOURIC (chapitre VI.2). c'est-à-dire, des feuillets ou des espaces interfoliaires différents au sein des mêmes cristaux.

Mais la majorité de la fraction argile est constituée de particules beaucoup plus petites (fig.VI.3.7 b et c) comprenant de 1 à 7 feuillets par particule élémentaire avec une faible extension latérale. Si on détermine quantitativement le nombre de feuillets gonflants ou fermés sur la base du K total et de la valeur de la CEC ou de la surface totale, on trouve une proportion d'environ 50/50. La superposition des particules et la disposition des feuillets ouverts au sein des particules se font au hasard et il en résulte un minéral interstratifié globalement irrégulier qui en diffraction X donne un pic large compris entre 1 et 1,4 nm, expansible à l'éthylène glycol entre 1,4 et 1,7 nm.

*** Argiles des sédiments**

Des études réalisées sur la fraction argileuse d'une séquence sédimentaire de dégradation illite-smectite (underclays) montrent la présence en abondance de minéraux interstratifiés. Dans certains cas, on peut noter la présence d'interstratifiés ordonnées R1 suivant c avec des particules fondamentales à 20 nm analogues à la rectorite (fig.VI.3.7 d). Dans tous les cas, les particules libres d'interstratifiés possèdent un type d'empilement parfaitement semi-ordonné dans le plan a-b. Ces interstratifiés sont de type "structuraux". Dans d'autres cas (fig.VI.3.7 e), à ceci un stade d'altération plus poussé, on peut passer à des interstratifiés désordonnés suivant c constitués de toutes petites particules élémentaires ayant de 2 à 4 feuillets (ANDREOLI, 1989) et même des monofeuillets.

Par opposition aux interstratifiés "structuraux" ou interstratifiés "sensu stricto" que l'on trouve pour les macrophyllites et leurs produits de dégradation, il faut distinguer des interstratifiés "texturaux" typiques de la dégradation ou de l'agradation des microphyllites (ANDREOLI, 1989). Le sens textural est pris ici au sens défini par TESSIER

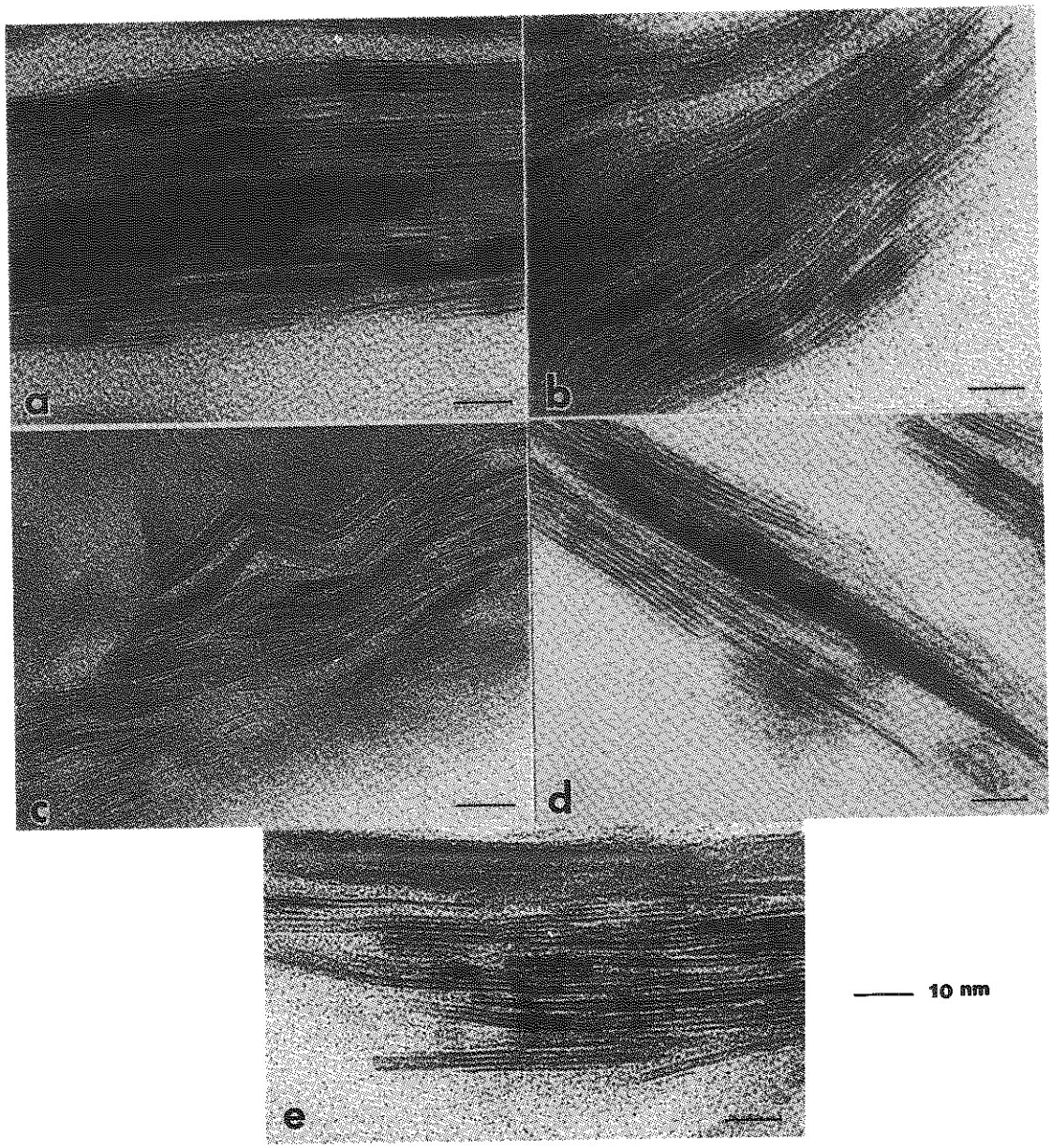


Planche VI.3.7 -

a) Mica en voie de transformation. Interstratifié 10/14 "structural" présent dans la fraction 0,2-2 d'un sol

b et c) Interstratifiés au sein d'argiles de sols

d) Interstratifié IS illite-smectite de type rectorite (sédiment underclay)

e) Interstratifié irrégulier de sédiment (underclay)

(Photos de A.M. JAUNET et F. ELSASS G : x 1.000.000

et PEDRO, 1987).

De tels types d'interstratification qui correspondent à l'interstratification physique de NADEAU sont contrairement à ce que pense WILSON (1987) très fréquents dans les sols développés sur roches argileuses ou limoneuses (loess) et dans les sédiments (ROBERT et al.,1989).

VI.3.3. DISCUSSION

Nous avons tenu à développer la théorie de NADEAU dans la mesure où elle permet de voir sous un autre jour la structure des minéraux interstratifiés.

Jusqu'à l'heure actuelle, les minéraux interstratifiés de référence sont surtout ceux développés à partir de macrophyllites, donc au sein des particules de grande taille où l'on trouve des feuillets de différents types. A ces interstratifiés sensu stricto, on peut assimiler les interstratifiés "structuraux" provenant d'altération de micromicas, constitués de feuillets fermés et ouverts dans une configuration cristalline proche de celle du mica d'origine. A côté des interstratifiés "structuraux", au sein des microphyllites (< 2 µm), il est nécessaire de prendre en compte un nouveau type d'interstratifié que nous appelons "texturaux", et qui concerne le regroupement physique plus ou moins aléatoire de feuillets et de particules de très faible épaisseur selon l'axe c (avec une moyenne de 5 feuillets par particule élémentaire).

Le premier type peut être étudié sans problème par la diffraction X dans la mesure où les domaines cohérents ont plus de 5 feuillets selon l'axe c.

Le deuxième type conduira à des diagrammes présentant des pics larges dans la mesure où la diffraction des rayons X prend en compte un ensemble de domaines cohérents petits (d'où une faible cristallinité), séparés par des espaces interparticulaires dont le gonflement est mal défini.

Ceci étant dit, les expériences de NADEAU et les critiques qui ont pu être faites soulèvent plusieurs problèmes de fond qu'il n'est pas possible de résoudre ici.

1. La plupart des études réalisées en diffraction des

rayons X ou en microscopie électronique sont faites sur des fractions fines extraites par dispersion et sédimentation de la fraction inférieure à 2 µm. ALTANER et BETHKE (1988) ont donc raison d'insister sur le phénomène d'une rupture possible de macro cristaux au niveau des feuillets smectitiques, ceci pouvant effectivement se produire sous l'effet de la couche diffuse dans le cas de saturation au Na. Si on se réfère aux études expérimentales de FREY et LAGALY (1979), la manière dont on provoque la floculation des argiles (ce que les auteurs appellent la valeur de la concentration critique de "coagulation"), peut ensuite conduire à une organisation des particules différentes comme en témoignent les études en TEM.

2. Des expériences systématiques seraient donc nécessaires à ce sujet pour dire si oui ou non les particules fondamentales existent dans les matériaux argileux non remaniés. Nous pouvons répondre de manière partielle avec notre expérience actuelle portant principalement sur de nombreux matériaux argileux de sols et ceux de quelques sédiments. Dans les argiles de sols on peut dire que sur des matériaux non perturbés, ou des fractions argileuses observées dans leur état naturel, la règle la plus fréquente est une grande hétérogénéïté de taille et de composition des cristallites. On peut trouver de relativement gros cristaux (micro-micas hérités plus ou moins transformés) ayant une extension latérale voisine de 2 µm avec un nombre important de feuillets (> 10). Ces cristaux présentent souvent le phénomène d'interstratification que nous avons appelé "structural".

A côté de ces cristaux, la majorité des autres particules sont très petites, en extension latérale et en nombre de feuillets : leur superposition selon l'axe c de manière aléatoire représente un phénomène d'interstratification texturale. Les très petites particules peuvent également avoir leur existence propre en temps que particules libres. Elles seraient le produit d'une évolution normale de transformation des phyllosilicates 2/1 au cours de la pédogenèse qui s'accompagne d'une microdivision, d'une exfoliation et d'une ouverture des feuillets peuvant aller jusqu'au stade de monofeuillet ou même de gel (ROMERO et al.,1989).

Par contre, d'autres études réalisées sur la séquence

d'agradation (SRODON et al.,1989), montrent qu'il existe plus de 90 % de quasicristaux et moins de 10 % de cristaux individuels qui sont de très petits interstratifiés structuraux de moins de 5 feuillets. Dans cette séquence, la taille des cristallites augmente avec le degré d'illitisation.

3. En dehors du problème de l'existence réelle de ces particules fondamentales, la question est de savoir si cela introduit des contradictions flagrantes entre la diffraction X et la microscopie électronique.

SRODON et al.(1989) toujours sur une série sédimentaire non perturbée obtiennent les mêmes résultats au niveau du nombre des feuillets fermés (10 A°) ou expansibles en HRTEM ou par diffraction X, à condition que le comptage en HRTEM prenne en compte un nombre suffisant de particules et de feuillets. En dépit de la grande variation de la taille des particules et de la nature des feuillets, la diffraction X effectue une mesure statistique des différents domaines cohérents. Par contre, la valeur statistique des comptages en HRTEM dépend fortement de l'homogénéité de l'échantillon.

DRITS (1987) étudiant les mélanges physiques de particules de même type que NADEAU, sur la base d'un modèle théorique qu'il dénomme quasihomogène, doute que l'on puisse conclure sur la seule base de la DRX à la présence d'interstratifié et ne fait pas de distinction entre diffraction interfoliaire et interparticulaire. Nos propres observations en HRTEM de mélanges physiques de même type que NADEAU, réalisée dans notre laboratoire, n'ont pas pu conduire à conclure en faveur d'une interstratification régulière des deux types de minéraux mélangés, mais au contraire, à une ségrégation des phases avant leur coagulation en interstratifiés texturaux grossiers.

Enfin, ALTANER et BETHKE (1988) ont pu tester les deux théories (MARKOV et NADEAU) par modélisation. Ils montrent que la théorie de MARKOV prédit les distributions de taille des particules fondamentales dans la plupart des interstratifiés illite-smectite, sauf pour les ordres à grande distance. Pour ces auteurs, il n'y aurait donc pas les contradictions soulignées par NADEAU. Ces auteurs ont pu également vérifier par RMN du solide avec ^{29}Si (ALTANER et al.,1989) qui permet de mesurer directement le rapport Si/Al, montrent que les

cristallites d'interstratifiés illite-smectite doivent être considérés comme un système à 2 phases avec des feuillets illitiques de haute charge riches en Al tetraédrique et des feuillets smectitiques de basse charge et pauvres en Al. Les cristallites seraient de grande taille avec le sommet et le bas de nature smectitique. Ceci va pour les auteurs dans le sens d'une interprétation de type MARKOV (fig.VI.3.5).

A notre avis, une partie de la discussion reste ouverte et si les deux théories conduisent réellement aux mêmes résultats au niveau du HRTEM et de la diffraction X on peut quand même dire que cela n'a pas la même signification sur le plan de la genèse ; de même, les propriétés de surface (interfoliaire et interparticulaire) sont quand même très différentes, ce qui n'est pas à négliger pour les applications des argiles.

BIBLIOGRAPHIE

AHN J.H. & PEACOR D.R. (1986) - Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. Clays and clay Min., 34, 165-179

ALTANER S.P. & BETHKE C.M. (1988) - Interlayer order in illite /smectite. Am. Min., 73, 766-774

ALTANER S.P., WEISS C.A.Jr. & KIRKPATRICK R.J. (1988) - Evidence from ^{29}Si NMR for the structure of mixed-layer illite/smectite, Clay Miner. Nature 331, 699-702

ANDREOLI C. (1989) - Evolution des phyllosilicates 2/1 et dynamique du potassium. Thèse Univ. Paris VI

BRINDLEY G.W. (1980) - Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society n°5 London, 485 p.

DRITS V.A. (1985) - Mixed layer minerals : diffraction methods and structural features. Proc. Int. Cay Conf. Denver, 33-45

EBERL D.D., SRODON J., LEE M., NADEAU P.H. & NORTHROP H.R. (1987) - Sericite from the Silverton caldera, Colorado : Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. Am. Miner., 72, 914-934

FREY E. & LAGALY G. (1979 a) - Selective coagulation in mixed colloïdal suspensions. Journ. of coll. and Interf. Science, 70, 46-55

FREY E. & LAGALY G. (1979 b) - Selective coagulation and mixed layer formation from sodium smectite solution. Proc. Int. Clay Conf. Mexico 1975, 131-140

HENDRICKS S.B. & TELLER E. (1942) - X-ray interference in prtially ordered layer lattices. Journal of Chemical Physics,

10, 147-167

KLIMENTIDIS R.E. & MACKINNON I.D.R. (1986) - High-resolution imaging of ordered mixed-layer clays. Clays and Clay Min., 34, 155-164

MacEWAN D.M.C. (1956) - Fourier transform methods for studying scattering from lamellar systems : I. A direct method for analyzing interstratified mixtures. Kolloidzeitschrift, 149, 96-108

MacEWAN D.M.C. (1958) - Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellr systems : II. The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification. Kolloidzeitschrift, 156, 61-67

MACKINNON I.D.R. (1987) - The fundamental nature of illite/smectite mixed-layer clay particles : A comment on papers by P.H. Nadeau and coworkers. Clays and Clay Min., 35, 74-76

NADEAU P.H. (1985) - The physical dimensions of fundamental clay particles. Clay Miner., 20, 499-514

NADEAU P.H. & RENOLDS R.C. (1981) - Burial and contact metamorphism in the Mancos shale. Clays and Clay Min., 29, 249-259

NADEAU P.H., TAIT J.M., McHARDY W.J. & WILSON M.J. (1984a) - Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. Clay Miner., 19, 67-76

NADEAU P.H., WILSON M.J., McHARDY W.J. & TAIT J.M. (1984b) - Interstratified clays as fundamental particles. Science, 225, 923-925

NADEAU P.H., WILSON M.J., McHARDY W.J. & TAIT J.M. (1984c) - Interparticle diffraction, a new concept for interstratified clays. Clay Miner., 19, 757-769

NADEAU P.H., WILSON M.J., McHARDY W.J. & TAIT J.M. (1985) - The conversion of smectite to illite during diagenesis : Evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. Mineralogical Magazine, 49, 393-400

REYNOLDS R.C. (1980) - Insterstratified clay minerals. In G.W. Brindley and G. Brown, Eds. Crystals structures of clay minerals and their X-ray identification, 249-303. Mineralogical Society, London

REYNOLDS R.C. & HOWER J. (1970) - The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. Clays and Clay Min., 18, 25-36

ROBERT M., HARDY M. & ELSASS F. (1989) - Crystallochemistry and organization of soil clays derived from major sedimentary rocks in France. (soumis à Clay Min.)

ROMERO R., ROBERT M., ELSASS F. & GARCIA C. (1989) - HRTEM studies of weathering microsystems developped on different

crystalline rocks (N.W.Spain) 9th Int. Clay Conf. Strasbourg

RÜHLICKE G. & NIEDERBUDDE F.A. (1985) - Determination of layer charge density of expandable 2 : clay minerals in soils and loess sediments using the alkylammonium method. Clay Miner., 20, 291-300

SRODON J. (1979) - Correlation between coal and clay diagenesis in the Carboniferous of the Upper Silesian coal basin. Proceedings of the International Clay Conference, Oxford, 251-260

SRODON J., ANDREOLI C., ELSASS F. & ROBERT M. (1989) - EM VS XRD characterization of mixed-layer illite-smectite series. 9th Int. Clay Conf. Strasbourg (soumis à Clays and Clay Min.)

TESSIER D. & PEDRO G. (1987) - Mineralogical characterization of 2:1 clays in soils : importance of the clay texture. Proc. Int. Clay Conf. Denver, 1985, 78-84

TESSIER D. (1989) - Organisation des matériaux argileux en relation avec leur comportement hydrique. Ecole d'hiver sur les minéraux argileux, Aussois 1989

VALI H. & KOSTER H.M. (1986) - Expanding behavior, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer-silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy. Clay Miner., 21, 827-859

WILSON M.J. (1987) - Soils smectites and related interstratified minerals : recent developments. Proc. Int. Clay Conf. Denver 1985, 167-173

TROISIEME PARTIE

PROPRIETES TEXTURALES ET COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES

CHAPITRE I

QUELQUES ASPECTS DE L'ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES DES ARGILES

J.M. CASES, I. BEREND, J.F. DELON, M. FRANCOIS,
Y. GRILLET, L. MICHOT, J.E. POIRIER, J. YVON

INTRODUCTION

L'adsorption des gaz sur les solides fut longtemps utilisée pour mesurer leur surface spécifique et déterminer leur porosité, c'est-à-dire la courbe de distribution en taille des pores. Les techniques de mesure de l'adsorption constituent des outils essentiels pour une meilleure connaissance de la nature des surfaces solides et de leurs propriétés texturales. Dans le cas des argiles, la complexité des surfaces, du mode d'arrangement des cristallites élémentaires en agrégats pour former des poudres ou des sols, rend parfois difficile toute évaluation de la signification physique de certains paramètres mesurés. Pourtant les argiles sont des minéraux industriels souvent utilisés comme adsorbants, épaississants, charges minérales naturelles dans de nombreux domaines de l'industrie (peintures, mastics, polymères, caoutchoucs, papiers, etc...).La qualité des performances d'utilisation dépend souvent de la finesse des produits obtenus par broyage par voie sèche ou voie humide, et des opérations minéralurgiques destinées à éliminer certaines impuretés. La nature des faces formées au cours du broyage influence alors fortement ces performances, d'où la nécessité, à tout moment au cours des opérations de broyage, de pouvoir connaître et suivre l'évolution des propriétés texturales de l'adsorbant.

De plus, les argiles représentent d'excellents minéraux d'étude pour la recherche fondamentale. Qui n'a jamais été tenté de relier les propriétés structurales (défauts, impuretés, etc...) aux propriétés morphologiques, rhéologiques et superficielles ?

En fait, les problèmes à résoudre dépendent de la nature de l'argile qui conditionne les propriétés superficielles, de ses utilisations actuelles et potentielles, de la possibilité ou non d'aborder ces problèmes par une approche pluridisciplinaire afin de pouvoir comparer plusieurs résultats entre eux et de leur donner une signification physique univoque.

Un tel exemple fut récemment donné lors de la résolution de l'un des problèmes majeurs de l'interface solide-solution aqueuse (Fripiat et al, 1982). Il s'agissait de répondre aux questions:

1) Lorsque les molécules d'eau s'adsorbent et se condensent sur une surface, quelles sont les modifications qu'elles subissent du fait de leur proximité avec la surface ?

2) Lorsque se forme un film superficiel, jusqu'à quelle distance de la surface se prolongent les gradients de force susceptibles de favoriser une certaine structuration ?

3) Lorsqu'un solide est introduit en quantité croissante dans l'eau, quel est l'effet de cette adjonction progressive sur les propriétés de l'eau?

Le couplage d'une *approche macroscopique,* l'utilisation de la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau, couplée à la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau de manière à pouvoir utiliser la méthode de Harkins et Jura(Harkins, 1952), et d'une *approche microscopique et dynamique,* la RMN du proton et du deutéron, a permis sans ambiguïté d'apporter plusieurs réponses aux questions posées:

- sur les argiles étudiées, l'épaisseur de la couche d'eau liée fut toujours trouvée comprise entre 1,8 et 3,2 couches statistiques de molécules d'eau, soit au plus 12 Å,
- la transition eau liée/eau liquide normale est brutale,
- en suspension concentrée, si de l'eau liquide existe encore, ses propriétés sont celles de l'eau normale.
- enfin, les méthodes utilisées permettent la détermination de la surface externe des solides immergés dans une phase liquide.

Au cours de ce travail vont être présentées les voies d'approche choisies en vue d'aborder le plus correctement possible, l'étude des propriétés texturales de trois argiles aux propriétés structurales et morphologiques différentes.

LES MATERIAUX UTILISES ET LES PROBLEMES A RESOUDRE

On a choisi trois types d'argiles.

a) Une argile non gonflante : la kaolinite.

Il s'agit d'une argile dioctaèdrique de type 1:1. Pour la maille, la formule chimique peut être écrite sous la forme suivante $[Si]_4\ (Al)_4O_{10}(OH)_8$ où le cation entre crochets est en coordinance tétraèdrique et celui entre parenthèses en coordinance octaèdrique. Normalement, il n'y a pas dans ce groupe de substitutions isomorphiques Si^{4+} <--> Al^{3+} génératrices de charges permanentes. En règle générale, les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, parfois allongées en lattes ou réduites à de simples losanges. Les plaquettes sont délimitées par les faces basales (001) constituées, soit de plans hexagonaux d'ions oxygène, soit de plans compacts d'ions hydroxyles, et les bordures, constituées de faces prismatiques (110) et ($1\bar{1}0$) et du pinacoïde (020). Ces faces de bordures contiennent les groupes ≡SiOH ou =Al-OH responsables de la capacité d'échange cationique et de la stabilité des suspensions de particules aux valeurs des pH neutres ou basiques.

Les dimensions des particules de kaolinite varient sensiblement suivant le degré de cristallinité (Cases et al, 1986), leur diamètre est compris entre 0,05 et 5 micromètres, leur épaisseur entre 300 et 2000 Å.

Cinq argiles kaoliniques, de propriétés structurales différentes, ont été choisies en vue de la caractérisation des propriétés morphologiques. Pour ce type d'argiles, les problèmes qu'il est nécessaire de résoudre sont les suivants:

- Existe-t-il une relation entre les propriétés structurales et morphologiques? Si oui, quelle est son origine?

- Existe-t-il des méthodes susceptibles de donner l'index d'aplatissement, c'est-à-dire le rapport des surfaces latérales sur la surface totale? Il s'agit de pouvoir suivre sans ambiguïté l'efficacité du broyage et de savoir à partir de quel moment le broyage ne sépare plus les particules élémentaires d'un agrégat, mais provoque la division des cristaux, soit par délamination, soit par fracture perpendiculaire aux faces basales. Dans ces deux derniers cas, la nature des faces nouvelles ainsi créées est totalement différente.

b) Deux argiles gonflantes.

L'une, la montmorillonite Na, est du type 2/1 dioctaèdrique, l'autre, l'hectorite, est du type 2/1 trioctaèdrique. L'échantillon de montmorillonite provient du Wyoming (Clay Spur 26 - Ward's Natural Science). Elle a été rendue homoionique et purifiée par dispersion dans NaCl 10^{-1} N à raison de 40 $g.l^{-1}$, suivie d'une centrifugation à 44000 g durant 45 mn et récupération des deux couches supérieures du culot. L'opération étant répétée deux fois. Pour la demi-maille, la formule générale est $[Si_{3.91},Al_{0.09}](Al_{1,64},Mg_{0,25}\ Fe^{2+}{}_{0.03}$

$Fe^{3+}_{0.08})O_{10}(OH)_2Na_{0,37}$. La capacité d'échange cationique est voisine de 95 meq/100 g (Bruant., 1986).

L'hectorite provient du gisement d'Hector (USA). Elle a été purifiée, rendue homoionique Na et lyophilisée par l'INRA suivant une méthode décrite par ailleurs (Cases et al, 1981) afin de la débarrasser d'une importante pollution en calcite et dolomie. Pour la demi-maille, la formule générale est $[Si]_4$ $(Mg_{5,42}$ $Li_{0,58})(OH)_2$ $Na_{0,58}$. La capacité d'échange cationique est voisine de 74 meq/100g. Etudiée après ombrage au chrome à l'aide d'un microscope à transmission JEOL JEM 100 U, l'hectorite se présente sous la forme de petites lattes de dimension 0,5 x 0,1 micromètres et d'épaisseur moyenne inférieure à 170 Å.

Dans le cas des argiles gonflantes, il est possible d'essayer de résoudre plusieurs problèmes parmi lesquels on peut citer:

- l'étude des mécanismes de l'hydratation, en particulier pour les domaines de pressions relatives inférieures à 0,95,
- l'état en suspension aqueuse des tactoïdes formés par l'empilement turbostratique des feuillets,
- l'existence ou non de forces à courte ou longue distance susceptibles de structurer l'eau.

On essaiera dans cette courte présentation de répondre seulement aux deux dernières questions.

c) Une argile fibreuse : la sépiolite de Vallecas (Espagne).

Elle a été fournie par Tolsa S.A. sous la forme défibrée (nom commercial Pangel). La pureté minéralogique est supérieure à 95 %. Le diamètre équivalent sphérique des particules formées par agrégation des fibres élémentaires est inférieur à 10 micromètres. La sépiolite est un silicate magnésien à pseudo-feuillets dont la formule peut être écrite pour la demi-maille $[Si]_{12}$ $(Mg)_8$ O_{30} , $(OH)_4$ $(OH$, $H^+)_4$ 8 H_2O (Caillère et al, 1982). Des études antérieures ont montré (Brauner et Preisinger, 1956 ; Brindley, 1959 ; Rautureau et Tchoubar, 1976) que la sépiolite est faite de feuillets de type talc (type 2/1 trioctaèdrique) formant de longs rubans arrangés en quinconce pour donner des fibres. La structure présente, en coupe perpendiculaire à l'axe de la fibre, l'aspect d'une brique creuse. C'est cette disposition qui se trouve caractérisée par l'expression "minéraux à pseudo-feuillets". Les canaux parallèles à l'axe de la fibre ont des dimensions bien définies (13,4 x 6,7 Å). Ils constituent une microporosité d'origine structurale appelée *intramicroporosité*. L'organisation des fibres entre elles fait apparaître des pores de diamètre plus important (Rautureau et Tchoubar, 1976) à l'origine d'une *intermicroporosité*. Pour ce type d'argile utilisée comme adsorbant il est important de connaître:

- l'importance réelle de l'intramicroporosité et, en particulier, les conditions d'accessibilité des canaux à divers types de gaz ou de solutés.

- la part prise dans le phénomène d'adsorption par l'intermicroporosité et les surfaces externes, et donc trouver les méthodes susceptibles de les mettre en évidence.

- l'influence de la température et du mode de traitement sur l'évolution des volumes attribuables à l'intramicroporosité, à l'intermicroporosité et aux surfaces externes.

- l'influence de la température sur l'affinité de certains adsorbats et, en particulier, de la vapeur d'eau pour le solide considéré.

Il n'existe pas de méthode miracle pour résoudre l'ensemble des problèmes posés, mais l'utilisation de plusieurs méthodes, dont on connaît pour chacune d'entre elles les fondements théoriques, permet d'apporter des réponses précises. Avant de les décrire, il paraît nécessaire de rendre hommage à J. et F. Rouquerol, L. Davy, du Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS - Marseille, pour la part qu'ils ont prise dans le développement de certaines d'entre elles qui, appliquées aux argiles et parfois après modification, ont permis de faire un bond technologique.

LES METHODES EXPERIMENTALES

Méthode permettant la connaissance de l'état initial: l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée.

Il s'agit, dans le cas des argiles, de connaître les différents types d'eau: eau physiquement adsorbée sur la surface ou retenue dans les pores, eau liée ou structurée autour des cations compensateurs, eau de structure. En analyse thermique conventionnelle, une propriété physique d'une substance est mesurée en fonction de la température. Le programme de montée en température varie le plus souvent de façon linéaire avec le temps. L'inconvénient d'une telle méthode est que les départs des diverses familles d'eau sont susceptibles de se chevaucher et rendre souvent difficile l'interprétation des phénomènes. L'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée mise au point par J. Rouquerol et ses collaborateurs (Rouquerol, 1970, 1987, 1989; Rouquerol et al, 1985), permet de résoudre au mieux ce problème. La connaissance des conditions de départ de l'eau physiquement adsorbée permet en outre de fixer les conditions à respecter pour avoir un état initial bien déterminé et reproductible.

Avec cette méthode, c'est la pression de gaz au-dessus de l'échantillon qui commande le programme de montée en température. Le dégazage de l'échantillon se fait au travers d'une microfuite (fig. 1) dont le débit est connu et réglable (de 0,1 à 2,0 mg h^{-1} par exemple, suivant la quantité d'eau à désorber). Au dessus de l'échantillon une jauge permet la mesure en continu de la pression, ou encore mieux un spectromètre de masse quadripolaire permet l'analyse de la composition de l'atmosphère au dessus de l'échantillon et la mesure de la pression partielle. La montée en température est assujettie à une valeur particulière et choisie de la pression au-dessus de l'échantillon en général comprise entre 1.10^{-3} et 2 torrs. Dès que la pression dépasse la valeur de consigne, c'est-à-dire lorsqu'une famille d'eau se

désorbe, la montée en température s'arrête jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'eau, dont on a atteint l'énergie d'activation, soit partie. La diminution de la pression en dessous de la valeur de consigne entraîne la mise en route du programme de montée en température.

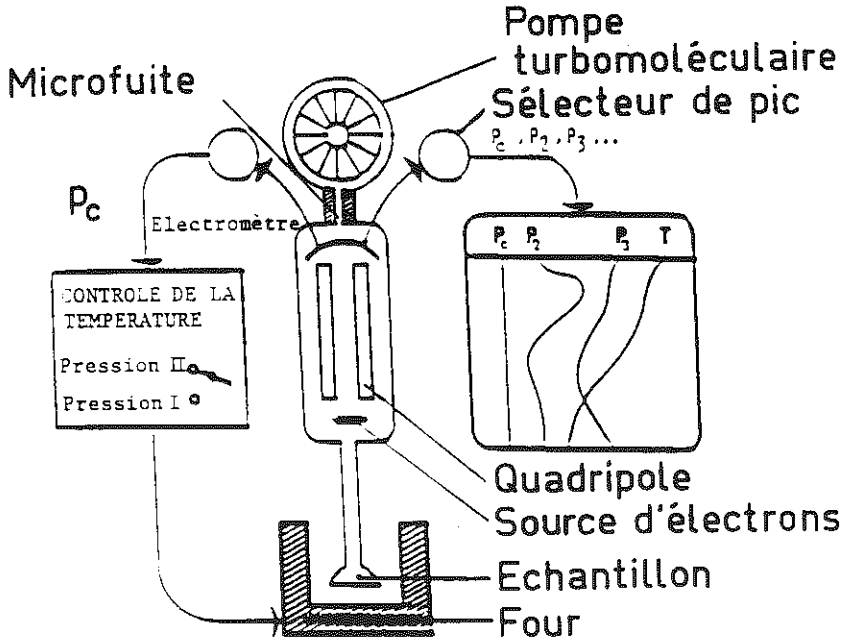


Fig. 1 - Analyse thermique à vitesse de transformation controlée

Méthode donnant directement accès à la taille et à la morphologie des particules.

Les méthodes granulométriques ont pour but la connaissance de la répartition statistique des diamètres équivalents sphériques des particules pour chaque échantillon. Dans le cas des argiles on détermine ainsi les pourcentages poids des particules de diamètres équivalents, par exemple à 50, 10, 5, 0,5, 0,1 micromètres. Un échantillon peut être caractérisé par son diamètre équivalent moyen d_{50} correspondant au diamètre pour lequel la population statistique est divisée en deux classes de fréquences égales (50 % - 50 %), et l'écart de dispersion traduisant l'étalement de la courbe granulométrique, par exemple d_{75}-d_{25} (différence des diamètres correspondant à 75 % et 25 % de particules inférieures à ce diamètre). La courbe de distribution granulométrique permet en outre de connaître le diamètre moyen $\overline{D}$ des particules par utilisation de l'équation (Liétard et al, 1980):

$$\overline{D} = \frac{1}{\int_D \frac{dm}{D}} \qquad (1)$$

où dm est la masse des particules de diamètre compris entre D et D + dD, l'intégration étant effectuée sur toute la courbe granulométrique dont la valeur supérieure correspond à 100 % de passant. Ce paramètre aura une importance considérable dans la détermination des surfaces basales des particules élémentaires de kaolinite.

Le principe des mesures granulométriques est la sédimentation avec l'utilisation de la formule de Stokes. Les particules doivent être parfaitement dispersées et les suspensions stables. Les moyens actuels et rapides de mesure s'appuient sur l'absorption des rayons X en transmission (Sedigraph 5000 - Coultronics) ou la diffusion élastique de la lumière (Master Sizer Malvern). Ils doivent être utilisés dans des conditions où ils ne sousestiment ou surestiment pas une classe granulométrique par rapport aux autres (Cases et al, 1986).

La microscopie électronique à transmission avec ombrage a été une méthode souvent utilisée pour déterminer la taille des particules élémentaires des argiles. La méthode consiste à disperser, par exemple dans une solution d'ammoniaque à pH 9,5, le solide à analyser. La concentration n'excèdant pas 0,1 gl^{-1} de manière à obtenir une très faible densité de particules. A cette suspension sont ajoutées des billes de latex de taille connue (Balzer 2008 : 910 Å ± 3). Ces billes permettent l'étalonnage du grandissement du microscope par la connaissance de leur diamètre et de l'angle d'incidence de l'ombrage au chrome par la longueur de l'ombre projetée. Une goutte de cette suspension est prélevée pour observation au microscope électronique, après préparation. Pour chaque échantillon, il est nécessaire pour une bonne analyse morphologique, par exemple d'argile kaolinique, d'analyser 400 à 700 particules. Les photographies sont prises au hasard et toutes les particules de la photographie sont obligatoirement analysées. De ces observations, il est possible de connaître les surfaces spécifiques (exprimées en $m^2 g^{-1}$) basale (S_b) et latérale (S_l) de l'échantillon à l'aide des équations suivantes :

$$S_b = \frac{2}{d} \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (l_i \cdot L_i)}{\sum_{i=1}^{i=n} (l_i \cdot L_i \cdot h_i)} \quad (2a) \qquad S_l = \frac{2}{d} \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (l_i + L_i) h_i}{\sum_{i=1}^{i=n} (l_i \cdot L_i \cdot h_i)} \quad (2b)$$

où d représente la densité du minéral, l_i, L_i, h_i respectivement la largeur, la longueur et la hauteur de la particule i considérée.

Comme on l'a récemment montré (Cases et al, 1986), cette méthode n'est applicable en toute sécurité que sur des échantillons homodisperses dans la mesure où l'expérimentateur ne peut éviter les erreurs d'échantillonnage dues à la masse d'échantillons prélevés et analysés en général trop faible, et à la sélection des fines particules dans la partie centrale du bécher lors de l'agitation de la suspension avant prélèvement de la goutte.

Méthodes permettant, par adsorption de gaz, la mesure de la surface spécifique des solides et l'étude de la porosité.

Ces méthodes nécessitent la mesure de la quantité de gaz adsorbée. Il est pour cela possible d'utiliser les méthodes volumétriques qui font appel à la quantité de gaz ayant disparu de la phase gazeuse ou les méthodes gravimétriques qui permettent la mesure directe de la quantité de gaz adsorbée. Dans chaque cas, il est possible d'utiliser soit la méthode statique: l'isotherme est construite point par point et la quantité de gaz adsorbée calculée à partir de la différence entre la quantité de gaz introduite et la quantité de gaz restant autour de l'échantillon, soit une méthode continue ou de quasi-équilibre : le gaz est introduit dans l'enceinte où se trouve le solide, de manière continue et à faible débit, par l'intermédiaire d'une microfuite parfaitement calibrée.

Les méthodes utilisables sont décrites dans une publication récente de l'I.U.P.A.C. (Sing et al, 1985) et une étude sur les conditions d'application des méthodes continues par volumétrie, gravimétrie d'adsorption et calorimétrie, a été récemment publiée (Rouquerol et al, 1988).

La surface spécifique (S) de l'échantillon est alors connue, soit par utilisation de la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) (Sing et al, 1985), soit par la méthode du point B (Emmet et Brunauer, 1937), qui permettent, à partir de l'isotherme expérimentale, la détermination directe du volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche (V_m). Dans le cas de l'azote à 77°K, la relation liant V_m,en cm^3/g(NTP), à S , en m^2/g, s'écrit :

$$S = 4{,}37\ V_m \qquad (3)$$

en admettant un encombrement de 16,26 $Å^2$ pour la molécule.

Dans le cas de l'utilisation d'une méthode gravimétrique où la vapeur d'eau est l'adsorbat, il est recommandé de prendre la valeur de 14,8 $Å^2$ pour l'encombrement de la molécule dans la première couche (eau fortement structurée) au lieu de10,6 $Å^2$ (eau liquide).

L'étude de la mésoporosité (diamètre de pores compris entre 20 et 500 Å) se fait à partir de l'isotherme de désorption du gaz et repose en partie sur l'équation de Gibbs-Thompson ou loi de Kelvin. A une température donnée, si la pression au-dessus d'une surface liquide infinie est inférieure à la tension de vapeur de saturation P_o, le corps ne peut exister à l'état liquide. La loi de Kelvin introduit une autre variable : la courbure de l'interface. En effet, s'il présente une courbure non nulle, ce qui implique que l'aire de l'interface soit faible, la valeur de la pression d'équilibre est déplacée.

La courbe de distribution de la taille des pores peut être calculée en faisant des hypothèses sur la forme des pores. Ils peuvent être cylindriques (méthode de Barrett, Joyner, Hallenda, 1951, normalisée par Pierce, 1952), ou à parois parallèles (Delon et Dellyes, 1967). Dans le cas des argiles kaoliniques en poudre par exemple, l'étude de la porosité doit tenir compte de l'existence de pores à parois parallèles sur les faces latérales et de pores en biseau résultant de l'empilement des particules (Delon et al, 1986).

La porosité (micro ou mésoporosité) peut aussi être étudiée à partir des isothermes d'adsorption par utilisation de la méthode du t-plot de de Boer (de Boer et al, 1966) ou du α-plot de Sing (Sing et al, 1985). Le fondement de ces méthodes réside dans le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée à au plus 5 à 6 couches) dépend peu de la nature physicochimique de la surface de l'adsorbant si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption d'un adsorbant sur un solide non poreux à celle obtenue sur un solide quelconque peut alors renseigner sur la porosité de ce dernier. En effet, tout écart par rapport à la courbe standard relative à un solide non poreux de l'isotherme ayant une constante énergétique C voisine, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité.

La méthode de de Boer, connue sous le nom de méthode t, consiste à porter le volume,en cm^3/g(NTP), de gaz adsorbé à la pression relative P/P_o en fonction de l'épaisseur t, en Å, de la couche adsorbée par un solide de référence non poreux à la même pression relative. Il est aisé de montrer que la première partie de la courbe (droite) qui, par définition, passe par l'origine, permet, par la valeur α de la pente à l'origine, de connaître la surface spécifique totale (S) du solide étudié :

$$S = 15{,}47\ \alpha \qquad (4)$$

dans le cas où l'adsorbat est l'azote.

L'ordonnée à l'origine de la deuxième partie de la courbe, également linéaire, permet le calcul de la microporosité (diamètre des pores compris entre 8 et 20 Å) .

Dans le cas de la méthode de Sing, on porte en abscisse le paramètre α_s, rapport du volume adsorbé sur le solide de référence à la pression relative P/P_o considérée sur le volume adsorbé par le même solide à la pression relative s choisie (si l'on prend s = 0,3 on ne prend pas en compte la mésoporosité). Cette méthode a un avantage par rapport à la précèdente : elle permet d'utiliser une isotherme de référence, même si celle-ci ne présente pas un point B (V_m) bien défini, ce qui est le cas pour le système pour lequel l'adsorbat a une faible affinité pour l'adsorbant (constante énergétique faible).

Pour étudier la microporosité et l'ultramicroporosité, on utilise l'adsorption de CO_2 à 273 ou 293°K permettant d'obtenir de très faibles valeurs de la pression relative et donc, compte tenu de la taille de la molécule (2,8 x 5,12 Å - encombrement 18,5 $Å^2$ à 293K), un bon remplissage de l'ultramicroporosité.

L'usage de l'équation de Dubinin :

$$\log V = \log V_o - D\,[\log (P_o/P)]^2 \qquad (5)$$

où V est le volume de gaz adsorbé à la pression P, V_0, le volume de l'ultra et de la microporosité, P_0, la pression de saturation du gaz à la température de l'adsorption et D, un paramètre caractéristique de la structure poreuse, permet le calcul de V_0. Le volume de pores correspondant à la microporosité est alors déduit par soustraction du résultat obtenu par la méthode du t-plot. On notera enfin que le volume des pores est toujours donné en cm^3 de gaz adsorbé à l'état liquide par gramme d'adsorbant.

Méthodes permettant l'étude de l'hétérogénéité superficielle.

Dans le cas des silicates lamellaires, ces méthodes permettent la détermination des surfaces basales et latérales. Parmi celles-ci on peut citer :

- *la calorimétrie d'adsorption basse température* (Rouquerol, 1972). L'intérêt de cette méthode réside dans la détermination simultanée de l'isotherme d'adsorption d'azote ou d'argon par laquelle on accède, comme précédemment, à la mesure de la surface spécifique et l'évolution de l'enthalpie différentielle d'adsorption $|\Delta H_a|$ en fonction du temps. L'adsorption s'effectue par l'introduction continue du gaz dans la cellule de mesure avec un débit faible et constant. La cellule (50 cm^3) contenant l'adsorbant est placée à l'intérieur d'un microcalorimètre isotherme, gardé à 77K par immersion dans l'azote liquide et utilisant deux thermopiles du type Tian Calvet en montage différentiel. Chaque pile comporte un peu plus de 1000 couples chromel-alumel. On enregistre en fonction du temps deux paramètres :

. la pression d'équilibre à l'aide d'un capteur à membranes et à jauge de contrainte du type Bell et Howell,

. le flux thermique proportionnel à la chaleur différentielle d'adsorption.

A partir de ces paramètres, un programme permet: i) de déterminer et de tracer l'isotherme d'adsorption du gaz, puis de calculer le volume V_m correspondant à la capacité de la monocouche et permettant le calcul de la surface spécifique; ii) de déterminer l'évolution de la chaleur différentielle en fonction du degré de recouvrement. On peut aussi accéder à V_m par l'étude de l'évolution du flux thermique en fonction du temps.

L'adsorption des tensio-actifs ioniques. Il est possible de se servir des tensio-actifs ioniques comme traceur de l'hétérogénéité superficielle des solides dans les cas où l'adsorbat présente pour le solide une grande affinité (*système à forte liaison normale adsorbat-adsorbant)* (Cases et Mutaftschiev, 1968 ; Cases, 1979 ; Cases et al., 1985).

C'est le cas des ions dodecylammonium par exemple pour les faces latérales de la kaolinite (Cases et al, 1986) dont la charge superficielle est négative pour des valeurs du pH supérieures à 3-4 suivant la provenance des échantillons (Cases et al, 1971 ; Cunin, 1977 ; Poirier, 1984). L'adsorption des tensio-actifs ioniques à longue chaîne (nombre de groupes CH_2 dans la chaîne aliphatique comprise entre 8 et 18) peut être décrite par la théorie de la condensation bidimensionnelle sur surface hétérogène que l'on peut très brièvement résumer de la manière suivante.

1) La forte liaison normale adsorbat-adsorbant φ^o_a oblige les molécules de tensio-actif à se fixer sur le solide hydrophile par la tête polaire, et donc présenter les chaînes hydrophobes vers la solution.

2) Les fortes liaisons latérales attractives dans la couche adsorbée au niveau des chaînes aliphatiques obligent les molécules à s'associer sur la surface par paquets ou agrégats (condensation bidimensionnelle).

3) La taille d'un agrégat est la même que celle du domaine énergétique homogène qu'il recouvre, la surface hétérogène étant formée de plusieurs domaines homogènes jointifs ou non.

4) Dans le domaine de la monocouche, les agrégats ont toujours, à cause de la raison indiquée en (1) les chaînes orientées vers la solution : la surface devient de plus en plus hydrophobe avec l'augmentation du degré de recouvrement.

5) Les différents domaines homogènes de la surface se remplissent par ordre énergétique décroissant.

6) Dans le plan (degré de recouvrement, θ, soussaturation, $\Delta\mu = kT \ln (C/C_S)$), où C représente la concentration d'équilibre de la couche adsorbée et C_S la concentration de saturation de la phase prise comme référence par la suite, par exemple la concentration micellaire critique des tensio-actifs, la forme de l'isotherme d'adsorption dépend d'une double distribution:

- sur l'axe des abscisses $\Delta\mu$, de la distribution des énergies normales adsorbat-adsorbant $\varphi^o_{a,i}$ de chaque domaine i considéré puisque :

$$\Delta\mu = B - \varphi^o_{a,i} \qquad (6)$$

où B est une constante pour une série homologue de tensio-actifs.

- sur l'axe des ordonnées de la distribution des aires des différents domaines homogènes S_i (un domaine est vide ou plein). Il est alors possible d'écrire :

$$\theta = \sum_i \frac{S_i \theta_i}{S} \approx \sum_i \frac{S_i}{S} \qquad (7)$$

où S est la surface de l'échantillon, θ_i, le degré de recouvrement d'un domaine homogène i considéré. Dans le cadre de l'approximation 0-1 de la condensation bidimensionnelle, θ_i ne peut prendre que deux valeurs 0 ou 1.

Si l'on imagine un solide chargé négativement et formé de 4 domaines homogènes bien distincts, l'isotherme d'adsorption d'un tensio-actif cationique présentera 4 marches. Dans le plan (θ - $\Delta\mu$), la hauteur de la marche i donnera directement le pourcentage de la surface correspondant au domaine homogène i considéré. Inversement, si l'isotherme présente une allure linéaire, cela traduira une surface fortement hétérogène, chaque point de l'isotherme représentant un domaine homogène de la surface.

La fonction de distribution f_i des différents domaines peut être écrite de la manière suivante :

$$f_i \approx \frac{d\theta}{d(\Delta\mu)} \qquad (8)$$

Dans le cas des ions dodécylammonium, le degré de recouvrement de la surface, égal à N_a/N_m où N_a est le nombre de molécules adsorbées et N_m la capacité de la monocouche, est toujours calculé en tenant compte d'une valeur de 35 $Å^2$ (Cases et al, 1985) pour l'encombrement de la molécule sur la surface (état cristal liquide).

L'adsorption de gaz par volumétrie continue (Rouquerol et al, 1988; Michot et al, 1989).

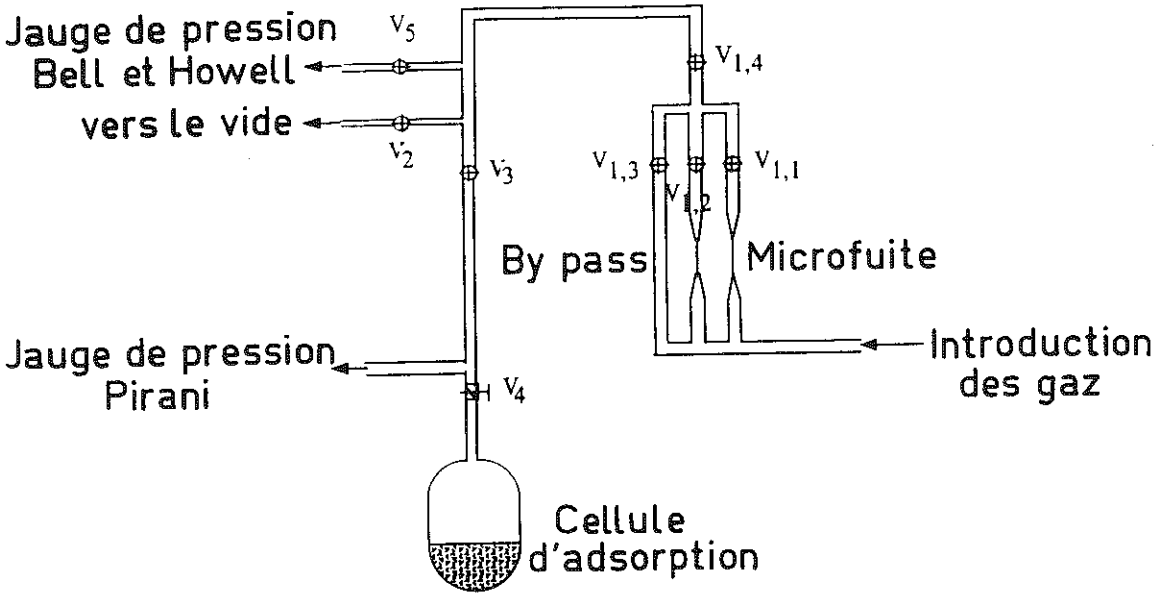


Fig. 2 - Appareillage de volumétrie continue

L'appareillage, contrairement à ceux habituellement utilisés pour la mesure de la surface spécifique, doit être capable de détecter l'adsorption dès ses premières manifestations, c'est-à-dire pour des valeurs du degré de recouvrement très proches de zéro. Le système de mesure des pressions d'équilibre doit être capable de mesurer des valeurs de $7 . 10^{-3}$ torrs, c'est-à-dire des pressions relatives de 10^{-5} ($3 . 10^{-2}$ pour un appareillage classique) pour l'azote par exemple, et de 10^{-4} pour l'argon. L'adsorbat est toujours introduit dans la cellule où se trouve l'adsorbant à travers une microfuite calibrée à un débit connu et faible, de telle sorte qu'au dessus de l'échantillon règne la pression d'équilibre, enregistrée en continu. Il est possible de changer de débit. Le volume de gaz adsorbé est toujours calculé, pour un temps donné, à partir

de la différence entre le volume de gaz introduit et le volume de gaz restant au dessus de l'échantillon (fig. 2). Comme on le verra, la possibilité de déterminer la forme de l'isotherme pour les valeurs faibles du degré de recouvrement permet, dans de bonnes conditions, de connaître l'hétérogénéité de la surface, et donc de différencier les surfaces latérales (très hétérogènes) des silicates lamellaires, des surfaces basales (plus homogènes), ou encore de mettre en évidence la microporosité de certains adsorbants.

La méthode permettant la mesure de la surface spécifique des solides immergés dans un liquide.

Cette méthode a été récemment utilisée avec succès pour déterminer la surface spécifique de solides divers (Partyka et al, 1979) d'argiles et l'épaisseur de l'eau liée (Fripiat et al, 1982 ; Cases et François, 1982). Elle est basée sur la formulation d'Harkins et Jura (Harkins, 1952) longtemps abandonnée dans la mesure où les valeurs de surface obtenues ne correspondaient pas aux valeurs trouvées par adsorption de gaz et calculées à partir de la méthode B.E.T. Considérons par exemple un solide nu ($\theta=0$) que l'on immerge dans l'eau (fig. 3). L'enthalpie d'immersion par unité d'aire que l'on mesure correspond à la destruction d'une interface d'énergie interne $u_{S\theta=0}$ et à la création d'une interface solide-solution aqueuse d'énergie interne u_{SL}. Il est possible de confondre la variation d'énergie interne à la variation d'enthalpie dans la mesure où il s'agit d'une réaction entre phases condensées. L'enthalpie d'immersion ramenée à l'unité de masse sera alors, au signe près, le produit de la différence évoquée ci-dessus par la surface spécifique A du solide immergé. L'interface solide-liquide ainsi créée comprend une zone superficielle (c) formée des hydroxyles de surfaces qui, par dissociation, sont à l'origine de la charge superficielle et les couches d'eau liée (b). Supposons maintenant que l'interface soit prérecouverte, avant immersion, d'une certaine quantité d'eau, la chaleur dégagée lors de l'immersion sera égale à :

$$\Delta H_L = A\,[u_{SL} - u_{S\theta\neq0}] \qquad (9)$$

La même interface solide-liquide ayant été formée comme précèdemment.Supposons enfin qu'avant immersion le solide soit recouvert d'une telle quantité d'eau que les zones b et c soient formées, l'immersion n'entraînera que la destruction d'une interface eau-vapeur d'eau. L'enthalpie d'immersion aura pour valeur :

$$\Delta H_L = -Au_L \qquad (10)$$

u_L pouvant s'écrire d'après Harkins et Jura :

$$u_L = \gamma_L - T\left(\frac{\partial \gamma_L}{\partial T}\right)$$

Dans le cas de l'eau à 30°C, la valeur de u_L est de 119,9 $mJ.m^{-2}$

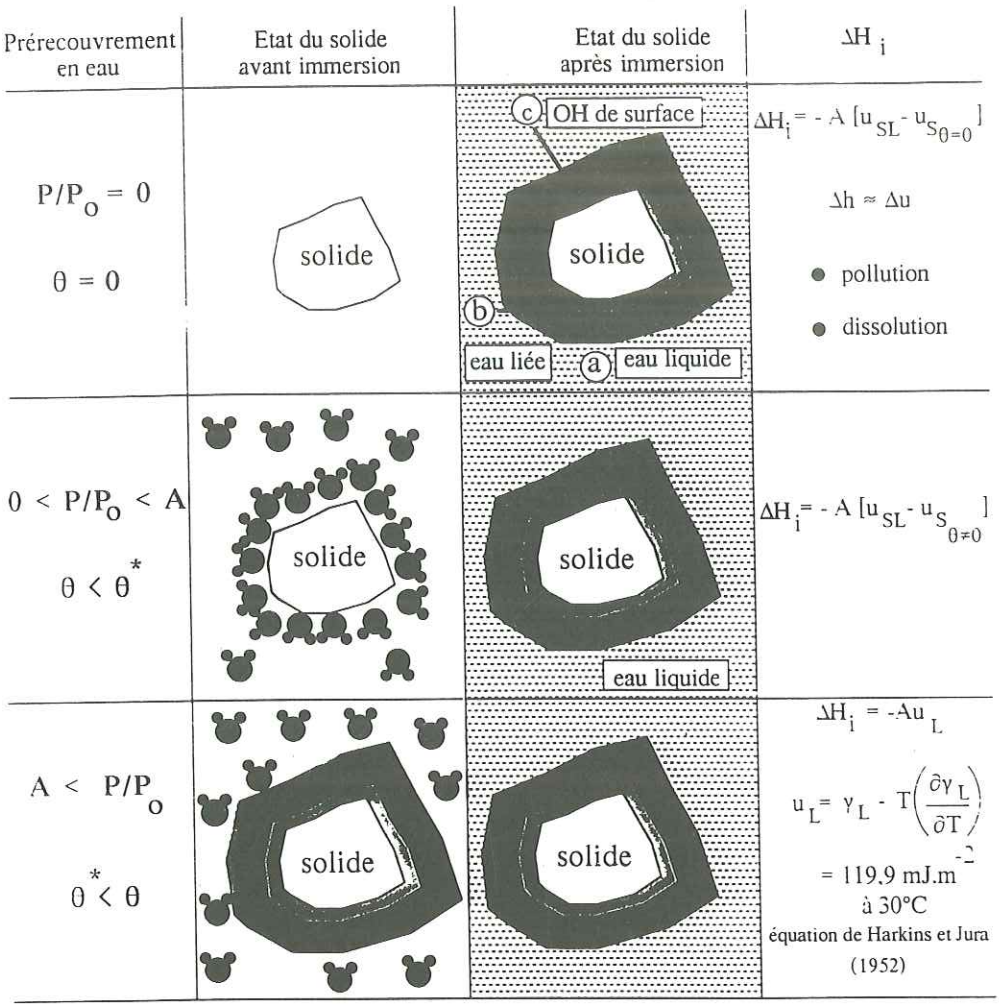


Fig. 3 - Principe de la méthode de Harkins et Jura

La courbe de variation de l'enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de prérecouvrement tend donc vers une asymptote au delà d'une certaine valeur de $[P/Po]^*$, correspondant à une valeur du degré de recouvrement critique θ^*, permettant le calcul de la surface du solide immergé ici dans l'eau. Dans le cas d'un solide non poreux, la valeur de la surface doit être égale à celle obtenue par adsorption de gaz. Dans le cas d'un solide micro ou mésoporeux, la valeur obtenue représente la surface externe du solide puisqu'à la valeur $[P/P_o]^*$ généralement supérieure à 0,75, tous les mésopores et les micropores sont remplis avant immersion.Il est toujours recommandé d'immerger le solide dans une solution déjà saturée afin d'éviter les phénomènes de dissolution. Le produit $A \cdot \theta^*$ donne accès au volume d'eau structurée (solide non poreux) que l'on peut comparer avec les résultats obtenus par RMN du proton ou du deutéron (Fripiat et al, 1982).

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) L'argile non gonflante : la kaolinite, morphologie et cristallinité.

La relation entre les caractéristiques structurales et morphologiques a été faite par ailleurs (Cases et Sauret, 1975 ; Liétard, 1977 ; Cases et al, 1986). On se contentera de caractériser la cristallinité par un classement selon l'index d'ordre de Hinckley (Range et al, 1969) caractéristique des défauts dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ et selon la largeur à mi-hauteur de la raie 002 sensible aux fautes d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$. A ces valeurs sont adjointes celles du diamètre moyen équivalent $\overline{D}$ (eq.1) et du test à l'hydrazine. Cinq échantillons d'argile kaolinique, représentatifs de diverses familles classées en fonction de l'ordre structural, ont été retenus (Cases et al., 1982). L'échantillon FU7, le moins bien cristallisé, est pratiquement monodisperse puisque l'étalement de la courbe granulométrique, caractérisé par la valeur du paramètre $d_{75} - d_{25}$, est égal à 0,15 micromètres. Les échantillons ont une granulométrie moyenne d'autant plus faible qu'ils sont mal cristallisés (tableau I).

Tableau I

Ordre structural (décroissant) et finesse (croissante) des argiles kaoliniques

	GB3	US2	FCF	US3	FU7
l(002) (mm)	1,88	2,08	2,5	2,7	> 3
Index de Hinckley	1,41	1,23	1,18	0,4	0,32
Test à l'hydrazine	2	8	4	28	37
D (µm)	0,41	0,4	0,33	0,19	0,07

L'utilisation de la calorimétrie d'adsorption basse température (C.A.B.T.) argon et azote (fig.4) montre que l'enthalpie différentielle d'adsorption décroît fortement avec le degré de recouvrement jusqu'à une valeur d'abscisse θ_A, puis reste à peu près constante jusqu'à une valeur voisine de 1 où $|\Delta H_a|$, décroît de nouveau par suite de la formation de la deuxième couche. Ces courbes mettent en évidence deux domaines énergétiques différents, l'un (symbole a), s'étendant pour les valeurs de $\theta < \theta_A$ très hétérogène et contenant les sites de plus forte énergie, le second (symbole b), très homogène, contient les sites de plus faible énergie. La valeur moyenne de $|\Delta H_a|$ sur le plateau est voisine de 10,0 kJ $mole^{-1}$ dans le cas de l'argon, valeur à peine supérieure de 3,3 kJ $mole^{-1}$ à l'enthalpie de liquéfaction du gaz. La valeur de l'abscisse θ_A dans le cas de l'azote est différente de celle obtenue à l'argon (tableau II). Les raisons en sont les suivantes :

- Le domaine a caractérise l'adsorption des molécules d'argon sur les faces latérales de la kaolinite (Cases et al, 1986) qui contiennent en particulier les sites silanol =Si-OH et aluminols =Al-OH. Comme le montrent les études de microscopie haute résolution sur

ultracoupe ces faces sont effectivement hétérogènes du point de vue énergétique et présentent des figures caractéristiques en peigne ébréché.

- Le domaine b correspond au remplissage des faces basales. Dans le cas des argiles de type 1:1 et plus particulièrement de la kaolinite, ces faces sont formées, soit d'ions hydroxyles, soit d'ions oxygène. La molécule d'azote ne peut, dans ce cas, être étudiée pour la détermination des surfaces latérales puisque, à cause de son moment quadrupolaire, elle est susceptible d'entrer en forte intéraction avec certains OH des faces basales.

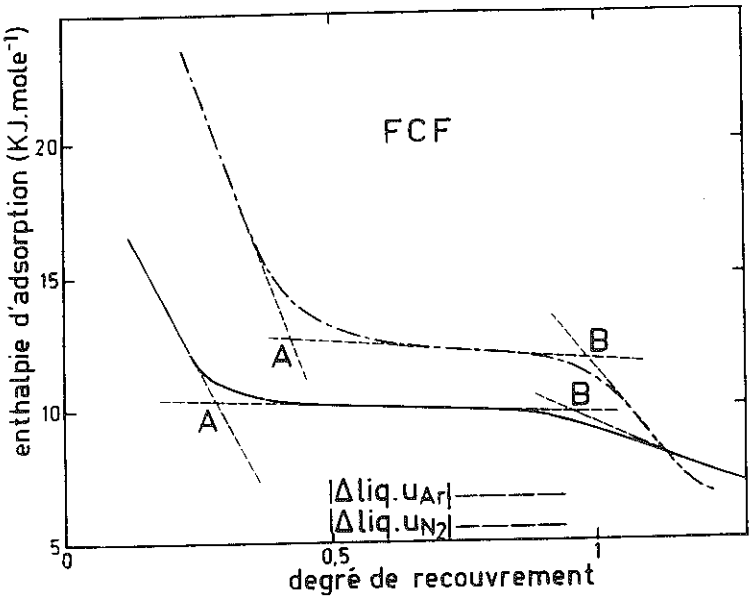


Fig. 4 - Calorimétrie d'adsorption basse température avec l'argon (tracé continu) ou l'azote (tracé discontinu) sur l'argile kaolinique FCF

Tableau II

Surfaces spécifiques et valeurs remarquables du degré de recouvrement obtenu par C.A.B.T. argon et azote

Nom	GB3	US2	FCF	US3	FU7
Surface spécifique $m^2 g^{-1}$	11,6	10,5	17,4	15,4	47,3
θ (A) argon	0,34	0,32	0,29	0,27	0,12
θ (A) azote	0,49	0,49	0,48	0,46	0,33

Les figures 5a et 5b présentent l'isotherme d'adsorption et la courbe de distribution f_i des différents domaines homogènes en fonction de la soussaturation $\Delta\mu$. La courbe présente un

plateau important d'ordonnée 0,21, traduisant le remplissage, pour des valeurs de soussaturation inférieures à -7 kT, de sites de fortes énergies, puis un deuxième plateau d'ordonnée θ = 0,45, enfin, un accroissement monotone du degré de recouvrement en fonction de la soussaturation $\Delta\mu$ jusqu'à la formation de la monocouche. La valeur de plateau correspondant à la monocouche est de 0,88 et non 1 comme on pourrait s'y attendre. Cet écart provient de la prise en compte d'une valeur légèrement surestimée de la surface spécifique de l'échantillon. Toutes les valeurs expérimentales doivent être corrigées. Dans les conditions de détermination de cette isotherme, les faces latérales de la kaolinite sont de charge négative. On a montré (Cases et al, 1986) que le premier plateau correspond au remplissage des faces latérales qui présentent une forte affinité pour l'ion alkyldodécylammonium ($C_{12}H_{25}NH_3^+$).

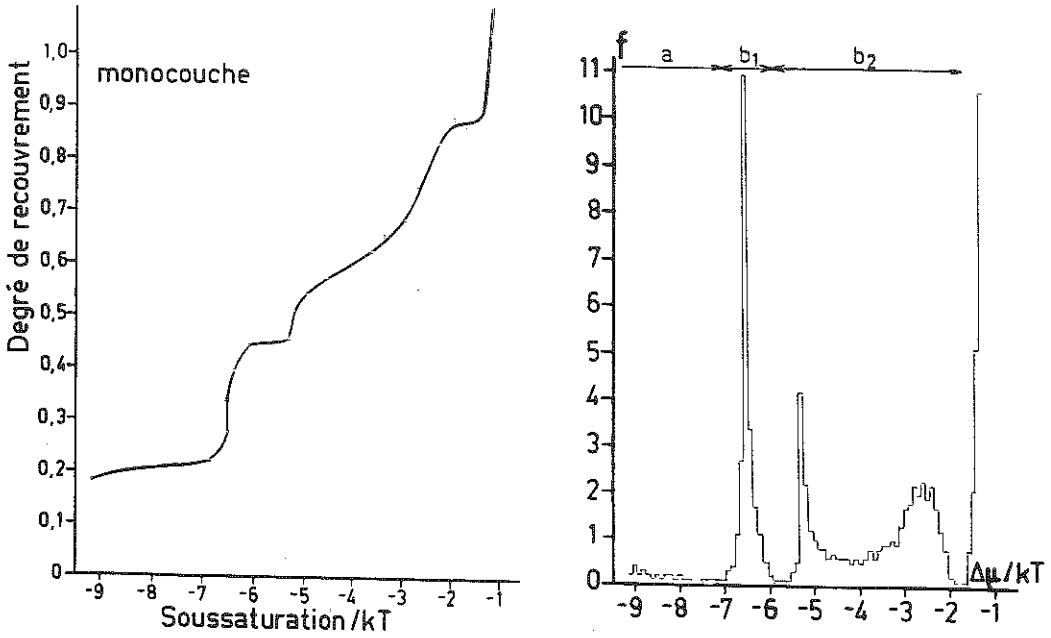


Fig. 5a - Isotherme d'adsorption de l'ion dodécylammonium sur l'argile kaolinique FCF

Fig. 5b - Courbe de distribution énergétique correspondante

Les faces basales sont plus hétérogènes que dans le cas de l'interface solide-gaz et présentent deux domaines énergétiquement différents (tableau 3), l'un, b_1, compris entre -7 et -5,9 kT, et l'autre, b_2, compris entre -5,9 et -1,8 kT, occupant respectivement 26,6 et 49,4 % de la surface totale. On notera que la somme des domaines a + b_1, soit 50,6 %, est très peu différente de l'abscisse A mesurée sur la courbe d'enthalpie différentielle de l'azote par C.A.B.T., soit 0,48, ou 48 % de la surface totale. La même remarque s'applique aux échantillons US2 et US3. Sur les faces basales, les molécules d'azote et les ions

alkylammonium sont sensibles aux mêmes phénomènes : les ions OH ne semblent pas tous équivalents et peuvent être divisés en deux grandes familles.

Tableau III

Domaines énergétiques obtenus par l'adsorption des ions alkyldodecylammonium

Adsorbant	Classe	Position du domaine (kT)	Pourcentage de surface occupée	Pourcentage de surface occupée après correction
GB3	a	<-7,7	32,8	36,4
	b_1	-7,7< <-6,5	25,1	27,8
	b_2	-6,5< <-3,9	32,1	35,8
US2	a	<-8,5	26,0	24,7
	b_1	-8,5< <-6,5	24,3	23,2
	b_2	-6,5< <-3,1	54,7	52,1
FCF	a	<-7,0	21,0	24,0
	b_1	-7< <-5,9	23,3	26,6
	b_2	-5,9< <-1,8	43,1	49,4
US3	a	<-7,7	31,8	31,0
	b_1	-7,7< <-6,6	15,7	15,3
	b_2	-6,6< <-3,1	55,2	53,7
FU7	a	<-7,1	11,5	12,4
	b_1	-7,1< <-6,5	10,6	11,5
	b_2	-6,5< <-1,5	70,4	76,1

Il est possible de déterminer l'extension des surfaces basales et latérales à partir des courbes granulométriques (Liétard et al, 1980). Pour ce faire, il est nécessaire de connaître la surface spécifique externe des échantillons, c'est-à-dire de soustraire de la surface spécifique, point par point, obtenue par volumétrie d'adsorption d'azote, les contributions des diverses sortes de porosité dues aux irrégularités des faces latérales (pores à parois parallèles), à l'organisation de la poudre (pores en biseau). La surface spécifique externe s'écrit alors :

$$S_E = S_b + S_l \qquad (11)$$

avec :

$$S_l = \frac{8}{\sqrt{3}\,.\,d\,.\overline{D}} \qquad \text{et} \qquad S_b = \frac{2}{d\,.\,\overline{h}}$$

où S_b et S_l représentent les surfaces spécifiques basales et latérales, d la densité de la kaolinite, D et h les diamètres et hauteur moyens des particules élémentaires. Les valeurs obtenues sont décrites dans le tableau IV.

Tableau IV

Composantes de la surface spécifique et dimensions déduites des courbes granulométriques

	GB3	US2	FCF	US3	FU7
$S\ (m^2\,g^{-1})$	11,8	12,5	18,5	18,6	52,3
$S_l\ (m^2\,g^{-1})$	1,15	1,4	0,8	1,8	5,9
$S_E\ (m^2\,g^{-1})$	10,65	11,1	17,7	16,8	46,4
$S_l\ (m^2\,g^{-1})$	4,3	4,35	5,35	9,05	25,2
$S_b\ (m^2\,g^{-1})$	6,35	6,75	12,35	7,75	21,2
$S_l/S_E\ (\%)$	40,4	39,2	30,2	53,9	54,3
$\overline{h}\ (Å)$	1200	1140	620	985	360
$d_{50}\ (\mu m)$	0,80	0,63	0,80	0,27	0,08
d_{75}-d_{25}	1,96	1,20	1,87	0,28	0,15

On constate que le rapport S_l/S_E est d'autant plus surestimé par rapport aux méthodes déjà présentées que le produit est de granulométrie fine. Or le calcul privilégie justement ces classes. Ceci est dû au fait que l'appareil utilisé ici, le Sédigraph 5000, surestime le pourcentage de fines lorsque la taille des particules est inférieure à 1 micromètre. On a montré par ailleurs que les résultats sont peu sensibles à la nature du modèle de grains adoptée.

Le tableau V rassemble les résultats obtenus à partir de l'analyse statistique effectuée à l'aide de la microscopie électronique à transmission. Les valeurs de la surface externe calculée des échantillons GB3, FCF, FU7, sont proches de celles déterminées par adsorption de gaz après correction de la microporosité. Par contre, le ratio S_l/S dépend peu de l'échantillon considéré.

Tableau V

Surfaces spécifiques obtenues par microscopie électronique à transmission

	GB3	US2	FCF	US3	FU7
S_l (m^2g^{-1})	2,47	3,23	2,79	4,20	10,35
S_b (m^2g^{-1})	12,09	20,65	16,38	30,68	43,45
S_E (m^2g^{-1})	14,56	23,88	19,17	34,88	53,80
S_l/S (%)	17,0	13,5	14,6	12,0	19,2

Quelle méthode choisir pour la détermination du rapport surface latérale / surface totale qu'il est aussi possible d'appeler indice d'aplatissement? Le tableau VI présente l'ensemble des résultats obtenus, les échantillons étant rangés par ordre décroissant de cristallinité.

Tableau VI

Indices d'aplatissement obtenus par diverses méthodes

	GB3	US2	FCF	US3	FU7
C.A.B.T. argon	34	32	29	27	12
Adsorption de tensio-actif	36,4	24,7	24	31	12,4
Courbe granulométrique	40,4	39,2	30,2	53,9	54,3
Microscopie électronique à transmission	17	13,5	14,6	12	19,2

L'adsorption de tensio-actif et la calorimétrie d'adsorption basse température argon donnent des résultats très proches, et sans doute fiables. Les analyses granulométriques ne peuvent être utilisées. La méthode surestime la contribution des faces latérales et indique même, à l'inverse des autres observations, une élévation de celle-ci quand la cristallinité décroît. La principale source d'erreur est, dans le cas présenté avec la méthode utilisée, la méconnaissance du profil exact de la courbe granulométrique dans les petites dimensions. Or le calcul privilégie justement ces classes dans un domaine où la courbe granulométrique tend à surestimer les fines (Liétard et al, 1980). Plus les particules sont fines, plus $\bar{D}$ est sousestimé et, en conséquence, S_l surestimé. Cette méthode ne peut être utilisée avec succès que pour les substances plus grossières tels les talcs, les micas, la chlorite.

La microscopie électronique sur préparation ombrée donne, à l'exception de l'échantillon le plus fin (FU7), des valeurs sousestimées d'un facteur deux. L'échantillonnage de la pulpe est à mettre en cause (Cases et al, 1986) puisque seul l'échantillon le plus monodisperse permet d'obtenir un résultat à peu près correct. On retiendra donc la calorimétrie d'adsorption basse température argon et l'adsorption de tensio-actifs cationiques pour la détermination de l'indice

d'aplatissement dans la mesure où les résultats sont concordants entre eux et permettent une estimation théorique de l'échange cationique conforme aux mesures expérimentales (Cases et al, 1986).

L'origine de la relation entre la taille et les propriétés structurales doit être cherchée dans l'influence des impuretés (Fe, Li, etc...) au cours de la croissance (Cases et al, 1982), c'est-à-dire dans l'empoisonnement des lisières des feuillets, ce qui réduit la fréquence de nucléation des faces et leur extension.

b) Les argiles gonflantes: la montmorillonite et l'hectorite Na.

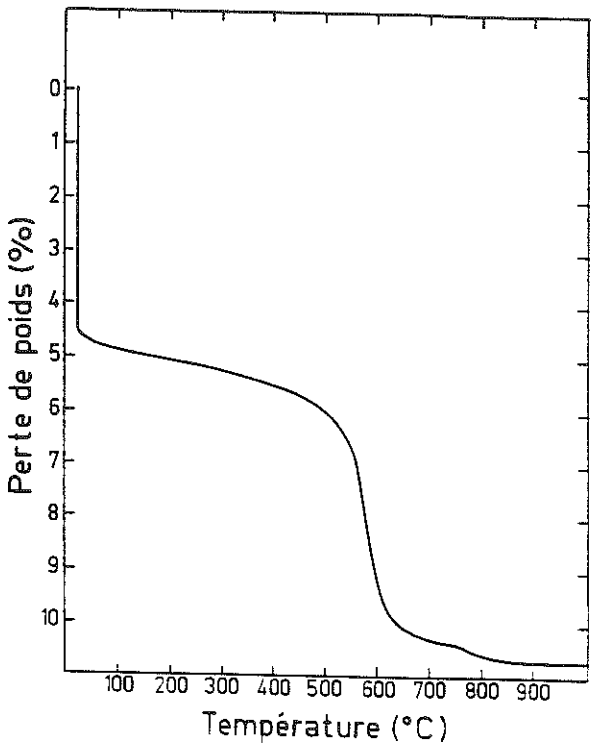


Fig. 6 - A.T.V.T.C. de la montmorillonite Na

Ces phyllites appartiennent à la famille des 2:1 gonflantes. Au contact de la vapeur d'eau ou de l'eau liquide, les feuillets élémentaires adsorbent au minimum 2 couches de molécules d'eau. Ces feuillets forment un arrangement turbostratique, c'est-à-dire qu'ils sont désorientés les uns par rapport aux autres suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$, mais ils tendent à orienter leurs axes $\vec{c}$ parallèlement les uns aux autres. En suspension très diluée, le nombre de feuillets formant une particule individualisée peut être petit, et à la limite égal à l'unité (Mering et Oberlin, 1971). L'association turbostratique d'un nombre de feuillets forme un tactoïde. A mesure que la concentration en solide augmente, un gel thixotropique peut se former par association de

tactoïdes, la concentration critique de gélification dépendant de la température, de l'extension de la double couche électrochimique, et donc de la concentration en électrolytes.

L'état initial de l'argile et son contenu en eau peuvent être étudiés par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (fig. 6). Le débit étant de 1,95 mg h^{-1} et la pression au dessus de l'échantillon fixée à 3 . 10^{-2} torr. A 25°C l'argile perd 2,56 mmole d'eau par gramme d'argile et 2,67 mmole g^{-1} à 100°C. Un point d'inflexion d'ordonnée 2,91 mmole g^{-1}, situé à 300°C, marque la fin du départ de la quasi-totalité de l'eau résiduelle, en particulier liée aux cations compensateurs. L'eau structurale (3,03 mmole g^{-1}) part entre 300 et 600°C et la moitié à 575°C. L'eau résiduelle représente environ 3,06 molécules d'eau par cation compensateur. Après chauffage à 100°C il en reste environ 0,25. Cet état constitue l'état de référence pour toutes les études d'adsorption de gaz.

L'isotherme d'adsorption/désorption d'eau est présentée dans la figure 7(Poirier et al, 1987). Les points D, E, F, G, H, I représentent des changements de pente tranduisant des mécanismes que l'on étudie actuellement à l'aide d'un appareil de diffraction des rayons X permettant l'observation du gonflement in situ de l'argile dans une chambre à atmosphère contrôlée à l'aide d'un détecteur courbe INEL. La partie OCD de l'isotherme d'adsorption correspond à l'adsorption de la vapeur d'eau sur les faces externes des tactoïdes non gonflées (espacement suivant l'axe c voisin de 9,6 Å). Dans l'état sec , soit au début de l'isotherme, la surface spécifique des tactoïdes, mesurée à l'azote, est de 44 $m^2 g^{-1}$. Compte tenu de la taille des feuillets élémentaires (autour de 5000 Å), un modèle approximatif (Cases, 1985) permet de prévoir la taille des tactoïdes : ils sont formés d'environ 20 feuillets élémentaires. Pour les valeurs de pression relative inférieures à 0,27 on observe trois droites B.E.T., l'une, située aux valeurs de la pression relative comprises entre 0,02 et 0,06 et comprenant le point C d'abscisse 0,05, correspond à une surface spécifique obtenue à l'eau (encombrement de la molécule 14,8 $Å^2$) égale à 42 $m^2 g^{-1}$, la dernière, à un domaine de validité compris entre 0,14 et 0,27 et correspond à une valeur de la surface spécifique égale à 125 $m^2 g^{-1}$. On tire de cette première analyse que, durant les premiers stades de l'hydratation, l'eau se fixe uniquement sur les surfaces externes des tactoïdes de surface spécifique voisine de 43 $m^2 g^{-1}$ ± 1, la poudre s'effritant pour, finalement, n'être composée que de tactoïdes comportant en moyenne 5 à 6 feuillets élémentaires. On notera qu'au point D, juste avant l'ouverture des espaces interfoliaires, le degré de recouvrement en molécules d'eau des faces externes est voisin de la monocouche.L'évolution de l'enthalpie d'immersion dans l'eau en fonction du prérecouvrement est présentée sur la figure 8.

L'asymptote d'ordonnée 15,0 J g^{-1}, attribuable à l'annulation des forces superficielles susceptibles de structurer les molécules d'eau, est visible dès que la pression relative est égale à 0,75. Elle permet de mesurer la surface externe des tactoïdes, soit 121 $m^2 g^{-1}$. Cette méthode peut être considérée comme absolue dans la mesure où l'encombrement de la molécule d'eau n'est pas utilisée. Cette valeur est très proche de celle obtenue précédemment par adsorption de vapeur d'eau pour les valeurs de pression relative comprise entre 0,14 et 0,27.

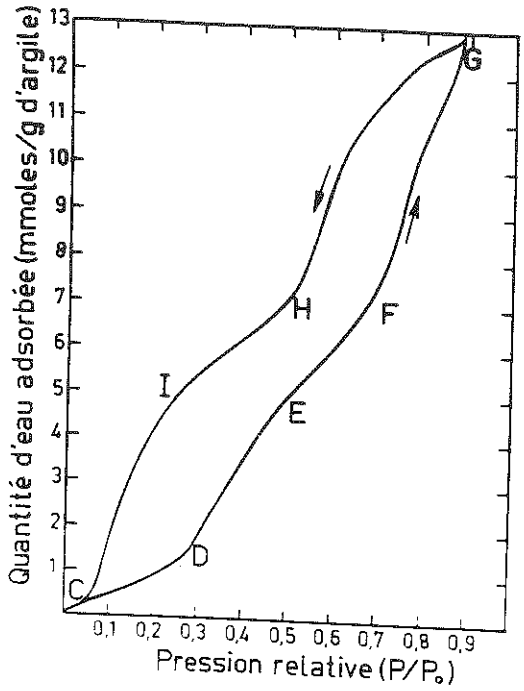


Fig. 7 - Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur la montmorillonite Na

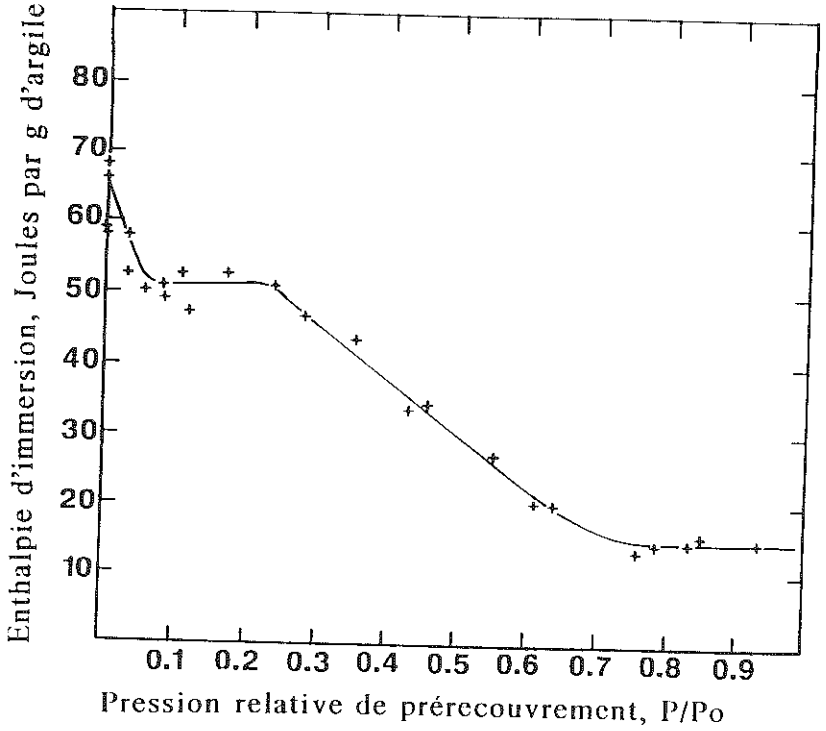


Fig. 8 - Evolution de l'enthalpie différentielle d'immersion dans l'eau en fonction de la pression relative de prérecouvrement

On peut tirer de la comparaison de ces résultats qu'en moyenne la taille des tactoïdes n'est pas influencée par l'immersion lorsque le prérecouvrement en eau sur la face externe est voisin de la monocouche.

La valeur de θ^* ne peut être déduite directement de l'isotherme d'adsorption puisque la quantité d'eau adsorbée correspond à la fois au remplissage des surfaces externes et de l'espace interfoliaire. En attendant les résultats de l'étude R.X. on peut, en première hypothèse, admettre que sur les faces externes des tactoïdes l'affinité de l'eau pour les surfaces est peu différente de celle observée par Hagymassy et al (1969) sur des solides de référence dont la constante énergétique est voisine de celle de la montmorillonite Na. On obtient, pour $P/P_0 \approx 0,75$, $\theta^* \approx 2,5$. Cette valeur donne approximativement l'épaisseur de l'eau liée autour des tactoïdes, soit environ 7,6 Å.

Dans le cas de l'hectorite, les mesures de surfaces spécifiques, obtenues soit par adsorption d'azote (99 $m^2 g^{-1}$), de vapeur d'eau (79 $m^2 g^{-1}$), ou par la méthode de Harkins et Jura (83,7 $m^2 g^{-1}$), sont concordantes . La taille des tactoïdes, ici des lattes, n'est donc pas affectée par l'immersion dans l'eau. L'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau (fig. 9) présente l'allure sigmoïdale classique, traduisant un mécanisme de gonflement à la vapeur d'eau peu important puisque, pour les valeurs de pression relative égales à 0,9, la quantité totale d'eau adsorbée correspond à 3,9 couches d'eau, au lieu de 3,6 dans le cas des échantillons de référence non poreux de Hagymassy et al.1969 L'eau ne pénètre dans l'espace interfoliaire qu'aux valeurs de pression relatives élevées. Dans ce cas, l'épaisseur d'eau liée est voisine de 3,1 couches d'eau, soit 9,3 Å (Fig. 10).

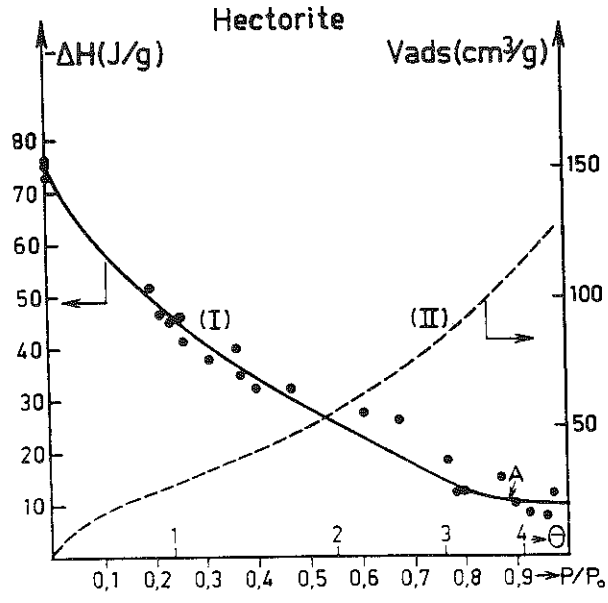


Fig. 9 - Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'hectorite

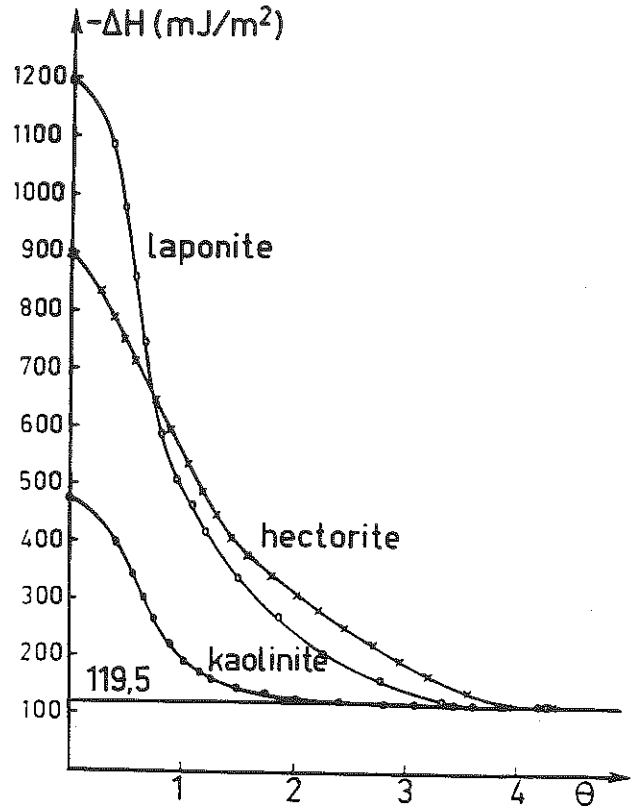


Fig. 10 - Enthalpie d'immersion et degré de prérecouvrement

c) Etude d'une argile fibreuse:la sépiolite (Grillet et al, 1988)

L'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée permet le choix de l'état de référence commun à l'ensemble des méthodes à utiliser (débit 1,24 mg. h^{-1}, pression 4. 10^{-3} torrs). On distingue sur la figure 11 quatre grands domaines correspondant au départ de l'eau zéolitique (domaine I), de la première molécule d'eau liée aux ions magnésium (eau cristallisée) situés en bordure des canaux (domaine II), de la deuxième molécule d'eau cristallisée (domaine III), et de l'eau structurale (domaine IV). Le tableau VII permet de comparer les résultats expérimentaux avec ceux tirés de la formule théorique.

Tableau VII

Les différents types d'eau dans la sépiolite

I	T(°C)	Perte de poids		Type d'eau
		théorique	expérimentale	
Domaine I	25-70	11,2	9,7	zéolitique
Domaine II	70-300	2,78	2,65	cristtalisée
Domaine III	300-650	2,78	2,65	cristallisée
Domaine IV	>650	2,78	2,37	structurale

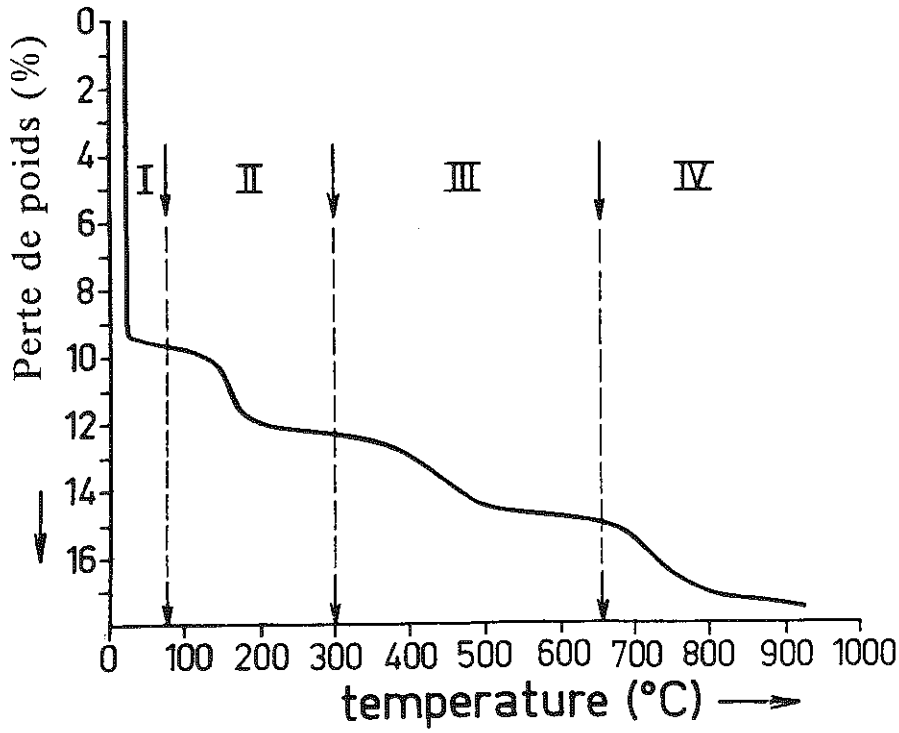


Fig. 11 - A.T.V.T.C. de la sépiolite

La température de prétraitement sera donc voisine de 70°C pour un vide de 10^{-3} torrs.

La microscopie électronique à transmission permet une analyse statistique des fibres monodisperses en ce qui concerne leur épaisseur moyenne voisine de 160 Å. En admettant une section carrée on obtient une surface spécifique externe d'environ 120 $m^2\ g^{-1}$. Cette valeur est confirmée par la méthode absolue de Harkins et Jura utilisant la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau, soit 125 $m^2\ g^{-1}$. La surface spécifique équivalente totale (le mot équivalente est ici utilisé dans la mesure où il s'agit d'un produit microporeux sur lequel les molécules adsorbées ne couvrent pas la même surface que dans le cas d'une surface plane) a été obtenue par volumétrie d'adsorption point par point d'azote, de krypton, de CO_2 à 293 et 273°K, ou continue à l'aide de la calorimétrie d'adsorption basse température en utilisant l'azote ou l'argon. La surface spécifique chute brusquement de 320 $m^2\ g^{-1}$ à 120 $m^2\ g^{-1}$ pour des températures de prétraitements comprises entre 200 et 350°C (fig. 12).

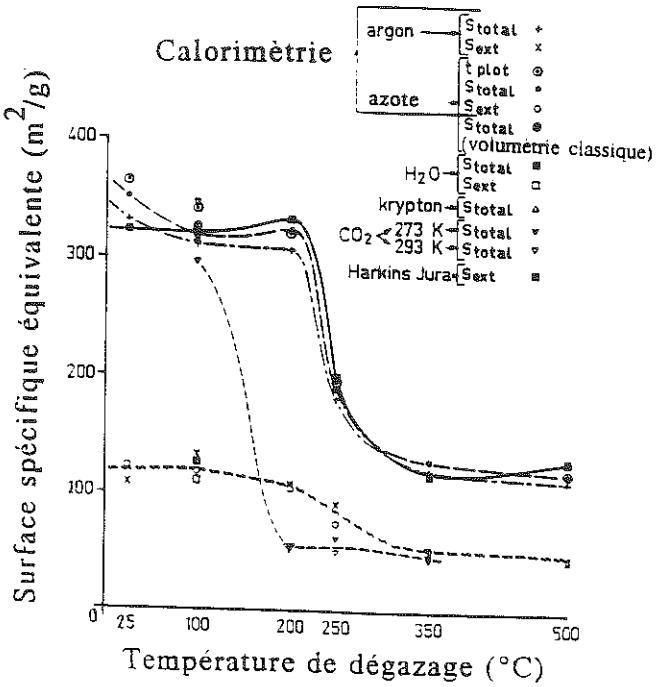


Fig. 12 - Evolution de la surface spécifique en fonction de la temperature de dégazage

Comme déjà décrit par Rautureau et Tchoubar (1976) et Prost (1975), le départ de la première molécule d'eau cristallisée entraîne le basculement de la structure et la fermeture de l'intramicroporosité, d'où la chute de la surface spécifique. La surface spécifique résiduelle correspond à l'adsorption des gaz dans les pores formant l'intermicroporosité dont l'origine est l'association des fibres pour former des amas et sur les surfaces externes des fibres.

La microcalorimétrie d'adsorption basse température permet alors l'étude complète de la microporosité et de son évolution en fonction de la température de prétraitement de la sépiolite dans la mesure où elle permet une analyse très fine de l'adsorption dans des domaines de valeurs de pression relative très faibles où les méthodes conventionnelles n'ont pas accès. La figure 13 présente les résultats obtenus avec l'azote. Pour une température de prétraitement de 25°C ou de 100°C la courbe donnant l'évolution de l'enthalpie différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement peut se diviser en trois domaines :

Le domaine α s'étend de 0 jusqu'au point A. L'enthalpie d'adsorption croît légèrement en fonction du degré de recouvrement ou est constante. Ce comportement est caractéristique de celui observé sur des tamis moléculaires. Le domaine α correspond donc au remplissage de l'intramicroporosité. On a pu montrer que le domaine β (Grillet et al, 1988) correspond au remplissage de l'intermicroporosité et le domaine γ compris entre le point C et la monocouche au remplissage de surfaces externes.

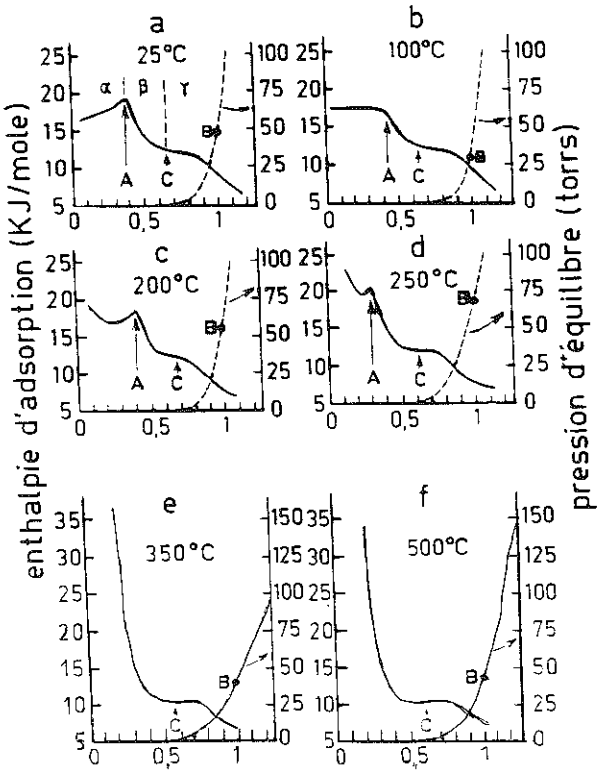


Fig. 13 - Microcalorimétrie d'adsorption basse température azote obtenue sur la sépiolite

L'isotherme d'adsorption obtenue par volumétrie continue est portée sur les mêmes diagrammes dans une représentation non conventionnelle. Le point B correspond à la monocouche. Lorsque la température de prétraitement croît au delà de 200°C le domaine α disparaît totalement : la molécule d'azote n'a plus accès à l'intramicroporosité. Il est alors possible de suivre l'évolution de la porosité exprimée en $cm^3\ g^{-1}$ de gaz liquide en fonction de la température de prétraitement à partir des quantités adsorbées correspondant aux valeurs du degré de recouvrement qui limitent les domaines α, ß. La surface externe étant déduite de l'extension du domaine γ (tableau VIII).

On peut alors émettre les conclusions provisoires suivantes :

- A 25°C, la valeur de l'intramicroporosité est égale à 0,0499 $cm^3\ g^{-1}$. L'azote n'a accès qu'à 20 % de la microporosité théorique d'origine structurale, telle que calculée à partir des données de Rautureau et Tchoubar, 1976 (0,2478 $cm^3\ g^{-1}$). Ce type de porosité disparaît complétement après un traitement de l'échantillon au dessus de 250°C. Les résultats obtenus pour l'argon sont très peu différents.

- L'intermicroporosité diminue progressivement en fonction de la température par suite du frittage des fibres lors du traitement. Ce phénomène s'accompagne d'une baisse de la surface externe de 123 $m^2 g^{-1}$ jusqu'à des valeurs de l'ordre de 48 $m^2 g^{-1}$. Après un traitement à 25°C ou 100°C, les valeurs de la surface spécifiques externe sont proches de celles obtenues à l'aide de la calorimétrie d'immersion ou de la microscopie électronique.

Tableau VIII - Calorimétrie d'adsorption basse température

Résultats obtenus avec l'azote

Température de dégazage (°C)	Domaine	Adsorption d'azote à 77°K			
		S total (1)	VB liq. $cm^3 g^{-1}$ (2)	Vi $cm^3 g^{-1}$ (3)	S ext $m^2 g^{-1}$ (4)
25		351	0,1248		123
	α			0,0499	
	β			0,0312	
100		318	0,1130		119
	α			0,0480	
	β			0,0226	
200		325	0,1156		106
	α			0,0474	
	β			0,0306	
250		190	0,0676		76
	α			0,0187	
	β			0,0226	
350		129	0,0460		55
	β			0,0265	
500		119	0,0423		48
	β			0,0254	

1 = Surface spécifique équivalente.

2 = Capacité de la monocouche obtenue par la méthode du point B, exprimée en $cm^3 g^{-1}$ de gaz liquide.

3 = Volume de la microporosité en $cm^3 g^{-1}$ de gaz liquide.

4 = Surface externe.

L'adsorption de CO_2 par la volumétrie point par point (tableau IX) permet de connaître le volume de l'intramicroporosité et d'accèder à la surface spécifique de l'échantillon. On peut constater que le CO_2 permet de remplir jusqu'à 52 % de l'intramicroporosité lorsque la température de prétraitement n'excède pas 100°C. Très rapidement, ce gaz n'a plus accès à ce type de porosité (fig. 12).

La valeur de la surface externe étant, après traitement à 500°C, très voisine de celle obtenue avec l'azote (tableau VIII et fig.11). La différence de comportement, observée pour l'azote et le CO_2, provient principalement de la valeur de la pression relative de remplissage. Plus elle est faible, plus le remplissage s'effectue dans de bonnes conditions.

Tableau IX

Surface spécifique équivalente et microporosité
calculée par la méthode du t-plot (azote) ou l'équation deDubinin (CO_2)
(volumétrie point par point)

Température de traitement (°C)	Azote à 77°K		CO_2 à 293°K	
	Vo liq. $cm^3 g^{-1}$	S totale $m^2 g^{-1}$	Vo liq. $cm^3 g^{-1}$	S totale $m^3 g^{-1}$
25	0,040	364		
100	0,046	340	0,1293	345
200	0,034	321	0,0208	55
250	0	196	0,0196	52
350	pas de relation linéaire		0,0179	48
500	0	120		

L'utilisation de la volumétrie continue avec un appareillage du type de celui décrit précèdemment (fig. 2), permet de déterminer les isothermes pour les faibles valeurs de la pression relative et rend possible, pour des pressions relatives voisines de $6,1 . 10^{-5}$, l'observation du remplissage de l'intramicroporosité sur une verticale : le volume correspondant étant, pour une température de traitement de 25°C, de 0,0582 $cm^3 g^{-1}$ de gaz liquide. Cette valeur est de 20 % supérieure à celle obtenue par calorimétrie d'adsorption basse température. Dans les mêmes conditions, l'adsorption de CO_2 à 293°K conduit à une valeur de $0,256\ cm^3\ g^{-1}$ très proche de la valeur théorique (valeurs de pressions relatives de remplissage inférieures à $2,8 . 10^{-3}$).

Les isothermes de vapeur d'eau obtenues par gravimétrie d'adsorption et portées dans le plan (degré de recouvrement - soussaturation) (fig. 14) montrent que dès que la température de traitement dépasse 100°C, l'affinité des molécules d'eau pour la sépiolite chute brutalement. Les isothermes se déplacent vers la droite, c'est-à-dire vers les faibles valeurs de la soussaturation et des liaisons normales adsorbat-adsorbant. La même constatation est faite à partir du calcul de la constante énergétique B.E.T. obtenue par traitement des isothermes expérimentales au voisinage de la monocouche : sa valeur passe de 24 à 5,6 et 2,8 lorsque la température de traitement est respectivement de 100, 200 et 500°C.

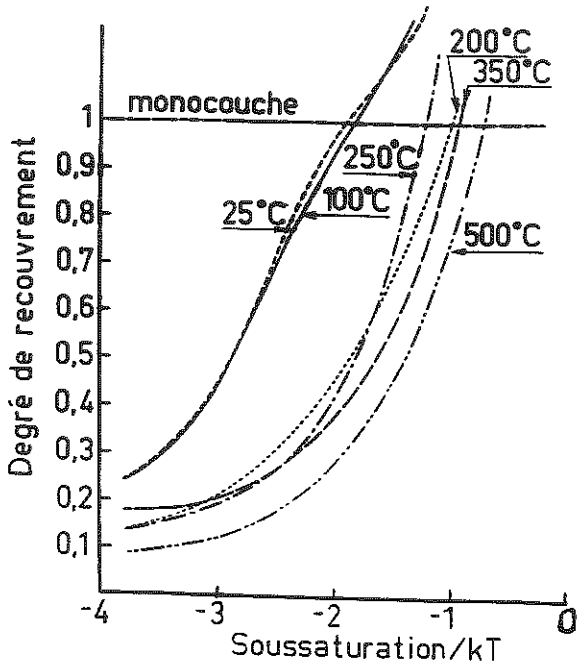


Fig. 14 - Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau portées dans le plan (θ, $\Delta\mu$)

En conclusion :

-L'analyse des résultats obtenus par différentes méthodes permet l'étude de l'évolution en fonction du traitement de deux types de porosité : l'intramicroporosité (ou porosité de structure) et l'intermicroporosité (due à l'association des fibres entre elles) et des surfaces externes.

-L'accessibilité de l'intramicroporosité n'est que partielle pour les molécules du type azote et argon. Elle ne dépasse pas 26 % dans le cas de l'azote, même dans les conditions de travail les plus favorables, c'est-à-dire permettant un remplissage aux faibles valeurs de pression relative. Elle peut être complète à 293°K si l'on utilise le CO_2 comme adsorbant.

-L'intramicroporosité disparaît dans le cas de la plupart des adsorbats lorsque la température de traitement est telle que la structure a basculé, c'est-à-dire entre 200 et 300°C. Ce phénomène s'accompagne d'une brusque diminution de la surface spécifique équivalente. Elle n'est plus accessible pour le CO_2 dès que la température de traitement est supérieure à 200°C.

-L'affinité de l'eau pour les surfaces de la sépiolite chute brutalement dès que la température de traitement est supérieure à 100°C.

CONCLUSIONS

L'étude des propriétés texturales des argiles nécessite une approche pluridisciplinaire d'autant plus importante, quant au choix des méthodes à mettre en oeuvre, que le problème à résoudre est compliqué : l'utilisation par exemple de l'analyse thermique à cinétique de transformation constante pour le choix de l'état de référence, ou de la calorimétrie d'immersion dans l'eau pour la mesure des surfaces externes est une nécessité. L'utilisation des autres méthodes dépend, au cas par cas, du problème à résoudre.

BIBLIOGRAPHIE

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. (1951) The determination of pores volume and area distribution in porous substances. Computation of nitrogen isotherm. J.Am.Chem. Soc., 73, 373-380.

Brauner K., Preisinger A. (1959) Struktur and Entstehung des Sepioliths.Tschermarks Miner. Petr.Mitt., 6, 120-140.

Brindley G.K. (1959) X-ray and electron diffraction data for sepiolite. Amer. Mineral., 44, 495-500.

Bruant M. (1986) Etude de la destabilisation de suspensions de montmorillonite par les polymères organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat d'Université, INPL, Nancy, 217 pages.

Caillère S., Hénin S, Rautureau M. (1982) Minéralogie des argiles. Masson Ed., tome 2, 188 pages.

Cases J.M.,MutaftschievB.(1968) Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkyl-amine à l'interface solide-liquide. Surface Science, 9, 57-72.

Cases J.M., Touret C., Vestier D. (1971) Etude des phénomènes électrochimiques par titration potentiométrique et électrophorèse: Cas de la kaolinite.C.R.Acad.Sc. Paris, série C, 272,728-731.

Cases J.M., Sauret G. (1975) Valorisation des kaolins des Charentes. Aptitude au couchage du papier. Compte-rendu de fin de contrat D.G.R.S.T. n° 73.7.1807, 162 pages.

Cases J.M. (1979) Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide: Thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants. Bulletin de Minéralogie, 102, 684-707.

Cases J.M., Delon J.F., François M., Mercier R. (1981) Organisation de l'eau dans les milieux poreux ou concentrés en solides. Compte-rendu d'une recherche financée par la D.G.R.S.T. 78.07.022, 151 pages.

Cases J.M., François M. (1982) Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. Agronomie, 2, 931-939.

Cases J.M., Lietard O., Yvon J, Delon J.F. (1982) Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques superficielles de kaolinites désordonnées. Bulletin de Minéralogie 105, 439-455.

Cases J.M., Poirier J.E., Canet D. (1985) Adsorption à l'interface solide-solution aqueuse des tensio-actifs ioniques : Les systèmes à forte liaison normale adsorbat - adsorbant et surface hétérogène. Solid-Liquid Interaction in Porous Media, Collection Colloques et Séminaires, 42, 335-370. Editions Technip, 705 pages.

Cases J.M. (1985) Rapport interne.

Cases J.M., Cunin P. Grillet Y., Poinsignon C., Yvon J.(1986) Méthods of analysing morphology of kaolinites: Relation between cristallographic and morphological properties. Clays Minerals, 21, 55-68.

Cunin P. (1977) Adsorption des ions alkylammonium sur les kaolins:Cristallinité et hétérogénéité superficielle. Thèse de Docteur d'Etat, mention Sciences Physiques, INPL, Nancy, 158 pages.

de Boer J.M., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P.,Van den Heuvel A., Osinga Th.J. (1966) The t-curve of multimolecular N_2 adsorption. J. Colloid Interface Sci., 21, 405-414.

Delon J.F., Dellyes R. (1967) Calcul du spectre de porosité de minéraux phylliteux. C.R. Acad. Sc. Paris, série D, 265, 1161-1164.

Delon J.F., Liétard O., Cases J.M., Yvon Y. (1986) Détermination of porosity of platy materials using slit-shaped and bevelled pores. Clay Minerals, 21, 365-376.

Emmett P.H., Brunauer J; (1937) The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area by ion synthetic ammonia. J. Am. Chem. Soc. 59, 1553-1564.

Fripiat J.J., Cases J.M., François M., Letellier M. (1982) Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay syspensions and gels. J. Coll. Interf. Sci., 89, 378-400.

Grillet Y., Cases J.M., François M., Rouquerol J., Poirier J.E. (1988) Modification of the porous structure area of sepiolite under vacuum thermal treatment. Clay and Clay Minerals, 36, 233-242.

Hagymassy J., Brunauer S., Mikhail R.Sh. (1969) Pore structure analysis by water vapor adsorption. I.t-curve for water vapor. J. Coll. Interf. Sci., 29, 485-491.

Harkins W.D. (1952) The physical chemistry of surface films. Reinhold, New York, 411 pages.

Liétard O. (1977) Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallochimiques et morphologiques des kaolins. Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy, 345 pages.

Liétard O., Yvon J., Delon J.F., Mercier R., Cases J.M. (1986) Determination of the basal and lateral surfaces of kaolins : Variation with types and crystalline defects. In P. Somasundaran Ed. Fine Particles Processing, vol. 1, AIME Pub., 558-582.

Mering J.,Oberlin A. (1971) The electron optical investigation of clays. J.A. Gard Ed. The Mineralogical Society, London, 193-229.

Michot L., François M., Cases J.M. Continuous volumetric procedure for gas adsorption. A mean to study surface heterogeneity. Submitted to Langmuir.

Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J. (1979) Calorimetric determination of surface areas : Possibilities of a modified Harkins and Jura procedure. J. Coll. Interf. Sci., 68, 21-31.

Pierce C. (1953) Computation of pore size from physical adsorption data. J. Phys. Chem., 57, 149-152.

Poirier J.E. (1984) Etude des mécanismes accompagnant l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur les solides, dans le cas des sytèmes à interactions faibles. Application à la récupération par voie chimique du pétrole contenu dans les gisements gréseux. Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, INPL, Nancy, 328 pages.

Poirier J.E., François M., Cases J.M. (1987) Study of water adsorption on Na montmorillonite : New data owing to the use of a continuous procedure. In A.T. Liapis Ed. Fundamentals of Adsorption. A.I.Ch.E. Pub. New York., 473-482.

Prost R. (1975) Etude de l'hydratation des argiles. Interactions eau-minéral et mécanisme de rétention de l'eau. Ann. Agron., 26, 401-461.

Range K.L., Range A., Weiss A. (1969) Fire-clay type kaolinite of fire-clay mineral ? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. Proc. Int. Clay Conference, Tokyo, 1, 3-13.

Rautureau M., Tchoubar D. (1976) Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction. Relations with physical properties. Clays and Clay Minerals, 24, 43-49.

Rouquerol J. (1970) L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante. J. Thermal Analysis, 2, 123-140.

Rouquerol J. (1972) Calorimétrie d'adsorption aux basses températures. I. Thermochimie. CNRS Pub. Paris, 538 pages.

Rouquerol F., Rouquerol J., Thevand G., Triaca M. (1985) Desorption of chemisorbed species : its study by controlled rate thermal analysis. Surface Science, 239-244.

Rouquerol J., Rouquerol F., Grillet Y., Ward R.J. (1988) A Critical assesment of quasi equilibrium gas adsorption techniques in volumetry, gravimetry, calorimetry. In K.K. Kunger Ed. Characterization of Porous Solid. Elsevier Pub, 67-75.

Rouquerol J. (1989) Reciprocal thermal analysis. The hidden face of thermal analysis. Thermodynamica Acta , 144, 209-224.

Sing K.S.W., Everett D.H., Haril R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewka T. (1985) Reported physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57, 603-619.

CHAPITRE II

RELATIONS EAU-ARGILE : STRUCTURE ET GONFLEMENT DES MATERIAUX ARGILEUX

R. PROST

Les vestiges archéologiques nous révèlent que l'homme connaît depuis la plus haute antiquité les propriétés remarquables de l'argile selon qu'elle est malaxée avec de l'eau ou qu'elle est mise à sécher. Il utilisa ce matériau pour façonner des objets familiers (poteries, statuettes,...) mais aussi pour faire les briques qui servirent à la construction d'édifices tout à fait imposants (ziggourats,...).

Bien que les propriétés physiques de l'argile en fonction de la teneur en eau soient connues depuis fort longtemps force est de constater que nous n'en avons pas, encore aujourd'hui, compris totalement l'origine. L'objet de cet article est de faire le point de l'état des connaissances acquises sur les relations eau-argile et sur les conséquences qui en résultent quant à la structure et au gonflement des matériaux argileux.

On se propose d'aborder dans une première partie les questions relatives à l'affinité de l'eau pour l'argile en traitant de la réalisation de l'isotherme de sorption d'eau sur tout le domaine d'activité de l'eau ($0 < a_w < 1$). Puis, dans une deuxième partie, on montrera comment l'application du formalisme de FRENKEL-HALSEY-HILL (FHH) à l'isotherme permet de préciser, en fonction de a_w, la nature des mécanismes qui interviennent dans la rétention de l'eau. Ayant ainsi défini les domaines de a_w pour lesquels l'un et/ou l'autre des mécanismes intervient on s'attache dans une troisième partie à préciser pour chacun de ces domaines l'état et la localisation de l'eau retenue par les matériaux argileux. C'est dans une quatrième partie qu'une hypothèse est avancée pour expliquer le

phénomène de gonflement-retrait des argiles.

I - REALISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION D'EAU SUR TOUT LE DOMAINE D'ACTIVITE DE L'EAU ($0 < a_w < 1$).

Les isothermes d'adsorption d'eau, qui représentent les quantités d'eau fixée par l'échantillon en fonction de l'activité de l'eau a_w, caractérisent l'affinité de l'argile pour l'eau. Ces courbes sont obtenues par des méthodes différentes selon la valeur de a_w.

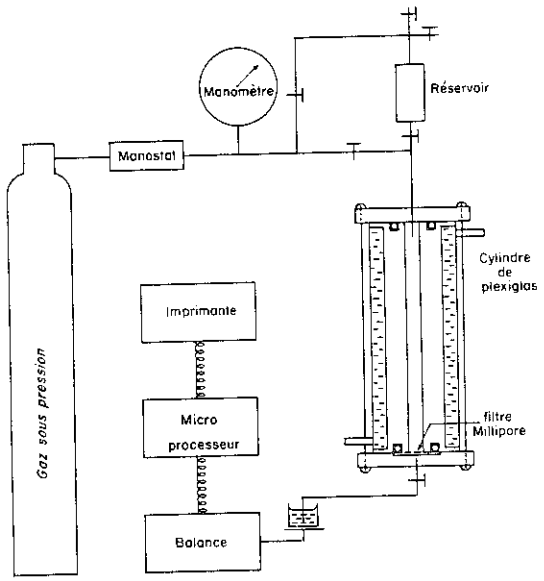


Fig. 1 - Dispositif de filtration sous pression.

1°) Obtention des isothermes pour $0 < a_w < 0,98$.

Elles sont faites en plaçant l'échantillon dans une enceinte thermostatée (généralement un dessiccateur) à l'intérieur de laquelle on contrôle a_w par des mélanges de $H_2SO_4 + H_2O$ ou par des solutions saturées de différents sels. Les difficultés inhérentes à l'obtention d'enceintes parfaitement isothermes font que pour les fortes valeurs de a_w ($a_w > 0,98$) il n'est plus possible d'utiliser cette méthode. En effet il y a toujours un point de l'enceinte à une température légèrement inférieure sur lequel l'eau va se

condenser aux fortes valeurs de a_w. C'est pour cette raison que les isothermes d'adsorption ou de désorption d'eau obtenues par cette méthode dite du "dessiccateur" ne couvrent généralement qu'une partie du domaine d'activité de l'eau a_w ($0 < a_w < 0,98$).

2°) **Obtention des isothermes pour $0,98 < a_w < 1$.**

On doit pour $0,98 < a_w < 1$ utiliser une autre méthode : la filtration sous pression (PROST, 1984). Plusieurs auteurs (BOURRIE et PEDRO, 1979 ; SPOSITO, 1981) ont montré que la pression P du gaz appliquée dans le dispositif (Fig.1) est reliée, à l'équilibre, à l'enthalpie libre ΔG du système eau-argile par la relation :

$$\Delta G = -\bar{v}P = RT\text{Log}a_w \qquad (1)$$

où :

$\bar{v}$ est le volume molaire partiel de l'eau,
R la constante des gaz parfaits,
T la température,
a_w l'activité de l'eau.

Ce dispositif permet en contrôlant P de contrôler a_w. Lorsqu'on sait qu'une variation de la pression appliquée de 10 à 500 mbar fait passer, selon (1), l'activité de l'eau de $a_w = 0,999993$ à $a_w = 0,999637$ et que la pression peut être contrôlée à quelques mbar près, on imagine avec quelle précision ce dispositif permet le contrôle de a_w dans le domaine des fortes activités de l'eau.

Le principe de la mise à l'équilibre du système argile-eau pour une valeur de a_w est différent avec l'un et l'autre des dispositifs (SPOSITO, 1981). Dans la méthode du "dessiccateur" c'est la pression relative de vapeur d'eau $p/p_o = a_w$ qui fixe, selon la loi de KELVIN, la courbure du ménisque et, par conséquent, la quantité d'eau retenue, alors que dans le dispositif de filtration c'est la pression qui fixe la courbure du ménisque et par conséquent la quantité de soluté retenu. On montre expérimentalement (KOUTIT, 1989) que l'on ne peut construire l'isotherme de désorption d'eau sur tout le domaine

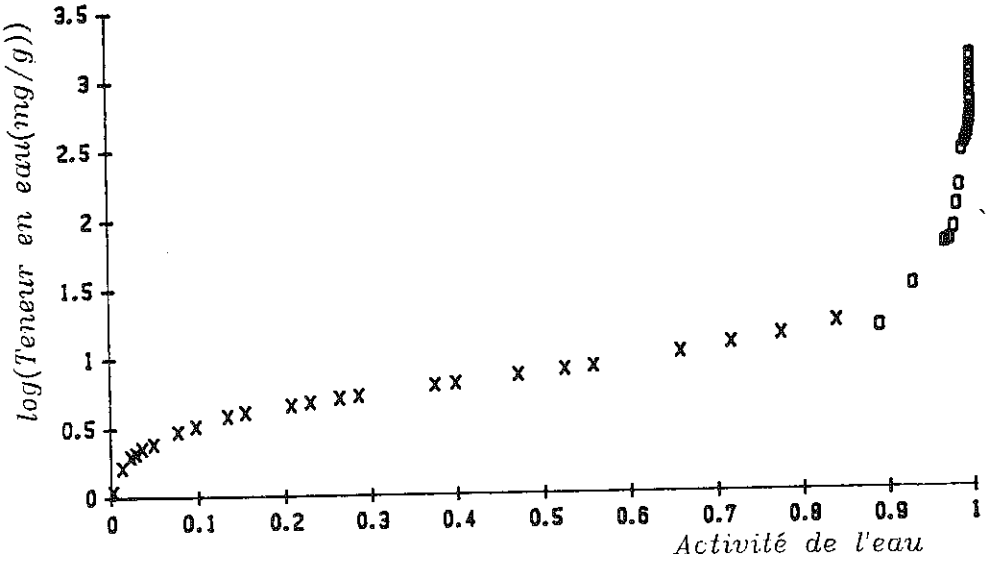


Fig. 2 - Isotherme de désorption de l'eau d'une kaolinite < 50 µm. Les points (O) ont été obtenus avec le dispositif de filtration sous pression et les points (*) en contrôlant l'humidité relative de l'air avec des mélanges de (H_2SO_4 + H_2O).

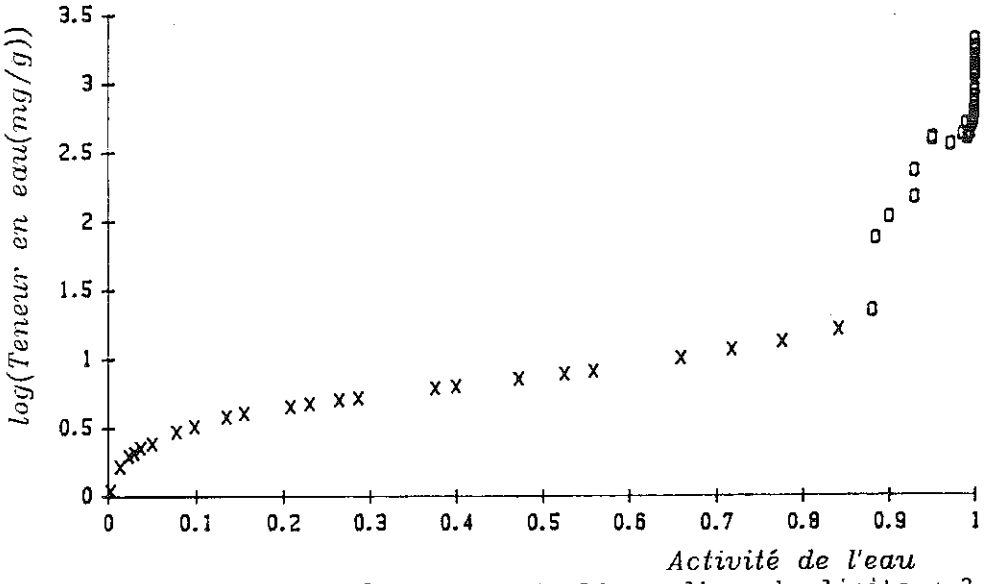


Fig. 3 - Isotherme de désorption de l'eau d'une kaolinite < 2 µm. Les points (O) ont été obtenus avec le dispositif de filtration sous pression et les points (*) en contrôlant l'humidité relative de l'air avec des mélanges de H_2SO_4 + H_2O.

d'activité de l'eau ($0 < a_w < 1$), en utilisant les données acquises avec la méthode du "dessiccateur" et celle de la filtration sous pression, que si la force ionique de la solution dans laquelle est dispersée l'argile est nulle.

Pratiquement, pour éviter les difficultés liées à l'hystérèse, on commencera par déterminer les valeurs fournies par le dispositif de filtration sous pression, puis on placera un des échantillons obtenus avec ce dispositif dans un dessiccateur où p/p_o est contrôlé par des mélanges de H_2SO_4 + H_2O.

L'expérience a été réalisée avec cinq échantillons d'argile dispersée dans de l'eau pure :

- la fraction < 50 µm d'une kaolinite,
- la fraction < 2 µm de la même kaolinite,
- la sépiolite,
- la xonotlite,
- le talc.

La kaolinite vient de GEORGIE. La fraction < 50 µm correspond à l'échantillon passé au travers d'un tamis de 50 µm. La fraction < 2 µm a été obtenue par sédimentation en amenant tout d'abord la suspension à pH = 9,5 pour la disperser. La xonotlite est un silicate de calcium de synthèse dont la formule est :

$$6\ CaO,\ 6\ SiO_2,\ H_2O$$

Ce minéral ne présente pas de déficit de charge positive (ANTON, 1980). Le talc provient du gisement de LUZENAC (France). L'échantillonnage a été fait de telle manière que la poudre de talc ne contienne pas de chlorite.

Les figures 2, 3, 4 et 5 donnent les isothermes de désorption d'eau obtenues avec chacun des échantillons étudiés.

On note que le raccordement des points expérimentaux obtenus avec la méthode du "dessiccateur"et par filtration sous

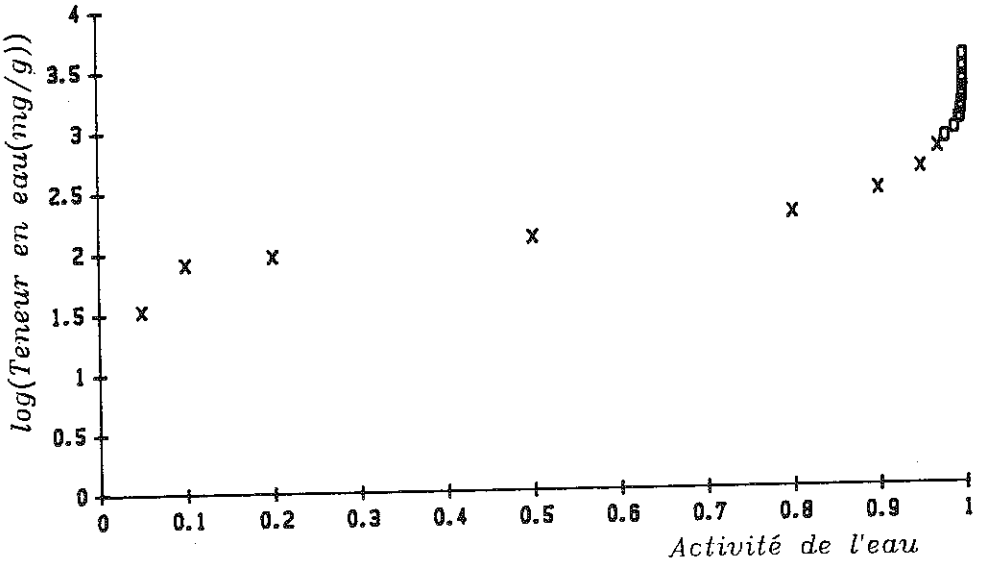


Fig. 4 - Isotherme de désorption de l'eau d'une sépiolite. Les points (O) ont été obtenus avec le dispositif de filtration sous pression et les points (*) en contrôlant l'humidité relative de l'air avec des mélanges de (H_2SO_4 + H_2O).

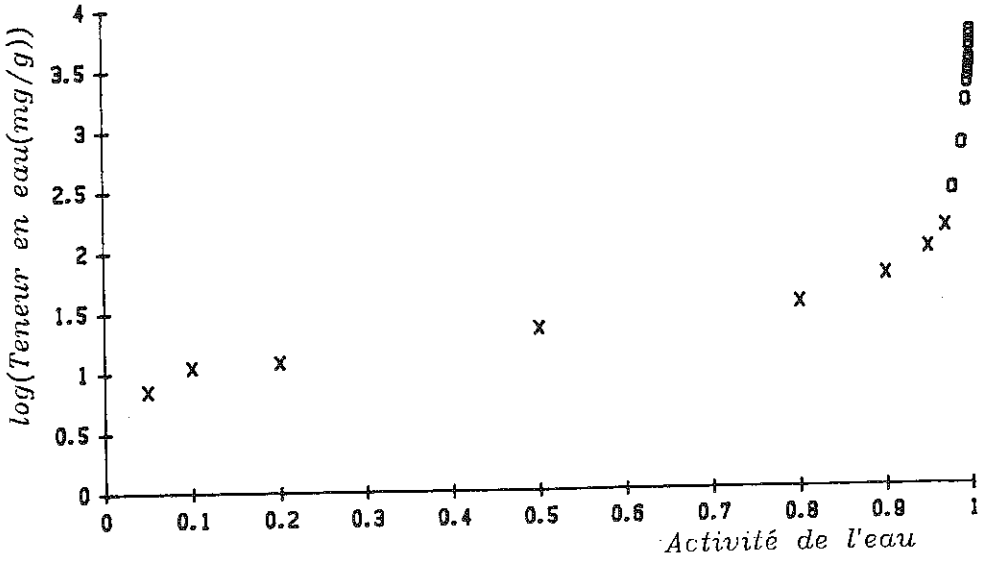


Fig. 5 - Isotherme de désorption de l'eau d'une xonotlite. Les points (O) ont été obtenus avec le dispositif de filtration sous pression et les points (*) en contrôlant l'humidité relative de l'air avec un mélange de H_2SO_4 + H_2O.

pression est tout à fait satisfaisant. On voit, dans le cas de la kaolinite < 50 µm, un épaulement sur la courbe aux fortes valeurs de a_w. Un épaulement semblable est observé avec la kaolinite < 2µm mais pour des valeurs de a_w plus faibles. Aucun épaulement n'est observé dans le cas de la sépiolite et de la xonotlite.

Par analogie avec ce que l'on observe sur les isothermes de désorption de gaz condensés à leur température de liquéfaction dans des matériaux finement divisés (GREGG et SING, 1967), les épaulements observés avec la kaolinite sont dus à la vidange des pores qui résultent de l'arrangement des particules et des agrégats. Ces pores ont, par conséquent, des rayons de constriction plus grands dans le cas de la kaolinite < 50 µm que dans celui de la kaolinite < 2 µm. Ce qui explique que l'épaulement se produise à des valeurs de a_w plus grandes dans le cas de la kaolinite < 50 µm que dans celui de la kaolinite < 2 µm.

II - INTERPRETATION PHYSICOCHIMIQUE DE L'ISOTHERME DE DESORPTION D'EAU SUR TOUT LE DOMAINE D'ACTIVITE DE L'EAU ($0 < a_w < 1$)

L'obtention de l'isotherme de désorption d'eau pour $0 < a_w < 1$ autorise l'application de formalismes représentant, en particulier, le phénomène de sorption multicouches c'est-à-dire l'adsorption ou la désorption d'une couche monomoléculaire d'eau sur un film formé de n couches.

1°) Le formalisme de FRENKEL-HALSEY-HILL (FHH)

FRENKEL (1946), HALSEY (1948) et HILL (1952) ont indépendamment suggéré qu'aux pressions relatives élevées, lorsque le film adsorbé est formé de plusieurs couches monomoléculaires, que l'isotherme pouvait être décrite par la relation suivante :

$$\log\left(\frac{p}{p_o}\right) = -\frac{k}{w^r} \qquad (2)$$

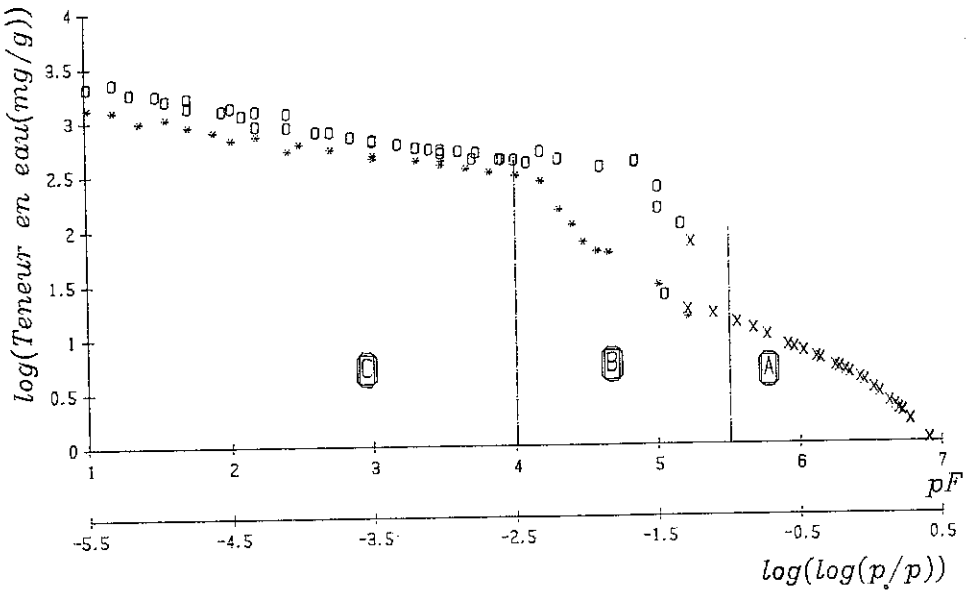


Fig. 6 - Représentation de FHH des isothermes de désorption d'eau de la kaolinite < 50 µm (*) et de la kaolinite < 2 µm (O, X). Les points * et O ont été obtenus avec le dispositif de filtration sous pression et X avec le "dessiccateur".

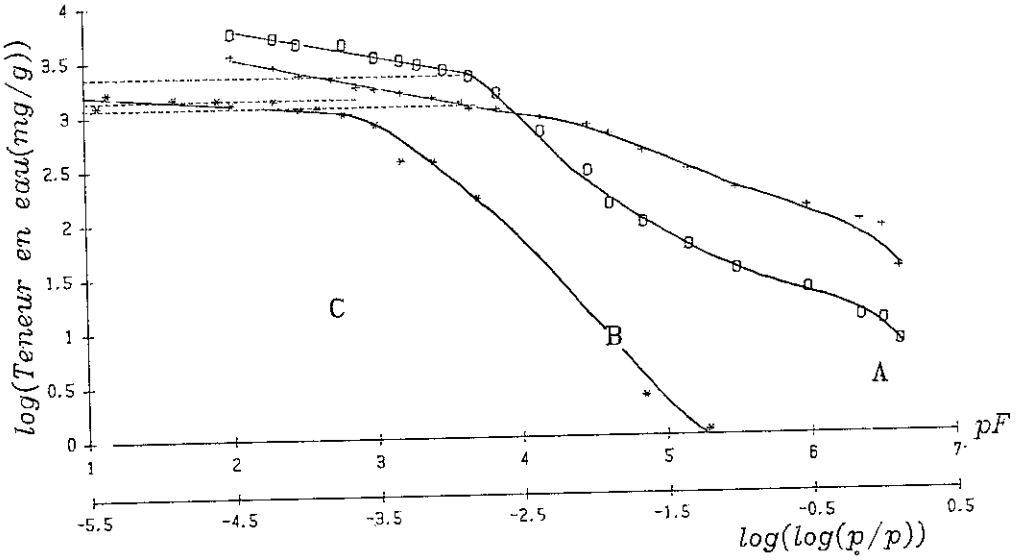


Fig. 7- Représentation de FHH des isothermes de désorption d'eau de la sépiolite (+), la xonotlite (O), le talc (*).

où w est la masse d'eau ou de gaz adsorbé par unité de masse de solide pour p/p_o donné, et k comme r sont des constantes caractéristiques de l'état de la surface du solide, du soluté, de la taille et de la géométrie des particules ou des grains (ZETTLEMOYER, 1969 ; ADKINS et al., 1986). La représentation de FHH est obtenue en portant log w en fonction de log log p_o/p (cette représentation est équivalente à celle qui consiste à porter log w en fonction du pF).

2°) Application du formalisme de FHH aux isothermes de désorption d'eau obtenues pour $0 < a_w < 1$

L'application du formalisme de FRENKEL-HALSEY-HILL (FHH) aux données des isothermes de désorption de gaz a permis à PIERCE (1960) et CARROTT et al. (1982) de préciser les domaines de a_w où les mécanismes de sorption multicouches et/ou de condensation capillaire interviennent. Par analogie à ce qui a été fait à partir des isothermes de désorption de gaz et en s'inspirant du travail de HALSEY (1948) qui appliqua cette équation à l'isotherme d'adsorption d'eau sur l'anatase, le formalisme de FHH a été appliqué aux données des isothermes de désorption d'eau obtenues avec les deux échantillons de kaolinite, la sépiolite, la xonotlite et le talc. On distingue sur chacune des courbes représentées sur les Fig. 6 et 7 trois domaines A, B et C. Le domaine C où la représentation de FHH est linéaire, correspond aux fortes activités de l'eau qui sont contrôlées avec le dispositif de filtration sous pression. Il est suivi d'une partie sigmoïdale B correspondant à une diminution rapide de la teneur en eau w et, pour finir, le domaine A qui couvre les valeurs de a_w contrôlées par la méthode du "dessiccateur". L'existence d'un domaine linéaire indique que pour ces valeurs de a_w, le phénomène de sorption multicouches gouverne le processus de rétention de l'eau par l'argile. On note par ailleurs que la partie sigmoïdale B est décalée vers les faibles valeurs de a_w quand on passe de la kaolinite < 50 µm à la kaolinite < 2µm. Cette partie de la courbe est attribuée à la vidange des pores qui résultent de l'arrangement des particules et des agrégats. En effet, la teneur en eau à partir de laquelle l'échantillon se désature

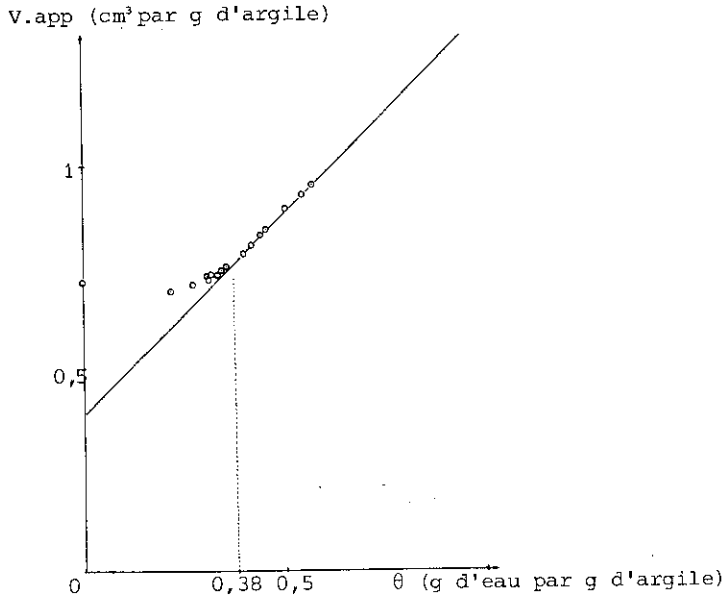


Fig. 8- Représentation de HAINES : détermination du point d'entrée d'air d'une pâte de kaolinite.

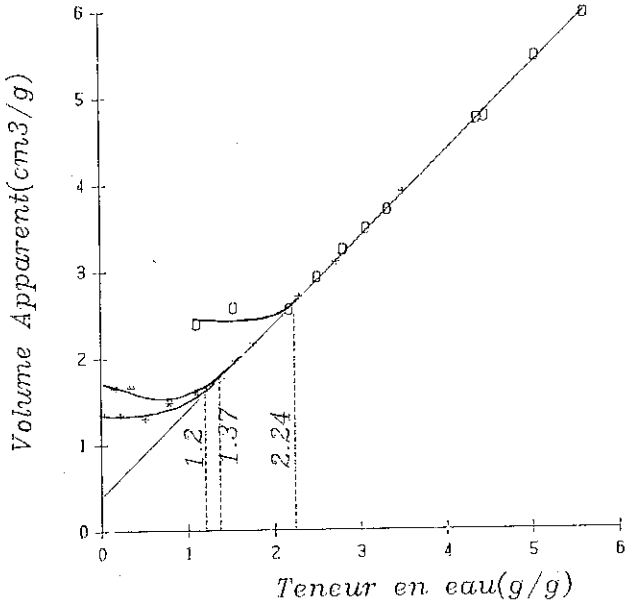


Fig. 9- Représentation de HAINES : détermination des points d'entrée d'air dans des pâtes de sépiolite (+), xonotlite (O), talc (*).

(point d'entrée d'air) (Fig. 8 et 9) correspond à la limite entre les domaines B et C. Enfin le point d'inflexion vertical observé sur les isothermes de désorption (Fig. 2, 3, 4 et 5) correspond à la même valeur de a_w que le point d'inflexion de la représentation de FHH. Ceci conforte l'interprétation selon laquelle le domaine B est dominé par le processus de vidange des pores.

La rétention de l'eau par l'argile dans le domaine A est due à l'eau adsorbée sur les sites hydrophiles de l'argile (groupes OH de surface pour la kaolinite et la xonotlite, cations Mg^{++} des bords des lattes pour la sépiolite ou des bords des feuillets pour le talc) ou qui se condense aux points de contact entre les particules ou les grains. On ne distingue sur la courbe de FHH obtenue avec le talc (Fig. 7) que les domaines C et B. Le domaine A n'existe pratiquement pas à cause du très petit nombre de sites hydrophiles que porte le talc. Ces derniers sont localisés sur les bords des feuillets.

On remarque que sur les systèmes étudiés, la partie de l'isotherme où les points obtenus par la méthode du "dessiccateur" et ceux fournis par le dispositif de filtration sous pression se rejoignent, correspond à la partie sigmoïdale de la courbe de FHH. Ceci explique qu'on n'ait porté qu'une attention toute relative à la désaturation de ces systèmes.

Les courbes de FHH obtenues avec la montmorillonite-Ca et la montmorillonite-Na décrites par TESSIER (1984) (Fig. 10) révèlent l'existence d'un domaine C dont la limite inférieure de linéarité ne correspond pas au point d'entrée d'air qui se situe à des activités de l'eau beaucoup plus faibles (TESSIER, 1975). Pour la montmorillonite-Ca la fin du domaine C correspond à une valeur de $p/p_o = a_w$ à partir de laquelle BEN RAHIEM (1983) montre par diffusion des RX aux petits angles une augmentation au sein de la pâte de la taille des agrégats d'argile. Or, si la taille des agrégats augmente l'aire de la surface sur laquelle se développe le phénomène de sorption multicouches diminue, ce qui modifie les propriétés de rétention d'eau de l'argile. Dans le cas de la

montmorillonite-Na on note l'existence d'une partie sigmoïdale pour des valeurs de a_w qui pourraient correspondre au domaine B alors que le système est saturé en eau. Les limites de teneurs en eau correspondant à cette sigmoïde coïncident avec le passage des feuillets de montmorillonite-Na de 4 à 2 nm (NORRISH, 1954) et confirmé depuis par PONS (1980). Ceci explique que la partie sigmoïdale B observée avec la montmorillonite-Na puisse correspondre à un départ important d'eau sans qu'il y ait désaturation.

La représentation de FHH apporte des précisions sur l'état et la localisation de l'eau dans les argiles. Elle permet, en outre, de préciser les domaines d'activité de l'eau correspondant à l'un et/ou l'autre des mécanismes qui interviennent dans le phénomène de rétention de l'eau par les argiles : c'est-à-dire l'hydratation des sites hydrophiles, la condensation capillaire aux points de contacts entre les particules ou les grains, la sorption multicouches et la condensation dans les pores qui résultent de l'arrangement des particules ou des agrégats. La question est maintenant de connaître l'état et la localisation de l'eau dans le système eau-argile.

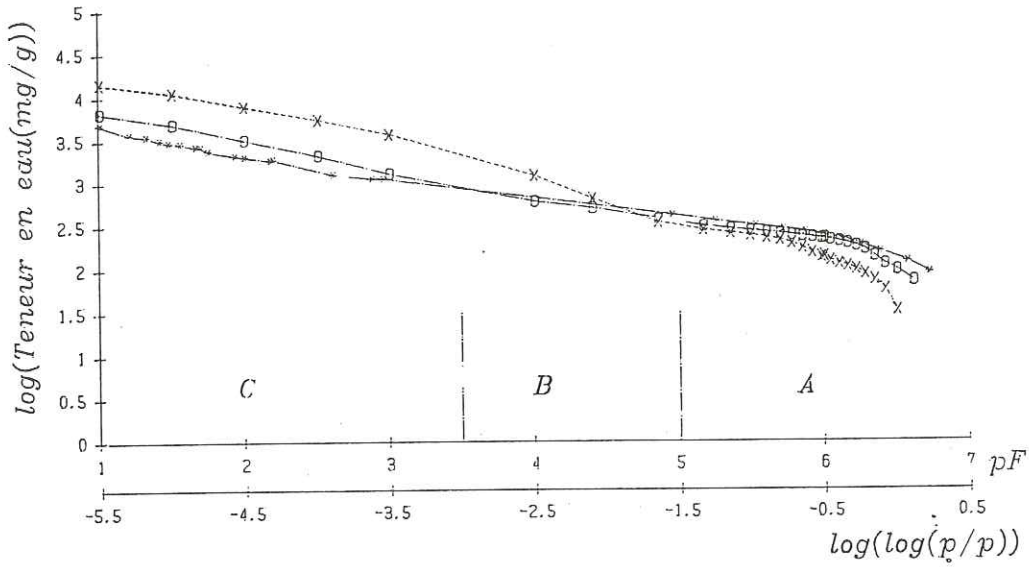


Fig. 10 - Représentation de FHH des isothermes de désorption d'eau de la montmorillonite-Na (X), de la montmorillonite-Ca (O), de l'hectorite-Ca (*).

III - ETAT ET LOCALISATION DE L'EAU RETENUE PAR LES MATERIAUX ARGILEUX.

On se propose de considérer successivement les trois domaines A, B et C qui ont été identifiés grâce à la représentation de FHH.

1°) Domaine A : adsorption de l'eau sur les sites hydrophiles de l'argile et condensation capillaire aux points de contact entre les particules ou les grains.

Plusieurs chapitres d'ouvrages et des articles de synthèse ont été rédigés sur ce sujet (FARMER, 1978 ; SPOSITO et PROST, 1982). On s'attachera ici à préciser l'état et la localisation de l'eau au cours des premières étapes du processus de l'hydratation.

a - Etat de l'eau adsorbée sur l'argile.

Plusieurs ensembles de données caractérisent l'état de l'eau adsorbée sur les argiles. Il y a celles fournies par l'analyse thermopondérale, l'analyse thermique différentielle, la calorimétrie (chaleur d'immersion,...) mais aussi celles tirées des isothermes d'adsorption et de désorption d'eau. Elles sont complémentaires.

L'analyse thermopondérale comme l'analyse thermique différentielle révèlent la présence de plusieurs types de molécules d'eau qui n'existent pas nécessairement lorsque l'argile est hydratée. C'est ainsi qu'on observe plusieurs départs d'eau sur la courbe d'analyse thermopondérale de la sépiolite : un pour l'eau zéolitique et deux pour l'eau de cristallisation (Fig. 11). L'analyse thermique différentielle a été utilisée pour étudier les mécanismes de l'hydratation de montmorillonites saturées par différents cations (HENDRICKS et al., 1940 ; PROST, 1975-a). La méthode consiste à mesurer l'apport de chaleur nécessaire pour éliminer l'eau d'échantillons préalablement conditionnés dans des atmosphères où la pression relative de vapeur d'eau p/p_o est contrôlée.

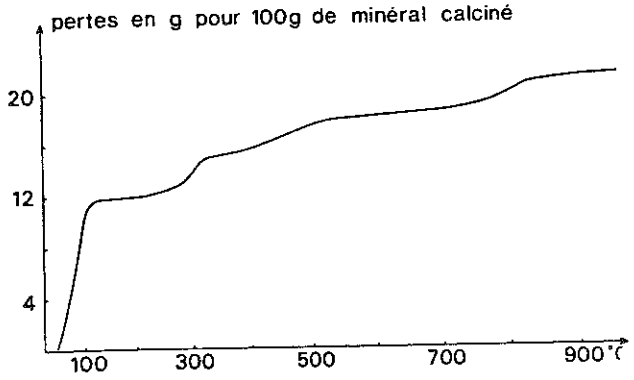


Fig. 11 - Courbe d'analyse thermopondérale de la sépiolite.

Les courbes de la Fig. 12 obtenues avec l'hectorite saturée avec différents cations montrent le rôle du cation dans les premières étapes du processus d'hydratation. On peut aussi, à partir des échantillons conditionnés comme il a été dit plus haut, déterminer les chaleurs d'immersion en mesurant à l'aide d'un microcalorimètre la quantité de chaleur dégagée pour hydrater complètement l'échantillon. L'état de l'eau est alors caractérisé par la température à laquelle elle est éliminée ou par l'énergie absorbée ou perdue.

L'isotherme d'adsorption ou de désorption d'eau donne la quantité d'eau fixée par l'argile en fonction de l'activité de l'eau a_w. L'état de l'eau est alors caractérisé par la valeur de a_w pour laquelle elle est adsorbée ou désorbée. La réalisation des isothermes d'adsorption à différentes températures permet par application de la formule de Clapeyron de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption.

Une revue des propriétés thermodynamiques de l'eau adsorbée sur l'argile a été faite par SPOSITO et PROST (1982).

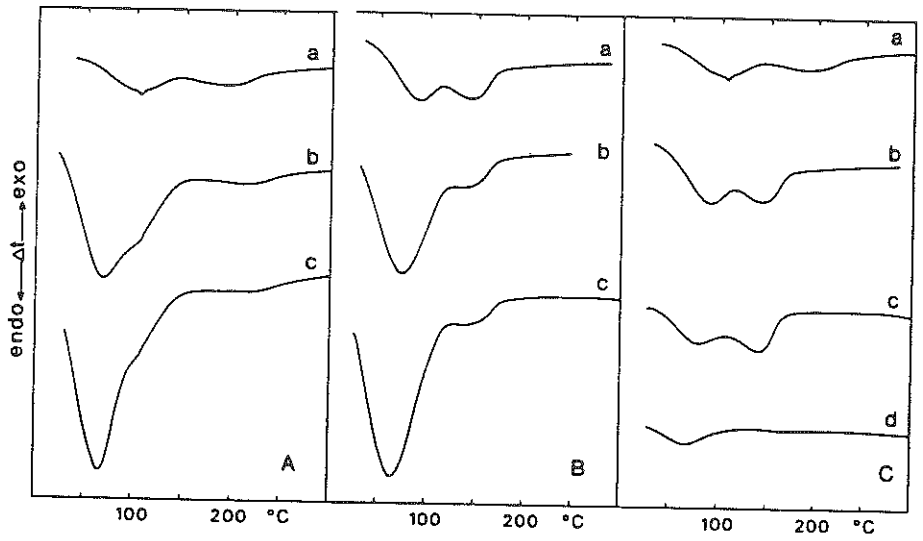


Fig. 12 - Courbes d'analyse thermique différentielle de l'hectorite.

A : Hectorite-Mg. Les courbes a, b et c correspondent respectivement à l'argile conditionnée dans une humidité relative de 0 puis 20 et 50 p. 100.

B : Hectorite-Ca. Les courbes a, b et c correspondent respectivement à l'argile conditionnée dans une humidité relative de 0 puis 20 et 50 p. 100.

C : Courbes d'analyse thermique différentielle de l'hectorite conditionnée dans une humidité relative de 0 p. 100. Les courbes a, b, c et d correspondent respectivement à l'hectorite-Mg, Ca, Li et Na.

b - Localisation de l'eau adsorbée sur l'argile.

La diffraction des RX apporte des précisions sur la localisation de l'eau adsorbée sur les argiles. On note une augmentation par palier de l'espacement apparent des feuillets au début du processus de l'hydratation (SUQUET et al., 1975). C'est une conséquence de la formation de complexes spécifiques entre l'eau, les cations et le feuillet de l'argile. Par ailleurs l'établissement de courbes de densité électronique selon l'axe c^* des argiles permet de préciser la cote des

cations compensateurs et des molécules d'eau par rapport au plan des atomes d'aluminium du feuillet (PEZERAT et MERING, 1967).

c - Structure de l'eau adsorbée sur l'argile.

L'état et la localisation ou encore la "structure" de l'eau adsorbée sur l'argile ont été étudié par différentes techniques : infrarouge, diffusion incohérente des neutrons, spectroscopie de relaxation diélectrique, diffraction des neutrons et des rayons X, mesures thermodynamiques. Ces techniques se caractérisent par le temps pendant lequel chacune d'elle sonde la structure et le volume sondé. Si, comme EISENBERG et KAUZMANN (1969), on considère une échelle de temps qui est longue comparée à la période de vibration d'un groupe OH de l'eau (10^{-14} s) mais courte par rapport au temps nécessaire à une molécule d'eau pour diffuser d'une distance égale à son propre diamètre (10^{-11} s), une molécule d'eau "voit" un arrangement spatial de ses voisines qui est désigné par la structure de "vibration moyenne" (V). Cette structure intègre seulement les effets des mouvements de vibration des molécules d'eau. Elle peut être, selon la Fig. 13, sondée par la spectrométrie infrarouge, la diffusion des neutrons et la RMN.

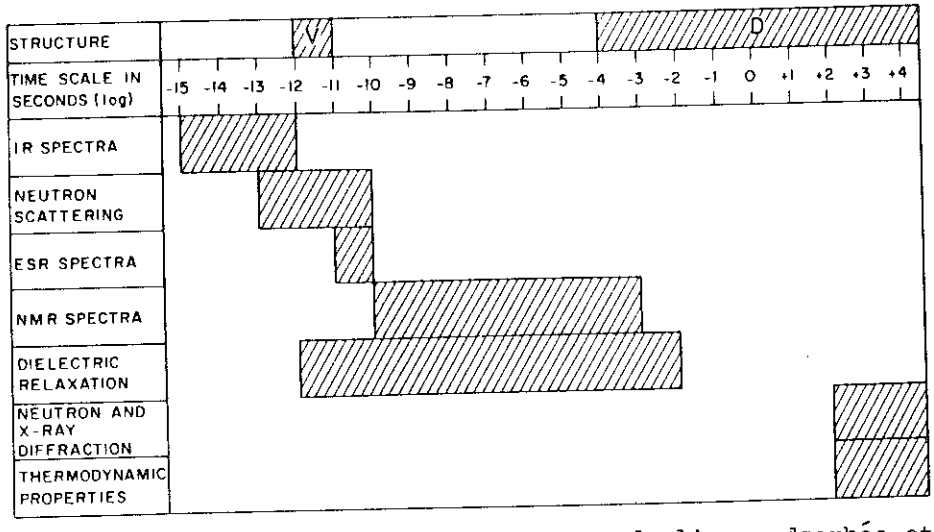


Fig. 13 - Echelle de temps des structures de l'eau adsorbée et des méthodes expérimentales utilisées pour mesurer les propriétés de l'eau adsorbée (SPOSITO et PROST, 1982).

Si, toujours selon ces auteurs, on considère une échelle de temps qui est longue comparée à celle nécessaire à une molécule pour diffuser d'une distance équivalente à un diamètre moléculaire de l'eau, une molécule "voit" un arrangement spatial qui est désigné par la structure de "diffusion moyenne" (D). Cette structure inclut les effets des mouvements de vibration, de rotation et de translation des molécules d'eau. Elle est beaucoup plus ordonnée que la structure V parce qu'elle comprend seulement les configurations moléculaires les plus probables. La structure D peut être sondée par diffraction des neutrons et des rayons X. Le concept de structure de l'eau adsorbée est un concept dynamique.

Les techniques utilisées pour étudier la structure de l'eau adsorbée ne se distinguent pas seulement par l'échelle de temps des phénomènes physiques analysés mais aussi par le volume sondé. Les méthodes spectrométriques fournissent des indications au plan moléculaire, c'est-à-dire sur la molécule sondée et ses plus proches voisines. Par contre les méthodes de diffraction apportent des précisions sur la position moyenne des atomes contenus dans un volume correspondant à plusieurs fois le volume de la maille élémentaire. Ces considérations sont générales. Elles s'appliquent en particulier au cas des atomes constitutifs des argiles. Le signal spectrométrique comme la donnée thermodynamique sont la somme de signaux locaux ou de données relatives à des volumes élémentaires dont on ne connaît pas la répartition spatiale.

C'est à partir de ce concept dynamique de structure que SPOSITO et PROST (1982) ont fait la synthèse des principaux résultats acquis sur la structure de l'eau adsorbée sur les argiles. On se propose toutefois de reprendre les points forts de la démarche suivie et certaines des conclusions relatives aux relations de l'eau avec l'argile au plan moléculaire pour aborder la question du caractère hydrophile ou hydrophobe des matériaux argileux.

La figure 14 (PROST, 1975) montre qu'une partie seulement de l'eau adsorbée sur l'hectorite est localisée dans

les espaces interlamellaires ; le reste est condensé aux points de contact entre les particules. On note que cette répartition change avec la nature du cation compensateur. BERGAYA (1978) est arrivé à la même conclusion en considérant cette fois l'adsorption de méthanol sur l'argile.

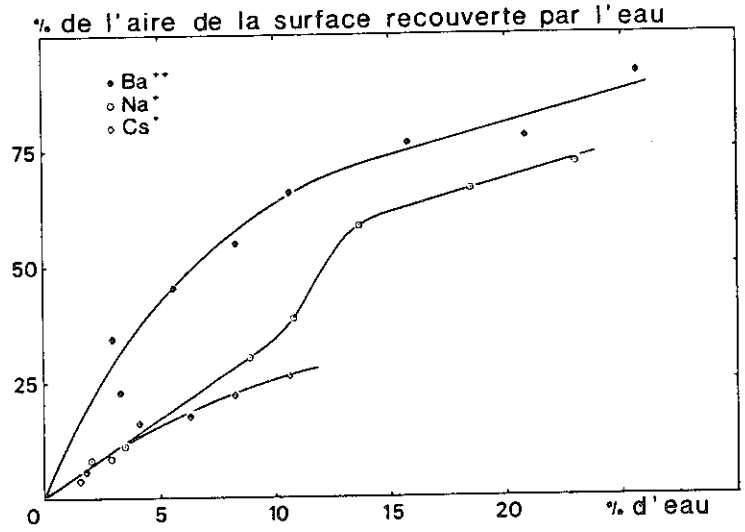


Fig. 14 - Courbes représentant l'aire de la surface recouverte par l'eau en fonction de la teneur en eau.

Le tableau 1 donne l'espacement apparent d_{001} des feuillets d'hectorite lorsque l'argile a fixé 0,1 g d'eau par g d'argile. On trouve, qu'à cette teneur en eau, d_{001} est sensiblement le même que l'argile soit saturée par l'un ou l'autre des cations. Le calcul du nombre moyen de molécules d'eau autour de chaque cation, fait en divisant le nombre de molécules d'eau retenues dans les espaces interlamellaires (PROST, 1975-b) par le nombre de cations compensateurs conduit, à cette teneur en eau, aux résultats portés dans le tableau 1. Il apparaît que le nombre de molécules d'eau qui hydratent chacun des cations compensateurs est d'autant plus grand que son énergie d'hydratation est forte : les cations Cs^{+} sont hydratés en moyenne par un plus petit nombre de molécules d'eau que les cations Na^{+} et Ba^{++}.

	Espacement apparent d_{001} (Å)	Nombre moyen de molécules d'eau par cation
hectorite-Cs	12,4	1,6
hectorite-Na	12,2	2,3
hectorite-Ba	12,5	8,2

Tableau 1 : Espacements apparents et nombre moyen de molécules d'eau par cation de l'hectorite saturée par Cs^{+}, Na^{+} et Ba^{++} pour une teneur en eau pondérale de 0,1 $g.g^{-1}$.

Ce résultat montre que l'adsorption de l'eau ne se fait pas par couches monomoléculaires sur les surfaces basales des feuillets, comme la variation par paliers de l'espacement apparent des feuillets pourrait le laisser croire, mais autour des sites hydrophiles constitués par les cations compensateurs. En effet, dans l'hypothèse où l'adsorption se ferait sur les surfaces basales, comme dans l'exemple choisi, l'accessibilité des espaces interlamellaires est la même, le taux de recouvrement des surfaces par l'eau devrait être plus grand avec l'hectorite-Cs qu'avec l'hectorite-Ba, puisque la même teneur en eau de ces deux argiles est obtenue pour une valeur de a_w plus grande dans le cas de l'hectorite-Cs que dans celui de l'hectorite-Ba. Or c'est le contraire que l'on observe.

Ce résultat est intéressant car il indique que dans le cas de smectites qui ont leurs substitutions isomorphiques localisées dans la couche octaèdrique du feuillet et pour lesquelles on a montré que l'eau interfoliaire ne formait pas de liaison par pont d'hydrogène avec les atomes d'oxygène des surfaces basales (PROST, 1975), ces derniers ont un caractère hydrophobe. Ceci est sans doute à mettre en rapport avec le fait que les surfaces basales de particules de talc qui ne possède pas de déficit de charge positive sont hydrophobes.

Ainsi l'aptitude des minéraux argileux à fixer de l'eau est directement liée à la présence de sites hydrophiles sur la surface (cations compensateurs, groupes OH de surface, cations de bord de feuillet) mais aussi à leur nombre. Si la densité superficielle de sites hydrophiles diminue l'hydratation diminue. Ceci a été vérifié en réalisant les isothermes d'adsorption d'eau de montmorillonites dont on avait diminué le nombre des cations compensateurs par effet HOFMANN-KLEMEN (CALVET et PROST, 1971 ; BRINDLEY et ERTEM, 1971 ; CLEMENTZ et al., 1974).

L'eau qui n'est pas adsorbée sur les sites hydrophiles de l'argile est retenue par condensation capillaire aux points de contact entre les particules ou les agrégats.

2°) Domaine B : condensation capillaire dans les pores dus à l'arrangement des particules et/ou des agrégats.

Grâce à la réalisation des isothermes de désorption d'eau sur tout le domaine d'activité de l'eau ($0 < a_w < 1$) on dispose de courbes sur lesquelles on peut voir un épaulement correspondant à la vidange des pores dus à l'arrangement des particules et/ou des agrégats. L'exploitation de ces courbes pour connaître certains aspects de la géométrie de l'espace poral de systèmes hydratés peut être calquée sur celle développée pour l'analyse des isothermes de désorption de gaz (HAGYMASSY et al., 1969).

Lorsque la vidange des pores se produit, les parois sont recouvertes d'un film d'eau dont l'épaisseur t diminue avec l'activité de l'eau. L'établissement de la "courbe t", c'est-à-dire de la variation de t avec a_w, est essentiel pour préciser la géométrie des pores à partir de l'analyse des isothermes de désorption d'eau (HAGYMASSY et al., 1969).

Le phénomène de rétention de l'eau par la kaolinite, la sépiolite, la xonotlite et le talc dans le domaine B mis en évidence par la représentation de FHH est dû à la condensation

de l'eau dans des pores qui résultent de l'arrangement de particules recouvertes par un film d'eau dont l'épaisseur t augmente avec a_w. Cette "couche t", dont l'épaisseur varie avec a_w, est la conséquence du phénomène de sorption multicouches, c'est-à-dire de l'adsorption ou de la désorption d'une couche monomoléculaire d'eau sur un film constitué de n couches (JURINAK, 1963).

3°) Domaine C : adsorption multicouches.

Le domaine C est identifié à la partie linéaire de la représentation de FHH. On se propose de préciser, comme pour les domaines A et B, l'état et la localisation de l'eau des systèmes eau-argile correspondant au domaine C. Ces systèmes sont saturés en eau et sont obtenus pour des valeurs de a_w généralement supérieures à 0,999274 soit pF < 3. Différentes approches ont été utilisées pour étudier la structure des gels ou des pâtes obtenus à ces contraintes. On distingue celles qui impliquent une élimination préalable de l'eau (microscopies électroniques, adsorption et désorption de gaz,...) de celles qui s'appliquent au milieu hydraté (diffusion de la lumière, diffusion des RX aux petits angles, conductivité hydraulique...). Certaines des méthodes utilisées apportent des précisions sur la taille et/ou l'arrangement des particules et des agrégats, les autres, sur son corollaire, la géométrie de l'espace poral.

On ne présentera ici que les résultats obtenus par diffusion de la lumière et par conductivité hydraulique.

a - Etude des suspensions d'argile par diffusion de la lumière.

Cette méthode déjà ancienne (M'EWEN et PRATT, 1957) a été utilisée plus récemment par JENNINGS en appliquant ou non un champ électrique à la suspension de smectite étudiée (JENNINGS et PLUMMER, 1968 ; SCHWEITZER et JENNINGS, 1971). Là

construction du diagramme de ZIMM permet la détermination de grandeurs caractéristiques à concentration nulle et pour un angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé nul d'où l'on tire la masse et le rayon de giration moyen des particules et le volume exclu (le volume exclu correspond au volume à l'intérieur duquel il existe une probabilité nulle de trouver le centre de gravité d'une autre particule).

Des expériences faites au laboratoire ont permis de montrer que l'hectorite-Na en suspension dans une solution 10^{-4} M en Na Cl est parfaitement dispersée sur tout le domaine de concentration C étudié ($C < 5$ mg.ml^{-1}) et qu'elle se présente sous la forme de lattes de 1000 x 60 x 1 nm. Le volume exclu déterminé correspond à la rotation des lattes autour de leur plus grand axe.

SCHWEITZER et JENNINGS (1971) montrent qu'un sol de montmorillonite-Na fraîchement préparé est formé de monofeuillets rigides mais qu'après quatre semaines la suspension est constituée d'agrégats d'au moins neuf feuillets.

Les résultats trouvés avec l'hectorite-Na par diffusion de la lumière sont en bon accord avec ceux que MERING et OBERLIN (1971) ont obtenus par microscopie électronique à transmission. Cette approche présente toutefois l'avantage de donner accès à certains aspects de la dynamique des particules en suspension pouvant expliquer l'agrégation des feuillets de montmorillonite-Na au cours du vieillissement.

b - Etude des gels et des pâtes d'argile par diffusion des RX aux petits angles.

PONS (1980, 1986) a montré l'apport de cette technique pour l'étude de la structure des gels d'argile. On peut ainsi déterminer le nombre moyen de feuillets $\overline{M}$ qui constituent les agrégats des gels et des pâtes d'argile. TESSIER (1984) en collaboration avec PONS a déterminé $\overline{M}$ dans le cas d'une montmorillonite-Ca soumise à des contraintes hydriques de plus en plus fortes. Ils montrent que $\overline{M}$ est constant jusqu'à pF = 3 (a_w = 0,999274) et qu'il augmente ensuite jusqu'à pF = 6

(a_w = 0,45). Un résultat du même type a été trouvé pour la montmorillonite-Na.

c - Etude de la conductivité hydraulique des gels et des pâtes d'argile.

La diffusion de la lumière comme la diffusion des RX aux petits angles apportent des précisions sur les dimensions des particules ou des agrégats en suspension. La conductivité hydraulique donne,quant à elle,des indications sur la dimension des constrictions des pores qui résultent de l'arrangement des particules ou des agrégats.

Les mesures sont effectuées dans la cellule représentée sur la Fig. 15. Cette cellule est formée d'un cylindre de plexiglass creux dont on contrôle la température. Ce cylindre repose sur un filtre millipore dont la dimension des pores est grande par rapport à celle de la pâte étudiée. Un joint plat de néoprène de 1 mm d'épaisseur, dont le trou central est légèrement inférieur au diamètre intérieur du cyclindre de plexiglass, assure l'étanchéité. La cellule étant assemblée, un tube de plexiglass de diamètre extérieur égal au diamètre intérieur du cylindre de plexiglass et de diamètre intérieur égal au diamètre du trou central du joint de néoprène est placé dans la cellule.Lorsque l'ensemble a été saturé d'eau ou de soluté on verse la suspension diluée stable d'argile dans la cellule. On ferme la cellule et on applique une pression suffisante pour qu'à l'équilibre, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus d'eau qui s'écoule de la cellule, l'épaisseur du gel ou la pâte d'argile soit inférieure à 1 mm. Le drain étant fermé la partie supérieure de la cellule est enlevée ainsi que le tube de plexiglass, un piston en tout point symétrique à la base de la cellule et portant un filtre millipore est mis en place de telle manière qu'il vienne s'appuyer sur le joint de néoprène. La cellule est fermée et on ouvre le drain pour que l'argile en gonflant occupe tout le volume compris entre la base de la cellule et la tête du piston. L'eau ou le soluté est amené sur le piston et la cellule est connectée au dispositif de régulation des pressions. Les mesures de débit sont effectuées en faisant varier la pression appliquée. On porte les débits en

fonction du gradient de pression hydrostatique. Le détail de l'acquisition des données se trouve dans un précédent article consacré à la détermination de la conductivité hydraulique de pâtes de kaolinite dont le gonflement limité ne nécessite pas l'emploi du piston (PROST, 1984).

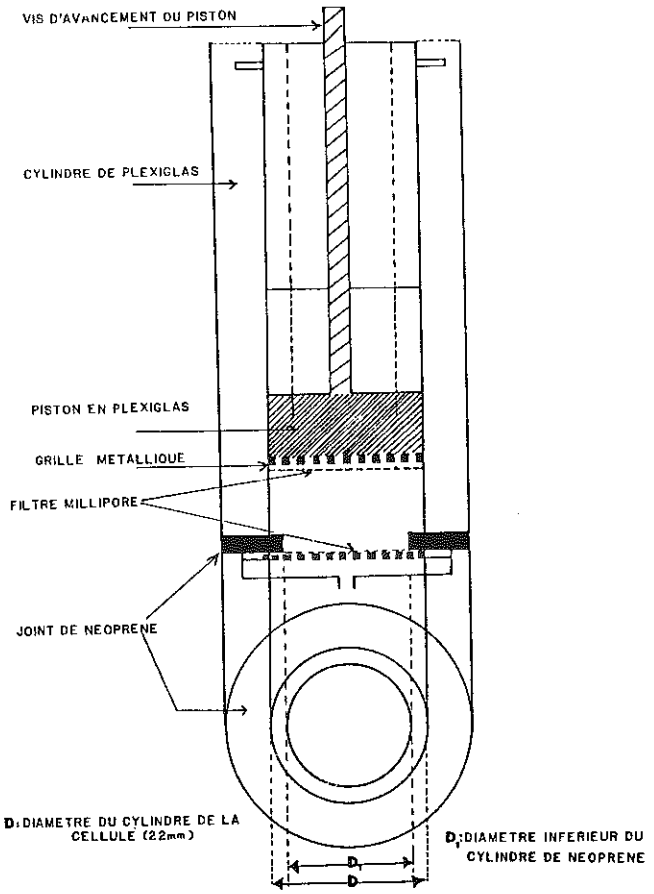


Fig. 15 - Dispositif de filtration sous pression muni d'un piston pour obtenir un gel confiné.

Les mesures effectuées avec la kaolinite, l'hectorite-Ca et l'hectorite-Na montrent que la loi de DARCY est vérifiée. On a :

$$\frac{Q}{q} = K(w)\,\frac{P}{e} \qquad (3)$$

où :

Q : débit du liquide ($cm^3.s^{-1}$),

q : section du cylindre formé par la pâte argileuse (cm^2),

e : hauteur du cylindre formé par la pâte (cm),

P : pression du gaz appliquée sur la suspension ($g.cm^{-2}.s^{-2}$),

K(w) : conductivité hydraulique à la teneur en eau w.

L'application de la loi de POISEUILLE :

$$Q = \frac{n\,\pi\,r^4}{8\eta}\,\frac{P}{e} \qquad (4)$$

où :

r : rayon hydraulique moyen,

η : viscosité en poise de l'eau (0,01 poise à 20°C) ou du soluté.

L'identification des formules de DARCY et de POISEUILLE en tenant compte des indications fournies précédemment (PROST, 1984) conduit à l'expression suivante du rayon hydraulique moyen r :

$$r^2 = t\,\frac{8\eta}{E}\,K \qquad (5)$$

où :

t, est la tortuosité,

E, la porosité totale.

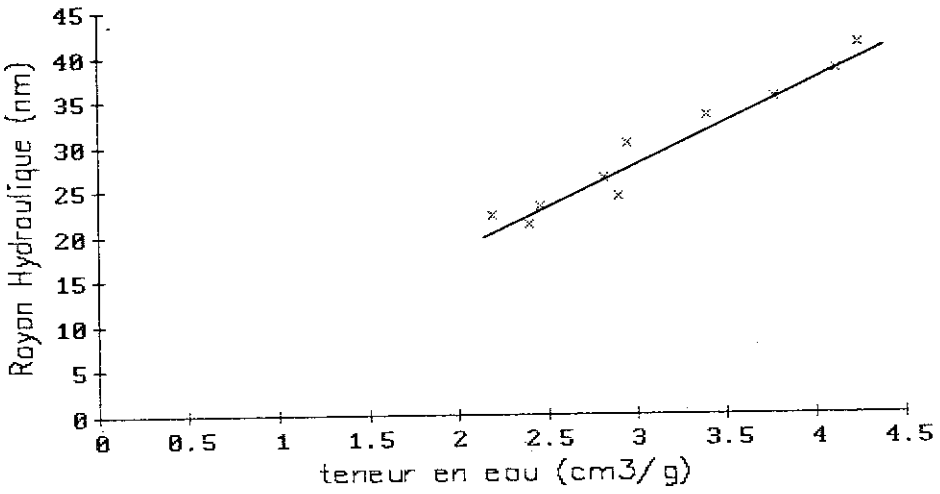


Fig. 16 - Courbe représentant le rayon hydraulique moyen en fonction de la teneur en eau pour des pâtes préparées avec de petites billes d'alumine.

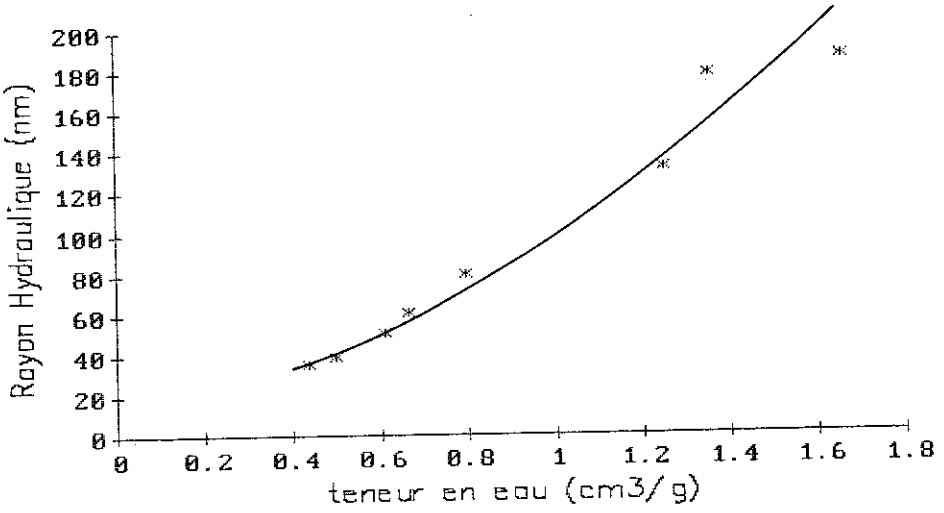


Fig. 17 - Courbe représentant le rayon hydraulique moyen en fonction de la teneur en eau dans le cas de pâtes de kaolinite.

L'expérience montre que t varie selon la forme des particules. Lorsqu'il s'agit de sphères t est de l'ordre de 4,5 et lorsqu'il s'agit de plaquettes disposées perpendiculairement au sens de l'écoulement t = 6 (ROUQUEROL, 1968).

La détermination du rayon hydraulique moyen a été faite pour des pâtes obtenues avec de l'alumine, de la kaolinite, de l'hectorite-Ca dispersée dans une solution 10^{-3} ou 10^{-1} M en $CaCl_2$, et de la montmorillonite-Na dispersée dans une solution 10^{-3} ou 10^{-1} M en NaCl. Les résultats sont rassemblés sur les Fig. 16, 17, 18 et 19. La relation r = f(w) n'est pas linéaire avec la kaolinite et l'hectorite-Ca. Elle est linéaire avec l'alumine et la montmorillonite-Na. L'extrapolation de cette droite passe près de l'origine. La courbure observée dans le cas de la kaolinite et de l'hectorite-Ca est attribuée à l'orientation progressive des particules ou des agrégats au fur et à mesure que l'échantillon est déshydraté. La filtration sous pression est en effet un moyen commode pour préparer les dépôts orientés utilisés pour les études de dichroïsme en spectrométrie infrarouge. L'obtention d'une relation linéaire avec les billes d'alumine et la montmorillonite-Na signifie que l'extraction de l'eau du système n'entraîne qu'un rapprochement progressif des billes ou des feuillets de l'argile.

Le rayon hydraulique moyen r est une fonction de la surface spécifique S_s du matériau pulvérulent (HENIN, 1977) :

$$r = \frac{2E}{(1-E)S_s d_s} \qquad (6)$$

où : S_s est la surface spécifique du matériau,
d_s : la densité du solide.

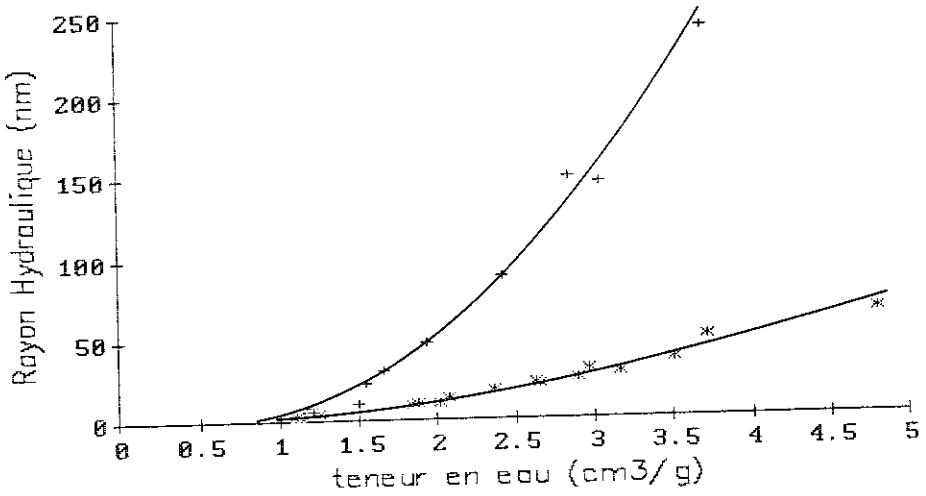


Fig. 18 - Courbes représentant le rayon hydraulique moyen en fonction de la teneur en eau dans le cas où l'hectorite-Ca est dispersée dans une solution 10^{-3} M en $CaCl_2$ (*) et 10^{-1} M en $CaCl_2$ (+).

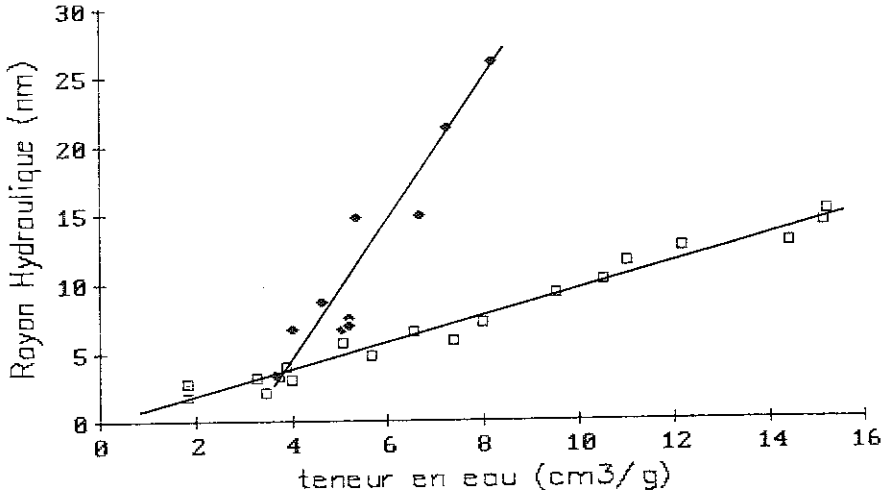


Fig. 19 - Courbes représentant le rayon hydraulique moyen en fonction de la teneur en eau dans le cas de la montmorillonite-Na dispersée dans une solution 10^{-3} M en NaCl (□) et 10^{-1} M en NaCl (•).

En exprimant E en fonction de w ($E = \frac{d_s w}{1 + d_s w}$)

on obtient une relation entre r et la teneur en eau w :

$$r = \frac{2}{S_s} w \qquad (6 \text{ bis})$$

qui est valable pour des particules pleines et libérées.

La relation 6 bis n'est plus applicable dans le cas de grains poreux semblables aux agrégats de smectite-Ca dont une représentation schématique est donnée sur la Fig. 20. Ce type d'agrégat est dû à l'existence d'un complexe eau-cation-feuillet stable à ces fortes teneurs en eau qui donne un espacement des feuillets d'environ 2 nm. Les particules sont liées entre elles par la formation du même type de complexe dans les zones de recouvrement des particules. La microporosité intragrégat est une conséquence de l'arrangement des particules.

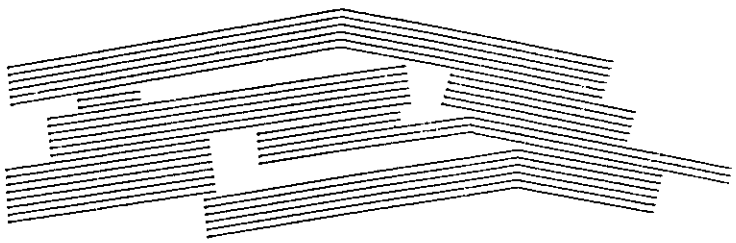


Fig. 20 - Représentation schématique d'un agrégat de smectite-Ca.

Dans les expériences de conductivité hydraulique qui sont effectuées l'eau circule entre ces agrégats. La teneur en eau w_o qui correspond au remplissage de la microporosité intra-agrégat doit être considérée comme immobile par rapport au phénomène de transfert.

Le rayon hydraulique moyen ne peut plus être calculé en considérant la porosité totale E : on ne doit considérer que la porosité interagrégat E_a. Le rayon r_a des pores qui résultent de l'arrangement des agrégats est donné par la relation :

$$r_a = \frac{2E_a}{(1-E_a)S_e d_a} \qquad (7)$$

où S_e est l'aire de la surface enveloppe des agrégats (Fig. 20),

E_a la porosité interagrégat,

d_a la densité de l'agrégat,

avec

$$d_a = \frac{d_e w_o + 1}{w_o + 1/d_s} \qquad (8)$$

où : d_e est la densité de l'eau,

d_s la densité du solide.

Les calculs suivants permettent l'évaluation de r_a et de w_o à partir de la relation r = f(w) établie en considérant que toute l'eau est mobile et que la tortuosité t est égale à 1.

On exprime r et r_a en fonction de K. D'après (5) on a :

$$r = \sqrt{\frac{8\eta}{E} K} \qquad (9)$$

et

$$r_a = \sqrt{t \frac{8\eta}{E_a} K} \qquad (10)$$

En faisant le rapport :

$$\frac{r_a}{r} = \sqrt{t\,\frac{E}{E_a}} \qquad (11)$$

avec :

$$\frac{E}{E_a} = \frac{ds*w}{1 + ds*w}\;\frac{1 + ds*w}{ds(w - w_o)} \qquad (12)$$

En reportant l'expression de r_a donnée par (7) dans (11) et en tenant compte de (12) il vient :

$$\frac{2(w - w_o)}{Se(de*w_o + 1)} = r\sqrt{t\,\frac{w}{w - w_o}} \qquad (13)$$

Ce qu'on peut mettre sous la forme :

$$w*r^2 = \frac{4(w-w_o)^3}{Se^2 t(dew_o + 1)^2} \qquad (14)$$

ou encore :

$$(w*r^2)^{1/3} = \left[\frac{4}{Se^2 t(dew_o + 1)^2}\right]^{1/3}(w-w_o) \qquad (15)$$

Si on pose $y=(wr^2)^{1/3}$ on a une droite :

$$y=A(w-w_o) \qquad (16)$$

Tableau 2 : Teneur en eau intra-agrégat w_o et surface enveloppe S_e d'agrégats d'argile. La surface totale des smectites calculée en supposant tous les feuillets séparés est prise égale à 800 $m^2.g^{-1}$. Le tactoïde est un ensemble de feuillets parallèles séparés par n couches monomoléculaires d'eau.

Argile	Nature des particules ou des agrégats	Surface à l'azote ($m^2.g^{-1}$)	w_o ($g.g^{-1}$)	tortuosité t	Surface enveloppe S_e ($m^2.g^{-1}$)	Nombre de feuillets par agrégat
Alumine	sphère libérée	100	0	1 4,5	211 100	
Kaolinite < 2 µm	plaquette	15	0,16	1	12	
Hectorite-Ca 10^{-3}M Ca Cl_2	agrégat		1,23	1	43	20
Hectorite-Ca 10^{-1}M Ca Cl_2	agrégat		1,24	1	8	100
Montmorillonite-Na 10^{-3}M Na Cl	feuillet		0,062	6	815	1
Montmorillonite-Na 10^{-1}M Na Cl	tactoïde		2,6	6	43	20

Ainsi la détermination de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite qui représente le rayon hydraulique moyen calculé en prenant la tortuosité t = 1 et en considérant que l'eau est totalement mobile permet le calcul de la quantité d'eau w_o qui est localisée dans la porosité intra-agrégat et de l'aire S_e de la surface enveloppe de ces agrégats. Lorsque la relation entre le rayon hydraulique moyen et la teneur en eau est une courbe on considère la pente de la tangente à la courbe correspondant aux teneurs en eau les plus fortes là où la tortuosité est certainement la plus faible.

Le tableau 2 résume les résultats acquis avec différents systèmes. Dans le cas de l'alumine formée de sphères libérées S_e, l'aire de la surface enveloppe des sphères, est identique à l'aire S_{BET} déterminée par adsorption d'azote et application du formalisme de BET à condition de prendre la tortuosité t = 4,5. Cette valeur de tortuosité correspond à la valeur trouvée dans la littérature pour un empilement de sphères (ROUQUEROL, 1968). Pour la kaolinite, S_e est légèrement inférieure à S_{BET} mais l'existence d'une petite quantité d'eau non mobile suggère que l'on n'a pas seulement affaire à des particules pleines libérées mais qu'il y a aussi des agrégats formés par l'association de plusieurs particules. La figure 21 donne une représentation schématique de ces agrégats.

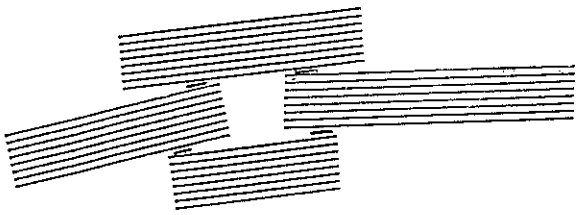


Fig. 21 - Représentation schématique d'un agrégat de kaolinite.

L'estimation de S_e pour l'hectorite-Ca est de 43 et 8 $m^2.g^{-1}$ selon que l'argile est dispersée dans une solution 10^{-3} ou 10^{-1} M en $CaCl_2$. La formation d'un complexe eau-cations Ca^{++}-feuillet stable, quelque soit, dans ce domaine de a_w, la teneur en eau, a conduit à proposer le schéma de la Fig. 20 pour représenter l'agrégat de smectite-Ca. L'augmentation de la concentration en $CaCl_2$ favorise l'association de ces agrégats élémentaires pour en former de plus gros d'où la diminution de S_e. Le fait d'obtenir la même valeur pour w_o conforte l'idée d'une simple association des agrégats lorsque la concentration en $CaCl_2$ augmente.

La montmorillonite-Na a, par rapport à l'hectorite-Ca un comportement original. Les valeurs de S_e trouvées suggèrent que l'eau circule entre les feuillets de montmorillonite-Na lorsque l'argile est dispersée dans une solution 10^{-3} M en NaCl. Cette situation explique la très petite valeur de w_o. La valeur t = 6 retenue pour la tortuosité correspond à un écoulement dans une direction perpendiculaire à un dépôt orienté de plaquettes (ROUQUEROL, 1968). C'est le cas de l'expérience effectuée sur la pâte obtenue avec le dispositif de filtration sous pression. L'augmentation de la concentration en NaCl conduit à la formation de tactoïdes entre les feuillets desquels une quantité w_o d'eau est alors immobilisée. Lors de l'expérience de filtration sous pression la concentration de la solution en NaCl ne change pas en fonction de la pression appliquée. Selon NORRISH (1954) et FINK (1977), à la concentration de 0,1 M en NaCl, l'espacement apparent des feuillets est de l'ordre de 4 nm. Or, si on divise la teneur en eau intratactoïde par la surface totale de l'argile (800 $m^2.g.^{-1}$) on trouve une épaisseur moyenne du film d'eau de l'ordre de 3 nm. Cette valeur est en accord avec la valeur de l'espacement apparent des feuillets déterminé par diffraction des RX. Ce résultat conforte l'idée que la concentration en NaCl fixe la distance entre les feuillets qui constituent les tactoïdes alors que la pression appliquée dans le dispositif de filtration sous pression détermine la distance entre ces tactoïdes.

Les résultats obtenus à partir de ces expériences donnent des indications sur l'état et la localisation de l'eau dans les systèmes correspondant au domaine C de la représentation de FHH qui, ajoutées à celles déduites de l'examen des domaines A et B, apportent des précisions sur les mécanismes de l'hydratation et du gonflement des argiles.

IV - LE PHENOMENE DE GONFLEMENT-RETRAIT

On traitera d'abord des mécanismes de l'hydratation pour aborder ensuite ceux relatifs au gonflement.

1°) Mécanismes de l'hydratation des argiles

L'hydratation se produit aux faibles valeurs de a_w par adsorption d'eau sur les sites hydrophiles de l'argile (groupes OH de surface, cations compensateurs, cations de bords de feuillet). Lorsque a_w augmente ces sites sont hydratés par une, deux ou trois couches d'hydratation formant des entités "site-hydraté" qui se rejoignent pour former un film continu à la surface du solide. On a, par conséquent, aux fortes valeurs de a_w, adsorption de l'eau sur ce film. C'est le phénomène d'adsorption multicouches. Il explique le développement en fonction de a_w du film d'eau adsorbée ou couche t.

Aux mécanismes d'adsorption qui sont fonction de a_w se superpose un autre phénomène qui est la condensation capillaire. Il existe pour $0 < a_w < 1$. On a, aux faibles valeurs de a_w, condensation capillaire aux points de contact entre les particules ou les grains, puis aux plus fortes valeurs de a_w, condensation dans les pores qui résultent de l'arrangement des particules et des grains.

Le phénomène de condensation capillaire contribue à l'hydratation du matériau en remplissant les pores en fonction de leur taille et de leur géométrie. Il est une conséquence de la structure du matériau mais il n'a pas un rôle actif dans le gonflement.

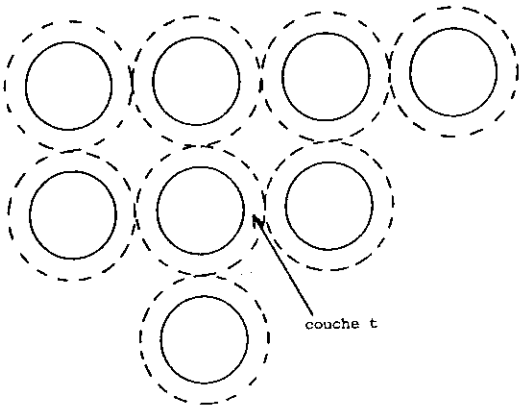


Fig. 22 - Représentation schématique de la structure d'un gel constitué de billes d'alumine. Les billes sont maintenues à une distance 2t les unes des autres par suite du développement de la couche t.

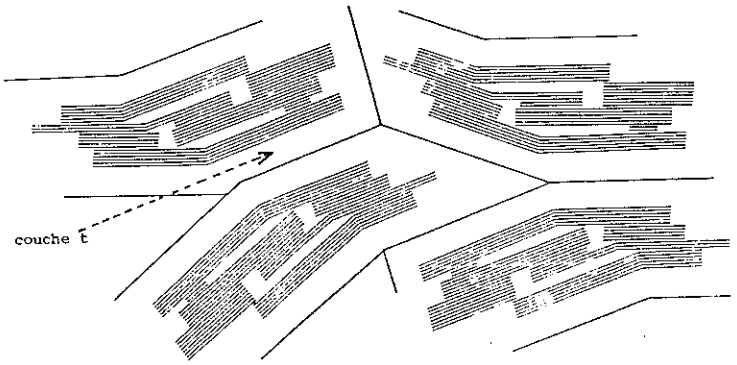


Fig. 23 - Représentation schématique de la structure d'un gel de smectite-Ca. Les agrégats sont maintenus à une distance 2 t les uns des autres par suite du développement de la couche t.

2°) Mécanismes du gonflement des argiles

Le gonflement est lié au phénomène d'adsorption d'eau sur les sites hydrophiles de l'argile. C'est bien démontré dans le domaine des faibles activités de l'eau. Par contre dans le domaine des fortes activités de l'eau les connaissances semblent moins bien assises. Les résultats présentés ici suggèrent que le gonflement soit relié au phénomène de sorption multicouches. L'augmentation de la couche t en fonction de a_w entrainerait l'écartement progressif des particules et/ou des agrégats de la même manière que la formation de couches d'hydratation successives autour des sites hydrophiles de l'argile provoque l'écartement des feuillets.

Une question fondamentale apparaît alors c'est celle de la définition, selon les systèmes, de la surface à partir de laquelle se développe la couche t. Les travaux présentés ici en particulier ceux concernant les mesures de conductivité hydrauliques apportent des éléments de réponse.

Dans le domaine C où la représentation de FHH est linéaire, on observe un rapprochement progressif des particules et/ou des agrégats en suspension au fur et à mesure que la teneur en eau diminue. La linéarité de la représentation, comme les résultats obtenus par diffusion des RX aux petits angles, suggèrent qu'il n'y a pas de modification de l'aire de la surface sur laquelle se développe le phénomène de sorption multicouches et du nombre moyen de feuillets par agrégat dans le cas des smectites. Cette situation laisse à penser que le phénomène de sorption se produit sur la surface enveloppe de ces particules ou de ces agrégats. C'est la surface des billes pour l'alumine, la surface enveloppe des agrégats de kaolinite ou d'hectorite-Ca, des tactoïdes voire des feuillets élémentaire pour les smectites-Na (Fig. 22 et 23). L'estimation de l'aire de ces surfaces grâce aux mesures de conductivité hydraulique est essentielle pour conforter les éléments d'explications avancés pour rendre compte ou pour prévoir le phénomène de gonflement.

Le gonflement est l'aptitude du matériau à augmenter de

volume quand il s'hydrate. Les données expérimentales rapportées ici concernant l'hydratation (Fig. 8 et 9) en fonction de l'activité de l'eau ont été obtenues en désorption. Elles sont caractéristiques du retrait et non du gonflement.

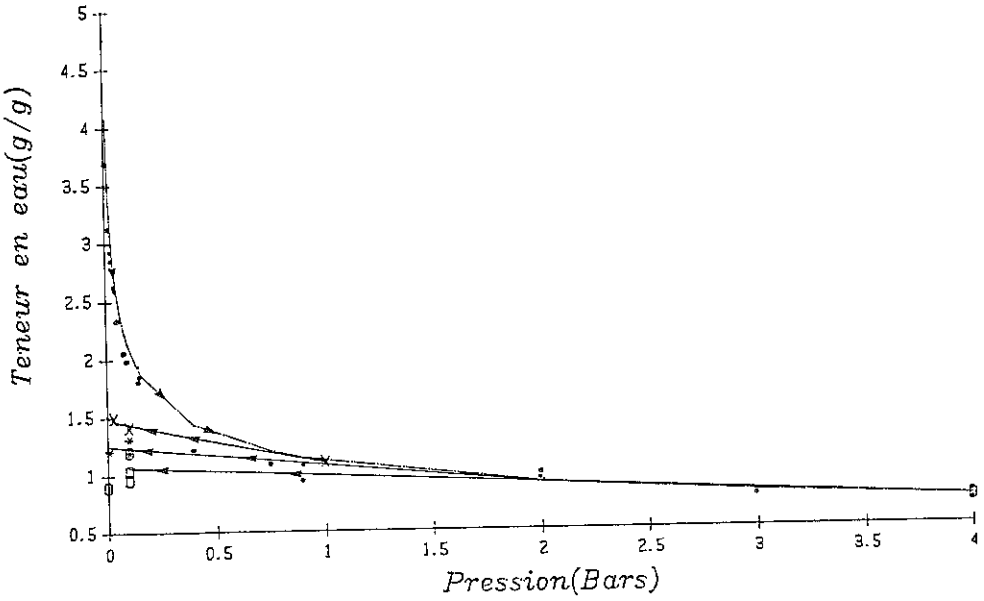


Fig. 24 - Effet de la pression de ressuyage sur le gonflement de l'hectorite-Ca dispersée dans une solution 10^{-3} M en $CaCl_2$. Première désorption (.) - Première réhydratation à partir de 1 bar (X), de 2 bars (*), de 4 bars (O).

Des travaux antérieurs (TESSIER, 1984) montrent que le gonflement d'une montmorillonite-Ca est fonction de la contrainte à laquelle la suspension d'argile de départ est soumise. L'expérience a été reprise avec l'hectorite-Ca pour essayer d'en donner une explication. Les résultats rassemblés sur la Fig. 24 ont été obtenus avec le dispositif de filtration

sous pression à partir d'une suspension diluée stable d'hectorite-Ca. On note comme dans l'expérience de TESSIER (1984) que le gonflement est d'autant moins important que la suspension d'argile a été soumise à une contrainte forte. Ce comportement est dû à l'augmentation du nombre des "associations" face-face lorsque la teneur en eau diminue. En effet, s'il se forme dans la zone de contact entre les particules et/ou les agrégats un complexe eau-cations Ca^{++} - feuillet semblable à celui qui existe entre les feuillets au sein des particules, les particules et/ou les agrégats ne pourront plus s'éloigner les uns des autres même lorsque l'activité de l'eau est voisine de 1. Ces zones de contact agissent comme des "boutons-pression" et confèrent au système sa rigidité. Seul l'apport d'énergie par agitation ou par ultrasonification peut faire sauter ces "boutons-pression".

Ainsi la formation de complexes entre l'eau, les cations compensateurs et le feuillet de l'argile au cours de la dessiccation rend compte du fait que le gonflement est moins important que le retrait. C'est probablement un élément de réponse à la question fondamentale de l'hystérésis observée entre les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

ADKINS B.D., REUCROFT P.J. & DAVIS B.H., (1986) - The FHH multilayer expression : effects of particle size. Adsorption Science & Technology 3. 123-140.

ANNABI-BERGAYA F., (1978) - Organisation de molécules polaires adsorbées par la montmorillonite. Thèse Université Orléans. F. 118 p.

ANTON O., (1980) - Xonotlite thermal insulation : a new low density material in large panels. Interceram, 29, 212-215.

BEN RHAIEM H., (1983) - Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté-gel. Thèse Univ. Orléans, F. 136 p.

BEN RHAIEM H., TESSIER D. & PONS C.H., (1986) - Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de (dessiccation - humectation) : Partie I. Cas des montmorillonites calciques. Clay Minerals 21, 9-29.

BOURRIE G., PEDRO G., (1979) - La notion de pF, sa signification physicochimique et ses implications pédogénétiques. 1. Signification physicochimique - Relation entre le pF et l'activité de l'eau. Sci. Sol, 4, 313-322.

BRINDLEY G.W. & ERTEM G., (1971) - Preparation and solvation properties of some variable charge montmorillonites : Clay & Clay Minerals 19, 399-404.

CALVET R. & PROST R., (1971) - Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays : Clays & Clay Minerals 19, 175-186.

CARROTT P.J.M., Mc LEOD A.I. and SING K.S.W., (1982) - Application of the Frenkel-Halsey-Hill equation to multilayer isotherms of nitrogen on oxides at 77 K. Proc. Int. Symp., Aix-en-Provence. Elsevier Scientific Publishing Company, 403-410.

CLEMENTZ D.M., MORLAND M.M. and PINNAVAIA T.J., (1974) - Properties of reduced charge montmorillonites : hydrated Cu(II) ions as a spectroscopic probe. Clays & Clay Minerals 22, 49-57.

EISENBERG D., KAUZMANN W., (1969) - The structure and properties of water. Oxford, Clarendon Press, 296 p.

FARMER V.C., (1978) - Water on particle surfaces, p. 405-448 in : the chemistry of soil constituents (D.J. GREENLAND and M.H.B. HAYES, eds). John WILEY and SONS, Chichester, New-York,

Brisbane, Toronto.

FINK D.H. (1977) - Internal surface area of Wyoming bentonite from swelling relationships. Clays & Clay Minerals 25, 196-200.

FRENKEL J., (1946) - Kinetic Theory of Liquids. Oxford University Press, London.

GREGG S.J., SING K.S.W., (1967) - Adsorption, Surface Area and Porosity - Academic Press, London and New-York, 371 p.

HAGYMASSY J.R.J, BRUNAUER S. and MIKHAIL R.S.H. (1968) - Pore Structure Analysis By Water Vapor Adsorption. I. t-Curves for Water Vapor. J. Colloid Interf. Sci. 29 (3), 485-491.

HALSEY G., (1948) - Physical adsorption on nonuniform surfaces. J. Chem. Phys. 16 : 931-937.

HENDRICKS S.B., NELSON R.A., ALEXANDER L.T., (1940) - Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations. J. Am. Chem. Soc., 62, 1457-1464.

HENIN S., (1977) - Cours de Physique du Sol. II. L'Eau et le Sol - Les Propriétés Mécaniques - La Chaleur et le Sol. ORSTOM, Paris. EDITEST, Bruxelles, 217 p.

HILL T.L., (1952) - Theory of physical adsorption. Adv. in Catalysis. 4 : 212-258.

JENNINGS B.R., PLUMMER H., (1968) - A Study of the Light Scattered by Hectorite Solutions when Subjected to Electric Fields. J. Colloid Interf. Sci. 27 (3), 377-387.

KOUTIT T., (1989) - Mécanismes de l'hydratation des argiles. Etude de l'état et de la localisation de l'eau adsorbée. Thèse Université Rabat, Maroc, 107 p.

M'WEN M.B., PRATT M.J., (1957) - The gelation of montmorillonite. 1. The formation of a structural framework in sols of wyoming bentonite. Trans. Farad. Soc. 53, 535-547.

MERING J., OBERLIN A., (1971) - The smectites p. 193-229. in : the electron-optical investigation of clays (J.A. GARD ed.). Mineralogical Society London.

NORRISH K., (1954) - The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. 18, 120-134.

PEZERAT H., MERING J., (1967) - Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. C.R. Acad. Sc. Paris, Série D, t. 265, 529-532.

PIERCE C., (1960) - The FRENKEL-HALSEY-HILL Adsorption Isotherm and Capillary Condensation. J. Phys. Chem. 64, 1184-1187.

PONS C.H., (1980) - Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchotron. Thèse

de l'Université d'Orléans. F., 175 p.

PROST R., (1975) - a. Etude de l'hydratation des argiles : interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse Université Paris VI. 135 p.
in : 1ère partie, Ann. agron., 1975, 26 (4), 401-461.
2ème partie, Ann. agron., 1975, 26 (5), 463-535.

PROST R., (1975) - b. Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals : hydration mechanism of smectites. Proc. Int. Clay Conf., Mexico City, 351-359.

PROST R., (1984) - Etude de la conductivité hydraulique des pâtes de kaolinite en fonction de l'enthalpie libre ΔG du système argile-eau, Agronomie 4 (1), 29-36.

ROUQUEROL F., (1968) - Texture des solides poreux ou divisés in : Techniques de l'Ingénieur : Mesures et Analyses 3645 - 1, 3645 - 14.

SCHWEITZER J., JENNINGS B.R., (1971) - The Association of Montmorillonite Studied by Light Scattering in Electric Fields. J. Colloïd and Interf. Sci. 37 (2) 443-457.

SPOSITO G., (1981) - The Thermodynamics of Soil Solutions. Oxford. Clarendon Press 223 p.

SPOSITO G., PROST R., (1982) - Structure of Water Adsorbed on Smectites. Chemical reviews 82 (6) 554-573.

SUQUET H., CALLE C. de la and PEZERAT H. (1975) - Swelling and structural organization of saponite. Clays Clay Miner. 23. (1) 1-9.

TESSIER D., (1975) - Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Thèse Ing. C.N.A.M. Paris, 230 p.

TESSIER D., (1984) - Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université Paris VII, 361 p.

ZETTLEMOYER A.C., (1969) - Hydrophobic Surfaces, p 1-27 in : Hydrophobic surfaces (F.M. FOWKES ed.) Academic Press New-York and London.

CHAPITRE III

ORGANISATION DES MATERIAUX ARGILEUX EN RELATION AVEC LEUR COMPORTEMENT HYDRIQUE

D. TESSIER

INTRODUCTION

Les argiles sont des solides finement divisés qui se situent à la frontière de plusieurs formes de la matière condensée. Ce sont des **silicates** qui développent une surface réactionnelle très grande et qui interagissent généralement très fortement avec l'eau. De ce fait, dans la nature, on a donc généralement affaire à des systèmes **argiles-eau** dont les propriétés varient fortement avec le contenu en eau. Il résulte de ceci qu'un matériau argileux est un corps poreux qui possède plusieurs propriétés particulières : même pour des niveaux énergétiques de l'eau extrêmement faibles, l'absorption d'eau s'accompagne généralement d'une augmentation importante du volume apparent. L'extraction de l'eau par dessiccation, par exemple, entraîne au contraire un retrait qui peut conduire à une véritable prise en masse. Dès lors que l'on se trouve dans des milieux fortement hydratés, ces différents aspects du comportement des argiles sont extrêmement importants pour les sols, les sédiments ou toute utilisation des argiles. Ils conduisent notamment à des propriétés rhéologiques et mécaniques variées, mais aussi, du fait de changements de la géométrie à l'échelle macroscopique (gonflement-retrait) à des discontinuités comme des fissures,des plans de cisaillement, beaucoup plus macroscopiques que les feuillets et les espaces interfoliaires eux-mêmes.

Un des problèmes qui se pose est notamment de savoir quels sont les niveaux d'organisation qui sont générés ou impliqués dans ces propriétés macroscopiques et quelle est leur contribution respective dans ces propriétés macroscopiques. Ainsi, MERING (1946) montrait déjà que dans le cas de la montmorillonite calcique, il faut distinguer l'eau d'**hydratation interfoliaire** de l'eau d'**hydratation intercristalline**, c'est-à-dire se trouvant entre des paquets de feuillets séparés eux-mêmes par des espaces interfoliaires hydratés. On peut ajouter que dans le cas des illites et des kaolinites, les espaces interfoliaires étant anhydres, le mécanisme de l'hydratation ne peut faire intervenir à cette échelle que les espaces intercristallites. Pourtant, les illites et kaolinites gonflent et se rétractent macroscopiquement au même titre que les smectites, mais il est

vrai, dans de moindres proportions. Nous voyons donc que l'étude du mécanisme de l'hydratation, du gonflement-retrait, mais aussi de la structuration des matériaux argileux, passe par la prise en compte de leur organisation à différentes échelles. La question importante qui est soulevée consiste donc à savoir comment l'on peut établir un lien entre les propriétés macroscopiques des argiles et des caractéristiques se situant à l'échelle des feuillets et des cristaux. Il est certain que l'on ne peut se contenter de définir les argiles sur la seule base du couple feuillet-cations échangeables pour définir un comportement. En effet, la **taille** et la **forme des cristaux** eux-mêmes interviennent. En outre, l'état énergétique de l'eau, en envisageant ses différentes composantes joue un rôle important. Enfin, il faut considérer non seulement des aspects énergétiques instantanés, mais aussi envisager **le type, le mode d'application, l'ampleur et les chemins des contraintes** qu'ont pu subir les matériaux au cours de leur histoire pour interpréter les résultats.

Il est donc clair que l'étude des organisations caractéristiques des argiles doit se faire en prenant systématiquement en compte l'interaction spécifique argile-eau. Mais à chaque fois que l'on voudra comparer différents résultats provenant de la littérature, il y aura lieu de discuter des **conditions d'obtention de ces résultats.**

I. CADRE GENERAL DE L'ETUDE DE L'ORGANISATION DES ARGILES

1. Rappels sur l'état énergétique de l'eau et le mode d'application des contraintes

Nous ne reviendrons pas ici sur plusieurs aspects de la fixation de l'état énergétique de l'eau tels qu'ils ont été évoqués par PROST dans le chapitre précédent. Néanmoins, il apparaît nécessaire de faire un rappel sur les grands types de méthodes qui permettent d'étudier la rétention de l'eau dans les argiles, dans le **domaine des faibles états énergétiques.**

L'une d'entre-elle est héritée des techniques mises en oeuvre en Science du Sol pour étudier la rétention de l'eau des sols. Il s'agit d'un dispositif dont le principe est celui d'une cellule de filtration (fig.1). On applique une pression de gaz sur un échantillon placé sur un filtre, une membrane cellulosique ou une plaque poreuse. Ce type de dispositif a été

abondamment utilisé, car il permet de mesurer des **pressions de gonflement** : COLLIS-GEORGE, 1955 ; AYLMORE et QUIRK, 1959 ; RAVINA et LOW, 1972 ; TESSIER, 1978 et 1984. Il présente en outre l'avantage de pouvoir préparer des échantillons avec des solutions de composition interstitielle connue et donc de faire varier et contrôler la **force ionique des solutions** : POSNER et QUIRK (1964), TESSIER et BERRIER (1979). Le tableau 1 donne en particulier pour différentes pressions de gaz, la force ionique de la solution et la température, l'activité de l'eau. On remarquera que les données sont rapportées par rapport à un **état de référence** qui est **l'eau libre, pure et à la température de référence** (293 K). On peut voir aussi que l'état énergétique de l'eau peut être modifié en appliquant une pression de gaz dans un échantillon contenant de l'eau pure, ou encore seulement par l'adjonction de sels dissous. Dans le cas où l'on applique simultanément une pression de gaz à une argile humectée avec une solution saline (ce qui correspond à la réalité des sols et des sédiments), les deux composantes s'ajoutent. Nous verrons par la suite quelles conséquences cela peut avoir sur les matériaux argileux. Notons d'ores et déjà qu'au plan théorique, ceci a fait l'objet de nombreuses discussions (BOURRIE et al., 1984 ; SPOSITO, 1981) et que le problème ne semble pas complètement éclairci. On notera enfin qu'il est possible de raccorder l'isotherme de pression de gonflement ($a_w > 0,93$) aux isothermes classiques d'adsorption d'eau recourant à des humidités relatives contrôlées. TESSIER (1984) a ainsi pu soumettre des argiles à des cycles de dessiccation-humectation, en contrôlant les contraintes maximales de dessiccation avant humectation.

L'autre dispositif utilisé pour étudier la rétention de l'eau par les argiles consiste à soumettre les échantillons à une pression mécanique, par exemple dans une cellule oedométrique (fig.2). Celle-ci, de forme cylindrique, est munie d'un piston dans la partie supérieure et possède sur les bases un filtre ou une plaque poreuse. L'eau est chassée par l'action verticale (unidimensionnelle) du piston. On obtient alors une **courbe de consolidation.** Un dispositif analogue a été utilisé par BOLT (1956) et par AYLMORE et QUIRK (1962) pour préparer des pastilles comprimées. Or, dans la littérature ces deux dispositifs (pression de gaz ou pression mécanique) sont

utilisés parfois successivement ou indépendamment. Comme a pu le vérifier AZZAOUI (1988), les deux méthodes ne conduisent pas nécessairement aux mêmes teneurs en eau ni aux mêmes types d'organisations.

TABLEAU 1

Etat énergétique de l'eau en fonction de la pression de gaz, de la force ionique et de la température de congélation (d'après les lois de Kelvin et Jurin-Laplace) et d'après Tessier (1987)

pF	Activité de l'eau (aw)	Pression de gaz P (bar)	Taille maximale des pores remplis d'eau (loi de Laplace) (µm)	Force ionique	Température de congélation (°C)
1	0,999993	0,010	150	$2,2.10^{4}$	
2	0,999927	0,100	15	$2,2.10^{3}$	
3	0,99927	1	1,5	$2,2.10^{2}$	- 0,08
4	0,9927	10	0,15	$2,2.10^{1}$	- 0,80
4,2	0,9888	15,8	0,095	$3,38.10^{1}$	- 1,26
4,67	0,9669	46,4	0,032	1,0	
5	0,927	100	0,015	2,2	- 8,37
5,48	0,80	305	0,0050	6,0	
5,7	0,695	500	0,0030		
6	0,484	1000	0,0015		- 81

En effet, l'application d'une pression de gaz croissante conduit à exercer une contrainte isotrope, alors que dans le cas d'un oedomètre le type de déformation est imposé par la forme de la cellule et la direction d'application du piston. En outre, dans le cas d'une pression mécanique les contraintes étant appliquées préférentiellement sur le solide, il en résulte des effets de cisaillement, bien connus en mécanique des sols (THERZAGHI, 1927 ; YOUNG et WARKENTIN, 1975), mais que l'on retrouve jusqu'à l'échelle de l'arrangement des particules argileuses (AZZAOUI, 1988). Enfin, le fait d'exercer une pression de gaz, revient à appliquer la contrainte préférentiellement sur l'eau. L'expulsion progressive d'eau peut conduire, à partir d'une pression donnée, à l'apparition d'un **point d'entrée d'air**. A partir de là, le système eau-argile devient un système argile-eau -air. Il est donc important de connaître à la fois le volume poral de

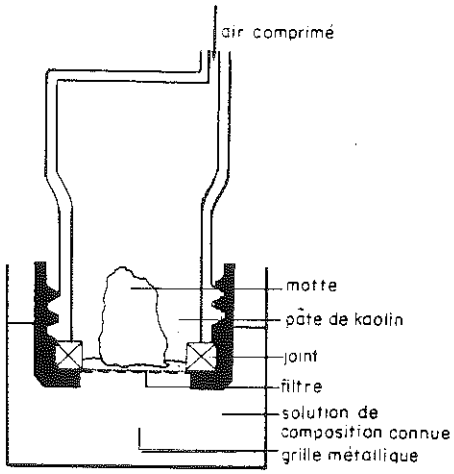


Fig. 1 - Schéma du dispositif de filtration utilisé pour les dessiccations et réhydratations dans le domaine de pression < 1 bar

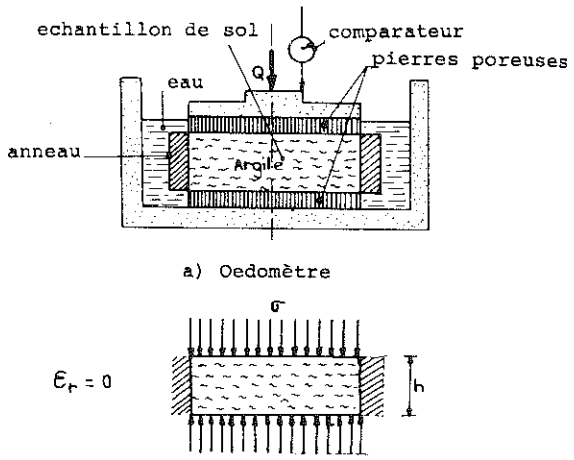


Fig. 2 - Principe et schéma d'un oedomètre

l'échantillon (eau + air), ainsi que son contenu en eau. En outre, la connaissance de ce point d'entrée d'air permet sur la base de l'équation de Jurin-Laplace, de déduire la taille des pores vidés à chaque contrainte, c'est-à-dire, indirectement de préciser l'organisation du matériau. La relation s'établit ainsi :

$$P = \frac{2 A \cos \alpha}{d}$$

où P : est la pression de gaz appliquée,

A : la tension superficielle,

α : l'angle de contact à l'interface solide-liquide-gaz

et d : la distance entre particules. Comme les argiles sont des matériaux à caractère hydrophile on prend $\cos \alpha = 1$.

Bref, il y a donc lieu, à chaque fois que l'on trouve des résultats dans la littérature sur ce sujet, de bien examiner la façon dont les résultats relatifs à la rétention de l'eau ont été obtenus pour les interpréter et cela, quelles que soient les échelles d'investigations auxquelles on se situe (espaces interfoliaires, taille des particules, plans de cisaillement, etc...).

2. Comparaison des résultats : nécessité d'un système de référence

L'une des façons les plus élégantes pour présenter les résultats relatifs à la rétention de l'eau par les argiles consiste à rapporter le **nombre de molécules d'eau adsorbées** par le minéral à **l'unité cristalline de base**, c'est-à-dire le feuillet (GLAESER et MERING, 1968). Ce mode de présentation des résultats convient tout à fait pour les activités de l'eau < 0,90, c'est-à-dire lorsque le nombre de molécules d'eau rapporté à la maille reste toujours faible (< 20). Dès lors que le nombre de molécules d'eau devient très grand par rapport au solide, il convient de s'interroger sur la meilleure façon possible de comparer les résultats provenant de matériaux différents. Il est d'abord important de rappeler que les argiles 2:1 possèdent des paramètres de maille très constants et qu'elles sont généralement des minéraux dioctaédriques. En revanche, il n'en est pas du tout de même de leur composition cristallochimique. Bien que LOW (1980) ait pu discuter de la

variation du paramètre b dans les argiles, préparées en milieu oxydant, les écarts sur 33 échantillons ne dépassent pas en effet pour ce paramètre 0,012 A° par rapport à la valeur moyenne de 8,99 A°. Il existe donc pour de nombreux matériaux des sols et des sédiments une **grande constance du volume de la maille cristalline**. Cette dernière contraste avec **l'hétérogénéité de la masse** de la maille, en particulier en fonction de sa teneur en fer (TESSIER, 1984). C'est la raison pour laquelle la comparaison des résultats sur la base de la masse du solide ne peut être pleinement satisfaisante. On constate par exemple que pour une nontronite contenant 20 % de fer, la masse volumique du solide argileux (les feuillets eux-mêmes), (ρs) avoisine 3,20 g.cm $^{-3}$ et la surface totale développée par les feuillets 640 m^2.g $^{-1}$. En revanche, ρs atteint 2,70 g.cm $^{-3}$ et la surface totale 785 m^2.g $^{-1}$ pour une montmorillonite (alumineuse) comme Camp Berteau.

Ceci a conduit TESSIER (1984) à proposer un système de référence volumique, et non pondéral , pour comparer les résultats provenant d'échantillons d'argile ou même d'associations argile -oxydes ou argile-matière organique (CHENU,1989). La difficulté principale reste néanmoins à établir une référence anhydre correcte. TESSIER se reportant aux résultats des analyses thermopondérales en déduit que la meilleure référence correspond à un chauffage de l'ordre de 150°C qui permet d'éliminer l'eau liée aux cations sans toucher aux hydroxyles du réseau cristallin.

Il ressort donc des considérations précédentes que la meilleure façon de comparer les résultats provenant de matériaux différents consiste à prendre le volume de solide anhydre comme référence (A.I.S.S.,1976). Ainsi, les résultats relatifs au contenu en eau sont-ils rapportés en indice d'eau ($\tilde{\vartheta}$) et ceux se rapportant au volume de vides (e) c'est-à-dire dans un système analogue à celui des mécaniciens des sols, d'où

$$e = \frac{Vv}{Vs} \quad \text{et} \quad \tilde{\vartheta} = \frac{Vw}{Vs}$$

où Vw, Vv et Vs sont respectivement les volumes d'eau, de vide et de solide. Quand $e - \tilde{\vartheta} > 0$, l'échantillon considéré n'est pas saturé d'eau, la porosité du matériau contient donc de

l'air. Enfin, en adoptant ce système de présentation,il est aussi possible de comparer les surfaces développées, les capacités d'échanges en se référant au volume unitaire de solide. Ceci permet, là encore, de comparer valablement les résultats provenant de matériaux ayant une masse volumique très différente. Pour les mesures elles-mêmes, il est conseillé de se reporter aux travaux de TESSIER et BERRIER (1979), TESSIER (1984).

3. Rappels sur la typologie des particules argileuses

Dès lors que l'on veut discuter de l'organisation des grands types d'argiles, il est nécessaire de se référer à une nomenclature aussi générale et cohérente que possible. Cependant, l'approche du problème ayant considérablement évolué dans le temps, les termes utilisés ont beaucoup été influencés par les approches et techniques qui se sont succédées dans la caractérisation des argiles. On trouve d'abord le terme **micelle** ou **particule** argileuse dans les travaux qui font état des propriétés colloïdales des argiles et en particulier de leur aptitude à la dispersion (HENIN, 1937 ; MERING, 1962). En déposant une goutte de suspension diluée d'argile sur une grille de microscope électronique, on peut observer des **particules** ; quand il s'agit de **monocristaux**, on a affaire à des **particules primaires** (MERING et OBERLIN, 1971) ou à des **particules fondamentales** (NADEAU, 1985). Quand les particules observées sont des **agrégats de cristaux**, MERING cite le nom de particule libre (fig.3). Il est clair que dans ce cas, la taille des agrégats peut aller jusqu'à quelques µm, voire plus.

Une autre approche que l'on peut qualifier de pétrologique ou micromorphologique consiste à décrire l'organisation réelle des argiles dans des matériaux, sans procéder à leur séparation préalable. En microscopie optique on distingue la **phase plasmique**, c'est-à-dire l'argile des autres constituants, sans que les particules argileuses puissent être réellement individualisées. Cependant, on peut mettre en évidence leur **orientation**. Seule l'arrivée du microscope électronique à balayage a réellement permis de "voir" ce qu'est une argile à une échelle intermédiaire entre le cristal et le matériau à l'échelle millimétrique. On distingue alors des pores résultant

de l'assemblage des particules. Une certaine ambiguité subsiste à la fois dans la définition des pores et des particules, car les particules et les pores que l'on définit, dépendent essentiellement de la résolution de l'appareil. En outre, les particules et les pores sont généralement en continuité plus ou moins importante les uns avec les autres, ce qui pose un problème pour les définir de façon objective, par exemple en utilisant l'analyse d'image. Bref, même si les méthodes d'observation restent très qualitatives, elles permettent néanmoins d'identifier des arrangements que l'on s'efforce de décrire par la taille, la forme, les relations entre les différents constituants du système. Ce type d'investigation, combiné à d'autres plus quantitatives, contribue grandement à la caractérisation des grands types d'argiles.

En complément des méthodes précédentes, la diffraction des rayons X a aussi fait émerger différents termes. AYLMORE et QUIRK (1971) ont constaté que l'on a généralement au sein d'un matériau argileux des édifices constitués d'un grand nombre de feuillets séparés par des espaces interfoliaires homogènes, mais de type turbostratique. Aussi ont-ils défini la notion de **quasi-cristal** par opposition aux illites pour lesquelles l'empilement des feuillets au sein d'un cristal est ordonné. Dans le cas où les matériaux sont constitués d'une infinité de cristaux rigides (kaolinites, illites), ces auteurs ont été amenés à définir leur assemblage comme étant un **domaine** de cristaux (orientés), mais non rigoureusement parallèles (Fig.4). Il est à noter que le terme quasicristal est réservé aux smectites de type calciques ou magnésiennes et qu'il est associé à une organisation de feuillets séparés par des couches d'eau organisées ($\leq$4 couches d'eau, 12 A° maximum), qui sont donc flexibles et qui acquièrent un parallélisme tel que des cristaux, au départ isolés, peuvent constituer des espaces interfoliaires par chevauchement face à face (Ben RHAÏEM et al.,1987). On notera enfin que le terme tactoïde est souvent associé à la microstructure des gels de smectites sodiques et potassiques (BLACKMORE et MILLER, 1961), mais Ben RHAÏEM et al.(1987) proposent (comme dans la définition initiale) de le réserver à la description des gels, quand les feuillets sont séparés par une couche diffuse (d001 > 35 A°).

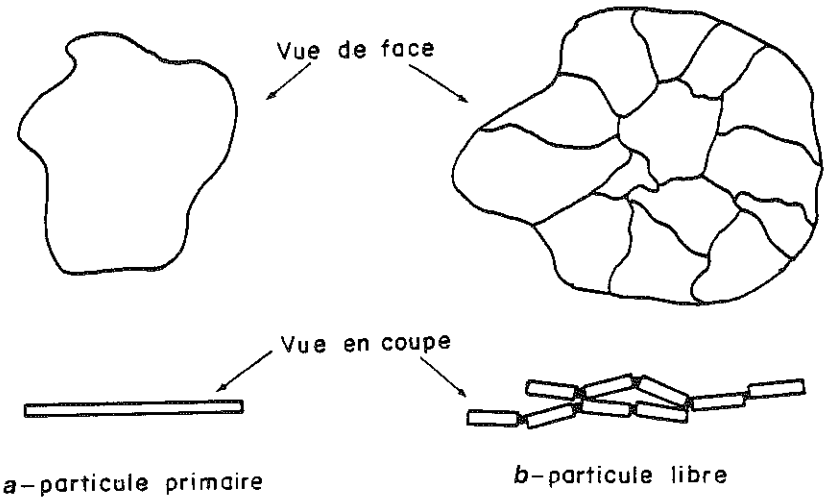


Fig. 3 - Représentation schématique des deux grands types de particules rencontrés dans les montmorillonites dispersées dans l'eau

Domaine

Quasi-cristal

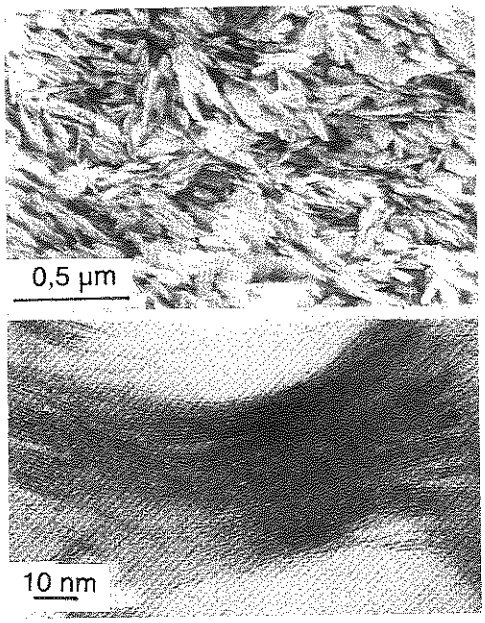


Fig. 4 - Illustration d'un domaine et d'un quasi-cristal

II. COMPORTEMENT DES GRANDS TYPES D'ARGILES

Dans les paragraphes précédents, nous avons précisé le cadre d'étude de l'organisation des argiles. Nous allons présenter maintenant les comportements relatifs aux grands types d'argiles en montrant le rôle des paramètres les plus importants sur la rétention de l'eau, afin de les relier ensuite à l'organisation des matériaux.

1. Cas général d'une courbe de première dessiccation - mise en évidence d'une limite de retrait

Cette question a fait l'objet de nombreux travaux avec en arrière plan notamment l'étude du mécanisme de la fissuration des matériaux. Dans ce domaine, HAINES (1923) a effectué les premières recherches. Une courbe de retrait peut se décomposer en trois phases successives (TESSIER, 1984 ; fig.5) :

- dans une première phase (A), tout départ d'eau est accompagné par une diminution égale du volume de vides. Comme à l'origine les échantillons sont saturés d'eau, ceux-ci restent donc saturés
- au cours d'une deuxième phase (B), le retrait devient inférieur au départ d'eau, mais le volume continue à diminuer légèrement. Il en résulte que de l'air entre dans l'échantillon : le point singulier où l'air entre dans l'échantillon est appelé point d'entrée d'air
- enfin, dans une troisième phase (C), le volume demeure constant. On atteint la limite volumique inférieure ou limite de retrait. A partir de là, tout départ d'eau ne provoque plus de diminution du volume. Il est à noter que l'on peut déduire de ces courbes de rétention d'eau et en particulier de la pression de gaz appliquée à l'échantillon, **la taille des pores** qui se vident au point d'**entrée d'air**. La pression appliquée permet en effet sur la base de la loi de Jurin-Laplace de calculer le rayon de courbure maximal des ménisques correspondant à chaque pression (Tableau 1). Ainsi, dans le cas où le point d'entrée d'air est à 10^5Pa (1 bar), des pores de 1,5 µm sont présents dans le système étudié (TESSIER, 1984).

2. Comportement des grands types d'argile

Il est important de pouvoir en donner une vision unifiée. Trois cas principaux sont identifés, qui correspondent eux-mêmes comme nous le verrons plus loin, à trois types extrêmes d'organisation : les smectites sodiques très

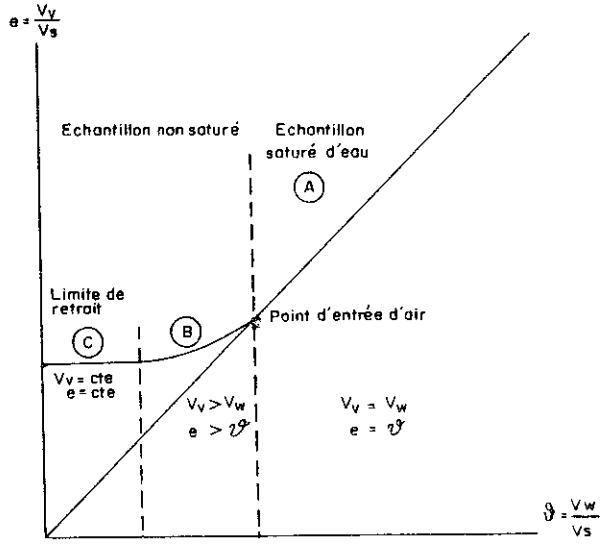
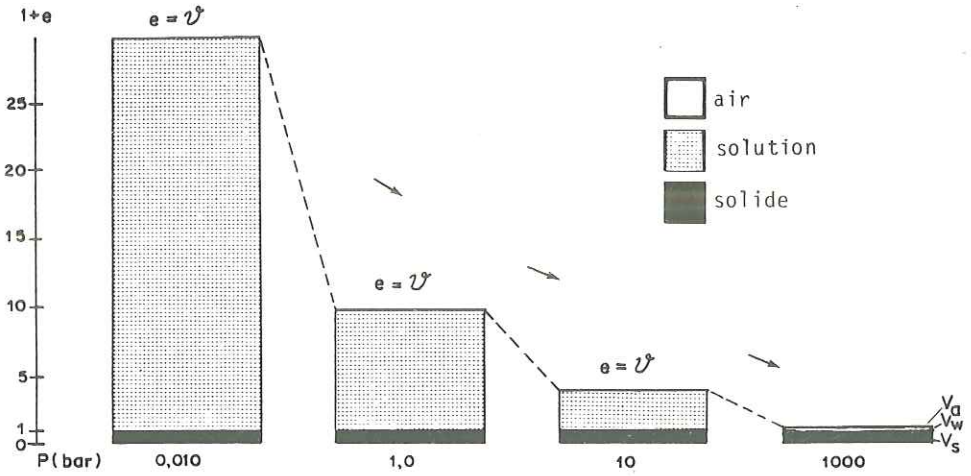
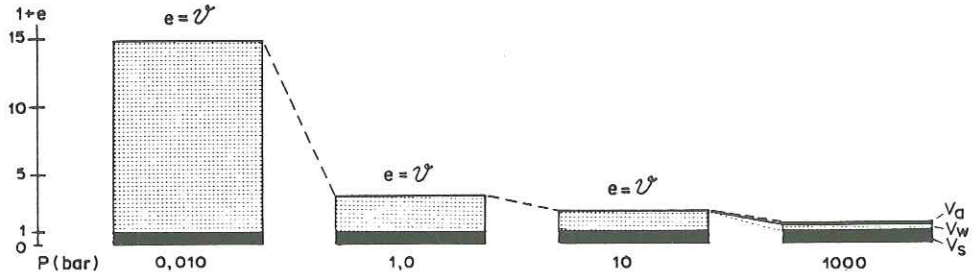


Fig. 5 - Représentation schématique de la courbe de retrait obtenue à partir d'une argile

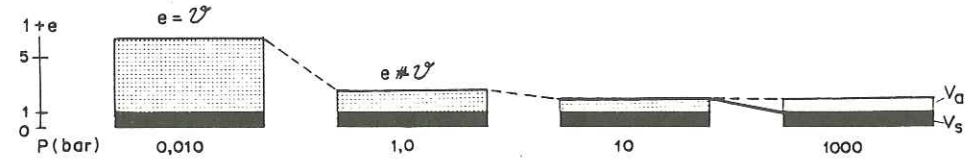
gonflantes, les smectites calciques et enfin les illites et kaolinites (fig.6). En se référant à un volume de solide identique, il devient possible de comparer l'évolution des deux autres phases. Il s'agit ici de schémas établis à partir de la courbe de **première dessiccation** réalisée en exerçant une pression pneumatique (de gaz) sur les échantillons. Cette courbe est aussi appelée **courbe vierge** par les mécaniciens des sols. On remarque que les indices de vide vont de 30 environ pour une smectite Na de basse charge préparée avec une solution diluée, à 15 pour une montmorillonite Ca, à moins de 5 pour une kaolinite à 0,010 bar (1 KPa). Lorsque la valeur de la pression (P) augmente, les volumes diminuent. A 1000 bars (100 MPa), les volumes finaux sont d'autant plus faibles que l'argile est au départ plus hydratée. On a e # 0,4 pour une montmorillonite sodique, e # 0,6 pour une illite et e # 1 pour une kaolinite grossière comme St-Austell. Par ailleurs, si on examine l'entrée de l'air, on constate que celle-ci se situe à une pression d'autant plus faible que l'échantillon est moins hydratable. Pour une kaolinite grossière, celui-ci se trouve à environ 1 bar (100 KPa), pour une illite à 1 MPa, (10 bars) alors que pour une smectite, il n'apparaît qu'à 1000 bars (100 MPa). Le fait que l'on reste pour une smectite, pratiquement saturé d'eau à cette pression, signifie que seuls des pores de l'ordre de grandeur des espaces interfoliaires subsistent dans le matériau (taille maximale des pores remplis d'eau 15 A° à 1 MPa). On met ainsi en évidence que, dans le cas des smectites, on aboutit à de très petits pores ce qui implique un parallélisme quasi parfait des feuillets. Ceci est loin d'être le cas des illites et kaolinites pour lesquelles les pores résultant de l'empilement des particules sont beaucoup plus grands. Cette approche permet donc d'aborder indirectement certaines caractéristiques morphologiques propres aux argiles, en particulier d'estimer l'épaisseur des édifices cristallins qui conduisent à ces résultats. Dans le cas d'une smectite, il est clair qu'il s'agit du feuillet. Pour les kaolinites et illites, il s'agit de l'épaisseur des cristaux ou des agrégats de cristaux qui peut naturellement être très différente d'un matériau à l'autre (TESSIER, 1984).



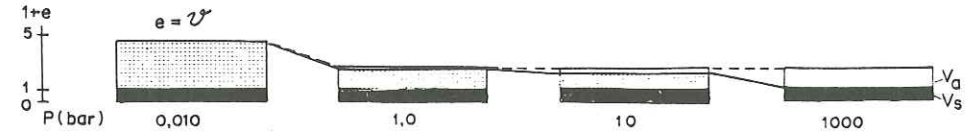
Smectites Na, NaCl 10^{-3}M et K, KCl 10^{-3}M



Smectites Ca, $CaCl_2$ 10^{-3} M et Mg, $MgCl_2$ 10^{-3} M



Illites Ca, Mg, K et Na



Kaolinites (S^{t} Austell)

Fig. 6 - Représentation schématique de l'évolution du volume apparent (1 + e) et des composantes du volume (solide-solution-air) des grands types de matériaux argileux au cours de la première dessiccation depuis P = 0,010 bar (pF 1) jusqu'à P = 1000 bars (pF 6)

3. Importance de la charge électrique et de la surface développée

Dans les sols et les sédiments la surface accessible à l'eau est un critère de choix pour distinguer les grands types d'argiles. Il est clair par exemple que dans les smectites de gisement qui ont servi de support à de nombreuses études, la charge du feuillet est un critère important (fig.7). TESSIER et PEDRO (1987) ont montré que pour les smectites "idéales", la charge du feuillet (x) est généralement < 0,45 charge négative par demi-maille. Pour ces argiles toute la surface développée par les feuillets est accessible à l'eau et tous les cations compensateurs sont échangeables. Il est alors possible de définir, pour ce type de matériau, une surface **unique**, de 2084 x 10^4 $cm^2.cm^{-3}$. La fig.8 montre que la teneur en eau de ces argiles, donc à surface totale identique, est en relation directe avec la densité de charge électrique du feuillet.

Au-delà de x = 0,45, il devient beaucoup plus difficile d'interpréter le rôle de la charge, car, au fur et à mesure que la charge augmente, toute la surface développée par les feuillets n'est plus accessible à l'eau et une proportion de plus en plus grande de cette surface se trouve dans des espaces interfoliaires anhydres. D'après les résultats acquis par TESSIER et al. (1989), ce type de comportement est tout à fait caractéristique des argiles 2:1 des sols des régions tempérées. Mais comme la surface accessible est à relier à la charge globale des feuillets, elle influe donc directement sur la texture de l'argile, c'est-à-dire en définitive sur l'épaisseur des cristallites comportant des espaces interfeuillets anhydres (cristaux d'illite). Il est ainsi possible de montrer que l'on passe, du point de vue du comportement hydrique, à des matériaux dont les caractéristiques se rapprochent progressivement des illites. Ceci va naturellement de paire avec une aptitude des matériaux à la compaction lors du retrait de plus en plus faible.

4. Rôle des cations échangeables et de la concentration en électrolyte

AYLMORE et QUIRK (1962) ont examiné le gonflement de plusieurs kaolinites avec le sodium et le calcium comme cation échangeable. Ils remarquèrent que le comportement de ces

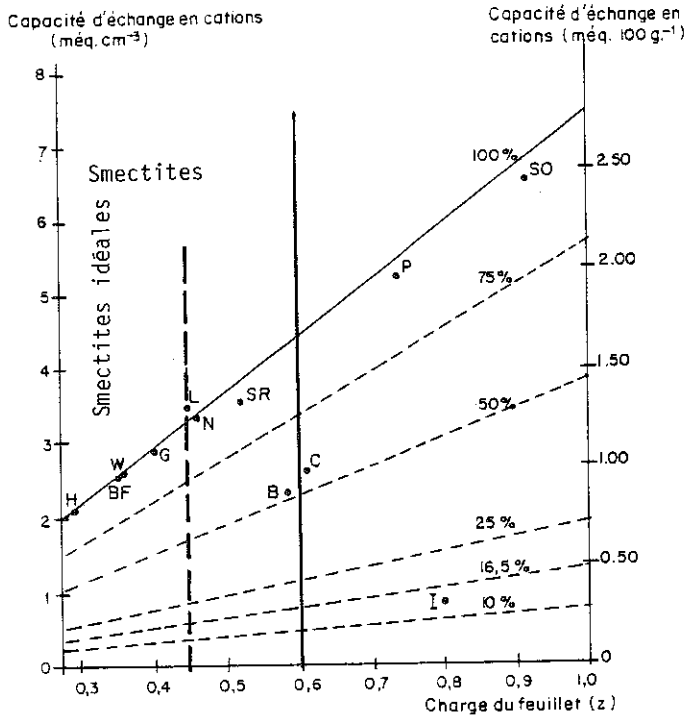


Fig. 7 - Relation entre la capacité d'échange en cations et le déficit de charge du feuillet des argiles 2/1 retenues

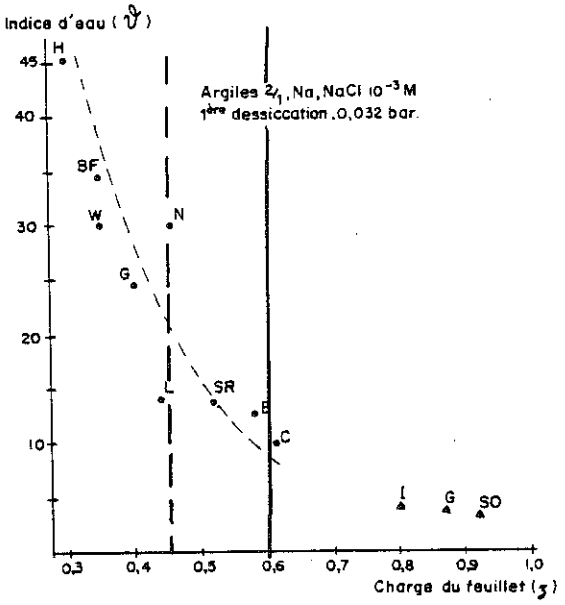


Fig. 8 - Contenu en eau des argiles 2/1 Na, NaCl $^{-3}$ M, à une pression de 0,032 bar (pF 1,5), en fonction de la charge du feuillet

argiles est globalement identique quel que soit le cation. Un résultat analogue a été obtenu avec une illite de charge électrique élevée comme celle du Puy en Velay (x = 0,8) pour les cations Na, Mg, Ca, K. Il est à noter aussi que pour ces argiles la sensibilité de l'argile à la concentration en électrolyte est très faible (TESSIER, 1984). Ce comportement n'est pas celui des smectites, même pour les smectites de charge relativement élevées, venant des sols, comme celle de Béthonvilliers (x = 0,58). La figure 9 montre que la teneur en eau décroît dans l'ordre suivant Na > K > Mg > Ca. Aux faibles états d'hydratation, P/Po = 0,48 par exemple (1000 bars), l'ordre est d'ailleurs inversé et l'argile potassique est la moins hydratée Ca > Mg > Na > K. On retrouve ici d'autres caractéristiques dont il est fait état dans la littérature sur les isothermes d'adsorption d'eau des argiles potassiques et qui montrent le rôle particulier du K^+ dans les espaces interfoliaires (ROBERT, 1970). Ceci étant, **dans le domaine des fortes teneurs en eau, le comportement des smectites potassiques suit une loi que laissait prévoir la chimie minérale, à savoir, l'ordre dans l'évolution des rayons ioniques et des charges électriques sur l'hydratation macroscopique.**

Il est aussi nécessaire d'insister sur le rôle de la concentration en sels de la solution sur le comportement des montmorillonites sodiques. Les résultats de la figure 10 ont été obtenus par AYLMORE et QUIRK (1962). Ils contrastent en fait avec ceux obtenus sur la montmorillonite Ca^{2+} qui demeurent peu sensibles à la concentration de la solution jusqu'à plusieurs molarités ($\sim$4M). En fait, avec une contraction 1M en NaCl, on obtient, pour la montmorillonite Na, un comportement similaire à celui de la même argile Ca. On pourrait s'attendre à ce que les smectites Li et K se comportent de la même façon, mais on manque de références à ce sujet. De même, dans la littérature, le problème des argiles bioniques n'a pas été abordé dans un cadre similaire à ce qui vient d'être présenté.

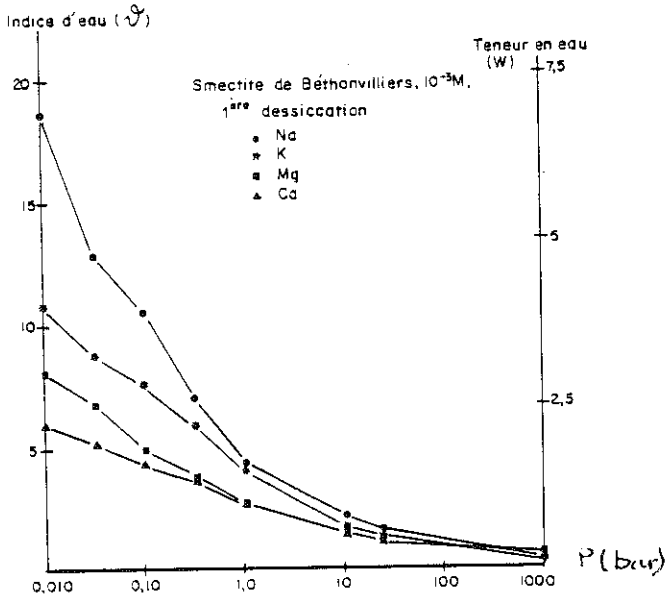


Fig. 9 - Evolution de la teneur en eau de la smectite de Béthonvilliers Na, K, Mg et Ca, 10^{-3} M au cours de la première dessiccation

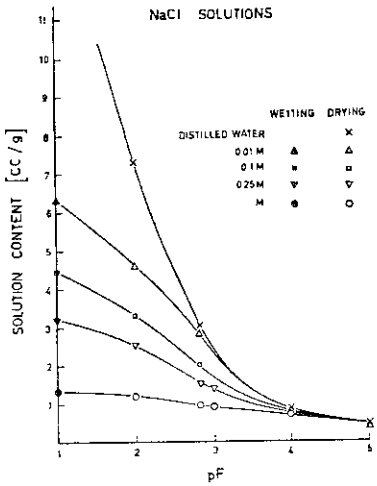


Fig.10 - Effet de la succion hydrostatique et de la concentration en NaCl sur la rétention d'eau de la montmorillonite de Redhill (Aylmore et Quirk, 1962)

5. Réversibilité de l'hydratation : importance de l'histoire énergétique

a) Présentation

Dans la plupart de leurs utilisations, mais aussi dans les sols comme dans les roches argileuses, les argiles ont été soumises au cours du temps à des cycles de contraintes. En effet, on peut aller dans les conditions de la diagénèse, jusqu'à une modification irréversible de la structure des minéraux 2:1 et notamment du mode d'empilement des feuillets. Sans aller jusqu'à ce niveau, les modifications induites par des cycles de déshydratations commencent par des changements des propriétés d'hydratation et de l'organisation des particules dans les argiles. On doit à CRONEY et COLEMAN (1954) et à HOLMES (1955), les premières études sur la réversibilité de l'hydratation jusqu'à une activité de l'eau égale à l'unité (aw = 1). Deja en 1946 MERING avait pu montrer que l'une des caractéristiques principales de l'isotherme d'hydratation des argiles résidait dans l'apparition d'une courbe asymptotique à la droite P/Po = 1 (fig.11). Il concluait aussi que c'est dans cette partie de la courbe que se produit l'essentiel du gonflement macroscopique.

Ceci étant, la construction d'un isotherme complet d'hydratation commence généralement par la courbe de première dessiccation. L'état initial du matériau, en supposant que celui-ci a été extrait < 2 µm, résulte de différents traitements : agitation mécanique dans l'eau, fractionnement granulométrique, ajouts de sels pour rendre la capacité d'échange homoionique, centrifugation, homogénéisation mécanique d'une pâte ou d'un gel. Or, tous ces traitements influencent les propriétés ultérieures, donc l'organisation de l'argile car on fait jouer la force ionique de la solution ; on peut encore exercer une contrainte du fait de la centrifugation (ROBERT et TESSIER, 1974) ; l'homogénéisation amène à une désorganisation des particules, enfin même une argile au repos évolue physiquement au cours du temps... Par ailleurs, au cours des essais, on note aussi que les particules tendent à sédimenter lorsque des pâtes sont au départ trop liquides : les grosses particules chutant plus rapidement que les plus petites on les retrouve dans la partie basse de l'échantillon. Tous ces éléments démontrent qu'il faut être extrêmement vigilant dans

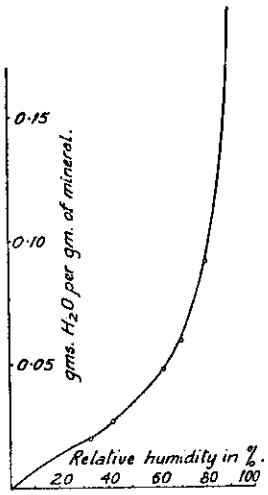


Fig.11 - Isotherme d'adsorption d'eau à 30°C de la montmorillonite (Mering, 1946)

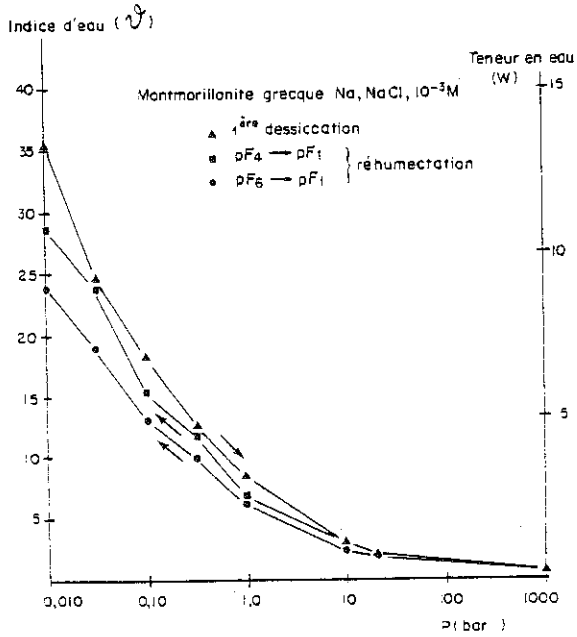


Fig.12 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite grecque Na, NaCl 10^{-3} M
(▲) 1ère dessiccation ; (■) réhumectation de pF_4 à pF 1
(●) de pF 6 à pF 1

l'utilisation des traitements mêmes les plus routiniers. On vérifie aussi que des résultats figurant dans la littérature ont été obtenus avec des matériaux qui ont été séparés avec de l'hexametaphostate de Na dont on sait que la fixation sur l'argile est quasi irréversible. Il faut aussi éviter l'adsorption accidentelle de solvants ayant une grande affinité pour l'eau, là où on manipule des suspensions ou gels d'argiles (acétone par exemple). En résumé, en tenant compte de tous ces éléments, et en travaillant de façon identique d'une fois à l'autre, on doit pouvoir obtenir des résultats reproductibles donc mieux interprétables.

b) Cas des smectites sodiques et potassiques

Nous avons vu précédemment, que les smectites sodiques et potassiques possèdaient des propriétés d'hydratation exceptionnelles dès lors qu'elles sont préparées avec des concentrations salines faibles (par exemple 10^{-3} M du chlorure correspondant) Après une dessiccation respectivement à 1 MPa (10 bars) et 100 MPa (1000 bars) les argiles ont été réhydratées, **progressivement** jusqu'à 1 KPa (0,010 bar). Les figures 12 et 13 montrent que, même après une très forte dessiccation (1 MPa correspond à aw = 0,48), ces smectites retrouvent à 0,010 bar une grande partie de leur teneur en eau initiale qu'elles avaient à 1 KPa (première dessiccation). Ce comportement est caractéristique des smectites potassiques et sodiques (TESSIER, 1984). Comme lors de la réhumectation, interviennent principalement les forces d'hydratation dans la réorganisation du système, il apparaît donc que l'échantillon réhumecté retrouve l'essentiel de ses caractéristiques initiales (avant la première dessiccation). Elles retrouvent en particulier leur aspect de gel translucide et révèlent ainsi une sorte de comportement "quasi-élastique" en présence d'eau.

c) Cas des smectites calciques et magnésiennes

Nous donnerons comme exemple la montmorillonite Ca. TESSIER (1984) a fait subir un cycle de dessiccation à la montmorillonite du Wyoming Ca. A partir d'une pâte initiale, l'argile a été soumise à différentes valeurs maximales de la

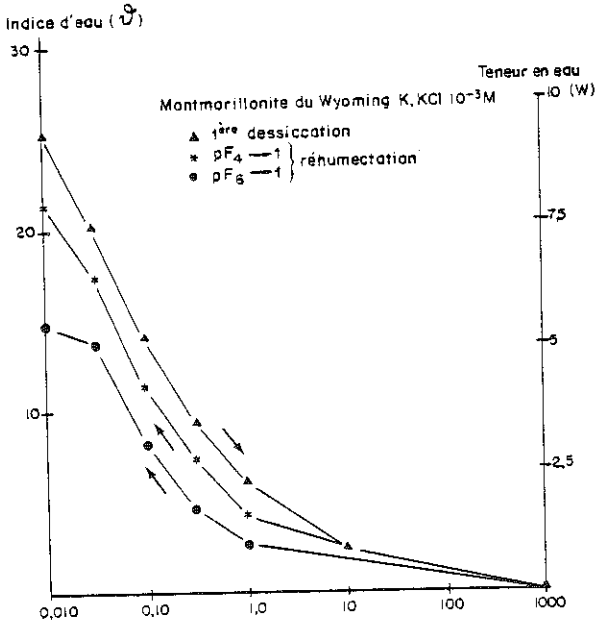


Fig.13 - Evolution de la teneur en eau de la montmorillonite du Wyoming K, KCl 10 $^{-3}$ M ; (▲) 1ère dessiccation (*) réhumectation de pF 4 à pF 1 ; (●) de pF 6 à pF 1

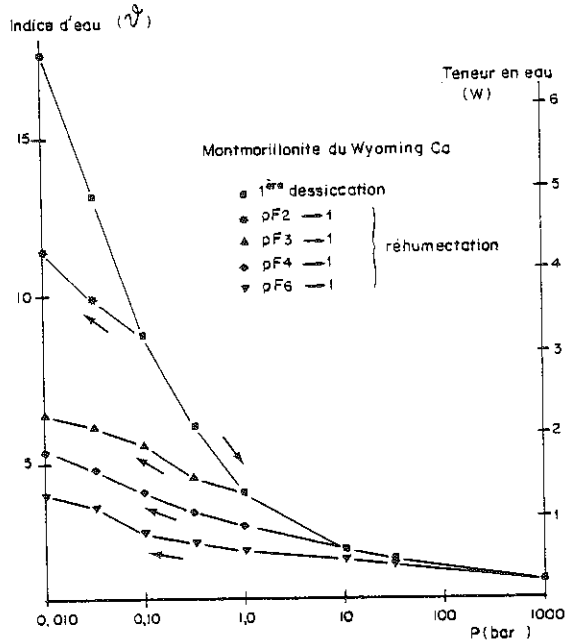


Fig. 14 - Evolution de la teneur en eau au cours de la dessiccation et de la réhumectation de la montmorillonite du Wyoming Ca, $CaCl_2$ 10^{-3}M ; (■) 1ère dessiccation ; (✱) réhumectation de pF 2 à pF 1 ; (▲) pF 3 à pF 1 ; (◆) pF 4 à pF 1 et de (▼) pF 6 à pF1

contrainte de dessiccation qui ont permis de fixer des états de départ. L'examen de la figure 14 montre que plus celle-ci a été séchée, moins elle reprend d'eau. Depuis 100 KPa (1 bar), 1 MPa (10 bars) et 100 MPa (1000 bars) on obtient à 1 KPa (0,01 bar) respectivement 34, 27 et seulement 19 % de la teneur en eau initiale à 1 KPa (première dessiccation). Nous avons donc un comportement qui distingue fondamentalement la smectite Ca de la même smectite Na et K. Il apparaît ainsi qu'une dessiccation est suffisante pour modifier de façon considérable le comportement des smectites Ca. Des résultats analogues ont été obtenus avec les smectites Mg. En d'autres termes, il apparaît que le comportement de ce genre de matériau dépend largement des contraintes maximales qu'ont subi les matériaux au cours de leur histoire. On retrouve ici le comportement de sols argileux, comme les **vertisols**, pour lesquels on sait que les propriétés son largement dépendantes des conditions climatiques, en particulier de l'effet cumulatif de cycles de dessiccation-humectation (WILDING et TESSIER, 1988).

d) Cas des illites et des kaolinites

Rappelons que ces argiles font partie du groupe des phyllosilicates à espaces interfoliaires anhydres. Les argiles ont été préparées de la même façon que précédemment, c'est-à-dire soumises à une pression déterminée jusqu'à ce qu'à ce que la teneur en eau à l'équilibre soit obtenue. Ensuite, nous avons réhumecté les matériaux. Comme pour les smectites, on constate pour les illites et kaolinites (fig.15 et 16) que l'on ne revient en aucun cas à la teneur en eau de la pâte correspondant à la première dessiccation. La perte d'eau est de l'ordre de 60 %, mais elle n'est pas très différente à 1 KPa après les deux états de dessiccation (1 MPa et 100 MPa). Ainsi, les illites, mais surtout les kaolinites grossières comme celle de St-Austell révèlent un comportement hydrique extrême, car après une première dessiccation, quel que soit le niveau de dessiccation (> 100 KPa), elles retrouvent des teneurs en eau faibles mais similaires. Un comportement analogue a été vérifié quel que soit la nature du cation échangeable et la concentration de la solution interstitielle. On notera enfin que le gonflement (macroscopique) lors de l'humectation reste

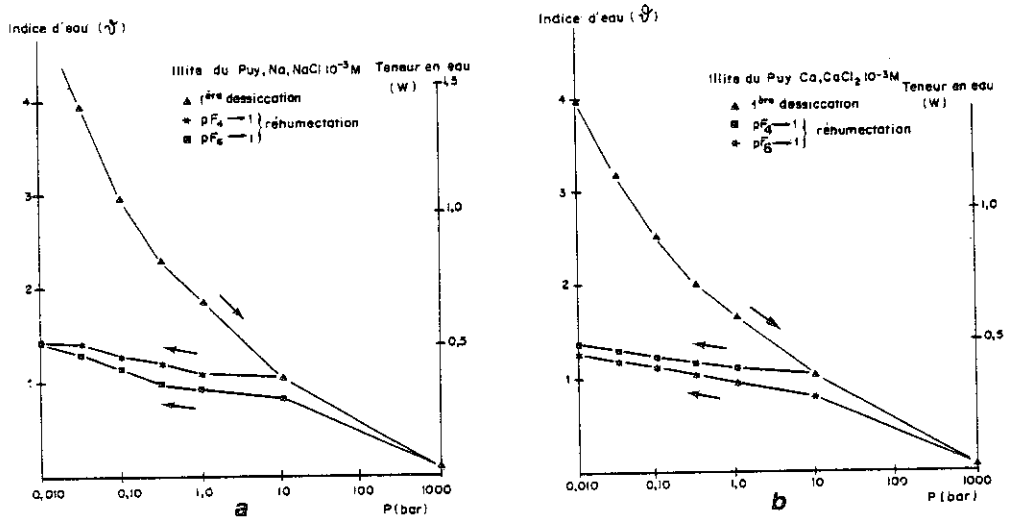


Fig.15 - Evolution de la teneur en eau de l'illite du Puy (a) Na, (b) Ca

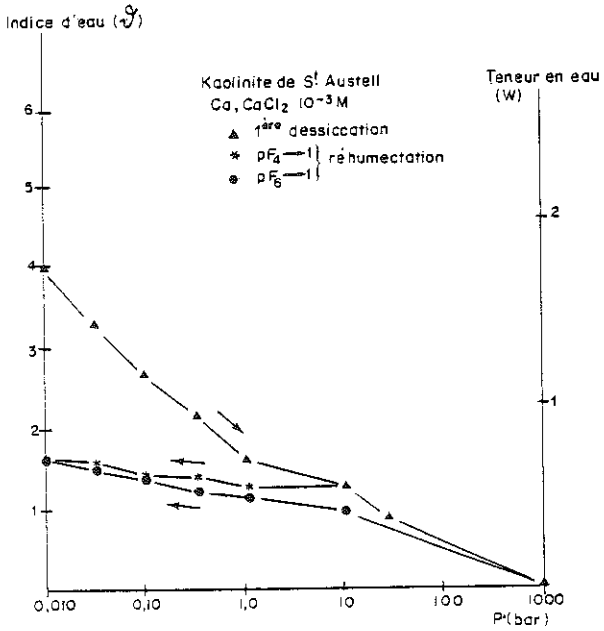


Fig.16 - Evolution de la teneur en eau de l kaolinite de St-Austell Ca ; (▲) 1ère dessiccation (✱) réhumectation de pF 4 à pF 1 (●) de pF 6 à pF 1

extrêmement faible (20 %), beaucoup plus faible que les smectites-Ca ou Na préparées dans les mêmes conditions pour lesquelles il atteint respectivement 100 % et jusqu'à 1000 % (TESSIER, 1984), d'où l'intérêt des kaolinites pour des utilisations spécifiques (céramiques).

6. Conclusions

Nous avons récapitulé dans le tableau II le rôle des grands types de paramètres sur le comportement hydrique des argiles, tel qu'il apparaît à des très faibles contraintes (≃1 KPa). L'état "normal" d'un matériau pouvant être considéré comme étant celui d'une argile ayant subi un certain nombre de cycle de contraintes, nous avons voulu faire ressortir le rôle de l'agitation mécanique consécutif à la préparation des échantillons, avant la "première" dessiccation. Les résultats précédents révèlent en outre que la teneur en eau, à elle seule, ne peut être considérée comme un paramètre caractéristique des argiles. Elle le devient dès lors que l'on tient compte de **l'état énergétique** du matériau, mais aussi **l'itinéraire énergétique** (ou de contrainte). L'accent a été mis ici sur la modification du potentiel de l'eau, une étude similaire pourrait être faite quand on applique des contraintes mécaniques (AZZAOUI, 1988).

III. EVOLUTION DE L'ORGANISATION DES GRANDS TYPES D'ARGILES

Nous avons décrit auparavant le comportement hydrique et l'évolution du volume apparent des argiles (retrait -gonflement). Nous avons souligné l'aptitude des argiles à s'hydrater dans le domaine des très faibles niveaux énergétiques (aw # 1). Dans ce domaine, il convient maintenant d'examiner les modalités d'hydratation des argiles à leurs différents niveaux d'organisation de façon à en préciser les mécanismes. Les résultats précédents ayant permis de montrer quel est le rôle des différents types de paramètres sur l'hydratation, nous montrerons le rôle spécifique de chacun d'entre-eux. Mais avant d'aller plus loin, il est important de faire quelques rappels d'ordre méthodologique sur les méthodes d'étude de l'organisation des argiles en vue de caractériser ce

type de systèmes lorsqu'ils sont fortement hydratés.

1. Présentation des méthodes d'études de la microorganisation

L'observation et la caractérisation des différents niveaux d'organisations des systèmes eau-argile a toujours été et reste un problème difficile à traiter.

On peut classer les méthodes d'observation en deux grandes catégories :

a) celles qui permettent de réaliser une étude structurale du système sans toucher à l'eau contenue dans l'échantillon "non remanié" (rayons X par exemple)
b) celles pour lesquelles il est indispensable de retirer l'eau du système parce que l'étude doit être faite sous vide (MEB, MET par exemple)

La voie suivie par TESSIER et PONS a été de tester les différentes méthodes en confrontant les résultats de techniques microscopiques, nécessitant donc une deshydratation préalable à la diffusion aux petits angles des rayons X utilisée sur des échantillons intacts.

a) Fondements des méthodes

De nombreux travaux ont été réalisés sur le sujet, tant dans le domaine de la Science du Sol que celui du Génie Civil, avec notamment : HOFMAN et al.(1952), GILLOT (1969), O'BRIEN (1971), GREENE-KELLY (1973), TOVEY et WONG (1973), MIEDEMA et al.(1974), LAWRENCE (1977), FITZPATRICK et GUDMUNDSSON (1978), MURRAY et QUIRK (1980), BOURLET et FIES (1981) et MURPHY (1982).

Dans ces travaux néanmoins, on se contente généralement de décrire des échantillons "hydratés" sans référence à leur teneur en eau, mais surtout sans que l'on tienne compte des paramètres essentiels de l'organisation : état énergétique de l'eau, cations échangeables, concentration de la solution interstitielle.

Ces méthodes de déshydratation ont surtout été développées au départ par les biologistes pour observer l'organisation des êtres vivants, végétaux et animaux. Leur but est de supprimer l'interface solide - liquide - gaz pour éliminer les ménisques

Tableau II . Rôle des différents paramètres sur le comportement hydrique des grands types d'argiles dans le domaine des très fortes hydratations ($P < 0,1$ bar)

Paramètre	Smectites	Illite	Kaolinites
charge feuillet	important	très limité *	- *
cation échangeable	important	limité	très limité
concentration solution interstitielle	important	limité	limité
agitation mécanique	Na-K dilué faible Mg-Ca : important	important	important

* pour ces deux types d'argiles, c'est essentiellement la taille des particules qui joue un rôle important (cf.chapitres IV et VIII)

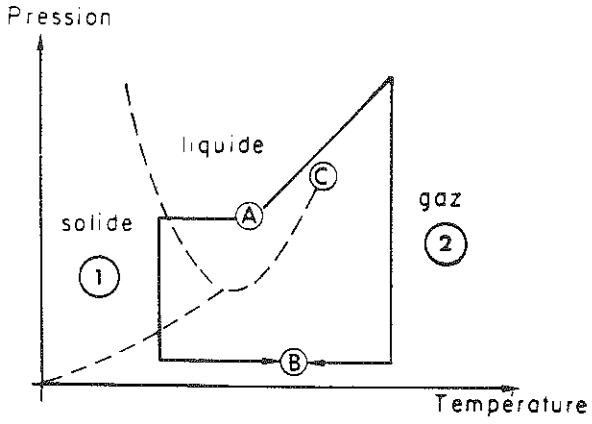


Fig.17 - Diagramme des phases

qui s'y forment et éviter ainsi le développement des forces capillaires qui jouent un rôle majeur dans la modification des structures originelles de l'échantillon.

Mais dans le cas des argiles, elles conduisent aussi à des modifications qui peuvent concerner les espaces interfoliaires ou même les feuillets quand le traitement est par exemple oxydant ou réducteur.

Pour éliminer l'eau, les trois voies parmis les moins "perturbantes" possibles sont envisageables (fig.17) :

1. établissement des conditions de température et de pression telles que le point critique de l'eau est dépassé (interface solide argileux - eau critique)

2. congélation de l'échantillon (interface solide - eau sous forme de glace)

3. substitution progressive de l'eau par un liquide miscible en toutes proportions (interface solide - liquide de substitution)

Mais, en pratique, la méthode du point critique n'est pas applicable pour l'élimination directe de l'eau en raison des valeurs de température et de pression à atteindre (Tc = 374°C, Pc = 277 atmosphères) ; elle n'est en fait pratiquée que pour éliminer le liquide issu d'une ou plusieurs étapes de substitution. Deux voies restent donc disponibles pour éliminer l'eau sans créér de ménisques : la congélation et la substitution. Cette dernière peut alors être réalisée en phase vapeur (BOURLET et FIES, 1981) ; quant à la congélation, qui annule les forces capillaires, elle n'entraîne pas de modifications microstructurales dans la mesure où la glace fige le système et à la condition qu'il n'y ait pas de migration d'eau. A cet effet, il faut refroidir les échantillons le plus rapidement possible (TESSIER et BERRIER, 1979).

Enfin, le développement des forces capillaires n'est pas la seule cause des modifications structurales qui peuvent survenir lors de l'élimination de l'eau d'un échantillon.

1. Tout d'abord, l'état énergétique de l'eau est modifié lorsque cette dernière est substituée par un autre liquide, en raison d'une variation du potentiel osmotique.

2. En second lieu, il faut envisager l'existence d'interactions spécifiques entre la phase solide et le

liquide de substitution (ou la résine d'imprégnation).

Quelle que soit la méthode utilisée pour éliminer l'eau de l'échantillon (évaporation, congélation - lyophilisation ou substitution), elle se traduit nécessairement par une forte baisse de l'activité de l'eau (tableau 1). Cela peut entraîner des modifications de l'organisation initiale, et ceci aux différents niveaux de cette organisation (TESSIER, 1984 ; BRUAND et TESSIER, 1987), mais leur ampleur dépend beaucoup du type d'eau présent dans le matériau.

On sait que l'eau peut être retenue dans les matériaux par plusieurs types de forces (fig.18).

1) forces capillaires : les pores concernés sont plus particulièrement ceux dont la taille est inférieure à 100 µm

2) forces osmotiques : liées à l'existence d'une double couche diffuse, elles jouent donc à proximité immédiate des surfaces solides (épaisseur d'environ 10 nm)

3) forces à courte distance de type électrostatique qui jouent à la surface des constituants minéraux et organiques (à une distance de l'ordre de 1 nm).

Dans ce qui suit, nous serons amenés à discuter des résultats de ces méthodes, en confrontant les données obtenues avec la diffusion aux petits angles aux résultats des méthodes d'observation (qui ont nécessairement recours à une déshydratation préalable) comme le MEB et le MET.

b) Utilisation du MEB et du MET : mode de préparation des échantillons

Nous décrirons succintement ci-dessous les protocoles que nous utilisons au laboratoire pour étudier les argiles au départ hydratées, au MEB et au MET.

1) **Pour le MEB**, nous avons adopté la méthode de congélation -lyophilisation. L'opération se fait en trois étapes successives :

. on congèle un petit échantillon (ϕ # 1 mm) en le refroidissant le plus rapidement possible afin d'éviter la migration d'eau et donc la formation de gros cristaux de glace. A cet effet, on utilise le fréon refroidi à -140°C par de l'azote liquide

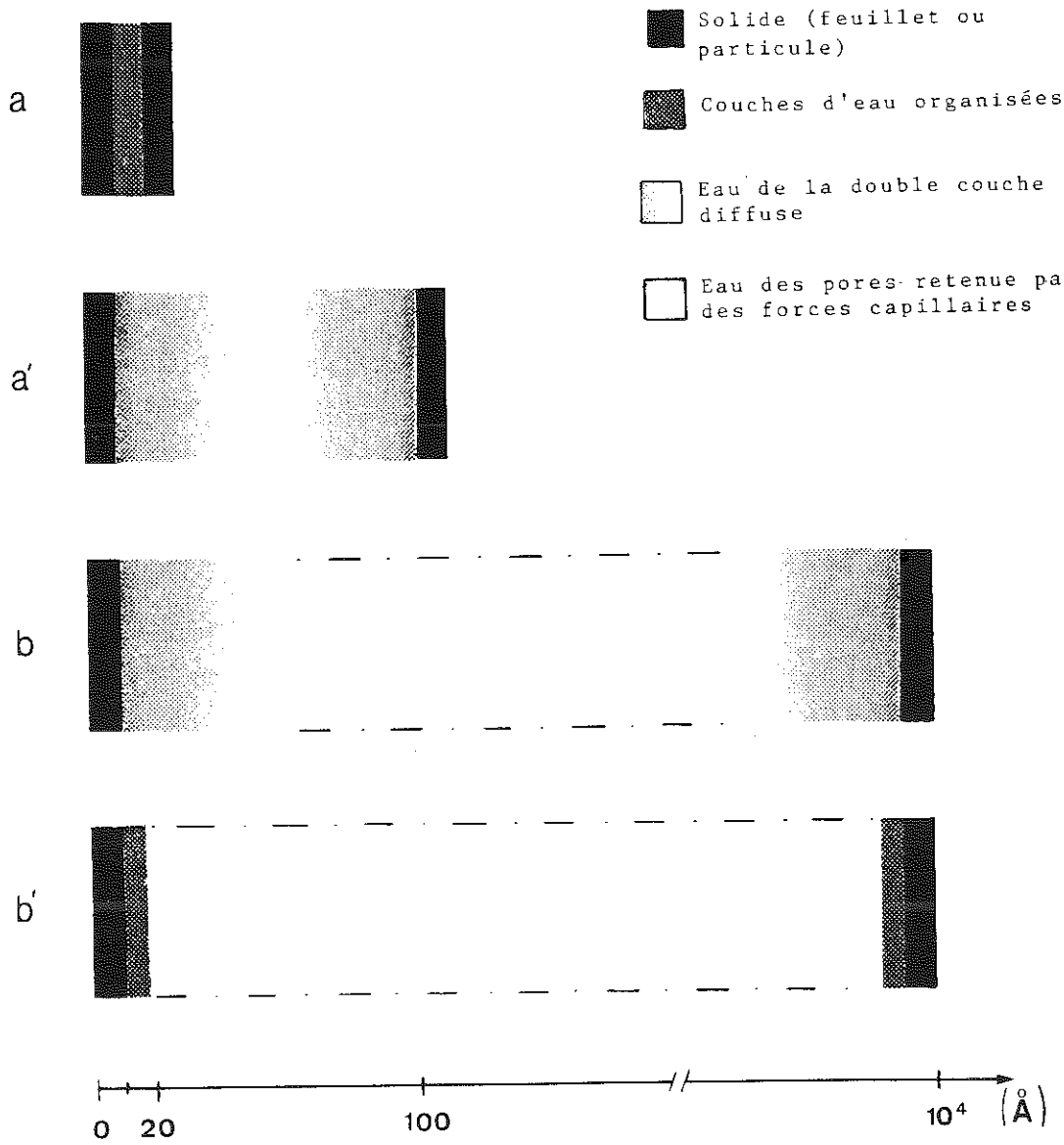


Fig.18 - Schéma des grands types de porosités et des grands types d'eau dans les matériaux argileux smectitiques (les distances données sont approximatives)

Espace interfoliaires :
- (a) : smectite Ca : eau organisée
- (a') : smectite Na : eau organisée + couche diffuse

Espace de pores :
- (b) : smectite Na : eau organisée + couche diffuse + eau capillaire
- (b') : smectite Ca : eau organisée + eau capillaire

. l'échantillon congelé est ensuite introduit dans le microscope, puis fracturé. A ce stade, l'eau jouant le rôle de ciment entre les particules, la fracture se fait généralement suivant un plan qui est indépendant des discontinuités internes de l'echantillon

. enfin, une lyophilisation à -40°C est nécessaire pour que toute l'eau soit au départ sous forme solide (HOMSHAW et CHAUSSIDON, 1978). Celle-ci reste superficielle, en sorte que la glace joue le rôle de ciment entre les particules se trouvant dans la masse de l'échantillon.

2) **Pour le MET**, afin de perturber au minimum le système en vue de l'observation, la méthode consiste à échanger progressivement l'eau contenue dans le système par des solvants, puis de la résine en milieu liquide. Cet échange se fait en trois étapes :

- à l'état de contrainte désiré, l'échantillon placé dans un container poreux est plongé dans un flacon contenant de l'alcool méthylique anhydre. L'opération est répétée trois fois

- après échange eau-alcool méthylique, on échange l'alcool méthylique par des mélanges méthanol-oxyde de propylène de plus en plus concentrés en oxyde de propylène

- enfin, on échange l'oxyde de propylène par la résine de Spurr dans un mélange 50 % oxyde de propylène - 50 % de résine (SPURR, 1969). On laisse ensuite évaporer l'oxyde de propylène pendant une nuit.

La résine est alors mise à polymériser pendant au moins 48 heures dans une étuve à 70°C.

Les coupes d'épaisseurs voisines de 500 A sont effectuées à l'ultra-microtome avec un couteau en diamant Diatome et sont déposées sur des grilles recouvertes d'un film de carbone.

c) Utilisation de la diffusion aux petits angles des rayons X

Notre propos n'est pas de redonner ici une description complète de la technique ainsi que de la méthode d'interprétation des diagrammes obtenus par diffusion des rayons X aux petits angles. Rappelons simplement que la détermination des différents paramètres est obtenue par comparaison de la courbe expérimentale à la courbe théorique obtenue à partir d'un modèle par une méthode d'essai-erreurs (PONS et al.,1982 ; Ben RHAÏEM et al.,1987), Ben RHAÏEM et al.,1986).

En ce qui concerne les paramètres structuraux et texturaux

pouvant être déduits de l'analyse des courbes de diffusion aux petits angles, il faut savoir que :

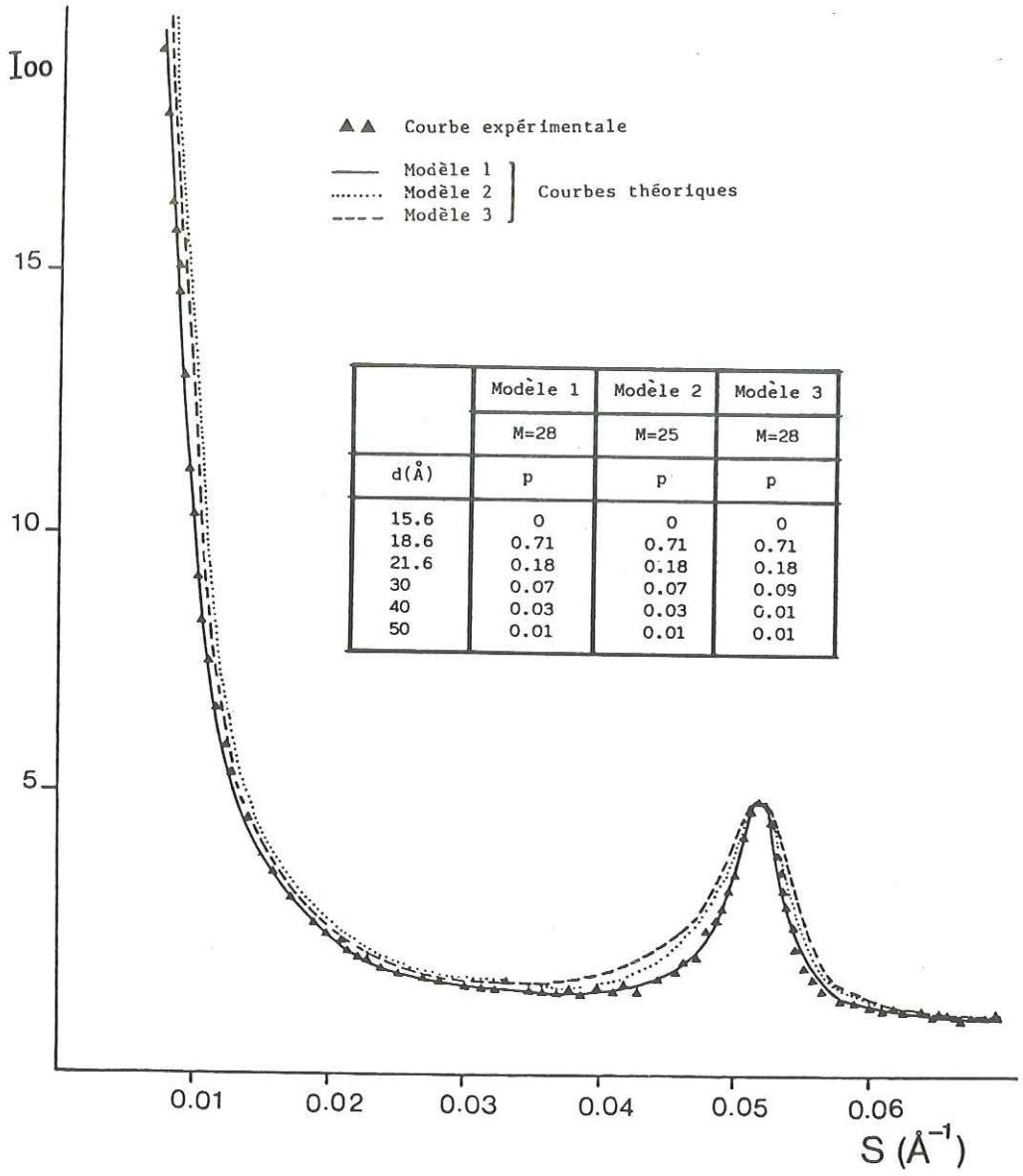
1. l'échelle des distances couvertes par la technique va de 2000 A à quelques Angströms

2. il est possible de déterminer un nombre moyen de feuillets d'argiles empilés quasi-parallèlement (M) caractérisant la particule d'argile

3. au sein de cet empilement de M feuillets, il est possible de définir les distances d_i séparant un feuillet de son premier voisin ainsi que la probabilité p_i d'apparition de cette distance au sein de l'empilement. L'ensemble de ces paramètres nous permet alors de définir un paramètre statistique $d = \sum_i p_i d_i$ qui est la distance moyenne entre chaque feuillet

4. à partir de ces données expérimentales (M ; p_i d_i ; d) connaissant le contenu en eau totale ainsi que la surface spécifique théorique de l'argile étudiée, il est alors possible de remonter à la taille des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets (T_p = M.d), au contenu interne aux empilements (particules), au contenu en eau externe à ces empilements et par là -même à la dimension moyenne de la porosité inter-particulaire (TESSIER, 1984 ; Ben RHAÏEM et al.,1987).

Afin de montrer au départ les possibilités de la méthode, nous présentons à la fig.19 les ajustements obtenus sur une courbe expérimentale de diffusion (montmorillonite Ca, $CaCl_2$ 10^{-3} M soumise à une contrainte de 3,2 KPa (0,032 bar) de type mécanique). Les trois courbes correspondent respectivement au meilleur ajustement (modèle 1) et à une variation de M = 3 feuillets sur le nombre total du nombre de feuillets des particules (modèle 2) ou à une très légère modification des grandes distances interfoliaires, c'est-à-dire des p_i d_i (probabilité p_i affectée à la distance interfoliaire d_i) de l'ordre de 2 par rapport au modèle 1 (modèle 3). Il apparaît donc clairement, d'après cette figure, que la D.P.A.R.X. est une méthode très sensible qui permet de décrire un système eau -argile tant sur le plan de la structure intense aux particules, que sur le plan de nombre de feuillets constituant ces particules.



	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
	M=28	M=25	M=28
d(Å)	p	p	p
15.6	0	0	0
18.6	0.71	0.71	0.71
21.6	0.18	0.18	0.18
30	0.07	0.07	0.09
40	0.03	0.03	0.01
50	0.01	0.01	0.01

Fig.19 - Exemple d'ajustement entre la courbe expérimentale, obtenue en D.P.A.R.X. sur la montmorillonite du Wyoming Ca, $CaCl_2$ 10^{-3} M à 0,032 bar mécanique, et des modèles théoriques

2. Organisation des kaolinites et des illites

Etant donné la taille des particules de ces matériaux, le MEB est l'outil tout à fait adapté pour suivre l'évolution de l'organisation des cristallites d'une kaolinite, surtout quand celle-ci est grossière. La fig.20 a et b montre l'évolution de l'arrangement de la kaolinite de St-Austell au cours de la dessiccation. A 1 KPa (19a), on peut voir un assemblage grossièrement face à face des cristallites. A 100 KPa, les cristallites sont au contact. Ces résultats sont en accord avec les données sur le retrait de cette argile qui montrent que dès 100 KPa, le point d'entrée d'air est dépassé et la limite de retrait atteinte. Dans ce cas, la valeur de l'indice des vides reste importante puisque e = 1,1 (au lieu de 0,6 pour une illite). Ce comportement et cette organisation sont caractéristiques des kaolinites grossières.

Une organisation analogue peut être observée chez les illites, mais en général, la taille des **cristallites** ou des **agrégats de cristallites** que l'on peut observer est infiniment plus petite. Chaque cristal est généralement constitué de 5 feuillets environ, ce qui est en accord avec la surface spécifique déduite des isothermes d'adsorption d'azote ou de l'adsorption d'EGME (Ethylène Glycol Monoéthyle Ether).

On retrouve ce type de résultat aussi bien pour les kaolinites et les illites, dès lors que celles-ci ne contiennent pas d'espaces interfoliaires hydratés (d'interstratification), c'est-à-dire des feuillets smectitiques. Etant donné que la surface accessible à ces deux types de molécules est similaire, on peut en déduire que les surfaces de contact intercristallites et qui sont normalement accessible à l'EGME, mais pas à l'azote, sont très limitées et ne représentent que quelques m^2. Ben OHOUD (1988) en déduit d'ailleurs que dans ces conditions, les pores intercristallites sont en continuité parfaite les uns avec les autres. On a donc dans les illites et kaolinites une porosité continue, entièrement accessible, alors que la phase solide se présente comme une phase essentiellement discontinue (fig.20).

D'un autre côté, dans les propriétés macroscopiques des illites et kaolinites, il y a lieu de s'interroger sur la signification de ce que l'on peut voir au MEB. Les fig.21 et 22

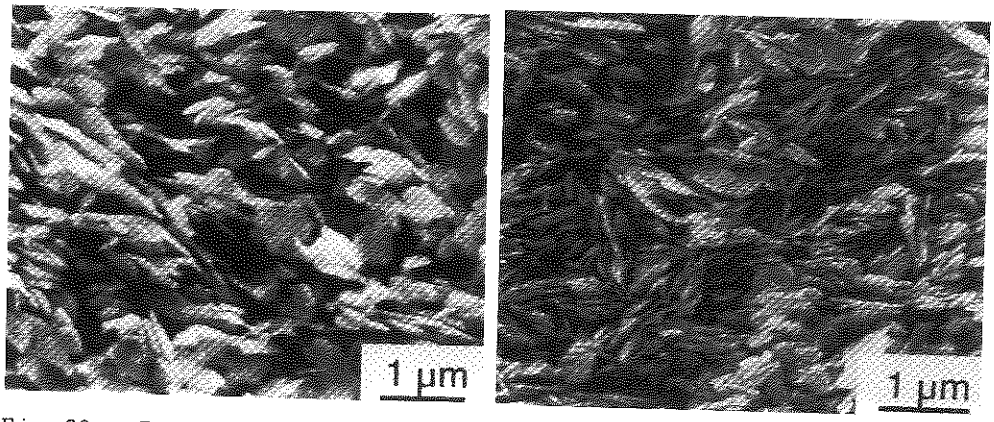


Fig.20 - Evolution au cours de la dessiccation de l'organisation des particules de kaolinite. A gauche à 1KPa, à droite à 0,1 MPa

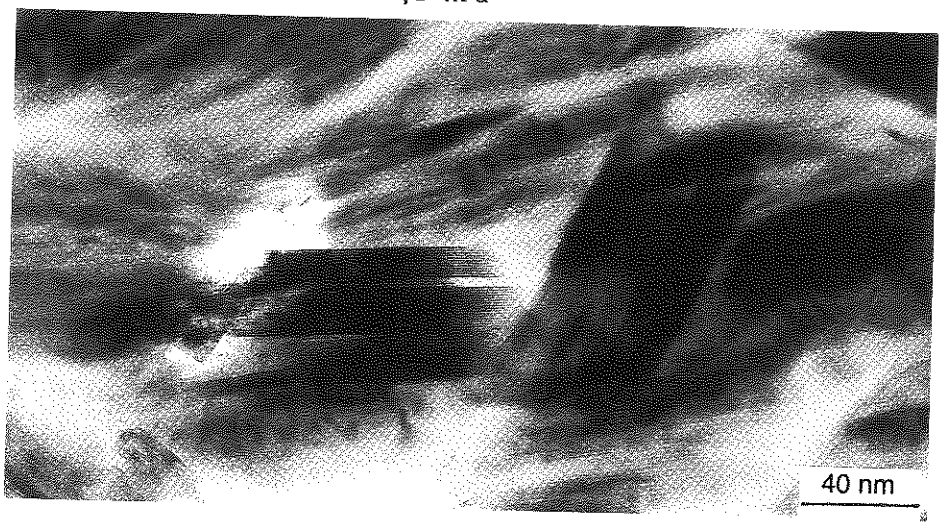


Fig.21 - Particule caractéristique de la fraction 2 µm d'une illite de sol

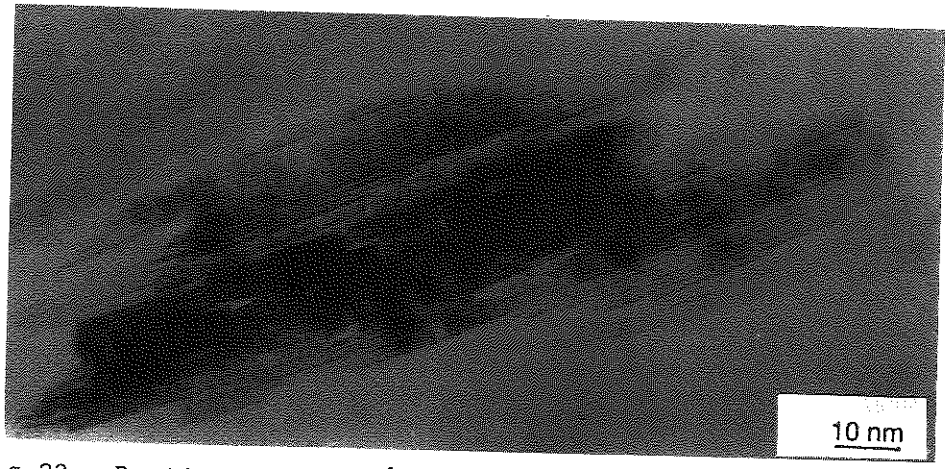


Fig.22 - Particule caractéristique d'une kaolinite de sol mal cristallisée (sol d'Argenvilliers sur argile à silex - photo F. Elsass)

montrent au MET que les particules ainsi identifiées sont en fait, pour l'illite dans la fraction < 2 µm, mais aussi pour les kaolinites, le plus souvent des **agrégats de cristallites** ou des cristaux très imparfaits. Or, ceux-ci sont parfaitement stables, même après dispersion dans l'eau et, dans de nombreux cas, après dissolution préférentielle des oxydes et hydroxydes. Au plan des propriétés, c'est au niveau des cristallites que se trouve l'origine de la capacité d'échange. En revanche, pour les propriétés macroscopiques, gonflement retrait, entrée d'air, la géométrie de l'agrégat de particules apparaît jouer **aussi** un rôle essentiel, puisque l'entrée de l'air apparaît dans ce genre de matériau à des contraintes faibles, beaucoup plus faibles que celles correspondant à la vidange des pores intercristallites (par exemple à 1 MPa environ pour l'illite du Puy). On ne peut donc pas sur la base de la description des argiles au seul niveau du cristal, prévoir leur comportement, c'est-à-dire se référer à des particules fondamentales (NADEAU, 1985), ou étudier une seule fraction granulométrique dès lors qu'elle n'est pas représentative du matériau (même < 2 µm dans certains cas).

On soulignera enfin que si les kaolinites et illites se comportent dans une gamme de pressions très large comme un système à base de particules rigides, cela est dû au fait qu'à la cohésion des feuillets entre-eux au sein d'un même cristal est considérable (GIESE, 1978). Il existe donc une relation directe entre la nature de l'espace interfoliaire et l'aptitude des matériaux au retrait. On en déduit aussi que dans les illites et kaolinites, l'essentiel de l'eau est retenue par les pores du système, aussi bien ceux résultant de l'assemblage des agrégats de cristallites, qu'entre les cristallites eux-mêmes (QUIRK, 1968). Le mécanisme de rétention de l'eau est donc essentiellement de type capillaire. Cependant, il faut rechercher **l'origine de la cohésion,** au niveau des surfaces de contact intercristallites ou interagrégats de cristallites. Comme celle-ci concerne une surface limitée, on peut ainsi comprendre pourquoi, la cohésion dans ce type de matériau est faible, surtout lorsque les particules sont grossières (YOUNG et WARKENTIN, 1975).

3. Cas des smectites calciques et sodiques (NaCl concentré)

a) Présentation

Pour poser le problème de l'évolution de la microstructure de ce type d'argile, il est bon de se référer à une donnée bien connue, c'est-à-dire l'évolution de l'espace interfoliaire au cours de la dessiccation. La fig.23 montre l'évolution de la distance interfoliaire au cours de la dessiccation de la montmorillonite Ca. On remarque que pour des contraintes $< \sim 50$ bars (5 MPa), **la distance interfoliaire reste stable** et l'analyse détaillée des diagrammes révèle que la distance interfoliaire qui a la probabilité maximale est de 18,6 A. D'un autre côté, au cours d'une première dessiccation, **on passe de 4,90 g.d'eau par g. d'argile** (490 %) à 1 KPa à **seulement 45 % d'eau** à 5 MPa, **sans qu'il y ait de variation significative de la distance interfoliaire.** Ainsi, **au cours de la dessiccation** de ce type d'argile, **on extrait essentiellement de l'eau qui se trouve en dehors des espaces interfoliaires** donc dans des espaces plus grands (> 18,6 A). On notera aussi que la part qui revient à l'eau interfoliaire dans l'eau totale du matériau devient progressivement plus importante par rapport à l'eau totale du matériau pour atteindre de l'ordre de 80 % à 50 bars (5 MPa). Ce type de résultat avait déjà été analysé dans des termes analogues par MERING (1946), EMERSON (1962), AYLMORE et QUIRK (1971). PONS et al.(1982), ont aussi montré que pour les montmorillonites sodiques de basse charge (0,4 charge négative par demi-maille environ), préparées à une concentration en sel supérieure à environ 0,3 M en NaCl, on observe un comportement analogue à la montmorillonite calcique. C'est la raison pour laquelle ces deux argiles seront traitées en même temps.

b) Evolution de l'organisation au cours de la première dessiccation

Puisque dans le domaine des **fortes teneurs en eau** l'essentiel de l'eau des montmorillonites Ca et Na (NaCl > 0,3 M) se retrouve **en dehors des espaces interfoliaires**, il convient de préciser quels sont les sites d'hydratation concernés et quelle est leur modalité d'évolution.

La fig.24 a été réalisée à partir de trois observations

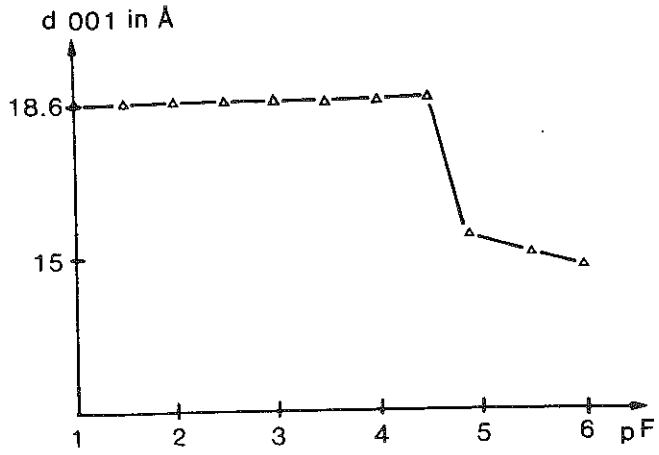


Fig. 23 - Distance interfoliaire ayant la probabilité maximale pour la montmorillonite du Wyoming Ca en relation avec la pression de gonflement (pF=log hPa)

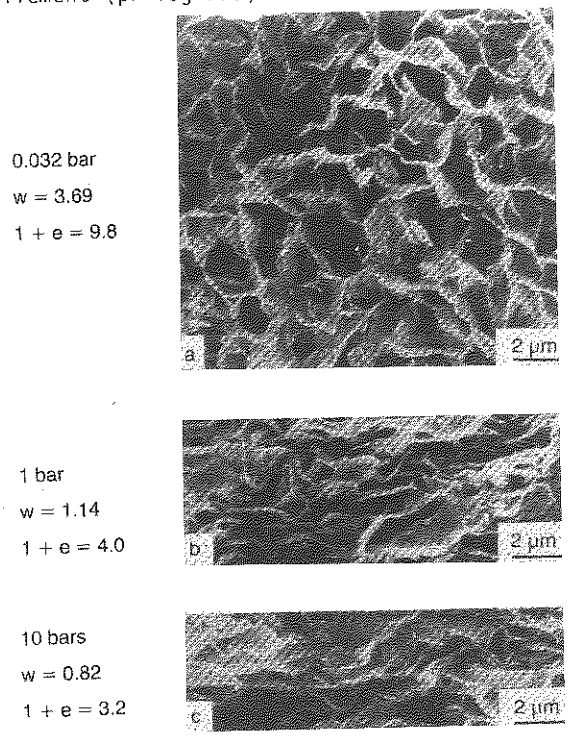


Fig.24 . - Evolution au cours de la dessiccation de l'organisation de la montmorillonite grecque Na,NaCl à 3,2KPa, 0,1 MPa et IMPa.

réalisées au MEB par TESSIER (1984) sur une montmorillonite grecque préparée avec une concentration en sel NaCl 1 M. La taille de chaque photo est telle qu'elle est proportionnelle au volume apparent de l'échantillon à respectivement 3,2 KPa (0,032 bar), 0,1 MPa (1 bar) et 1 MPa (10 bars) :

- A 3,2 KPa, en première dessiccation, l'organisation du système prend à cette échelle, la forme d'un **réseau** isotrope constitué de minces **parois** souvent rectilignes sans que l'on puisse réellement distinguer une "particule isolée". Qualitativement, on peut dire que la taille des pores délimitée par le réseau est de l'ordre du 1 µm.

- A 0,1 MPa, l'organisation devient orientée et la distance moyenne entre particule diminue.

- A 1 MPa, les parois du réseau semblent pratiquement au contact en sorte que les pores initiaux ont quasiment disparu. En outre, il apparait qu'**il n'existe pas vraiment à 0,1 comme à 1 MPa, de continuité des pores entre-eux.** Le système apparaît ainsi comme étant largement constitué de **pores de forme plutôt lenticulaire sans que ceux-ci aient vraiment une continuité les uns avec les autres.**

Des résultats comparables ont été obtenus avec les smectites Ca et Mg. Ceci montre à l'évidence que dans ce type de matériau, l'eau se trouve aux faibles contraintes dans des pores beaucoup plus grands que ceux invoqués habituellement dans l'hydratation des argiles. Ceux-ci dépassent en effet les 1000 A° et peuvent atteindre 1 µm, ils ne correspondent, ni au domaine de l'hydratation interfoliaire (par solvatation des cations), ni même à un mécanisme d'hydratation comme la double couche diffuse ($< \sim 150$ A). Il semble donc que pour les smectites Ca, l'essentiel de l'eau soit retenu par des forces de type capillaire. Comme l'extraction de l'eau entraîne une déformation du réseau de particules, le point d'entrée d'air n'est pas atteint même à 1 MPa en sorte que le matériau reste saturé d'eau.

En fait, c'est la diffusion des rayons X aux petits angles, dont le principe physique est totalement différent de celui du MEB, qui a permis de mieux consolider ces résultats et d'aller plus loin dans leur interprétation. Elle permet en effet d'interpréter ces résultats en terme de **nombre de feuillets constituants les parois des pores et d'hétérogénéité des parois des pores.**

Sur la montmorillonite Ca, Ben RHAÏEM et al.(1987) ont

montré que le meilleur accord entre la courbe expérimentale et le modèle théorique adopté, sur l'ensemble de la courbe de diffusion aux petits angles (fig.25) correspondait à des empilements moyens M de 55 feuillets de 3,2 KPa, jusqu'à 0,1 MPa. A 1 MPa M atteint 225 feuillets. En d'autres termes, au-delà de 0,1 MPa, **l'extraction de l'eau du système entraîne une orientation des particules qui tendent à se disposer face à face, mais en même temps celles-ci se regroupent pour aboutir à des parois des pores plus épaisses.**

Cet aspect de la microstructure est visible sur les photos obtenues au MET (fig.26). On constate que les parois des pores (les quasi-cristaux définis par QUIRK) sont constitués d'un grand nombre de feuillets disposés face à face, et en contact sur une grande partie, voire la totalité de leur longueur. L'origine du réseau observé au MEB tient à cette organisation particulière des feuillets. Les conséquences en sont nombreuses notamment au niveau de l'accessibilité des pores à différentes molécules (Ben OHOUD, 1988) ou de la conductivité hydraulique des matériaux, qui est beaucoup plus faible que dans les illites (HALITIM et al.(1984). Ainsi, dans les montmorillonites Ca, **la continuité de la phase solide** par l'intermédiaire d'espaces interfoliaires à 3 couches d'eau **est la règle**, alors que **les pores** apparaissent isolés, c'est-à-dire **sont sans continuité véritable les uns avec les autres au sein de cette matrice solide.**

Cependant, la diffusion aux petits angles des rayons X révèle aussi qu'au sein des parois des pores les distances interfoliaires ne sont pas homogènes et qu'en particulier elles peuvent être supérieures aux distances correspondant au domaine d'hydratation en couches d'eau organisées. PONS et al.(1981) ont montré que dans ce type de matériau (smectites Ca et Na, NaCl concentré) les parois des pores sont constituées de sous empilements à distance interfoliaire régulière (18,6 A°, c'est-à-dire présentant un ordre suivant C, (fig.27). Ces sous-empilements sont séparés par des espaces plus grands souvent de l'ordre de 40 A°.

Au cours de la dessiccation, bien que l'état d'hydratation des feuillets ne soit pas modifié, on observe une augmentation légère du nombre de feuillets de ces sous-empilements (de 7,7 à 8,5 de 3,2 KPa à 1 MPa). Parallèlement, l'augmentation du

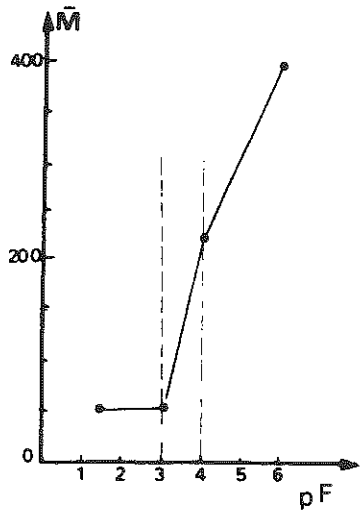


Fig.25 - Changement du nombre de feuillets des particules (M) pour la montmorillonite Ca au cours de la première dessiccation (pF = log hPa)

Fig.26 - Particule caractéristique d'une montmorillonite Ca (photo A.M. JAUNET)

paramètre de désordre dans l'empilement se produit d'abord, puis diminue ensuite. Ces données prouvent que la dessiccation entraîne des changements intimes allant jusqu'au niveau de l'arrangement des feuillets, comparables à ceux qu'a décrits SUQUET (1978), De La CALLE et al.(1988) c'est-à-dire, par exemple, des glissements latéraux de feuillet à feuillet.

En résumé, la première dessiccation d'une smectite Ca, Mg ou Na, NaCl 1M se produit en faisant intervenir d'abord des changements de l'arrangement seul, puis de l'arrangement et de la taille des parois des pores (de la texture) et enfin, aussi de la structure cristalline dans une troisième phase. Il faut atteindre 5 MPa (50 bars) pour changer l'état d'hydratation interfoliaire (passage de 18,6 à 15,6 A°).

c) Evolution au cours de la réhumectation

La réhumectation des argiles depuis une dessiccation à un niveau donné succite plusieurs questions. La première est relative à l'origine de l'hystérésis que l'on obtient quand l'argile a été au préalable desséchée plus ou moins fortement. La seconde concerne les types de forces mises en jeu lors de la réhumectation et donc le mécanisme du gonflement des smectites-Ca. Si l'on se réfère aux données du comportement, il ne faut pas oublier que le gonflement atteint 200 à 300 pour cent du volume initial avant réhumectation.

Tous les résultats figurant dans la littérature démontrent qu'au niveau structural (distance interfoliaire) tout se passe de manière quasi-réversible au cours de l'humectation, En effet, les distances interfoliaires apparentes obtenues, par exemple, à 1 MPa depuis 100 MPa sont à 20 A°, c'est-à-dire identiques à la dessiccation. En revanche, en comparant les courbes de réhumectation à celles de première dessiccation, il apparaît systématiquement une **histérésis au niveau textural**, c'est-à-dire de l'épaisseur des parois des pores. Cet effet est d'autant plus marqué que le niveau de dessiccation a été plus important au départ.

Le MEB montre aussi qu'après dessiccation on ne retrouve pas lors de la réhumectation, l'arrangement initial de la première dessiccation. Les pores sont de **forme lenticulaire, leurs parois sont courbes et sont d'autant plus épaisses que**

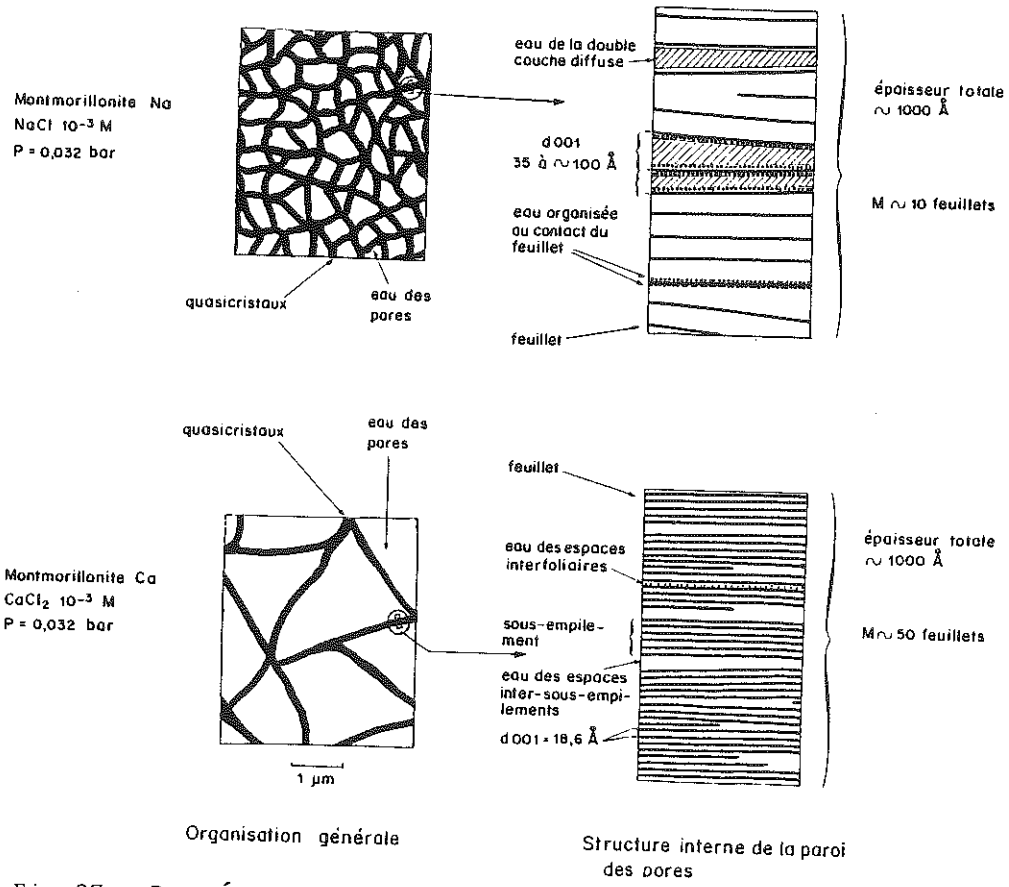


Fig.27 - Représentation schématique des types d'eau au sein de l'organisation des smectites Na, NaCl dilué et Ca à 3,2 KPa

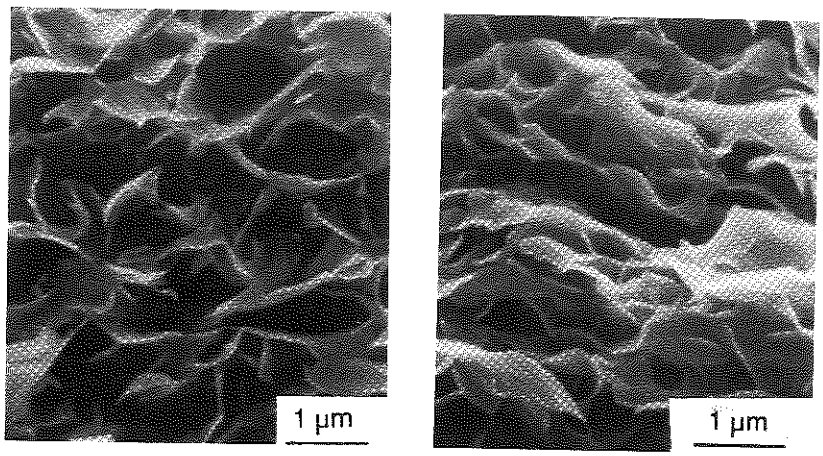


Fig.28 - Organisation de la montmorillonite Ca soumise au préalable à deux niveaux différents de dessiccation (1MPa et 100MPa) et réhumectée à 3,2 KPa)

l'on a davantage séché le matériau au départ (fig.28). Ceci confirme que l'évolution de la teneur en eau après humectation est étroitement liée aux structures acquises au préalable lors de la dessiccation. Les modifications concernent essentiellement la taille et l'arrangement des particules et ont des conséquences sur la taille et de la forme des pores interparticulaires (non strictement "interfoliaires").

Les rayons X permettent aussi d'aller plus loin dans le mécanisme de la réorganisation des argiles en faisant ressortir des modifications dans la direction normale au plan des feuillets c'est-à-dire suivant C. L'ordre acquis semble d'autant meilleur, à état d'hydratation identique, que l'argile a été plus fortement séchée au départ. Ceci montre que des réorganisations par **glissements latéraux des feuillets** ont pu se produire lors de la dessiccation (De La Calle, 1977). D'un autre côté, il faut considérer le rôle de la variation de l'espace interfoliaire dans le gonflement. Ainsi, quand d001 passe de 15,6 A° à 18,6 A° cela ne représente environ que 12 % du gonflement total. Il est donc **nécessaire d'envisager un autre mécanisme du gonflement que celui relevant des seules variations interfoliaires.** Compte tenu de nos observations, les courbures et déformations des particules enregistrées lors du retrait, nous en déduisons qu'une partie de l'énergie emmagasinée lors de ce retrait, peut être restituée lors du gonflement. Ceci nous amène à conclure que ce sont aussi les argiles ayant les feuillets les plus grands latéralement qui manifestent le plus ces propriétés d'élasticité (TOURET et al.,1989).

Il existe donc une différence fondamentale entre les illites et les kaolinites d'une part, et les smectites-Ca d'autre part, dans la possibilité de se comporter comme des matériaux "élastiques". Cela est dû au fait que dans ce type de matériau, les surfaces de contact entre feuillets sont considérables et que la cohésion entre feuillets due aux liaisons cations feuillets est elle-même très grande. Il existe en quelque sorte une compétition entre des forces qui assurent la cohésion de feuillet à feuillet et des contraintes de cisaillement latérales tendant à faire glisser les feuillets les uns sur les autres. In fine, plus le système a pu acquérir un ordre dans l'empilement des feuillets à l'état sec, moins

ensuite il devient élastique et moins il s'hydrate macroscopiquement. Finalement, il apparaît que dans les smectites Ca l'essentiel de l'eau est emmagasiné dans des pores qui retiennent l'eau par des forces de type capillaire. Cette analyse semble soutenue par d'autres observations, par exemple, celles relatives au gonflement des smectites Ca, après application de contraintes mécaniques. Dans ce cas, les contraintes mécaniques conduisent à des cisaillements par glissements latéraux des feuillets qu'on ne retrouve pas lors d'une dessiccation. Le gonflement macroscopique est alors bien moindre (AZZAOUI, 1988).

4. Organisation des smectites sodiques (NaCl < 0,3 M)

a) Présentation

Ce sujet a fait l'objet d'une littérature très abondante, car la smectite sodique est le matériau "gonflant" par excellence. Ce type de matériau trouve de nombreuses applications notamment dans les boues de forage ou les argiles de fonderie. La montmorillonite sodique a été le matériau argileux à partir duquel les mécanismes du gonflement et de l'hydratation ont été les plus étudiés.

b) Importance de la surface développée par l'argile

Pour fixer le cadre d'étude de ce type d'argile, nous prendrons comme exemple, une montmorillonite sodique. A une **teneur en eau** donnée, compte tenu de la **surface totale** développée par les feuillets de l'argile, on peut calculer la **distance moyenne** entre feuillets, en admettant que le processus du **gonflement** macroscopique est essentiellement d'origine **interfoliaire**. LOW (1987) se référant aux nombreux articles qu'il a publiés auparavant, a pu montrer, à partir des nombreuses argiles 2/1, la **constante du rapport teneur en eau/surface de l'argile.** Cette constance a été établie à partir de matériaux dont la nature minéralogique n'est pas explicitement précisée. Mais si l'on se réfère aux données relatives à la composition chimique globale et aux capacités d'échange, il s'agit d'argiles des sols et des sédiments dont les caractéristiques sont souvent **très** éloignées des argiles de

gisement faisant l'objet d'autres études.

Comme le soulignait QUIRK (1987), ou encore TESSIER et PEDRO (1987), dès lors que l'on étudie des argiles banales de sols ou de sédiments, on peut effectivement constater la constance du rapport teneur en eau/surface, dans la gamme des pressions de gonflement < 1 MPa.

Mais TESSIER et PEDRO (1987) montrent aussi que cette constance du rapport teneur en eau/surface n'est plus respectée quand les argiles ont une **charge du feuillet < 0,45 charge négative par 1/2 maille. La teneur en eau est alors d'autant plus forte que la charge électrique du feuillet est plus basse.** Les conclusions de LOW ne sont donc pas vérifiées dans ce domaine de charge électrique.

Cependant, le problème ici est aussi de savoir quels sont les paramètres d'organisation qui interviennent sur ces propriétés d'hydratation. Il suffit d'observer au MET un matériau argileux sodique, préalablement dispersé, pour vérifier que les particules observées ne sont pas la plupart du temps isolées, surtout si l'on prend la totalité de la fraction < 2 µm. La figure 29 montre l'organisation d'une hectorite Na, NaCl 10^{-3} M, préparée à 3,2 KPa et qui a été déshydratée suivant le protocole décrit par TESSIER (1984) en vue de caractériser l'organisation de l'argile. L'argile ayant été mise en présence de solvants puis indurée avec une résine, les distances interfoliaires réelles ne sont pas maintenues. Cependant, on peut voir des groupes de 4-5 feuillets qui à l'observation apparaissent les plus représentatifs de ce qu'est "l'entité cristalline de base" de l'argile. Mais dans le même échantillon, sur la même grille, on a aussi des agrégats de cristaux et des feuillets isolés. Il y a donc lieu de souligner, que même dans les argiles les plus gonflantes, il est difficile, dans une fraction < 2 µm, d'obtenir des feuillets élémentaires (PONS et al.,1981).

Les photos au MET montrent aussi l'importance de l'extension latérale des feuillets. Dans un article en préparation TOURET et al.(1989) montrent comment la composition cristallochimique du feuillet joue un rôle direct sur leur extension dans le plan ab. Selon ces auteurs, ce sont les smectites de très basse charge, de charge octaédrique, alumino-magnésiennes qui présentent les feuillets les plus

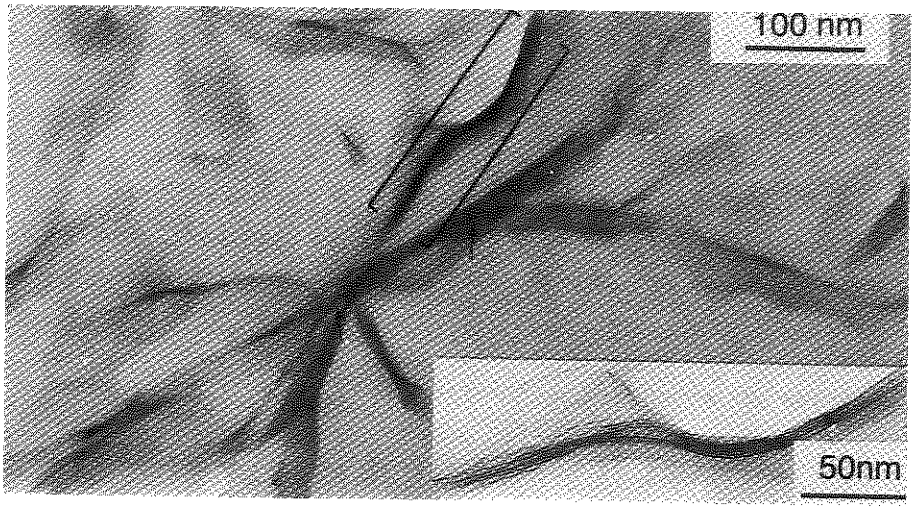


Fig.29 - Organisation caractéristique de l'hectorite Na, NaCl 10^{-3} M telle qu'elle apparaît au MET après inclusion et coupe à l'ultramicrotome

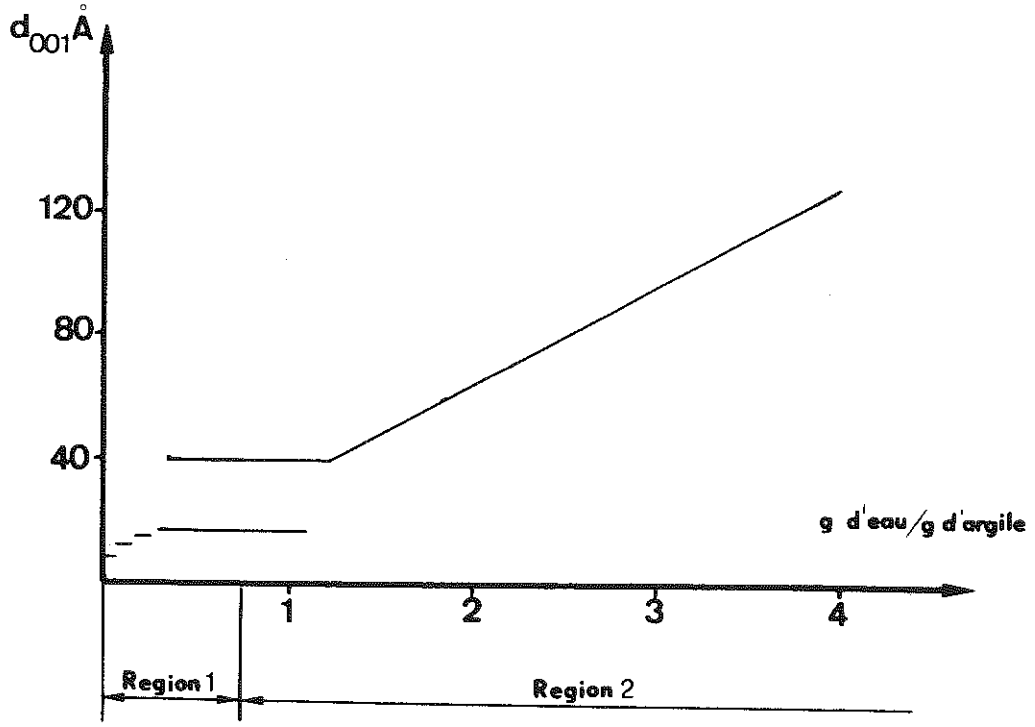


Fig.30 - Gonflement d'une montmorillonite Na d'après Norrish (1954)

grands. On notera aussi que ces dernières sont les smectites les plus hydratables. Ceci rejoint les conclusions de TESSIER (1984) qui avait constaté que les feuillets de l'hectorite des montmorillonites grecques et du Wyoming étaient très différents. Tous ces éléments démontrent que l'on ne peut comprendre **avec précision** le mécanisme de l'hydratation des smectites Na sans avoir une référence texturale et il semble que ces aspects texturaux soient étroitement liés à la structure du feuillet (position de la charge, distribution des charges).

5. Etude du mécanisme du gonflement

C'est le travail de NORRISH (1954) qui a contribué le plus à élucider ce mécanisme. Se servant des données de base de MERING (1950), sur la diffusion des rayons X, NORRISH a pu interpréter les spectres d'une montmorillonite bien définie minéralogiquement et poser les fondements de l'hydratation de ce genre de minéral (fig.30). L'hydratation se produit en plusieurs étapes ; d'abord elle est de type couche par couche. C'est le domaine d'hydratation homogène décrit par MOONEY et al.(1952), MAMY (1968), CALVET (1972) et PROST (1975). Ensuite, l'hydratation se fait suivant un processus différent puisque l'on constate que les distances interfoliaires qui étaient homogènes deviennent beaucoup plus désordonnées et beaucoup plus grandes. Ce dernier état est caractéristique des gels.

En analysant le profil des spectres de diffusion aux petits angles des rayons X, PONS et al.(1981) ainsi que TESSIER (1984) ont montré que dans un même matériau, les distances peuvent varier à 0,1 MPa de 30 à 150 A° (fig.31). En outre, quand on soumet ce type de système à un cycle dessiccation humectation, l'arrangement des feuillets devient plus ordonné, c'est-à-dire que les distances interfoliaires sont beaucoup mieux centrées autour d'une distance moyenne.

On vérifie alors que le matériau perd une faible partie de ses propriétés initiales d'hydratation. D'après nos observations, l'agitation mécanique de l'échantillon préalablement à la première dessiccation, conduit à un système plus désordonné et plus isotrope qu'après une phase préalable de dessiccation.

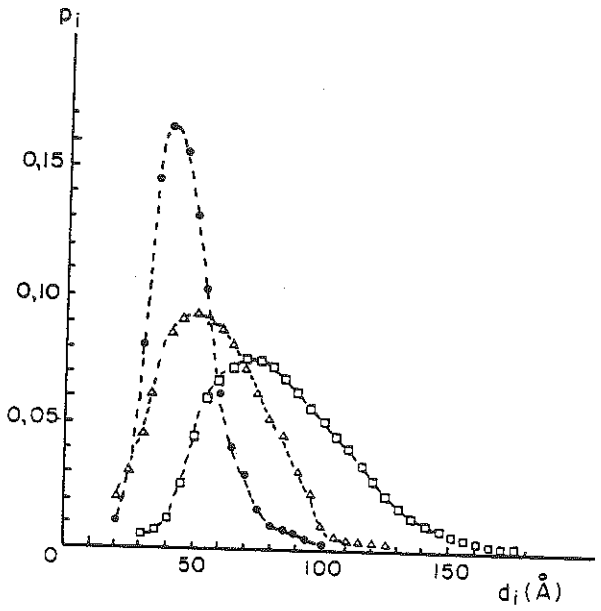


Fig.31 - Distributions des distances obtenues dans le cas des échantillons de montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl 10^{-3} M pF = 3 (□), à pF = 3 après contrainte à pF = 4 (△) et à pF = 3 après contrainte à pF = 6 (●).

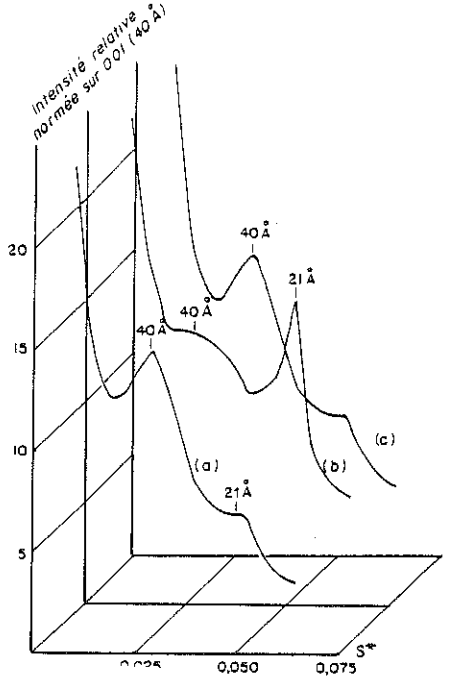


Fig.32 - Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles de la montmorillonite du Wyoming-Na, NaCl 10^{-3} M ; (a) pF 4 (b) pF 4,5 (c) pF 6 -> 4 (*)S = 1/d (Å)

D'un autre côté, dans le mécanisme de l'hydratation et l'organisation des argiles, il est aussi nécessaire de faire intervenir la force ionique des solutions interstitielles. On doit à VAN OLPHEN (1954 et 1963), d'avoir proposé, à partir d'études sur les propriétés rhéologiques de gels et de floculats d'argiles, des modèles d'organisation des smectites sodiques en fonction de la concentration en sels de la solution. Ces modèles ont été proposés en se référant à des systèmes très fortement hydratés qui ne sont pas nécessairement ceux correspondant aux pâtes et gels dans le domaine des pressions de gonflement (> 1 KPa) dont il a été fait état dans cette discussion. Bien que la question des associations entre particules aux très fortes teneurs en eau fasse l'objet de discussions (existence de liaisons bord-face entre particules), ces modèles ont eu le mérite de montrer **l'effet spécifique de la concentration en sels sur l'agrégation.**

A l'échelle des distances interfoliaires, POSNER et QUIRK (1964) situent à 0,3 M de NaCl le seuil de concentration à partir duquel on passe de distances de l'ordre de 35 à 100 A° au système à couches d'eau organisées. On ne peut s'empêcher de faire le rapprochement avec les données sur la distance interfoliaire en fonction de la pression de gaz (ou de gonflement). La figure 32 montre que d001 passe de 40 A° à 21 A° entre 1 MPa et 2,5 MPa. Si l'on se réfère au tableau I, on vérifie que le potentiel de l'eau est comparable dans les deux cas, puisqu'une force ionique de 0,3 est grosso-modo équivalente à une pression de gonflement de 3 MPa. Ben RHAÏEM et al.(1987). La fig.32 montre aussi qu'après une première dessiccation, l'argile retrouve au cours de la réhumectation une répartition de la distance d001 similaire. On peut donc dire qu'au niveau de l'espace interfoliaire le système est réversible. Selon QUIRK (1968), ceci est parfaitement conforme avec la théorie de la couche diffuse. Nous conclurons donc que cette dernière joue aux contraintes < 1 MPa environ, un rôle essentiel dans le mécanisme du gonflement des smectites sodiques préparées avec des solutions diluées.

Enfin, ces résultats sont aussi à comparer aux données sur l'organisation des smectites sodiques en fonction de la température (NORRISH et RAUSSELL-COLOM, 1962 ; PONS, 1980 ; PONS et al.,1981). Ces derniers auteurs ont pu suivre

l'évolution de la distance interfoliaire en fonction de la température de congélation. Ils montrent que d001 suit en fonction de l'état énergétique une loi comparable à celle donnée dans le tableau I. Il existe donc des similitudes de comportements, à l'échelle de l'espace interfoliaire, entre les différentes façons de modifier l'état énergétique de l'eau des smectites sodiques (solutions diluées). Ceci est confirmé par l'application de contraintes mécaniques (AZZAOUI, 1988) et prouve que l'essentiel du gonflement de ce type d'argile est bien à l'échelle de l'espace interfoliaire.

IV. CONCLUSION

Dans la plupart des argiles, sauf les smectites sodiques, le mécanisme du gonflement (macroscopique) ne fait intervenir que pour une part très limitée, les changements directs des distances interfoliaires. Mais les caractéristiques de l'espace interfoliaire jouent un rôle essentiel dans l'hydratation car elles conditionnent l'organisation texturale des argiles. En fonction de la nature de l'espace interfoliaire, les particules argileuses sont en effet plus ou moins rigides, ou flexibles, elles peuvent donc s'associer entre-elles de telle sorte que l'on aboutit à des matériaux plus ou moins continus. A partir de là, les pores peuvent être eux-mêmes en continuité très variable les uns avec les autres. Ces aspects apparaissent essentiels pour mieux expliciter les propriétés hydrauliques, rhéologiques, catalytiques ou même d'échange des matériaux argileux. Cet ensemble de résultats montre aussi que le contrôle de l'état énergétique de ces systèmes, mais aussi des cycles énergétiques et des modes d'application de l'énergie sont les facteurs essentiels pour une meilleure compréhension de l'organisation et donc du comportement des argiles. Pour avancer plus loin dans la connaissance des propriétés de ces matériaux, l'étude de la relation structure cristalline - organisation aux échelles différentes est sûrement une des voies à suivre, mais il subsiste toujours une difficulté de taille : celle de caractériser dans le détail et de façon directe des systèmes fortement hydratés et microdivisés.

BIBLIOGRAPHIE

A.I.S.S. (Association Internationale de Science du Sol) (1976) - Soil Physics Terminology. Bull. AISS (48) 16-22

AYLMORE L.A.G. & QUIRK J.P. (1960) - Swelling of clay-water systems. Nature (183) 1752-1753

AYLMORE L.A.G. & QUIRK J.P. (1960) - Domain or turbostratic structure of clays. Nature (187) 1046-1048

AYLMORE L.A.G. & QUIRK J.P. (1962) - The structural status of clay systems. Clays and clay Minerals (9) 104-130

AYLMORE L.A.G. & QUIRK J.P. (1971) - Domains and quasicrystalline regions in clay systems. Soil Sc. Soc. Amer. Proc. (35) 652-654

AZZAOUI M. (1988) - Comportement et organisation des matériaux argileux soumis à des contraintes hydriques et mécaniques. Thèse Univ. Paris VI, 240 p.

Ben OHOUD M. (1988) - Etude comparative de l'organisation des matériaux argileux en termes de dimensions fractales. Thèse Univ. Orléans, 300 p.

Ben RHAÏEM H., PONS C.H. & TESSIER D. (1987) - Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. Proc. Int. Clay Conf. Denver, Schultz, van Olphen & Mumpton Eds. The Clay Minerals Society, 292-297

BLACKMORE A.V. & MILLER R.D. (1961) - Tactoïd size and osmotic swelling in calcium montmorillonite. Soil Science Soc. 169-173

BOLT G.H. (1956) - Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays. Géotechnique (6) 86-93

BOURLET M. & FIES J.C. (1981) - Technique d'échange de l'eau de gros échantillons de sol par l'acétone en phase vapeur. Science du Sol (4) 293-304

BOURRIE G. & PEDRO G. (1979) - La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. I. Signification physico-chimique. Relations entre le pF et l'activité de l'eau. Science du Sol (4) 313-322

BOURRIE G., TESSIER D. & PEDRO G. (1984) - Considérations sur les phénomènes d'altération dans les systèmes à eau liée (aw < 1). Int. Coll. CNRS, Petrology of weathering and soils, Paris, Sciences géologiques, Mém. 71, 25-33

BRUAND A. & TESSIER D. (1987) - Etude de l'organisation d'un matériau argileux en microscopie : modifications intervenant lors de la déshydratation. Micromorphologie des Sols/Soil Micromorphology. Fedoroff, Bresson & Courty Eds., AFES, 31-35

BROWN G. (1961) - The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society London, 544p

CAILLERE S. & HENIN S. (1963) - Minéralogie des argiles, Masson, Paris, 356 p.

CALLE C. (1977) - Structure des vermiculites, facteurs conditionnant les mouvements des feuillets. Thèse Univ. Paris VI, 133 p.

CALLE C., SUQUET H. & PONS C.H. (1988) - Stacking order in a 14.30 A Mg vermiculite. Clays and Clay Min. vol. 36, n°6, 481-490

CALVET R. (1972) - Adsorption de l'eau sur les argiles ; Etude de l'hydratation de la montmorillonite. Bull. Soc. Chimique de France (8) 3097-3104

CEBULA D.J., THOMAS R.K., MIDDLETON S., OTTEWILL R.H. & WHITE J.W. (1979) - Neutron diffraction from clay-water systems. Clays and clay Minerals 27 (19) 39-52

CHAN D.Y.C., PASHLEY R.M. & QUIRK J.P. (1984) - Surface potentials derived from co-ion exclusion measurements on homoionic motmorillcite ad illite. Clays ad clay Minerals, vol. 32, 2, 131-138

CHENU C. (1989) - Influence of a fungal polysaccharide scleroglucan, on clay microstructures. Soil Biochem. (under press)

COLLIS-GEORGE N. (1955) - The hydration au dehydration of Na montmorillonite (Belle Fourche). Journal of Soil Science, 6 (1) 99-110

CRONEY D., COLEMAN J.D. (1954) - Soil structure in relation to soil suction (pF). J. Soil Sci. (5) 75-84

DAVITZ C.J. & LOW P.F. (1970) - Relation between-lattice configuration and swelling of montmorillonite. Clays and clay Minerals (18) 325-332

DUFEY J.E. & BANIN A. (1979) - Particle shape and size of two sodium-calcium montmorillonite clays. Soil Sci. Am. J. (43) 782-785

EMERSON W.W. (1962) - The swelling of Ca-Montmorillonite due to water absorption. 2- water up take in the liquid phase. J. Soil Science (13) 40-45

FITZPATRICK E.A. & GUDMUNDSSON T. (1978) - The impregnation of wet peat for the production of thin sections. J. Soil Sci., 29, 585-587

GIESE R.F.J. (1978) - The electrostatic interlayer forces of layer strcuture minerals. Clays and clay Minerals 26, 51-57

GILLOTT J.E. (1969) - "Study of the fabric of fine grained sediments with the scanning electron microscope". Journal of Sedimentary Petrology, Vol.39, n°1, 90-105

GLAESER R. & MERING J. (1968) - Domaines d'hydratation homogène

des smectites. C.R. Acad. Sc. Paris (267) série D, 463-466

GUINIER A. & FOURNET G. (1955) - Small-angle scattering of X-ray. John Wiley (Londres)

HENIN S. (1937) - Asymétrie et orientation des micelles argileuses. C.R. Acad. Sc. (204) 1498-1501

HOFMANN U., FAHN R. & WEISS A. (1952) - Thixotropy and intracrystalline swelling. Clay Minerals Bull. 2 (10) 70-76

HOLMES J.W. (1955) - Water sorption and swelling of clay blocks. J. Soil Sci. (6) 200-208

HOMSHAW L.G. & CHAUSSIDON J. (1978) - Pore size distribution in water saturated calcium montmorillonite using low temperature heat-flow scanning calorimetry. Proc. VIth Int. Clay Conf., Oxford, 141-151

LAWRENCE G.P. (1977) - Measurement of pore sizes in fine - textured soils : A review of existing techniques. J. Soil Sci., 28, 527-540

LEONARD R.A. & LOW F.P. (1964) - Effect of gelation on the properties of water in clay systems ; Clays and clay Minerals (12) 311-325

LOW F.P. (1980) - The swelling of clay : II montmorillonites. Soil Sci. Soc. Am. J. (44) 667-676

LOW F.P. (1987) - The nature of clay interface. Proc. Int. Clay Conf., 247-256, Denver (1985) Schultz, Van Olphen & Mupton Eds., The Clay Minerals Society

MAMY J. (1968) - Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite - Propriétés diélectriques et structure du film d'eau. Thèse Univ. Paris

MERING J. (1946) - On the hydratation of montmorillonite - Trans. Farad. Soc., 42 B, 205-219 ; publié en français (1951) in Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 36, 43

MERING J. (1950) - Réflexions des rayonx X par les minéraux interstratifiés. 4th, Int. Congress Soil Science, Amsterdam III, 21-26

MERING J. (1962) - Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. Bull. Groupe Français des Argiles (13) 115-123

MERING J. & OBERLIN (1971) - The smectites - In the Election -Optical investigation of Clays, Mineralogical Society, London 135-145

MIEDEMA R., PAPE Th., & van De WALL G.J. (1974) - A method to impregnate wet soil samples, producing high quality thin sections. Neth. Journ. Agric. Sci., 22, 37-39

MOONEY R.W., KEENAN A.C. & WOOD L.A. (1952) - Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. J. Amer.

Chem. Soc. (74) 1371-1374

MURPHY C.P. (1982) - A comparative study of three methods of water removal prior to resin impregnation of two soils. Journal of Soil Science, 33, 719-735

MURRAY R.S. & QUIRK J.P. (1980) - Clay-water interactions and the mechanism of soil swelling. Colloïds Surf. (1) 17-32

NADEAU P.H. (1985) - The physical dimensions of fundamental clay particles. Clay Minerals, 20, 499-514

NORRISH K. (1954) - The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. (18) 120-134

NORRISH K. & RAUSELL-COLOM J.A. (1962) - Effect of freezing on the swelling of clay minerals. Clay Minerls Bull. 9-15

O'BRIEN N.R. (1971) - Fabric of kaolinite and illite floculles. Clays and clay Minerals (19) 353-359

O'BRIEN N.R. (1971) - Microstructure of a laboratory sedimented floculated illitic sediment. Canadian geotechnical Journal (9) 120-122

PONS C.H. (1980) - Mise en évidence des relationsentre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits rangles du rayonnement X synchrotron. Thèse Université d'Orléans

PONS C.H., ROUSSEAUX F. & TCHOUBAR D. (1981) - Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I : Etude du système eau - montmorillonite-Na en fonction de la température. Clay Minerals (16) 23-42

PONS C.H., ROUSSEAUX F. & TCHOUBAR D. (1982) - Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites : II - Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. Clay Minerals (17) 327-338

PONS C.H., TESSIER D., Ben RAHIËM H. & TCHOUBAR D. (1981) - A comparison between X-ray studies and electron microscopy observations of smectites fabric. Int. Clay Conf., Dévelopments in Sedimentology, Elsevier (35) 165-186

POSNER A.M. & QUIRK J.P. (1964) - The adsorption of water from concentrated electrolyte solutions by montmorillonite and illite. Proc. Royal Soc. London, Série A (278) 35-56

POSNER A.M. & QUIRK J.P. (1964) - Changes in basal spacings of montmorillonite in electrolyte solutions. J. Colloïd Sci. (19) 798-812

PROST R. (1975) - Etude de l'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. Thèse Doct. Etat Univ. Paris VI, in Ann. Agron. 26 (4) 401-461 et 26 (5) 463-535

QUIRK J.P. (1968) - Particle interaction and soil swelling. Israël Journal of chemistry 6 (3) 213-234

QUIRK J.P. (1986) - Soil permeability in relation to sodicity and salinity. Phil. Trans. R. Soc. London A 316, 297-317

RAVINA I. & LOW P.F. (1972) - Relation between swelling, water properties and b-dimension in montmorillonite-water systems. Clays and clay Minerals (20) 109-123

RICHARDS L.A. (1941) - A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. Soil Sci. (51) 377-386

ROBERT M. (1970) - Etude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse Univ. Paris VI. Ann. Agron. 1970 : 777-817 ; 1971 : 43-93 et 155-181

ROBERT M. & TESSIER D. (1974) - Méthode de préparation des argiles des sols pour études minéralogiques. Ann. Agro. 25 (6) 859-882

SAEZ-AUNON J., PONS C.H., IGLESIAS J.Z. & RAUSELL-COLOM J.A. (1983) - Etude du gonflement des vermiculites-ornithines en solution saline par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Méthode d'interprétation et recherche des paramètres d'ordre. Journal Appl. Crystallogr. 16, 439-448

SHAINBERG I. & OTOH H. (1968) - Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na/Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements). Isr. J. Chem. 6, 251-259

SHAINBERG I., BRESSLER E. & KLAUSNER K. (1971) - Studies on Ca/Na montmorillonites systems. 1. Th swelling pressure-Soil Science, III (4) 214-219

SHOMER I. & MINGELGRIN U. (1978) - A direct procedure for determining the number of plates in tactoïdes of smectites : the Na/Ca-montmorillonite case. Clays and clay Minerals (26) 135-138

SPOSITO G. (1981) - The thermodynamics of soil solutions. Oxford Univ. Press, 223 p.

SPURR A.R. (1969) - A low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. Ultrastructure Research (26) 31-43

SUQUET H. (1978) - Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse Univ. Pierre et Marie Curie, 269 p.

EL SWAIFY S.A. & HENDERSON D.W. (1967) - Water retention by osmotic swelling of certain colloïdal clays with varying ionic composition. Journ. of Soil Science, Vol.18, n°2, 223-232

TERZAGHI K. (1927) - Soil classification for foundation purposes. Trans. 1st Int.Cong. Soil Sci. (4) 127-157

TESSIER D. (1978) - Etude de l'organisation des argiles

calciques. Evolution au cours de la dessiccation. Ann. Agron. 29 (4) 319-355

TESSIER D. (1980) - Sur la signification de la limite de retrait dans les argiles. C.R. Acad. Sci., Paris, t.291, série D, 377-380

TESSIER D. (1984) Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argiles. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Univ. Paris VII, INRA Versailles Pub., 360 p.

TESSIER D. & BERRIER J. (1979) - Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observation de sols humides soumis à différents pF. Science du Sol, (1) 67-82

TESSIER D., BRUAND A. & BEAUMONT A. (1989) - Relationship between clay mineralogy and soil behaviour in Paris Basin clayey soils (présenté pour publication dans Proc. Int. Clay Conf. Strasbourg (1989)

TESSIER D. & PEDRO G. (1980) - Sur les propriétés de gonflement des argiles dans les sols. C.R. Acad. Sci., Paris, t. 291, série D, 461-464

TESSIER D. & PEDRO G. (1982) - Electron microscopy of Na smectite. Role of layer charge, salt concentration and suction parameters developments in sedimentology. Int. Clay Conf. Elsevier, 165-176

TESSIER D., PEDRO G. & CAMARA L. (1980) - Sur le comportement hydrique et l'évolution de l'organisation des argiles (kaolinites et smectites) au cours de la dessiccation et de la réhumectation. C.R. Acad. Sci. Paris, t.290, série D, 1169-1172

TOVEY N.K. & WONG K.Y. (1973) - The preparation of soils and other geological materials for the S.E.M. Procedings of the International Symposium of Soil structure, Gothenburg, Sweden, 59-67

VAN OLPHEN H. (1954) - Interlayer forces in bentonite. Clays and clay Minerals (2) 418-438

VAN OLPHEN H. (1963) - An introduction to clay colloïd chemistry. Interscience, New-York

WARKENTIN B.P., BOLT G.H. & MILLER R.D. (1957) - Swelling pressure of montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 495-497

WILDING L. & TESSIER D. (1988) - Genesis of vertisols : shrink -swell phenomena. Vertisols : their distribution, properties, classification and management. L. Wilding & R. Puentes Eds., 55-81

YOUNG R.N. & WARKENTIN B.P. (1975) - Soil properties and behaviour Elsevier, 449 p.

QUATRIEME PARTIE

HETEROGENEITE CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES MATERIAUX ARGILEUX

CHAPITRE I

LA TRANSFORMATION : GEL -> SMECTITE -> GLAUCONITE

Marc AMOURIC

I. INTRODUCTION

Le progrès de certaines techniques à pouvoir d'analyse très fin -tant structural que chimique- a permis, ces dernières années, de mettre en valeur et de préciser des phénomènes importants d'hétérogénéité chimiques et minéralogiques, plus spécialement dans les argiles sédimentaires. La conception de micromilieux évoluant avec des caractères physico-chimiques différents de ceux du milieu environnant, ainsi que les bases d'une thermodynamique particulière (hors des conditions d'équilibre) se sont alors développées avec l'étude poussée de tels matériaux. Aujourd'hui, grâce à ces techniques fines, il est même possible de distinguer, dans un même micromilieux (grain), des particules argileuses de structure tout à fait semblable mais présentant pourtant des chimismes assez différents. C'est ce genre de problème que nous avons rencontré dans l'étude du processus de glauconitisation et que nous allons détailler ici.

La glauconite, à habitus granulaire, est un minéral des séries sédimentaires marines anciennes et actuelles. Ce mica, riche en fer ferrique, serait le produit final d'un processus complexe de transformation appelé "la glauconitogénèse". Malgré de nombreux travaux consacrés à ce minéral, beaucoup de questions restent sans réponse et beaucoup d'opinions divergent sur lui. Les principaux problèmes concernent les points suivants :

- Minéralogiquement, ce mica ferrique ne présente pas un caractère dioctaédrique strict (un excès de cations octaédriques est souvent révélé par les analyses chimiques conventionnelles).

- D'un point de vue polytypique, les analyses diffractométriques indiquent un comportement particulier qui serait celui d'un mica trioctaédrique (existence des formes 1Md et 1M).

- Sur l'origine même du minéral, deux théories s'opposent fondamentalement. La "théorie de la transformation" ("layer-lattice theory") de Burst (1958) et Hower (1961) qui stipule que ce mica potassique résulte de l'agradation en phase solide de smectites détritiques précurseurs ; mécanisme qui donne naissance à des phases interstratifiées mica-smectite. La "théorie de néoformation" (Odin 1975, Odin et Matter 1981) qui propose une origine de la glauconite par précipitation directe de smectites précurseurs dans un support quelconque en voie de dissolution. Les smectites évolueraient ensuite en mica.

En faisant appel à des méthodes d'analyses telles que la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) et la microanalyse chimique en STEM, qui sont logiquement les plus adaptées à la taille des constituants des grains de glauconie, nous avons tenté de lever un certain nombre d'ambiguités concernant ce minéral. C'est ainsi que nous avons pu caractériser nanostructuralement et microchimiquement toute une série de phases amorphes et cristallisées se succédant au cours de la glauconitogénèse. Ces résultats nous ont permis de rediscuter et de préciser les problèmes de polytypisme, d'interstratification et de génèse de la glauconite. Mais la combinaison des observations directes et des microanalyses nous a permis surtout de constater la grande hétérogénéité chimique et minéralogique qui règne dans ces micromilieux (grains de glauconie), hétérogénéités que l'on retrouve dans les différentes étapes de la transformation vers une structure de type mica et qui peuvent déterminer des voies d'évolution parallèles à très fine échelle.

II. SPECIMEN ET METHODES

Matériel de base

Les grains de glauconie analysés dans ce travail proviennent de roches hyperglauconieuses, contenant de 70% à 80% de grains et localisées dans les formations paléocènes du bassin sédimentaire côtier de Côte d'Ivoire. Le gisement dont nous parlerons ici est situé à l'Est du bassin (région d'Eboïnda) près de la frontière du Ghana (Parron et Nahon 1980) et est constitué de schistes noirs.

Dans ces schistes, de fines couches d'argile noire et de grains verts de glauconie accompagnés d'un peu de pyrite, alternent régulièrement. Les grains sélectionnés ont été lavés, tamisés puis traités au séparateur magnétique. Une partie d'entre eux a été enrobée dans l'araldite puis coupée en tranches fines (< 500 Å) sur un ultramicrotome à couteau de diamant. Une autre partie a été amincie sous double canons à argon. Le détail de ces techniques est donné ailleurs (Amouric et Parron 1985).

Conditions d'observation en METHR

Deux microscopes de 100 KV (JEM 100 C) et 200 KV (JEOL 2000 FX) ont été utilisés dans cette étude. Les images ont toutes été réalisées avec un diaphragme objectif de 40 µm centré sur le faisceau incident 000 et permettant une résolution point par point > 3 Å. Les meilleures conditions d'images pour la glauconite ont été définies en se référant aux simulations d'images dans les micas (Amouric *et al.* 1981). Pour éviter une détérioration possible des spécimens sous le faisceau, des images de plans (uni-dimensionnelles) plus rapides à réaliser, ont été principalement analysées dans ce travail. Ainsi, en observant nos cristallites parallèlement à leurs plans de clivages, nous avons obtenu des images de plans 001 caractéristiques des différentes phases présentes et leurs relations.

Microanalyses chimiques

Les coupes ultraminces ayant servi à l'étude structurale en METHR ont été analysées microchimiquement par EDX (analyse dispersive en énergie) sur des dispositifs STEM. Quatre appareils différents ont été utilisés (STEM VGHB 501 ; STEM Philips EM 400 avec analyseurs Edax et Tracor, STEM JEOL 200 FX). Ces divers appareils nous ont permis d'analyser des volumes variables, les diamètres des sondes utilisées allant de 15 Å à 100-120 Å. Après normalisation à 100%, les résultats bruts ont tous été comparés à un même échantillon témoin (biotite Fe) analysé dans des conditions identiques et les valeurs quantitatives finales obtenues en suivant la méthode des rapports sur le silicium proposée par Cliff et Lorimer (1975).

III. RESULTATS

Résultats structuraux et microscopie électronique

Nous ne donnons ici que les principaux résultats d'une étude structurale détaillée déjà publiée (Amouric et Parron 1985). Ainsi les grains vert foncé de glauconie sélectionnés montrent, en microscopie à balayage, une texture lamellaire caractéristique (fig. 1). Les lamelles, d'environ 3µm de long sur 500 Å d'épaisseur, sont arrangées en "paquets" et laissent voir une certaine porosité interlamellaire. Ce type de texture avait déjà été observé par Odin (1975) dans des grains déjà bien évolués. C'est l'intérieur de ces lamelles que nous avons exploré ensuite en METHR.

Tout d'abord la visualisation de petits cristallites individuels de glauconite nous a permis de préciser leur polytypisme. En exploitant un effet dynamique (dû probablement à l'épaisseur des cristaux) qui renforce et module le contraste des franges suivant C*, nous avons pu mettre en évidence de très nombreux empilements de type désordonné (1Md). Ainsi la figure 2 montre une séquence apériodique où des espacements de 20, 30 et 10 Å successifs sont clairement visibles. La figure 3 par contre est une image pseudo ponctuée d'un cristallite à 15 couches. Les points blancs correspondant aux canaux interfoliaires dans la structure mica (Iijima et Buseck 1978, Amouric *et al.* 1978) se superposent sans aucun décalage le long de C* à travers tout le cristal. Cette séquence bien ordonnée est de type 1M vue selon [100]. Statistiquement, cette structure 1M est aussi abondante que la 1Md. La figure 4 illustre enfin une séquence d'empilement plus rarement observée dans cette étude. Le renforcement du contraste des franges claires, toutes les 2 couches, souligne une périodicité de 20 Å répétée ici quatre fois. Cet empilement régulier nous permet d'identifier une structure de type $2M_1$ vue, dans ce milieu, pour la première fois.

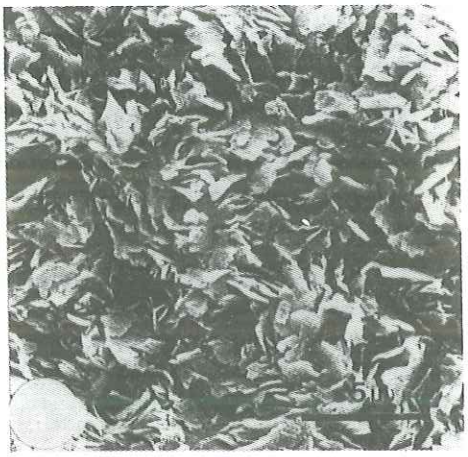


Figure. 1. Photo en microscopie à balayage montrant l'aspect interne de grains de glauconie. Noter l'arrangement typique en lamelles.

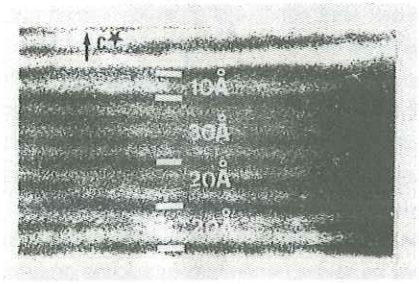


Figure 2. Image de franges de réseau d'un cristallite de glauconite désordonné. Les barres blanches soulignent la séquence d'espacements apériodiques des franges de ce mica.

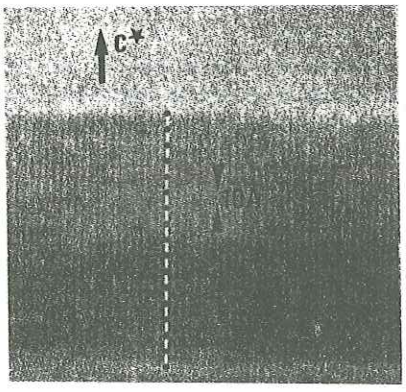


Figure 3. Image quasi-structurale d'un cristallite de glauconite montrant une séquence d'empilement 1M parfaite vue selon [$\bar{1}$00].

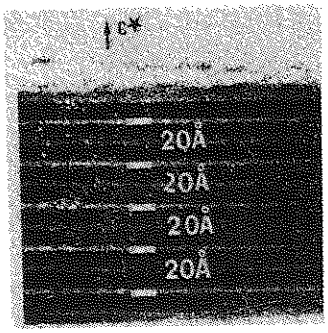


Figure 4. Image de franges de réseau d'un cristallite de glauconite. Les barres blanches soulignent la séquence d'empilement régulière $2M_1$ de ce petit mica.

D'une manière plus générale, nous avons pu étudier l'organisation intime des lamelles de glauconie ainsi que leur composition précise en phases et les relations entre celles-ci. Ainsi les lamelles elles-mêmes montrent une organisation interne caractéristique en fuseau de phases cristallisées. La figure 5 montre que de tels fuseaux sont constitués de cristallites en couches empilés plus ou moins parallèlement entre eux. Une partie de ces cristallites, généralement bien individualisés et homogènes, diffracte fortement et montre une organisation structurale régulière. C'est la glauconite sensu stricto (G) caractérisée par un espacement basal régulier à 10 Å. Une autre phase en couches (X), apparemment moins bien organisée structuralement, est associée intimement à la glauconite (fig. 5 et 6). Cette structure d'aspect inhomogène montre des plans 001 souvent ondulants et discontinus, des contrastes de franges estompés, une interface régulière parallèle à la glauconite et un espacement basal d001 entre 12 et 13 Å. Enfin, entre les fuseaux (voir fig. 5) il existe une zone importante non cristalline (g). L'analyse détaillée de telles zones ne révèle généralement aucune organisation structurale développée et ne donne aucun cliché de diffraction spécifique. Pourtant leur contraste est relativement important, suggérant la présence d'atomes constitutifs lourds et donc un comportement de type gel. Notons que cette phase de type gel est plus ou moins importante selon le degré d'évolution du grain étudié et qu'elle baigne, dans tous les cas, toutes les phases cristallisées. A l'intérieur des fuseaux (fig. 6) il est possible de constater que des cristallites de type mica (G) et de phase (X) à 12,5 Å peuvent être juxtaposés, mais ces cristallites sont parfaitement automorphes et leurs couches ne sont jamais mélangées dans un même individu cristallin (ce qui peut donc paraître comme un interstratifié aux rayons X ne l'est pas à l'échelle de la METHR et du cristallite). En fait très souvent les bords des cristallites de mica montrent des gradins (fig. 7 et 8) qui sont très probablement des gradins de croissance. Dans la figure 7, il apparaît alors qu'au front de ces gradins de croissance, les plans basaux de la phase (X) à ∿ 12,5 Å -qui le plus souvent sandwich la phase (G) à 10 Å- s'évanouissent progressivement pour donner localement des petites zones pseudo-amorphes (A). Cette transition phase (X) -> glauconite (G) est bien visible dans la figure 8, le passage se faisant encore par l'intermédiaire d'une zone pseudo-amorphe A située juste au front d'un gradin de croissance élevé de glauconite. L'observation détaillée de telles microstructures suggère fortement que la phase mica est en train de se développer, par un mécanisme de croissance par couche (croissance bidimensionnelle), aux dépens de la phase (X) de type smectite. Ceci explique en particulier la forme allongée et la faible épaisseur des cristallites de mica et est en faveur d'une néoformation de ces dernières.

Résultats des microanalyses chimiques

Toutes les phases visualisées en METHR ont été étudiées en microanalyse X (Parron et Amouric 1987).

Le détail de ces analyses est consigné ailleurs (Amouric et Parron 1987). Nous ne donnons, là aussi, que les principaux résultats. Tout d'abord, la distribution des analyses dans un diagramme discriminant (fig. 9a) en fonction des rapports moléculaires des oxydes les plus représentés (SiO_2 Al_2O_3 vS. SiO_2/Fe_2O_3) montre que :

- toutes les phases analysées présentent un taux de silice élevé à très élevé qui permet de les ranger dans le domaine des smectites et des micas (ce résultat est confirmé par la figure 9b qui montre en même temps un histogramme de fréquence des particules ou zones analysées en fonction du nombre d'atomes de Si calculé sur la même base de 11 oxygènes par demi-maille) ;
- la dispersion des points est relativement grande alors que les grains analysés présentaient, respectivement par diffraction X et par analyse chimique conventionnelle (voie humide), les caractères d'une phase glauconitique pratiquement monominérale ($\sim$ 10% de feuillets expansibles) et chimiquement homogène ;
- les phases les plus riches en silice (partie hachurée du diagramme, figure 9a) correspondent à des microdomaines apparemment non structurés en METHR, que nous avons assimilés à des zones de gel.

Les formules structurales (pour plus de 80 points d'analyse) ont toutes été calculées sur la même base du contenu anionique des micas et smectites [$O_{10}(OH)_2$]. Outre le fait que leur moyenne est plus remarquablement semblable à la formule moyenne obtenue à partir d'analyses chimiques conventionnelles, leur examen détaillé nous a permis de distinguer -en fonction du nombre d'atomes Si présents dans les tétraèdres- les groupes suivants (voir fig. 9b) :

. Groupe hypersilicique (Si > 4,05 atomes) (17%)
. Groupe tétrasilicique (3,80 $\leq$ Si $\leq$ 4,05 atomes) (45%)
. Groupe mixte (3,25 $\leq$ Si $\leq$ 3,80 atomes) (31%)
. Groupe trisilicique (2,95 $\leq$ Si $\leq$ 3,25 atomes) (7%)

Le groupe hypersilicique correspond aux phases non structurées en METHR, de type gel. Leurs formules structurales sont aberrantes (net excès d'atomes de Si notamment). Nous avons donc assimilé ces phases à des "gels siliceux".

Le groupe tétrasilicique comprend, en fonction de la charge calculée du feuillet (tableau 1, tendance 2), des micas de basse et haute charge (CHF > 0,6), de même que des smectites de basse et haute charge (CHF < 0,6). Les formules structurales moyennes représentatives de ces différentes phases sont classées dans le tableau 1 par ordre de K croissant, ordre qui caractérise les progrès du processus de glauconitisation. Dans ce groupe tétrasilicique, les phases les moins potassiques correspondent à des smectites de type "montmorillonite ferrifère" (et non pas nontronites pour lesquelles il faudrait Fe^{3+} > 1,2 atomes d'après Drits et Kossovskaya, 1980). L'enrichissement en K conduit à des phases micacées de charge de plus en plus haute, ces dernières pouvant se placer -dans un diagramme des charges Pyrophyllite-Muscovite-Céladonite (fig. 10)- près ou dans le champ des céladonites. Notons que le passage des smectites vers les micas se réalise (tab. 1) dans une série qui reste strictement dioctaédrique (même si le déficit de charges octaédriques augmente). En fait il apparaît nettement que l'évolution vers le pôle micacé ne se fait pas simplement par fixation de K dans les niveaux interfoliaires des smectites ; elle implique des mofifications importantes de la composition de la couche octaédrique (perte d'Al^{VI}, enrichissement en Fe^{3+}, Fe^{2+} et Mg). Nous avons appelé cette voie d'évolution minéralogique et chimique des smectites (type montmorillonite) vers des micas (type céladonite) : la "voie montmorillonite".

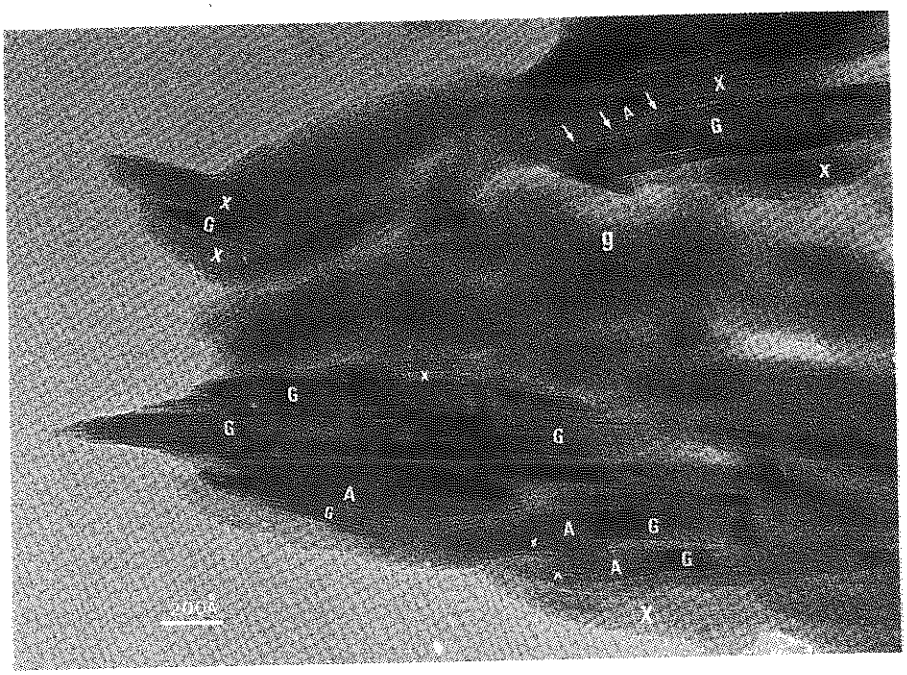


Figure 5. Image de franges de réseau montrant l'organisation interne d'une lamelle de glauconie. On peut y distinguer 2 fuseaux composés de différents cristallites en couches (G = glauconite ; X = phase X ; A = zones quasi-amorphes). Les 2 fuseaux sont séparés par une zone non cristalline de type gel (g).

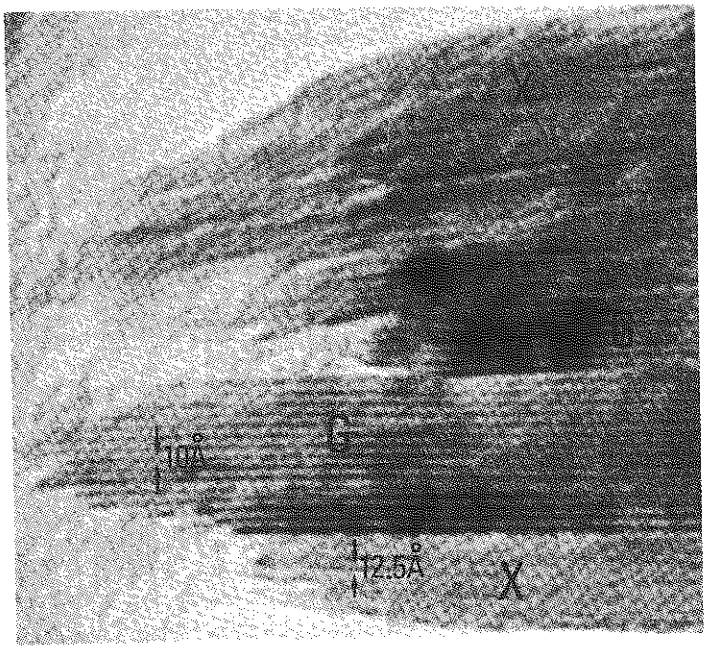


Figure 6. Image de franges de réseau montrant le détail de l'organisation interne d'un fuseau. La phase X (d001 ∿ 12,5 Å) sandwich en général la phase glauconite (G) bien cristallisée (d001 ∿ 10 Å). Les franges 001 de la phase X sont floues et discontinues.

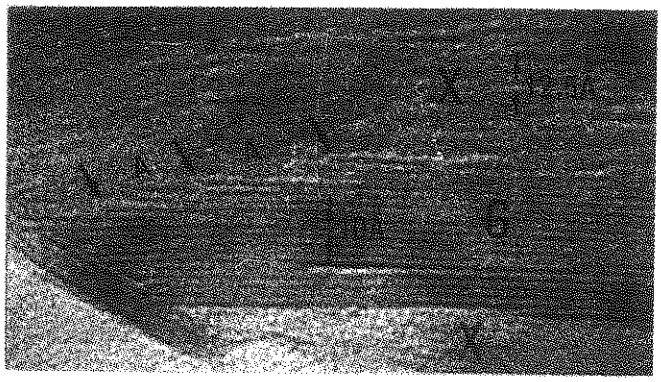


Figure 7. Détail d'un cristallite de glauconite (G) montrant de fins gradins de croissance à sa surface (flèches) au front des gradins, noter la transition avec la phase (X) via une zone quasi-amorphe (A).

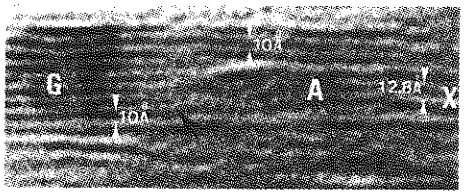


Figure 8. Image de franges de réseau montrant un gradin élevé (flèche) d'un cristallite de glauconite (G). Noter la transition latérale : phase X (d001 ∿ 12,8 Å) -zone amorphe (A) - glauconite (d001 ∿ 10 Å).

Le groupe mixte (3,25 < Si < 3,80), comme le groupe tétrasilicique présent, comprend des smectites et des micas de faible et haute charge, discriminés par la charge du feuillet (fig. 11). Les formules structurales moyennes représentatives des différentes phases sont classées dans le tab. 1 (tendance 1) par ordre de K croissant. Dans ce groupe mixte, les phases les moins potassiques correspondent à des smectites de type "beidellite ferrifère". Les phases micacées, qui apparaissent avec l'accroissement de K, ne présentent plus le caractère céladonitique mais sont à rapprocher des micas phengitiques ferrifères (voir fig. 10). Nous avons appelé cette voie du processus de glauconitisation "la voie beidellitique". Comme la voie montmorillonitique précédente, elle se caractérise par une augmentation progressive du déficit de charge octaédrique vers le pôle micacé. On retrouve également dans cette voie un appauvrissement en Al^{VI} et un enrichissement surtout en Mg. Enfin une caractéristique notable distingue ce groupe mixte : la somme des cations octaédriques (de 2,07 à 2,20 ; tab. 1) éloigne ces phases du pôle dioctaédrique pur.

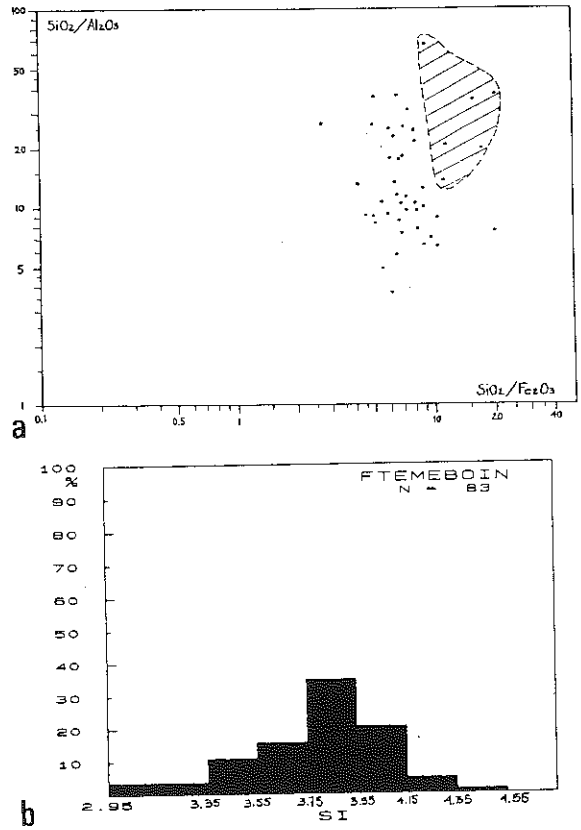


Figure 9. a) Distribution des particules des grains de glauconie en fonction des rapports moléculaires d'oxydes (coordonnées logarithmiques). **b)** Fréquence des particules de glauconite analysées en fonction du nombre d'atomes de Si calculé (sur une base de $O_{10}(OH)_2$).

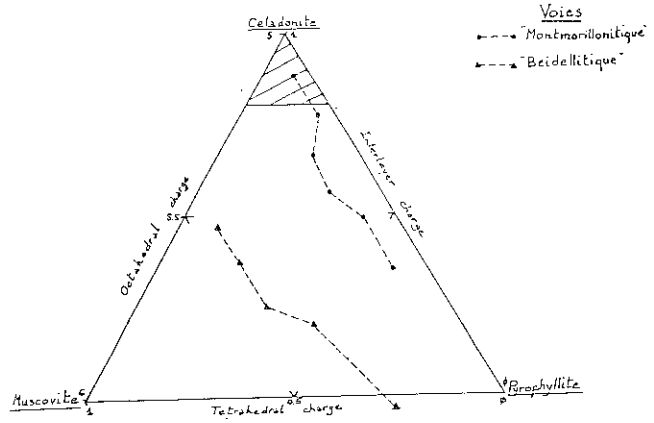


Figure 10. Représentation dans le système pyrophyllite-muscovite-céladonite des voies "montmorillonitique" et beidellitique" de la glauconisation.

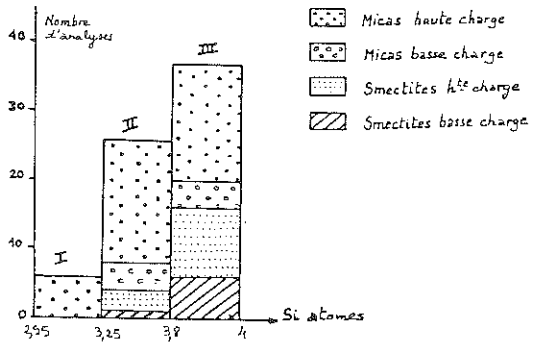


Figure 11. Histogramme de fréquence des phases smectitiques et micacées en fonction du nombre d'atomes de Si pour les particules de glauconie analysées.

	Si	Al_4	Al_6	Fe_3	Fe_2	Mg	Ti	Ca	Na	K	ΣOC	OCH	ΣCH
①	3.73	.27	.54	.99	.21	.52	0	0	.16	.05	2.26	6.05	.22
	3.65	.35	.43	.85	.18	.80	0	.03	.08	.42	2.26	5.80	.55
	3.56	.44	.18	1.07	.23	.73	.02	.03	0	.62	2.23	5.75	.69
	3.56	.44	.53	.72	.15	.77	.01	.04	.02	.69	2.18	5.63	.81
	3.55	.45	.09	.86	.18	1.12	.02	.09	0	.73	2.25	5.53	.91
②	3.92	.08	.64	.85	.18	.41	0	.05	0	.33	2.08	5.65	.43
	3.92	.08	.69	.84	.18	.28	0	.05	0	.47	1.99	5.51	.57
	3.87	.13	.43	.83	.17	.58	.04	.02	.08	.55	2.05	5.44	.68
	3.89	.11	.36	.82	.17	.69	.02	.01	.01	.74	2.06	5.34	.77
	3.96	.04	.32	.95	.20	.51	0	.07	.01	.67	1.98	5.33	.81
	3.96	.04	.24	.94	.20	.53	.02	.08	.02	.75	1.95	5.12	.92

Tableau 1. Formules structurales moyennes représentatives des phases smectitiques et micacées qui jalonnent le processus de la glauconisation dans le groupe tétrasilicique (2) et mixte (1). (1) Tendance Beidellitique ; (2) Tendance Montmorillonitique.

Le groupe trisilicique (2,95 < Si < 3,25) ne comprend que des particules hautement chargées (CHF > 0,85) de type mica. La formule moyenne représentative de ce groupe correspond à un mica de type "ferrimuscovite". L'aluminium est absent de l'octaèdre qui est dominé par Fe^{3+}. Ce pôle micacé est assez magnésien et présente un caractère intermédiaire di-trioctaédrique (ν 2,30) encore plus marqué que les micas de la "voie beidellitique".

IV. CONCLUSIONS

Dans l'étude du phénomène de glauconitisation, l'emploi de la METHR et de la microanalyse X nous a permis d'établir les faits suivants :

- du point de vue polytypique, la glauconite sensu stricto peut adopter trois structures de base possibles telles que 1Md > 1M >> $1M_1$. Deux raisons principales peuvent expliquer la faible représentativité de la structure $2M_1$ (seule forme stable pour les micas dioctaédriques). Tout d'abord l'aspect cinétique : il n'est pas étonnant de trouver, dans le milieu sédimentaire basse pression et basse température qui est celui de la glauconite, principalement les formes métastables 1Md et 1M. Ces formes peuvent persister très longtemps dans de telles conditions (Yoder et Eugster 1955 ; Velde 1965). Pour d'autres auteurs (Apello 1978), en jouant sur les distorsions structurales, la composition chimique peut aussi intervenir sur le choix d'une séquence d'empilement. Il est possible alors que certaines variations particulières constatées dans la chimie des cristallites de glauconite expliquent l'existence de quelques formes $2M_1$.

Pour les phases en couches détectées, la METHR indique qu'il n'existe jamais vraiment de phénomène d'interstratification. Les observations montrent des cristallites monophasés, généralement peu développés selon C* et bien individualisés ; et plus ou moins groupés parallèlement dans des fuseaux (mais il n'y a pas de mélange de couches dans un cristal). Ceci discrédite déjà la "layer lattice theory" qui propose l'obtention de glauconite par simple réarangement structural à partir d'une structure smectite via des états intermédiaires interstratifiés smectite/mica.

Au contraire, les formes clairement automorphes, les importants développements latéraux, les faibles épaisseurs et les gradins de croissance types -signes d'une phase fraîche qui pousse-, indiquent que la glauconite a été générée par un mécanisme de croissance par couche. Par contre la phase (X) type smectite, qui montre des plans ondulés, discontinus et de faible contraste, est probablement métastable et en voie de déstabilisation progressive. Cette déstabilisation aboutit à une amorphisation, généralement juste au front des gradins de croissance de cristallites de mica. La glauconite se développe ainsi nettement aux dépens de cette smectite.

Une phase de type gel est omniprésente. Ce gel baigne absolument toutes les phases cristallisées observées. Sa composition chimique varie à l'intérieur d'un même grain. Ceci explique les cristallisations préférentielles de certaines phases selon les zones analysées. Dans les grains étudiés ici, la composition du gel étant très siliceuse, nous avons qualifié globalement cette voie de glauconitisation de "voie siliceuse".

Dans le détail, nous avons pu montrer que l'homogénéité chimique des grains telle qu'elle apparaissait dans les analyses conventionnelles (par voie humide) masquait en fait une grande hétérogénéité révélée par les microanalyses (à une échelle < 150 Å). Ainsi nous pouvons dire que dans les gels siliceux, l'évolution vers le mica glauconite se fait par l'intermédiaire de phases smectitiques transitoires plus ou moins siliceuses de type beidellite ou montmorillonite ferrifère (phases à 12-13 Å observées en METHR). Les micas glauconitiques qui cristallisent après dissolution (amorphisation) des smectites transitoires sont cristallochimiquement différents : ils s'étalent depuis le pôle dioctaédrique céladonite, pour les plus siliceux, jusqu'à un pôle ferri-muscovite à caractère mixte di-trioctaédrique, pour les moins siliceux. Des micas de type phengite ferrifère couvrent le domaine intermédiaire entre les deux pôles. (Par ce fait, il semble qu'il existe une solution solide complète entre le pôle trisilicique et le pôle tétrasilicique, de même qu'il semble exister une solution solide, au moins partielle, entre le pôle dioctaédrique et trioctaédrique). Ces micas apparaissent au terme d'une suite de cristallisations et de dissolutions de microphases qui sont les étapes de l'adaptation du matériau précurseur (probablement un gel) aux conditions physico-chimiques du milieu marin. Ces résultats se rapprochent de la théorie de la néoformation.

Remerciements. Ce travail a été réalisé en collaboration avec C. PARRON du Laboratoire de Pétrologie de la Surface à Marseille.

BIBLIOGRAPHIE

AMOURIC M., BARONNET A. et FINCK C. (1978) Mat. Res. Bull. 13, 627.

AMOURIC M., MERCURIOT G. et BARONNET A. (1981) Bull. Miner. 104, 298.

AMOURIC M. et PARRON C. (1985) Clays and Clay Miner. 33, 473.

AMOURIC M. et PARRON C. (1987) Rapport ATP CNRS (Distribution des éléments à l'échelle cristalline et fractionnements géochimiques).

APELLO C.A.J. (1978) Amer. Miner. 63, 63.

BURST J.F. (1958) Amer. Miner. 43, 481.

CLIFF G. et LORIMER G.W. (1975) J. Microsc. 103, 203.

DRITS V.A. et KOSSOVSKAYA A.G. (1980) Litol. Pol. Isk. 1, 84.

HOWER J. (1961) Amer. Miner. 46, 313.

IIJIMA S. et BUSECK P.R. (1978) Acta Cryst. A 34, 709.

ODIN G.S. (1975) Thèse, Paris.

ODIN G.S. et MATTER A. (1981) A Sedim. 28, 611.

PARRON C. et NAHON D. (1980) J. Geol. Soc. London 137, 689.

PARRON C. et AMOURIC M. (1987) VIth European Clay Conf. Séville, 427.

VELDE B. (1965) Amer. Miner. 50, 436.

YODER M.S. et EUGSTER M.P. (1955) Geochim. Cosmoch. Acta 8, 225.

CHAPITRE II

NOUVELLES TECHNIQUES D'ETUDE DES ROCHES ARGILEUSES ET DES ARGILES DES SOLS

Microprélèvements, diffraction de rayons X sur très petites quantités de matière, tri magnétique, microanalyse

A. MEUNIER, D. RIGHI et D. BEAUFORT

La pétrologie repose sur l'identification d'assemblages de minéraux dont les propriétés cristallochimiques témoignent des conditions qui ont régné pendant leur cristallisation. C'est ainsi, par exemple, que le partage des éléments entre deux phases cristallisant ensemble peut servir à calibrer un géothermomètre ou un géobaromètre. L'analyse de ces assemblages est aisée avec des roches métamorphiques ou éruptives car les minéraux qui les composent sont de grande taille. A l'inverse, elle est plus délicate avec des roches altérées, des roches sédimentaires ou diagénétiques dans lesquelles cristallisent des minéraux argileux de petite taille.

Deux grandes difficultés sont à surmonter dans l'étude pétrologique des roches argileuses. La première est liée à la diversité des microsites dans lesquels les minéraux cristallisent : par exemple, l'altération d'un plagioclase et d'une amphibole pourtant voisine conduit à la formation de phyllosilicates très différents (Proust et Velde, 1978). De ce fait, les analyses des fractions fines (<2µm) totales, extraitres de la roche broyée, ne permettent pas de définir avec certitude les assemblages de minéraux secondaires, car elles portent sur des mélanges complexes.

L'utilisation de la microsonde électronique ne peut pas résoudre les problèmes de l'identification minéralogique des phases argileuses car, bien que l'analyse soit ponctuelle (quelques μm^3), elle peut encore correspondre à un mélange de plusieurs espèces. D'autre part, les compositions des phases argileuses sont souvent trop voisines pour que la microanalyse puisse servir à identifier une espèce. Ainsi, un mélange illite + smectite peut avoir la même composition chimique qu'un interstratifié illite/smectite bien que les structures cristallines soient très différentes. Seules, des techniques d'identification minéralogiques *in situ* à l'échelle de la lame mince pétrographique, peuvent apporter une réponse.

Une deuxième difficulté à laquelle se heurte l'étude des roches argileuses ou des argiles des sols est la séparation des différentes espèces qui la constituent, de façon à pouvoir disposer des quantités d'échantillons homogènes nécessaires à d'autres types d'analyses (datations K/Ar, isotopes stables, spectroscopies infrarouge, Mössbauer...). Dans la plupart des cas, les fractions fines extraites des roches broyées sont des mélanges de plusieurs phases : phyllosilicates alumineux et ferromagnésiens, oxy-hydroxydes de fer... Le tri magnétique dans un champ à fort gradient associé au fractionnement granulométrique permet d'effectuer ces opérations dans un grand nombre de cas.

LE MICROPRELEVEMENT SUR LAME MINCE PETROGRAPHIQUE

La nécessité d'extraire de petits fragments de cristaux bien repérés sur des lames minces pétrographiques est apparue très tôt (De Fombrune 1932). Les techniques proposées reposent essentiellement sur l'utilisation de micromanipulateurs (Barer et Saunders-Singer 1948, Rickwood 1977, Beaufort *et al.* 1983). Elles présentent toutes l'inconvénient d'attaquer obliquement l'objet à extraire avec un angle outil-surface de l'échantillon largement inférieur à 60°. La manipulation d'un outil oblique, agissant par pression ou par rotation, sous l'objectif d'un microscope pétrographique classique est peu précise. La récupération de la matière extraite de la lame est délicate.

Afin d'éviter l'inconvénient des systèmes déjà existants, un nouvel appareillage a été construit de façon à attaquer la cible à 90°. L'outil utilisé est un pistolet à ultrasons muni d'une aiguille dont la pointe est affinée à 10 µm. Les vibrations ultrasoniques l'actionnent comme un micromarteau-piqueur sans qu'il soit nécessaire d'exercer une pression ou une rotation pour fracturer les minéraux. Extraction et récupération de la matière se font dans une goutte d'eau. L'ensemble du dispositif (contrat ANVAR, commercialisation Chaixmeca) comprend un microscope inversé qui libère tout l'espace au-dessus de la platine, un micromanipulateur qui règle les déplacements horizontaux et verticaux de l'outil et un dispositif d'éclairage par fibres optiques annulaires qui évite les ombres gênantes.

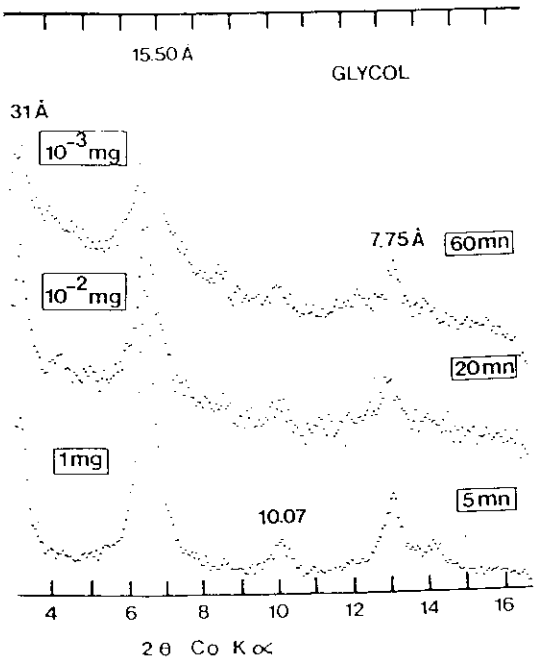


FIGURE 1: Test de sensibilité du détecteur linéaire Elphyse sur préparations de corrensite orientées et saturées au glycol . Les quantités de matière sont exprimées en milligrammes et les temps d' acquisition en minutes.

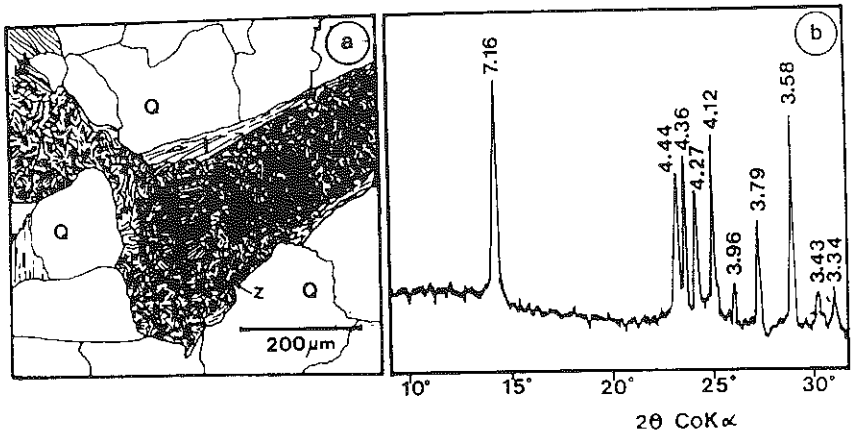


FIGURE 2: Test de diffraction directe sur lame mince pétrographique. a_ le cercle représente la zone irradiée (Z) dans un grès à quartz (Q) et à illite (I). b_ spectre de dickite correspondant à la zone irradiée pendant un temps d' acquisition d' une heure (2 spectres de 14° 2θ sont juxtaposés pour couvrir le domaine angulaire présenté).

La méthode pour effectuer les microprélèvements est la suivante :

- repérage de la cible et centrage dans l'axe optique du microscope inversé ;
- dépôt d'une goutte d'eau (1 µl) sur la cible à l'aide d'une micropipette ;
- positionnement de l'aiguille sur la cible dans la goutte d'eau sans exercer de pression ;
- mise en action des ultrasons. Un trou de 50 à 70 µm de diamètre se forme autour de l'aiguille et la matière extraite est mise en suspension dans la goutte d'eau dont la tension de surface est suffisante pour éviter toute pulvérisation dans l'atmosphère (Beaufort 1985) ;
- récupération de la suspension à l'aide de la micropipette après que la pistolet et son aiguille aient été relevés à l'aide du micromanipulateur ;
- dépôt de la suspension sur un support, choisi en fonction de l'étude envisagée : filtres, lame de verre ou de silicium, grille pour microscopie électronique... La masse de matière prélevée est comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mg.

DIFFRACTION DE RAYONS X SUR TRES PETITES QUANTITES DE MATIERE

La diffraction de rayons X sur de très petites quantités de matière, préparées par extraction à l'aide du système de microprélèvement, ou directement sur la lame mince pétrographique, nécessite l'emploi d'un système particulier. Il est nécessaire d'utiliser un collimateur qui permette d'irradier des surfaces très réduites (100 à 200 µm de diamètre) et un détecteur très sensible (contrats ANVAR, commercialisation par les sociétés Philips et Elphyse).

L'installation a été réalisée avec un diffractomètre Philips PW1730 équipé d'un goniomètre vertical dont les mouvements Θ et 2Θ sont désolidarisés. Un détecteur à localisation linéaire Elphyse permet de compter les impulsions dans un angle solide de 14° 2Θ. Un système de visée par laser permet de localiser précisément la zone irradiée de l'échantillon et de régler l'alignement du dispositif. Le signal est traité numériquement par un microordinateur de type PCXT équipé d'un moniteur couleur (programmes réalisés au laboratoire). Les spectres, stockés sous forme de fichiers numériques, peuvent être traités (indexation automatique des pics, décomposition des spectres...) et restitués graphiquement à l'aide d'une imprimante matricielle.

Diffraction sur microprélèvement

La matière extraite à l'aide du système de microprélèvement est déposée sur une lame de verre ou de silicium avec la goutte d'eau de 1 µl dans laquelle elle sédimente. Le dépôt ainsi obtenu est alors soumis à la diffraction. Si il renferme des minéraux argileux, les spectres obtenus sont comparables à ceux de préparations orientées utilisées classiquement (Brindley et Brown 1980). Il est possible d'effectuer les saturations à l'éthylène glycol en phase vapeur ou des chauffages progressifs.

La figure 1 montre quelques exemples de spectres obtenus sur des quantités de matière comprises entre 10^{-2} et 10^{-3} mg (Rassineux *et al.* 1988). Le temps d'accumulation est d'autant plus long que le signal est faible (de 15 à 60 mn). La qualité du spectre dépend de la bonne répartition de la matière dans la zone irradiée.

Diffraction *in situ* sur lame mince ou sur section polie de roche

La diffraction directe, sur lame mince ou sur section polie, présente l'avantage de ne pas détruire les sites de cristallisation. Par contre, elle se prête mal à l'utilisation des traitements classiques d'identification des argiles (saturations, chauffages). Les diagrammes obtenus s'apparentent à des spectres de poudres. Ce type de manipulation peut s'effectuer de deux façons différentes :

- irradiation d'une cible de petite taille (100 à 200 µm de diamètre) à l'aide d'un collimateur ;
- irradiation, à l'aide d'une fente étroite (0.1°), d'une surface plus large sur laquelle les cristaux sont disséminés. Cette application concerne surtout les cristallisations à la surface de verres ou de substances amorphes.

La figure 2 montre un exemple de spectre obtenu par diffraction directe sur lame mince (Rassineux *et al.* 1987).

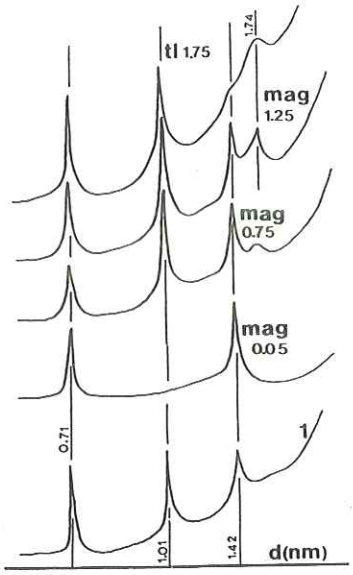


FIGURE 3: Diagrammes de diffraction de rayons X des argiles (0-1µm) de l' horizon c d' un sol brun acide (argiles saturées au sodium puis au glycol).
1 : échantillon global ;
mag 0.05, 0.75 et 1.25 : fractions retenues dans la cellule de tri pour des champs de 0.05, 0.75 et 1.25 tesla ;
Tl 1.75 : fraction non retenue pour un champ de 1.75 tesla.

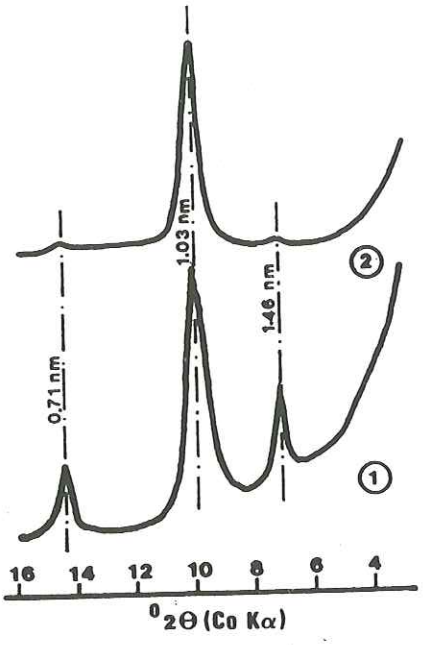


FIGURE 4: Diagrammes de diffraction de rayons X d'argiles (0_2 µm) d'altération hydrothermales après saturation au glycol. 1_ échantillon global ; 2- fraction non retenue pour un champ de 2 tesla.

TRI MAGNETIQUE DANS UN CHAMP A FORT GRADIENT

Le tri magnétique, réalisé traditionnellement sur des minéraux en grains avec un séparateur Frantz, est inopérant quand les cristaux sont de petite taille et en suspension dans un liquide. Pour obtenir un tel tri, il est nécessaire d'utiliser un électroaimant puissant qui permet d'établir des gradients de champ magnétique très importants (Schulze et Dixon 1979, Lumpkin et Zalkowski 1980, Hughes 1982, Russel *et al*. 1984, Ghabru *et al* 1988).

Le séparateur construit à Poitiers comprend un électroaimant (Varian 3603) pouvant développer un champ magnétique uniforme réglable de 0 à 2 tesla. Le diamètre des pièces polaires est de 10 cm et l'entrefer mesure 4 cm. Une cellule de plexiglass contenant deux grilles en fil d'acier inoxydable (100 µm de diamètre) est placée dans l'entrefer. Une pompe péristaltique fait circuler la suspension selon un circuit fermé. Les particules magnétiques (contenant du fer) se fixent sur les intersections des fils d'acier inoxydable qui créent localement des gradients de champ magnétique. Le champ appliqué devra être d'autant plus intense que les particules que l'on veut séparer sont moins magnétiques (contiennent moins de fer).

Le succès de la séparation dépend de plusieurs paramètres :

- la taille des particules ;
- le débit de la suspension dans la cellule de tri ;
- la stabilité de la suspension (problème de floculation et d'agrégation des particules au cours du tri).

De ce fait, il est nécessaire de travailler avec des suspensions diluées (1 °/ ₀₀ en poids environ) et stabilisées par traitement ultrasonique et ajout de défloculant (hexamétaphosphate de Na par exemple). Le débit doit être lent (25 ml/mn).

Pour des quantités de fer égales, les grosses particules sont captées plus facilement que les petites. Il est donc souhaitable de procéder à un fractionnement granulométrique préalablement au tri magnétique, de façon à limiter la dispersion des tailles (particules de 0.2 à 0.5 µm ou de 1 à 2 µm par exemple).

A titre d'exemples :

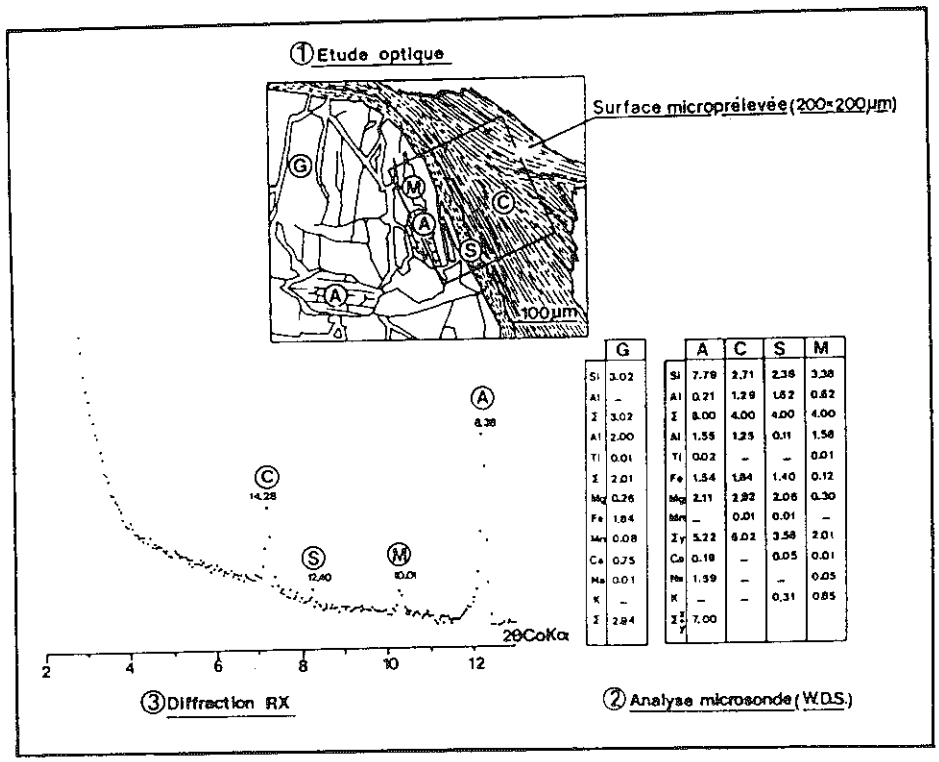
La séparation magnétique des argiles (0-1 µm) de l'horizon C d'un sol brun acide, avec un champ de 0.05 tesla (Righi et Jadault 1988), a permis d'isoler une chlorite et de mettre en évidence la présence de feuillets smectitiques qui n'étaient pas décelés dans la fraction globale (fig. 3).

L'altération hydrothermale d'un tuff andésitique a provoqué la cristallisation d'illite et de chlorite. Le tri dans un champ magnétique de 2 tesla a permis de concentrer la phase illite dans la fraction non magnétique (fig. 4).

MICROANALYSE DES MINERAUX ARGILEUX

La microanalyse des minéraux argileux est délicate en raison de leur forte hydratation et de la fragilité des structures cristallines. Les conditions optimales pour l'utilisation de la microsonde électronique ont été définies par Velde (1984). Cependant, malgré le respect de ces conditions, certains minéraux argileux sont très difficiles à analyser *in situ* en raison de la forte porosité intergranulaire des microsites. Dans ce cas il est nécessaire d'extraire la matière à analyser à l'aide du système de microprélèvement et de la compacter par pression. Une presse à main, de type "Quickpress" avec un moule de 1 mm de diamètre, permet d'obtenir des pastilles ou des fragments de pastilles (surfaces de 1/2 à 1/4 de mm^2, épaisseurs de l'ordre de 0.1 mm) suffisamment denses et dont la surface est parfaitement plane. Ces fragments sont ensuite collés sur une lame de verre et métallisés.

Les minéraux argileux extraits par microprélèvement ou séparés par tri magnétique sont saturés avec du strontium avant le pastillage. La teneur en Sr mesurée à la microsonde permet de calculer la capacité d'échange de ces minéraux. Saturations et lavages peuvent être effectués de façon routinière sur des quantités de matière de l'ordre de 10^{-2} mg.



	G
Si	3.02
Al	–
Σ	3.02
Al	2.00
Ti	0.01
Σ	2.01
Mg	0.26
Fe	1.84
Mn	0.08
Ca	0.75
Na	0.01
K	–
Σ	2.84

	A	C	S	M
Si	7.79	2.71	2.36	3.38
Al	0.21	1.29	1.62	0.62
Σ	8.00	4.00	4.00	4.00
Al	1.55	1.25	0.11	1.58
Ti	0.02	–	–	0.01
Fe	1.54	1.84	1.40	0.12
Mg	2.11	2.92	2.06	0.30
Mn	–	0.01	0.01	–
Σ	5.22	6.02	3.58	2.01
Ca	0.18	–	0.05	0.01
Na	1.39	–	–	0.05
K	–	–	0.31	0.85
Σ	7.00			

FIGURE 5: Exemple d' analyse pétrographique d' une amphibolite altérée associant l' étude optique, la diffraction de rayons X sur très petites quantités de matière et les analyses à la microsonde électronique présentées sous forme de formules structurales. G: grenat ; A: amphibole ; C: chlorite ; S: stilpnomélane ; M: mica blanc.

CONCLUSION

Les différentes techniques présentées ici. ont pour fonction d'affiner les données cristallographiques et chimiques nécessaires pour caractériser les minéraux argileux dans leur microsite de formation. Leur utilité est accrue lorsqu'elles sont utilisées séquentiellement ; l'objectif étant d'obtenir toutes les analyses nécessaires sur le même objet dont la localisation dans la roche est parfaitement connue. De ce fait une véritable pétrographie des roches argileuses ou des sols peut être maintenant développée (fig. 5).

BIBLIOGRAPHIE

BARER R. et SAUNDERS-SINGER A.E. (1948) A new single-controle micromanipulator. J. Microscop. Sci., 89 : 439-447.

BEAUFORT D. (1987) Interstratified chlorite/smectite ("metamorphic vermiculite") in the upper precambrian greywackes of Rouez, Sarthe, France. Proc. Int. Clay Conf., Denver 1985, L.G. Schulz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton eds., 59-65.

BEAUFORT D., DUDOIGNON P., PARNEIX J.C., PROUST D. et MEUNIER A. (1983) Microdrilling in thin section : a usefull method for the identification of clay minerals in situ. Clay Miner., 18 : 219-222.

BRINDLEY G.W. et BROWN G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Miner. Soc. Monograph n° 5. London. 495 pp.

DE FOMBRUNE P. (1932) Nouveau micromanipulateur. C.R. Acad. Sci., Paris, 195 : 603-604.

GHABRU S.K., St ARNAUD R.J. and MERMUT A.R. (1988) Use of high gradient magnetic separation in detailed clay mineral studies. Can. J. Soil Science, 68 : 645-655.

HUGHES J.C. (1982) High gradient magnetic separation of some soil clays from Nigeria, Brazil and Colombia. I. The interrelationships of iron and aluminum extracted by acid ammonium oxalate and carbon. J. Soil Sci., 33 : 509-19.

LUMPKIN G.K. and ZAIKOWSKI A. (1980) A method for performing magnetic mineral separations in a liquid medium. Am. Miner., 65 : 390-392.

PROUST D. et VELDE B. (1978) Beidellite crystallization from plagioclase and amphibole precursors : local and long-range equilibrium during weathering. Clay Miner., 13 : 149-209.

RASSINEUX F., BEAUFORT D., MERCERON T., BOUCHET A. et MEUNIER A. (1987) Diffraction sur lame mince pétrographique avec un détecteur à localisation linéaire. Analusis, 15, 7, 333-336.

RASSINEUX F., BEAUFORT D., BOUCHET A., MERCERON T. et MEUNIER A. (1988) Use of a linear localization detector for X-ray diffraction of very small quantities of clay minerals. Clays, Clay Miner., 36 : 187-189.

RIKWOOD P.C. (1977) A technique for extracting small crystals from thin sections. Amer. Miner., 62 : 382-384.

RIGHI D. and JADAULT P. (1988) Improving soil clay minerals studies by high-gradient magnetic separation. Clay Miner., 23 : 225-232.

RUSSELL J.D., BIRNIE A. and FRASER A.R. (1984) High gradient magnetic separation (HGMS) in soil clay mineral studies. Clay Miner., 19 : 771-778.

SCHULZE D.C. and DIXON J.B. (1979) High gradient magnetic separation of iron oxides and other minerals from soil clays. Soil Sci. Soc. Am. J., 43 : 793-799.

VELDE B. (1984) Electron microprobe analysis of clay minerals. Clay Miner., 19 : 243-247.

CHAPITRE III

ELEMENTS DE MINERALOGIE QUANTITATIVE

EN MICRO-ANALYSE DES ARGILES

J. YVON, J. BAUDRACCO, J.P. CASES, J. WEISS

1 PRELIMINAIRES

1-1 Objectifs

La Mise en œuvre des techniques de micro-analyse est motivée par la seule nécessité de recourir à une échelle d'observation microscopique. Il existe aujourd'hui une relative diversité des outils, de leur configuration, de leur environnement et des grandeurs physiques dont ils rendent compte (spectroscopies d'électrons, d'ions, de photons, notamment-X). On peut cependant toujours ramener la mesure à la traduction biunivoque de comptages de particules ou de photons, en termes d'abondance (relative ou absolue) d'éléments ou de groupements élémentaires. Le fait de considérer des minéraux argileux pose quelques problèmes spécifiques soit au niveau de la préparation (utilisation des techniques de renforcement par imprégnation ou pastillage, présence de vides ou d'un liant), soit au niveau de l'exploitation (réponse anisotrope, objets plus petits que le domaine excité), soit encore au niveau de la mesure (groupements indosables par les installations classiques).

La minéralogie quantitative relève, quant à elle, d'un problème plus général qui est de répondre à la question "Quelle est la loi qui permet de calculer les propriétés d'un mélange à partir de celles de ses composants?" (ou sa réciproque). Son principal intérêt est de permettre de traiter, selon des règles d'additivité, tout paramètre minéralogique pondérable par la masse: Yvon et al (1987), Johnson et al (1985). Dans le domaine des argiles, ce sujet a engendré une imposante littérature dont Letellier (1986) donne une revue.

La minéralogie quantitative à partir des données de micro-analyse sur des minéraux argileux répond donc à un nombre assez limité de besoins: non seulement elle ne peut constituer une fin en soi, mais elle est totalement inutile si elle ne s'intéresse pas à des matériaux déjà convenablement caractérisés ou si son objectif n'est pas précisément défini. Comme on le verra, sa mise en œuvre requiert une bonne connaissance qualitative, le contrôle permanent d'hypothèses de calcul et le recours à des informations externes. On peut mentionner les

quelques applications suivantes...

la caractérisation de petits objets en place pour lesquels la distribution de propriétés massiques à l'échelle submicronique constitue un argument de raisonnement (Ahn et al, 1986),

l'affectation d'éléments mineurs à leurs porteurs respectifs ou l'identification stœchiométrique de phases mineures inobservables par les méthodes macroscopiques (Mogé, 1985),

l'acquisition en peu de temps et à moindre coût d'un ensemble d'analyses chimiques permettant de définir la variabilité microscopique d'assemblages de minéraux (en nature et en quantité) pour construire un outil de minéralogie quantitative à partir des analyses chimiques en roche totale (Letellier, 1986),

la caractérisation, en roche totale, de composés disponibles en très petite quantités (quelques dizaines de mg par exemple) bien que cette pratique pose des problèmes d'échantillonnage presque insolubles (voir remarque1),

le contrôle de l'homogéneité à l'échelle submicronique, par exemple pour éliminer les relations induites (voir remarque 2).

Remarque 1. Malgré l'accord parfois observé entre l'analyse en roche totale et la moyenne d'une série de microanalyses, il y a très peu de garanties qui autorisent à donner une estimation des compositions en roche totale. Hogg (1988) mentionne que la taille de l'échantillon nécessaire à la détermination de la fraction massique f_i d'un composant i dans un mélange de particules à l'erreur relative ε près peut être estimée par la relation

$$M_i = 4/\varepsilon^2 \ [(1/f_i - 2)W_i + W] \qquad (1)$$

où W_i est le poids moyen du composant i et W ($\sum W_i f_i$) est le poids d'une particule moyenne de l'échantillon complet. Il ressort de la relation (1) que pour échantillonner à 10% près des particules sphériques de rayon 1 µm constituant 10% d'un matériau de rayon moyen 10 µm il faudrait si la sonde exite un volume de 3 μm^3 15000 observations.

Remarque 2. Soient deux espèces distinctes A et B exclusivement caractérisées par des éléments a et b aux teneurs nominales respectives de α et β: soit un mélange (A,B) où le rapport des teneurs T(A)/T(B) est égal à k; diluons en proportions variables le mélange (A,B) dans un médium C ne contenant ni a ni b. Toute observation macroscopique de mélanges (A,B,C) rendra compte d'un rapport T(a)/T(b) égal à $\alpha k/\beta$ qui pourrait être identifié comme un rapport de stœchiométrie entre a et b. Pour lever ce doute, les mélanges (A,B,C) doivent être analysés à l'aide d'un outil dont la résolution est au moins de l'ordre de grandeur des volumes des constituants. Ce type de problème, permanent en microanalyse, est souvent très délicat à résoudre car le rapport $\alpha k/\beta$ peut avoir des relations phénoménologiques avec d'autres

grandeurs expérimentales.

1-2 La mesure

Notre propos n'est pas d'exposer ici les principes analytiques des micro-analyseurs: car ils sont mentionnés dans de nombreux ouvrages, par exemple Eberhart (1976), Castaing et al (1978), Maurice et al (1978) ou Lorimer et al (1981) et les limites de leurs champs d'application sont mentionnées. On rappellera cependant que les comptages de particules ou de photons à temps fixes sont des grandeurs aléatoires dont la distribution suit une loi de Poisson. Ancey et al (1978) proposent une formulation qui permet le contrôle des instruments, une approche de la détection des valeurs aberrantes, la définition d'intervalles de confiance pour les concentrations et la rationnalisation des conditions de comptage (échantillons et témoins). On rappellera également que des variations de comptage peuvent être observées selon l'épaisseur de l'objet (Lorimer 1987), la taille de l'aire analysée, l'orientation cristallographique par rapport au faisceau ou les conditions d'accélération... On rappellera, enfin, que les comptages sont sujets à des effets de matrice (absorption par des éléments lourds, des grandes longueurs d'onde issues d'éléments légers), que certains éléments comme le potassium tendent à diffuser pendant la mesure, ce qui engendre un comptage par défaut (Van Der Pluijm et al 1988), que certains minéraux comme la galène sont sublimables sous vide, et que certains groupements anioniques comme les sulfates peuvent être rompus ou que la kaolinite peut se déshydroxyler sous le faisceau.

Les auteurs mentionnés plus haut donnent des recommandations ou fournissent une revue d'exemples et de méthodes qui permettent d'aborder l'analyse proprement dite en connaissance de cause. Dans ce qui suit, on va supposer résolus les problèmes analytiques précédemment évoqués ainsi que ceux relatifs à l'adéquation des standards ou au choix des fenêtres de comptage (e.g. superpositions de signaux, pics d'échappement, pics somme, fluorescence secondaire...) et considérer des micro-analyses justes et données à une erreur analytique près.

2-PROBLEME

2-1 Formulation générale.

On peut toujours assimiler une roche, une fraction de sol ou de minerai éventuellement traitée, un matériau composite, une pastille comprimée, une pelotte de thermite... à un assemblage A de j composés M^j (le plus souvent minéraux) définis chacun par une suite de k couples

$$M^j \equiv [\, E_i, \alpha_{ij} \,]_{i=1,k} \qquad (2)$$

où E_i désigne un élément ou un groupe d'éléments (par exemple un oxyde) appartenant à une série rangée de 1 à k, et où les α_{ij} sont des coefficients d'abondance positifs ou nuls, caractéristiques de M^j (par exemple les coefficients stœchiométriques). On appelle teneur pondérale en pour un, ou teneur de l'élément E_i dans le Minéral M^j le rapport

$$T_{M^j}(E_i) = \alpha_{ij}\ mas(E_i) \,/\, \sum_{i=1}^{k} \alpha_{ij}\ mas(E_i) \qquad (3)$$

où $mas(E_i)$ désigne la masse molaire de E_i.

De la même façon, tout assemblage A de minéraux peut être défini par un ensemble de l couples

$$A \equiv [\ M^j, T_A(M^j)\ ]_{j=1,\,l} \qquad (4)$$

où M^j désigne une espèce minérale appartenant à une série rangée de 1 à l et où les $T_A(M^j)$ désignent les teneurs minérales, en pour un, du minéral M^j dans l'assemblage A.

Considérons maintenant une réaction fictive qui transforme les éléments (ou les groupes d'éléments) E_i en minéraux M^j. Le principe de conservation de la masse permet d'écrire le système des k équations linéaires suivantes

$$[T_A(E_i) = \sum_{j=1}^{l} T_{M^j}(E_i).T_A(M^j)]\ _{i=1,k} \qquad (5)$$

où $T_A(E_i)$ désigne la teneur pondérale en l'élément (ou le groupe d'éléments) E_i dans l'assemblage A. Ce système admet une représentation matricielle

$$\begin{bmatrix} T_A(E_1) \\ T_A(E_i) \\ T_A(E_k) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{M^1}(E_1) \ldots\ T_{M^j}(E_1) \ldots\ T_{M^l}(E_1) \\ T_{M^1}(E_i) \ldots\ T_{M^j}(E_i) \ldots\ T_{M^l}(E_i) \\ T_{M^1}(E_k) \ldots\ T_{M^j}(E_k) \ldots\ T_{M^l}(E_k) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} T_A(M^1) \\ T_A(M^j) \\ T_A(M^l) \end{bmatrix} \qquad (6)$$

De la forme...

$$T = S.X \qquad (7)$$

où T est le vecteur des teneurs élémentaires de l'assemblage A, S la matrice de stœchiométrie et X le vecteur des teneurs minérales de l'assemblage A dont on se propose de déterminer les composantes. Notons dès à présent que les coefficients stoechiométriques peuvent ne pas être tous connus a priori. Ce cas ne pose pas de problèmes dans la résolution du système (5) quand celui-ci est déterminé (k = l+m avec m le nombre de paramètres stœchiométriques

inconnus), mais il pourrait constituer une difficulté dans le traitement de l'équation (6). Il existe une manière simple de ranger toutes les inconnues dans le vecteur X: elle revient à décomposer un minéral en autant de composants (purement théoriques, si nécessaire) qu'il contient de coefficients stoechiométriques inconnus. A l'issue du calcul on additionnera les teneurs des constituants pour trouver celle du minéral "décomposé" et les coefficients stœchiométriques pourront alors être calculés. Considérons, par exemple, un talc substitué en fer, du type

$Mg_{(3-x)}Fe_xSi_4O_{10}(OH)_2$

on calculera les teneurs de deux composants indépendants

$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (talc)

et

$Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (minesotaïte)

puis on écrira la somme des teneurs

T(talc substitué) = T(talc) + T(minesotaïte)

on pourra vérifier alors que le coefficient x est donné ici par la relation

$x = 2{,}4\ T(\text{minesotaïte})/[T(\text{talc}) + 0{,}8T(\text{minesotaïte})]$

Dans le cas général, la méthode ne différencie évidemment pas une solution solide d'un mélange intime très fin.

2-2 Notion de contrainte

Contraintes intrinsèques. Les données manipulées ici sont des teneurs, elles sont donc positives ou nulles, ce qui peut s'écrire par la série d'inégalités suivantes:

$$[T_A(M^j) \geq 0\ ]_{j=1,l} \qquad (8)$$

et leur somme ne peut exéder 1 (100 %) soit:

$$\sum_{j=1}^{l} T_A(M^j) \leq 1 \qquad (9)$$

Dans le cas particulier où on est certain que le nombre d'espèces présentes est connu, cette relation prend la forme de l'égalité suivante:

$$\sum_{j=1}^{l} T_A(M^j) = 1 \qquad (9')$$

et peut constituer une équation supplémentaire aux systèmes (5) ou (6).

La somme des éléments titrés et des éléments indosés est inférieure ou égale à 1. Dans l'utilisation des microsondes électroniques classiques où l'élément le plus léger dosable dans de bonnes conditions est le sodium, on ne dispose pas d'indications sur le CO_2 ou l'eau de constitution; la condition énoncée ci-dessus

permet, par exemple, d'écrire

$$1 - \sum_{i=1}^{k} T_A(E_i) \geq PF \qquad (10)$$

où PF désigne la perte au feu calculée.

Enfin, on peut toujours trouver un "plus grand majorant" $majT_A(M^j)$ à toute phase M^j en affectant à celle-ci la totalité d'un élément disponible dans l'analyse pendant qu'on interdit un reste négatif: ce qui s'obtient quand les deux relations suivantes sont simultanément respectées.

$$[majT_A(M^j) = T_A(E_i)/T_{M^j}(E_i)]_{i=1,k} \qquad (11)$$

et

$$[T_A(E_i) - majT_A(M^j).T_{M^j}(E_i) \geq 0]_{i=1,k} \qquad (12)$$

Contraintes statistiques. Le fait de considérer des familles de mesures permet de tirer parti d'un traitement statistique préalable de celles-ci, en général ce traitement est effectué en utilisant des méthodes factorielles (Lebart et al 1979, Mallet 1988). C'est en particulier à l'issue de tels traitements qu'il est possible de proposer des valeurs de coefficients stœchiométriques non connus a priori. Ces coefficients sont extraits (après critique) de relations entre éléments par des méthodes de régression et s'expriment par des équations de la forme...

$$T_{M^j}(E_u) = sT_{M^j}(E_v) \qquad (s>0) \qquad (13)$$

qu'on peut lire "dans le minéral Mj, les teneurs des éléments E_u et E_v sont dans le rapport s" où s est un nombre positif. Expérimentalement, on peut trouver des rapports s négatifs, mais leur interprétation est toujours délicate. Dans certains cas particuliers où le nombre d'échantillons analysés est au moins égal au nombre de relations du système (5), Johnson et al (1985) proposent un traitement statistique qui permet de rajuster la matrice de stoechiométrie S, à partir d'une première estimation de celle-ci.

Dans la plupart des cas, le traitement statistique est effectué à partir des données locales telles qu'elles seront utilisées dans le calcul de teneurs. Cependant Schellmann (1977) propose un type d'étude assez particulier: la "technique corrélative par microsonde électronique" utilisée comme préliminaire par Mogé (1985). Le principe de la méthode est d'enregistrer simultanément les comptages instantanés relatifs à deux éléments pendant que l'objet défile sous le faisceau à une vitesse lente (0,1mm/mn) on obtient de la sorte des diagrammes binaires qui permettent de dénombrer les porteurs et d'approcher leurs statuts. Cette technique qui est bien adaptée aux minéraux

fins présente le défaut d'immobiliser l'instrument pendant plusieurs heures pour obtenir un seul diagramme binaire.

Contraintes opératoires. L'opérateur peut lui même proposer des contraintes, soit d'expérience, au vu de la connaissance qu'il a du système, soit de résolution, à titre d'hypothèse de calcul, éventuellement provisoire.

Les contraintes d'expérience peuvent conduire à la définition d'une première estimation du vecteur X dont on verra l'usage plus loin, ou à proposer des relations du type

$$r_1 \leq T_A(M^j) \leq r_2 \qquad (14)$$

si un encadrement peut être proposé a priori: ou

$$T_A(M^u) \geq \gamma T_A(M^v) \qquad (15)$$

si un rapport γ entre teneurs minérales peut être proposé a priori.

Un type particulier de contrainte d'expérience conduit à des relations de la forme

$$T_A(M^u).T_A(M^v) = 0 \qquad (16)$$

qui traduit que deux phases sont incompatibles. Ce type de contrainte, à l'inverse des relations (8) à (15) est non linéaire et appartient à une classe plus large nommée par Mallet (1978) "Contraintes quadratiques homogènes non négatives" et sur laquelle on reviendra.

Les contraintes de résolution sont des valeurs extrèmes (par exemple nulles ou exédant la sensibilité de détection d'un instrument vis à vis d'une espèce non observée), elles peuvent être imposées par l'opérateur pour rendre strictement soluble le système (5).

Remarque 3. La condition particulière (16) est souvent justifiée dans des systèmes pétrographiques ayant atteint un équilibre thermodynamique, cas malhereusement peu fréquent dans les contextes détritiques ou d'altération où se trouvent les argiles.

3 RESOLUTION.

3-1 solutions générales.

Plusieurs attitudes sont possibles selon les objectifs que se fixe l'opérateur. Par exemple, l'identification de composés non révélés par l'analyse macroscopique se fera en cherchant un jeu d'hypothèses de présence dont la

validité sera évaluée grâce aux contraintes intrinsèques. A l'inverse, on peut tirer parti des mesures et des contraintes pour titrer le plus grand nombre possible de minéraux. Dans la pratique, elles se traitent par les mêmes méthodes.

Revenons à l'équation (7): si k=l, elle admet une solution unique

$$X = S^{-1}T \qquad (17)$$

où S^{-1} est la matrice inverse de S: cette solution est identique à celle du système (5) quand il est strictement déterminé.

Si k>l, ce qui constitue un cas idéal mais rare, le système est surdéterminé et en désignant pat S^t la transposée de S, l'équation (7) admet une solution au sens des moindres carrés

$$X = (S^tS)^{-1}S^tT \qquad (18)$$

Si k<l, le système est sous déterminé et l'équation (7) admet une infinité de solutions, on doit donc apporter des informations supplémentaires avant de le résoudre. On peut tout de suite évoquer la recherche d'une inverse généralisée de rang maximum: la matrice S^tS étant singulière, on se propose de rajouter dans sa diagonale de "petits" éléments positifs jusqu'à ce qu'elle devienne inversible et de considérer comme solution approchée l'expression

$$X = \lim_{\varepsilon \to 0} [(S^tS + \varepsilon I)^{-1}S^tT] \qquad (19)$$

où I est la matrice unité. Il existe donc encore dans ce cas une possibilité de résolution au sens des moindres carrés sous réserve du choix de ε.

3-2 Résolutions en cascades.

Les méthodes de résolution en cascades consistent à mettre le système (5) dans un état de détermination stricte, en encadrant la solution. Elles n'ont la faveur ni des mathématiciens, ni des informatitiens qui les qualifient d'artisanales, leur seul avantage est qu'on peut souvent les réduire à des programmes exécutables sur de très petites machines. On peut rattacher à ces méthodes les solutions graphiques comme celle de Pearson (1978) qu'on n'exposera pas car elles ne permettent de traiter que de petits systèmes.

On donne en figure 1 une description générale de la mise en oeuvre. Plaçons nous dans le cas d'un système (5) sous déterminé tel que $l-k = n$. On suppose analysées les relations entre teneurs du type (13), on suppose également que toute partie strictement déterminée de (5), s'il s'en présente, est résolue au moyen d'une équation de type (17).

On pose ensuite les hypothèses de présence ou d'absence suffisantes pour rendre solubles le système (5) en choisissant pour cela les espèces les moins abondantes à priori. La nécessité d'éliminer n degrés de liberté fait donc qu'il y aura 2^n systèmes différents à résoudre si seules les hypothèses d'absence peuvent être posées, ce qui est presque toujours le cas.

Pour chacun des 2^n systèmes, le calcul proprement dit part d'une estimation par encadrement entre zéro et un majorant selon les définitions (11,12) du minéral portant le plus grand nombre d'éléments. Pour cette opération, il peut être avantageux de choisir soit le minéral majeur dans un système presque monophasé (la contrainte (11), (12) est alors très forte) soit un minéral mineur dans un système à caractère polyphasé (l'erreur d'encadrement a peu d'incidences). Les autres espèces sont alors rajoutées successivement de telle sorte qu'à la prise en compte du minéral de rang j, les teneurs de tous les minéraux de rang inférieur soient recalculées jusqu'à ce qu'elles deviennent stables. Les résultats sont testés par des relations des types (8) à (10); s'il n'est pas possible de les vérifier toutes, les hypothèses de départ seront revues, éventuellement à la lumière d'une analyse statistique des résultats provisoires car elle peut fournir un classement des erreurs. A l'issue des 2^n résolutions, on obtient pour chaque minéral un plus grand majorant et un plus petit minorant, donc une estimation par encadrement.

On peut en rester là. Mais si l'encadrement obtenu est suffisemment étroit pour un nombre p de minéraux, on peut poser que leurs teneurs sont égales à la demi-somme du majorant et du minorant. Le calcul peut alors être repris en ayant seulement 2^{n-p} systèmes à traiter et répéter le cycle autant de fois que c'est nécessaire (ou justifié).

Il est évident que si n est grand, le volume de calcul est prohibitif et sous sa forme générale ce type de calcul est difficile à "faire tourner". Il est également certain que si la réduction de l'encadrement est justifiée du point de vue physique, elle ne l'est pas du point de vue mathématique.

3-3 Résolution par un opérateur de Lagrange.

L'équation (7) vérifie

$$SX - T = 0 \qquad (20)$$

quand X est solution de (7). Mais on peut envisager de faire intervenir une contrainte supplémentaire à la condition (20) qui serait proposée par l'opérateur selon des critères physiquement justifiés. Ce type de résolution sous contrainte peut être effectuée par l'intermédiaire d'un Lagrangien L de la forme

$$L = f(X) + \lambda^t(C) \qquad (21)$$

où f(X) est un critère de contrainte dont on recherchera un extremum pendant que la consigne (C) sera respectée, λ^t est la transposée d'un vecteur λ sans signification physique particulière appelé vecteur des paramètres de Lagrange.

Dans notre cas, le Lagrangien aura la forme

$$L = f(X) + \lambda^t(SX-T) \qquad (22)$$

la solution X à notre problème sera telle que les dérivées partielle de L par rapport à X et à λ soient nulles (avec une condition sur le signe de la dérivée seconde selon qu'on cherche un maximum ou un minimum). Il reste à déterminer f(X).

Imaginons que des solutions X puissent accepter des grands nombres (supérieurs à 1) ou des petits (inférieurs à 0), les conditions réalistes (8) à (10) pourraient être approchées en rendant minimale la norme de X. On choisirait donc un critère de contrainte à minimiser tel que

$$L = 1/2\ ||X||^2 + \lambda^t\ (SX-T) \qquad (23)$$

dont la minimalisation engendre la solution

$$X = S^t(SS^t)^{-1}T \qquad (24)$$

solution très proche de (18).

Imaginons maintenant avoir connaissance d'une solution approchée Z (obtenue par exemple lors d'une simulation grossière) et recherchons la solution de (7) qui s'en écarte le moins: ceci revient à minimiser la norme du vecteur X-Z, soit

$$L = 1/2.||X-Z||^2 + \lambda^t(SX -T) \qquad (25)$$

dont la minimalisation donne

$$X = Z - S^t(SS^t)^{-1}(SZ-T) \qquad (26)$$

Imaginons encore vouloir minimiser l'écart à 0 de l'expression (20) et en même temps minimiser le vecteur X: alors

$$L = ||SX-T||^2 + k||X||^2 \qquad (27)$$

il viendra

$$X = (S^tS+ k\ I)\ S^tT \qquad (28)$$

équivalent à la relation (19). Ce type de résolution se fera en faisant varier k (réel positif), elle permet , en particulier de repérer les phases dont la teneur est peu sensible à une variation de k et, par exemple, de la fixer avant d'avoir à nouveau à résoudre l'équation (7).

Imaginons enfin qu'une pondération des phases entre elles soit justifiée, par exemple d'après des conditions du type (14) ou (15), on pondèrera la matrice X par une matrice diagonale P telle que

$$L = 1/2.X^tPX + \lambda^t(SX-T) \qquad (29)$$

dont la minimalisation donnera

$$X= P^{-1}S^t(SP^{-1}S^t)^{-1}T \qquad (30)$$

La principale question sera donc de trouver la bonne contrainte.

3-4 résolution sous contraintes linéaires et quadratiques.

On évoque ici et de façon très sommaire une méthode développée par Mallet (1978) et que les théoriciens considèrent comme la plus puissante de toutes car elle permet de tenir compte des contraintes linéaires (égalitaires ou inégalitaires) et des contraintes quadratiques. Cette méthode sert de fondement au sous programme PROQUA utilisé pour le calcul de normes sous GEOL.

Mallet (1978) propose de considérer que les contraintes linéaires peuvent se mettre sous une forme telle que

$$\left|\begin{array}{l} C_1\text{-}X = D_1 \text{ pour les contraintes égalitaires} \\ \text{et} \\ C_2 - X \leq D_2 \text{ pour les contraintes inégalitaires} \end{array}\right. \qquad (31)$$

et que les contraintes quadratiques peuvent s'exprimer sous la forme

$X^t\Gamma X = 0$

où Γ est une matrice symétrique non négative. Si G est une matrice carrée symétrique, par exemple analogue à la matrice P des relations (29) et (30) alors

$$\|SX-T\|^2 = (SX-T)^t.G.(SX-T) \qquad (32)$$
$$= X^tS^tGSX - 2.TGSX + T^tGT \qquad (33)$$

en posant

$$f(X) = 1/2.\ X^tQX - B^tX + \gamma \qquad (34)$$

avec

$$\begin{cases} Q = S^tGS \\ B = S^tGT \\ \gamma = 1/2.T^tGT = 1/2.\|T\|^2 \end{cases} \qquad (35)$$

d'après les conditions (7) et (32), X sera solution si f(X) = 0

La condition (7) pouvant admettre une infinité de solutions ou aucune, on appellera "pseudo solution" tout X vérifiant

$\|SX-T\|^2$ est minimal.

En désignant par $f_\alpha(X)$ une fonction positive telle que

$$f_\alpha(X) = \frac{1}{2}.\left\{\|SX-T\|^2 + \left(\frac{\text{traceQtQ}}{\text{traceGtG}}\right)^{1/2}.\frac{\alpha}{1-\alpha}X^t\Gamma X\right\} \qquad (36)$$

où α est un réel à prendre sur [0,1[il vient d'après (34) et (35)

$$f_\alpha(X) = 1/2.(X^tQ_\alpha X) + B^tX + \gamma \qquad (37)$$

et

$$Q_\alpha = Q + \left(\frac{\text{traceQtQ}}{\text{traceGtG}}\right)^{1/2}.\frac{\alpha}{1-\alpha}\Gamma \qquad (38)$$

on montre alors (Mallet 1978) que si $\alpha = 0$ en l'abscence de contraintes quadratiques et α est pris sur]0,1[dans le cas contraire, alors X est solution dite "admissible" de (7) si les deux conditions suivantes sont respectées

1) les éléments de X sont positifs ou nuls

2) $f_\alpha(X) = \min f_\alpha(X)$

où X est une solution approximative de composantes positives ou nulles.

Supposons que α soit fixé, on définit $f_\alpha^*(Y)$ telle que

$$\begin{cases} f_\alpha^*(Y) & = 1/2.Y^t\chi Y - \beta Y \\ \text{avec } \chi & = CQ^-_\alpha.C^t \\ \text{et } \beta & = CQ^-_\alpha.B - D \end{cases} \qquad (39)$$

où C et D sont des matrices partitionnées des C_1 et D_1, et Q^-_α une inverse généralisée de Q_α.

Il existe un ensemble des vecteurs Y* tels que

$F_\alpha^*(Y) = \min f_\alpha(Y)$

et il existe pour tout Y* une solution admissible X* de (7) telle que

$$X^* = {}^+Q^-_\alpha.(B - C^tY^*) \qquad (40)$$

où ${}^+Q^-_\alpha$ est une inverse généralisée de rang maximal de Q_α telle qu'elle est définie en (19).

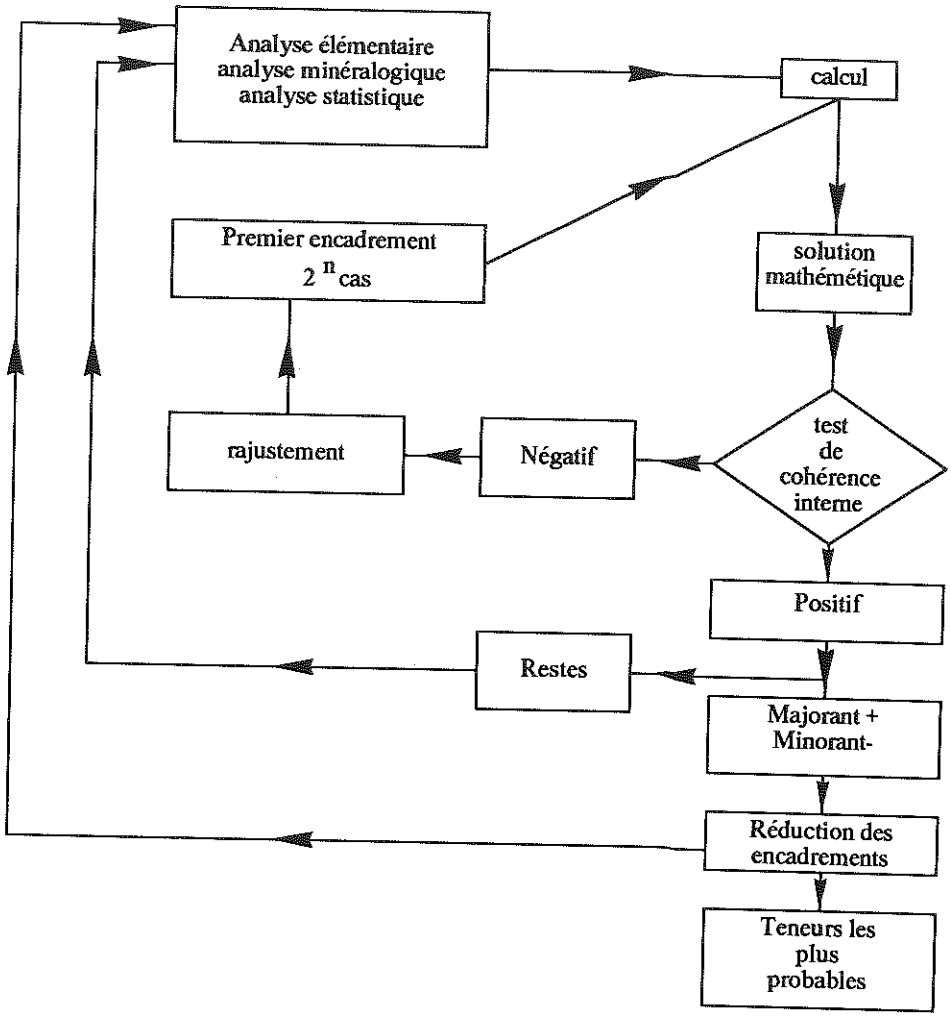


Figure 1: Principe du calcul en cascades.

Comme pour le point 3-3, la qualité de l'analyse dépendra, si le système est sous déterminé, de la nature des contraintes que peut poser l'opérateur.

4 CONCLUSION

Comme on a pu le constater, les techniques de reconstitution des assemblages minéraux sont très diverses et mettent en œuvre des outils différents. Mais parmi les solutions envisageables, une catégorie est presque totalement absente des pratiques: la simulation. L'origine de cette lacune tient probablement au fait qu'une modélisation brutale ne conduit pas à une solution unique alors que la solution observée l'est. En fait, rien ne s'oppose à ce qu'on envisage une modélisation sous contraintes et de telles méthodes devraient apparaitre dans le futur.

BIBLIOGRAPHIE

Ahn J.H., Peacor D.R., (1986) Clays & clay Min. 34 (2) 165-179.

Ancey M., Bastenaire F., Tixier R. (1978) -Application des méthodes statistiques en micro-analyse in Maurice F., Meny L., Tixier R., (1978) 323-347.

Castaing R., Bizouard H., Clocciati R., Navette A. (1978) Bull. Min. 101 245, 262.

Eberhart J.P., (1976) -Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Doin ed.

Hogg R., (1988) Int. Jour. Miner. Proc. 22 25-40.

Johnson L.J., Chu C.H., Hussey G.A. (1985) Clays & clay min 33 (2) 107-117.

Lebart L., Morineau A., Fénelon J.P. (1979) -Traitement des données statistiques. Méthodes et programmes . Dunod Paris.

Letellier (1986) -Récupération et dosage des phases argileuses dans un sable de gisement. Thèse univ. Toulouse III.

Lorimer G.W., Jacobs M.M., Doig P.(eds.) (1981) -Quantitative microanalysis with high spatial resolution. The metals society London.

Lorimer G.W. (1987) Miner. mag. 51 49-60.

Mallet J.L. (1978) Sci. de La Terre Nancy, Série "Informatique géologoque" 12 35-64.

Mallet J.L., (1988) Cours d'analyse des données, ENSG, INPL Vol 2 chap. VI et VII.

Maurice F., Meny 1., Tixier R. (edrs) (1978)-Microanalyse, Microscopie électronique à balayage. Les éditions de physique, Orsay France.

Mogé B., (1985) - Comportement supergène de l'uranium en environnement ferralitique, étude de anomalies de Kenieko (Mali) Thèse INPL Nancy

France 340 p.

Pearson M.J. (1978) Clays & Clay Min. 26 (6).423-433.

Schellmann W., (1977) Geol. Jb. Hannover D23, 105-117

Van Der Pluijm BA., Lee J.M., Peacor D.R., (1982) Clays & clay Min. 36 (6) 498-504.

Yvon J., Cases J.M., Mercier R., Delon J.F. (1987) Proc. VIIIth Int. Clay Conf. The Clay Mineral Society L.G. Schultz, H. Van Olphen & F.A. Mumpton ed. 257-260.

CINQUIEME PARTIE

QUELQUES APPLICATIONS

CHAPITRE I

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ARGILES : UN PRAGMATISME QUOTIDIEN POUR DES TECHNOLOGIES D'AVANT-GARDE

J. YVON, L. MICHOT, J.M. CASES, J.E. POIRIER

Les applications industrielles des argiles mériteraient plusieurs volumes s'il fallait traiter le problème de façon exhaustive, et cette tâche serait probablement peu utile car les applications techniques des matériaux argileux ou de leurs dérivés suscitent assez d'intérêt pour que les milieux professionels concernés en donnent une évaluation quasi permanente. Les périodiques relatifs aux industries extractives en proposent une approche déjà conséquente (Industrial Minerals, Engeneering and Mining Journal, Mining Magazine, leurs revues annuelles, ainsi que Industrial Minerals and Rocks, Lefond 1983).

Plutôt qu'un inventaire par utilisation, qui n'ajouterait que des détails à une liste bien connue, on a choisi de proposer quelques principes généraux relatifs aux utilisation industrielles des argiles et d'évoquer les conditions d'une approche qui favorise la réussite. Il s'agit en effet d'un domaine complexe, où les termes à la mode de "transfert des connaissances" et "pluridisciplinarité" ne sont pas de vains mots..

Les substances argileuses ou celles qui en dérivent, peuvent être engagées dans de multiples applications, soit comme constituants qui entrent directement dans la compositions de matériaux (polymères, liants, céramiques, papiers...), soit comme éléments de procédés, elles participent alors à l'élaboration de substances sans y être incorporées (supports de catalyse, rupteurs d'émulsions, agents séparatifs...). Du point de vue de l'approche industrielle, ces produits ne se distinguent des autres composés minéraux que par leur extrême variabilité. Comme il est possible d'aborder les applications, selon une série de procédures générales déjà formalisées (Yvon et al 1989), on en proposera une adaptation. On décrira brièvement les caractéristiques des métiers des argiles, on présentera les pratiques dans les domaines de la recherche ou de la mise au point et quelques réflexions sur les conditions de la compréhension des phénomènes.

1 NOTION D'ARGILE TECHNIQUE.

Les substances argileuses utilisées dans l'industrie peuvent être rangées en trois catégories: 1)les substances de dilution, 2)les substances indispensables à une application donnée et 3)les substances dont l'usage permet un gain technique : les deux dernières catégories ne s'excluant pas.

Les argiles de dilution appartiennent aux minéraux industriels dits "à grands volumes", leur rôle essentiel est de diluer des liants de base nobles (huiles, bitumes, élastomères, plastomères...) leurs propriétés n'étant pas spécifiques, non seulement ces argiles sont toutes concurrentes entre elles, mais elles peuvent aussi être remplacées par des minéraux non argileux comme les carbonates, certains sulfates ou des déchets minéraux divers (fines de sciage, poude de schistes, minéraux résiduaire...). Compte tenu de leur valeur d'usage qui est faible, les traitements d'obtention ne peuvent qu'être sommaires et le site d'utilisation doit être proche du lieu de production.

L'évolution et la diffusion des matériaux polyphasés ont engendré la mise au point de substances minérales beaucoup plus évoluées, soit parce que les techniques d'élaboration nécessitaient des propriétés particulières, soit parce que les conditions finales d'utilisation exigeaient des caractéristiques intrinsèques précises. Progressivement, cette classe de substances a pénétré d'autres domaines, notemment l'industrie des substances épandables (antimottants, épaississants, antidétonnants...) et celles des techniques séparatives (pièges, détergents, absorbants). Ces produits font généralement partie intégrante des procédés à tel point que la notion de réserve ne désigne plus un tonnage disponible en phase pure, mais le tonnage convenant à une application donnée. Il s'en suit que, pour une technologie parvenue à son stade de production, ces produits sont peu variables, difficiles à substituer et ont acquis une valeur qui autorise leur transport sur de longues distances. Les kaolins de couchage (Cases et al 1975, Delon et al 1982a) en sont un exemple typique : ils doivent répondre 1)à des qualités intrinsèques de réflectance et de blancheur, 2)à des qualités d'abrasivité et de rhéologie en pulpes concentrées exigées par les contraintes opératoires de l'enduction, 3)à des demandes en liant et en azurants optiques compatibles avec les coûts de formulation et 4)à des exigences de comportement mécanique et de tenue de l'impression, pour un procédé d'encrage donné.

Enfin, certaines fabrications nécessitent une profonde transformation des argiles de départ qui affecte la nature des phases ou la réactivité superficielle. Ainsi, les métakaolins traités aux silanes (Solomon et al 1983) sont employés comme charges renforçatrices des thermoplastiques : leur coût d'obtention et celui de leur incorporation font, qu'à volume constant, le produit chargé est nettement plus coûteux que la matrice polymère, mais son intérêt est de présenter une rigidité à chaud qui permet son utilisation dans des applications où le polymère ne pourrait être mis en œuvre seul. Ces produits de charge qui ne sont pas essentiels aux applications et dont la valeur nominale peut dépasser largement celle du milieu d'utilisation n'existent que s'ils offrent un gain technique compensant le surcoût occasionné par leur emploi. Dans certaines branches comme l'industrie automobile, ce gain peut d'ailleurs concerner des caractéristiques d'usage, comme l'économie de carburant par allègement des

structures, ou l'accroissement de la durée de vie par une meilleure résistance à la corrosion. En dehors du domaine des charges, il existe une multitude de substances modifiées appartenant à cette catégorie : on peut citer les smectites pontées utilisées en catalyse, l'hectorite modifiée au carbonate de propylène glycol utilisée comme gel minéral en cosmétique, ou encore les sépiolites encapsulées utilisées dans les papiers reproducteurs sans encre.

Il n'y a pas vraiment de relation univoque entre la valeur ajoutée et l'intérêt industriel ou commercial d'une substance, et certains produits de dilution comme les poudres de schistes (chlorite et illite) sont intéressants par les tonnages mis en jeu. De même, une forte valeur ajoutée n'implique pas un traitement élaboré, certains gisements livrent presque directement des matériaux dévolus à des usages nobles (de très célèbres productions pharmaceutiques sont issues du broyage-séchage de déblais autoroutiers), mais l'ensemble des connaissances nécessaires à leur choix peut constituer une part importante de leur coût d'obtention. Tout détenteur de gisement cherchera cependant les usages les plus nobles (augmentation possible de la marge) en limitant le tonnage extrait (préservation du gisement).

L'histoire des minéraux industriels est fortement marquée par les facteurs conjoncturels : comme leur qualité (donc leur valeur) ne se définit qu'en référence aux utilisations, leur existence est fortement liée à la durée de vie de celles-ci. Or ces applications évoluent, bien sûr, sous l'effet d'avances techniques, mais aussi sous la pression de la mode (comme l'actuelle vogue des shampooings aux argiles) ou de situations économiques même temporaires. Sur ce dernier point, les charges de renforcement du caoutchouc constituent un exemple particulièrement significatif. A la suite du choc pétrolier de 1973, les noirs de carbone s'étaient considérablement renchéris. Des producteurs d'argiles ont alors envisagé de traiter des kaolins par des diamines, de telle sorte qu'une tête polaire laissée libre puisse réagir avec une fonction alcool ou aldéhyde, le composé final étant un polymère bidimensionnel muni de fonctions immines ou amides. Ces argiles greffées qui ont un intéressant pouvoir renforçant (Cases et al 1979) ont été imaginées entre 1973 et 1975, définitivement conçues en 1977 et produites en 1978. Depuis l'effondrement des cours du pétrole brut (1981) elles n'ont plus d'intérêt car le prix des noirs a considérablement diminué. Une substance de charge peut donc disparaître même si l'application ne subit pas d'évolutions techniques majeures.

2 LES REGLES DU JEU.

Les façons d'aborder industriellement les argiles ont en commun un certain nombre de caractères qui ne leur sont pas propres, mais qui sont typiques de manières d'opérer des diverses professions utilisatrices.

1) Les produits de charge étant pilotés par l'application, c'est toujours l'aval qui fixe, de fait, le cahier des charges et c'est toujours au producteur de démontrer l'intérêt de son produit.

2) Les métiers des minéraux argileux sont, à toutes les étapes, fondés sur un savoir-faire.

3) Une substance déjà utilisée avec succès dans une application est toujours privilégiée par rapport aux autres.

L'ensemble de ces caractéristiques établies par l'usage peut paraître étrange, mais c'est, *in fine*, une conséquence de nécessités pratiques qui méritent quelques explications.

Les minéraux argileux ne sont utilisés dans l'industrie que si le besoin s'en fait sentir: mais ce besoin est rarement perçu directement, et le marché potentiel qu'il représente n'est (à notre connaissance) analysé à des fins prospectives que dans le cas des substances artificielles comme les carbones, les silices, les minéraux de synthèse et dans quelques très rares cas de minéraux naturels fortement modifiés. Les producteurs opèrent par démarchage, jouent le rôle de conseillers et proposent une assistance qui conduit, à terme, à des essais en clientèle; ils cherchent, avant tout, une économie de formulation, à propriétés finales constantes et en altérant au minimum la formule du client. Mais avant d'atteindre ce stade, c'est le producteur de minéraux qui est maître d'œuvre de l'expérimentation, il pourra la conduire lui même ou la sous traiter à un centre spécialisé. Il essaiera de proposer une solution dont l'intérêt est fondé sur une augmentation de la différence entre le coût d'obtention et la valeur d'usage, c'est cette augmentation, si elle est assez grande, que producteur et utilisateur se partageront, comme gains respectifs, en cas de réussite. Cette manière de procéder est générale et valable à toutes les étapes de transformation, elle se répercute en cascades jusqu'au niveau de tous les fournisseurs, et notamment le producteur de minéraux.

L'objectif est donc toujours d'améliorer une propriété d'emploi au moyen d'une série d'essais où des composants naturellement ou artificiellement variables sont mis en oeuvre selon des modalités diverses. Or la constitution du milieu définitif d'emploi et l'utilisation sont pratiquement synchrones elles se situent en aval d'un ensemble d'opérations qui mettent en jeu de très nombreux composants dont l'histoire individuelle peut être complexe. Les plans rationnels d'expérimentation devraient donc considérer de très nombreux paramètres, ce qui imposerait des campagnes de mesure au coût immédiat élevé et dont l'intérêt ne peut être ressenti qu'à long terme. A l'inverse, un empiriste averti procédant par essais successifs pourra trouver rapidement des solutions satisfaisantes pour un prix apparemment modeste. Cette pratique souffre évidemment de limites majeures. L'expérimentateur assimile les résultats de façon informelle en omettant souvent de collecter les conditions des échecs, il

acquiert une expérience qui, dans le meilleur des cas, engendre ce que l'on appelle une "culture d'entreprise", outil fragile s'il en est, car il repose sur l'ensemble des expériences individuelles qui est très difficile à transmettre. Comme les paramètres sont appréhendés séparément, la résolution d'un problème n'est jamais optimale et comme les questions posées dépendent étroitement des formulations (qui sont particulières) elle n'est pas générale non plus. Enfin et surtout, cette approche ignorant le devenir des systèmes entre la formulation et l'essai d'aptitude ne peut renseigner sur les mécanismes.

Les technologies qui mettent en œuvre des minéraux industriels sont nées de besoins spécifiques dans des environnements offrant des disponibilités en matières minérales (souvent en minerais) dont les caractères sont forcément typiques. Elles ont engendré le développement d'une instrumentation perfectionnée intégrant la spécificité des besoins et les caractères des minerais. Cette assimilation fait qu'on recherchera plus la compatibilité d'une substance avec un procédé qu'une adaptation ou une nouvelle conception de celui-ci. Cet aspect qui apparait souvent comme le seul poids de la tradition, constitue la défense naturelle que tout producteur ayant conquis une technique s'attache à renforcer. Un innovateur définit, *de facto*, des normes auxquelles ses produits satisfont de manière privilégiée: il est aidé par le fait que chez l'utilisateur, l'investissement est lourd devant le prix des minéraux. Cette situation explique pourquoi les produits nouveaux s'imposent difficilement dans des applications bien établies et satisfaites des composants qu'elles utilisent, alors qu'une substance minérale nouvelle entre facilement dans une fabrication nouvelle, et d'autant mieux qu'elle a servi à concevoir ou mettre au point le procédé correspondant. A propriétés et prix de revient constants, les substitutions sont assorties d'une proposition de prix du substituant en baisse par rapport à celui du substitué, situation peu intéressante pour le producteur.

3 ESSAI DE RATIONALISATION

3-1 Le recours à la statistique.

On ne peut maîtriser tous les domaines de variations susceptibles d'affecter les propriétés de matériaux comptant jusqu'à une trentaine de constituants et de multiples stades d'élaboration, soit pour des raisons de coûts analytiques, soit pour des raisons de délais. Par contre, les techniques de mesures en routine et les moyens statistiques actuels permettent de rechercher des liens phénoménologiques entre des paramètres dits "de sortie" (performances de produits finis au stade terminal de leurs applications) et des paramètres dits "d'entrée" convenablement choisis (caractères des composants, conditions de mise en œuvre), puis d'établir des lois empiriques simples exprimant les variations des premiers en fonction de celles des seconds. Cette procédure, en apparence très simple,

nécessite des précautions et le recours constant à des méthodes statistiques dont on décrira ici quelques principes.

La recherche de liaisons se fait généralement par des méthodes factorielles, la recherche de modèles par des méthodes de régression multiple. Les unes et les autres sont très largement développées dans Lebart et al (1979) ou Mallet (1988). On évoquera simplement les plus usuelles, sans d'ailleurs les situer dans le tout qu'elles forment.

Tout système d'information peut être ramené à des ensembles d'observations (ou d'échantillons) chacune étant décrite par un jeu de valeurs prises par des grandeurs appelées variables (ou caractères).

L'analyse en composante principales (ACP) est une technique de tri des variables et de constitution de grandeurs permettant de réduire le nombre de paramètres nécessaires à la description des observations, en minimisant la perte d'information.

L'analyse factorielle discriminante (AFD) est une technique de tri des observations et de constitution de grandeurs telles que, pour un critère donné, on puisse trouver une partition des observations en parties aussi distinctes que possible les unes des autres, chaque partie étant constituée d'éléments se ressemblant au mieux.

L'analyse factorielle des correspondances (AFC) est une technique d'analyse des fréquences, pour un tableau portant en ligne les variables et en colonnes les observations, elle permet d'analyser les rapports entre profils de lignes, entre profils de colonnes ou entre profils de lignes et profils de colonnes.

L'analyse factorielle des rangs (AFR) peut être schématiquement assimilée à une ACP où les valeurs de chaque variable sont remplacées par le rang des observations dans un classement de celles-ci selon cette variable. Cette technique permet de traiter des classements ou des grandeurs n'ayant pas grand sens en elles mêmes: c'est un remarquable outil de dégrossissage.

Ces méthodes factorielles admettent d'être traitées soit dans le cadre déterministe des distributions d'inertie (analyse descriptive), soit dans le cadre probabiliste des distributions de covariance (analyse prévisionnelle). Parmi l'ensemble des méthodes évoquées ici, une forme particulière de l'ACP, l'analyse en composantes principales normée, a la faveur des usagers, on en donnera donc une brève description. Bien qu'elle soit souvent exploitée à des fins descriptives, c'est paradoxalement l'approche probabiliste qui est utilisée et bien qu'elle soit une technique de tri des variables, elle est souvent assez discriminante pour permettre un tri des observations (en prenant quelques précautions).

Soit $\mathbb{R}$ l'ensemble des réels. Soit le tableau X défini dans $\mathbb{R}^p$ des np valeurs x_{ij} que p variables prennent pour n observations. on peut envisager de recons-

tituer les x_{ij} à partir d'un plus petit nombre de valeurs numériques, de telle sorte que pour q vecteurs colonne $(u_1 \dots u_q)$ à n composantes et q vecteurs colonne $(v_1 \dots v_q)$ à p composantes, on puisse écrire:

$$X = u_1 v^t_1 + u_2 v^t_2 + \dots + u_q v^t_q + E$$

où E est une matrice résiduelle (n,p) dont les termes sont suffisemment petits pour reconstituer X de façon satisfaisante à l'aide des q(n + p) valeurs des composantes de u et v.

Considérons maintenant que le tableau X défini dans $\mathbb{R}^p$ admet d'être représenté par un nuage de n points strictement contenus dans $\mathbb{R}^q$, on peut reconstituer X à partir des coordonnées de n points sur q nouveaux axes et des composantes de ceux-ci. Soit un sous-espace de $\mathbb{R}^p$ à une dimension et qui ajuste au mieux le nuage: il s'agit d'une droite F_1 dont le vecteur unitaire u_1 doit répondre à la condition...

$$u_1 u^t_1 = 1$$

Chaque ligne de X représente un point $\mathbb{R}^p$, les n lignes du vecteur Xu_1 sont les n produits scalaires de ces points avec u_1 et donc les longueurs des projections de ces n points sur F_1. Si on cherche à maximiser la somme des carrés des projections sur F_1, il faut choisir u_1 de telle sorte que...

$u^t_1 X^t X u_1$ soit maximale.

En généralisant ce raisonnement, on déterminera un sous espace à q dimensions engendré par les vecteurs $u_1 \dots u_q$ tous orthogonaux entre eux et satisfaisant les conditions...

$$u_q u^t_q = 1$$

et

$u^t_q X^t X u_q$ est maximale.

Ce sous espace constitue le meilleur ajustement du nuage. L'intérêt pratique de ce résultat réside dans le fait que les vecteurs $(u_1 \dots u_q)$ sont les q vecteurs propres de la matrice X^tX associés aux $(\lambda_1 \dots \lambda_q)$ plus grandes valeurs propres.

De la même façon, on montrera que dans l'espace $\mathbb{R}^n$, le tableau X définit un nuage de p points. comme précédemment, une base orthonormée sur $\mathbb{R}^q$ (avec $q<n$) est constituée par les $(v_1 \dots v_q)$ vecteurs propres de la matrice XX^t relatifs aux $(\mu_1 \dots \mu_q)$ plus grandes valeurs propres et engendrant les $(G_1 \dots G_q)$ droites.

On montre par ailleurs que

$$\lambda_\alpha = \mu_\alpha$$

$$u_\alpha = \frac{1}{\sqrt{\lambda_\alpha}} X^t v_\alpha$$

$$v_\alpha = \frac{1}{\sqrt{\lambda_\alpha}} X u_\alpha$$

Il y a donc proportionnalité entre les coordonnées des points sur un axe F_α dans $\mathbb{R}^p$ et les composantes unitaires sur un axe G_α dans $\mathbb{R}^n$. les axes F et G sont appelés axes factoriels. les valeurs propres mesurant la somme des carrés des projections sur l'axe, la part de dispersion du nuage imputable à tout sous espace de dimension q s'écrit:

$$t = \frac{\sum_{\alpha=1}^{q} \lambda\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{p} \lambda_\alpha}$$

Cette grandeur est appelée pourcentage d'explication, taux d'inertie ou part de variance.

Si on prend soin de centrer et de réduire les x_{ij}, on montre que la matrice XX^t est aussi la matrice de corrélation entre les variables prises deux à deux: l'analyse précédemment décrite prend le nom d'"analyse en composantes principales normée". Dans ce cas...

1) L'origine est centre de gravité des observations

2) La position des points dans $\mathbb{R}^n$ ne dépend pas des unités.

3) Les points variables sont sur une hypersphère de rayon unité, centrée à l'origine. Leurs coordonnées dans $\mathbb{R}^n$ sont telles que la valeur du produit scalaire des vecteurs joignant l'origine à deux points-variables est le coefficient de corrélation entre ces variables; les n composantes étant normalisées, c'est donc également le cosinus de l'angle de ces deux vecteurs.

Cette dernière remarque est à la base de l'interprétation des proximités des projections des variables, entre elles, ou par rapport aux axes factoriels: cette interprétation se fait, en termes de dépendance, dans des disques diamètres relatifs à des plans factoriels donnés (généralement les plus explicatifs) selon les règles suivantes (fig 1).

1) Dans un plan factoriel donné, une variable est d'autant mieux expliquée que sa représentation est proche du bord du cercle (A), d'autant moins bien expliquée qu'elle est proche du centre (B).

2) Deux variables bien expliquées dont les représentations sont proches l'une de l'autre sont en relation normale (A et C).

3) Deux variables bien expliquées dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à l'origine sont en relation inverse (A et D).

4) Deux variables bien expliquées dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 90 degrés sont indépendantes (A et E).

5) L'analyse de la position des groupes de variables par rapport aux axes factoriels permet d'attribuer un sens physique aux facteurs.

Quand le sens physique des axes factoriels peut être déterminé, il est possible de caractériser la position des observations. On rappelle, à ce propos, que deux observations occupent dans l'espace $\mathbb{R}^p$ des positions d'autant plus proches qu'elles se ressemblent, pour tout sous ensemble convenablement explicatif de dimension inférieure, la proximité mutuelle des observations ou des groupes d'observations est également un critère de ressemblance. L'exploitation des diagrammes de projection des observations permet, en particulier, de tirer parti des variables non numériques (noms de carrières, caractères de formulation, voie d'obtention...) qui peuvent être exprimées de façon implicite dans le rang des observations. On trouvera des exemples d'interprétations détaillées dans Delon et al (1982b et 1983), Leymarie et al (1976) ou Yvon et al (1982b).

A titre d'illustration on reprend du dernier exemple cité, la figure 2. Il s'agit d'un système où on cherche à déterminer les caractéristiques de produits talqueux influençant les aptitudes mécaniques de composites polypropylène/talc. Les fractions minérales ont été obtenues par broyage classification à sec. La figure représente la projection des variables (caractères de la charge et propriétés mécaniques des composites) dans le plan des deux premiers facteurs. En appliquant les règles énoncées plus haut, on aboutit aux conclusions suivantes...

L'axe 1 caractérise la finesse comme le montrent (à gauche) les positions des températures remarquables du thermogramme ($Tend_3$, $Tend_2$, Texo) opposées (à droite) à l'eau d'hydratation (H_2O^-) et la surface spécifique (SS). L'axe 2 caractérise la minéralogie, le caractère être talqueux (T.ATG en bas) est opposé au caractère être chloriteux (Cbr, en haut). Les temps de dégradation en vieillissement accéléré (Dpi et Dco) sont bien expliqués et opposés à la surface spécifique, mais sont indépendants de la quantité de chlorite et de talc. On déduira de cette disposition qu'un produit travaillant à chaud et au choc pourra être choisi indépendamment de sa minéralogie, mais devra être grossier car le module-choc (Mchar) est opposé à la finesse, qu'un bon module et de bonnes résistances en flexion ($ModF,F_1,F_2,F_3$) seront obtenues pour des produits fins et talqueux, qu'une bonne résistance en traction (Rmax) sera obtenue pour un produit talqueux et grossier. etc... Et qu'il sera difficile de concilier de bonnes propriétés de vieillissement avec de bonnes propriétés en flexion... etc (Yvon et al 1982b).

les méthodes factorielles permettent de classer les observations ou d'analyser les ressemblances, elles contiennent dans leurs développpements des techniques de reconstitution qui sont à la base des méthodes de régression mais on évoquera ici la régression linéaire multiple partielle qui peut être introduite de façon indépendante: son objectif est d'estimer (de modéliser) une variable Y

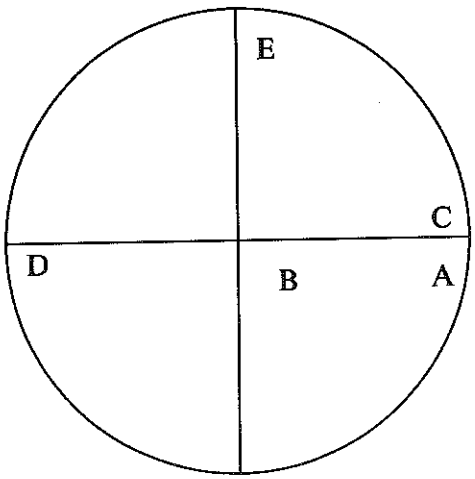


Figure 1 Positions typiques de projections des variables en ACP.

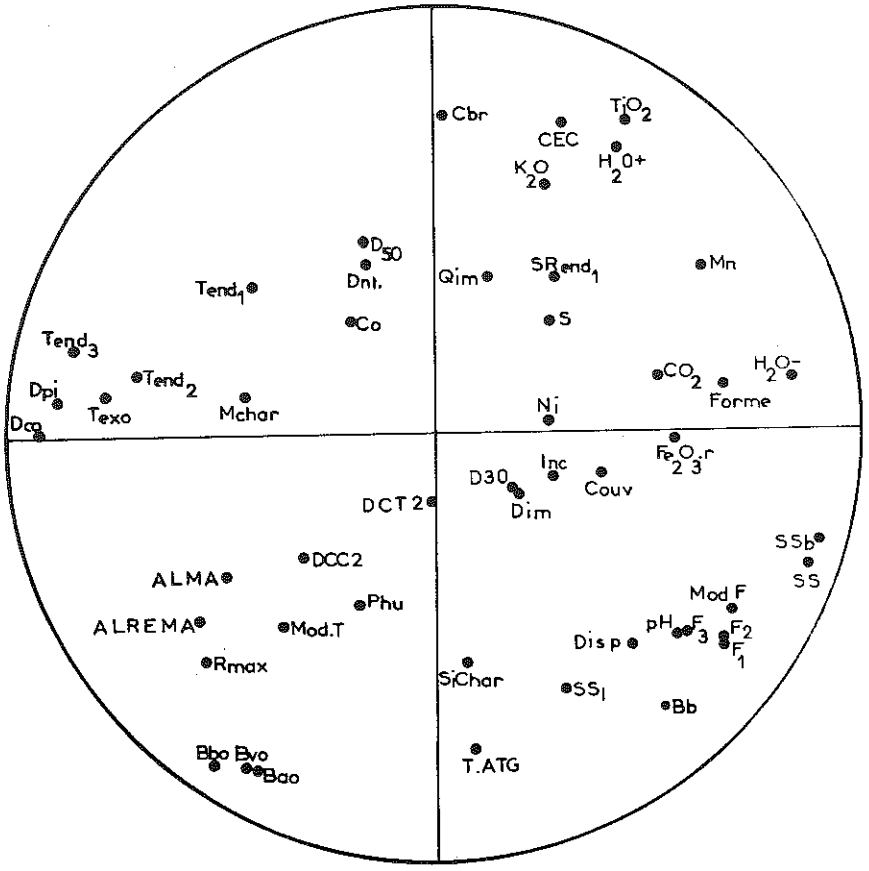


Figure 2 exemple de projection des variables dans le plan factoriel F1, F2 système talc: polypropylène D'après Yvon et al 1982b.

par une combinaison linéaire de s autres variables ($x_1 \dots x_s$). Pour toute valeur y_i que Y prend pour n observations, on peut proposer une estimation y^*_i telle que

$$y^*_i = a_1 x_{i1} + a_2 x_{i2} + \dots + a_s x_{is}$$

où les composantes ($a_1 \dots a_s$) du vecteur A sont des coefficients dits de régression qu'on se propose de calculer. La formulation adoptée conduit à résoudre un système de n équations à s inconnues. Dans le cas général où n est plus grand que s et où la matrice X^tX est non singulière l'estimation des coefficients de régression au sens des moindres carrés est donné par ...

$$A = (X^tX)^{-1}X^t Y$$

Ce qui donne une estimation Y* de Y telle que...

$$Y^* = AX$$

Il existe divers tests (statistiques ou graphiques) pour juger la qualité d'un modèle obtenu par régression; de ce fait, il existe des méthodes pour sélectionner les variables utiles à la régression ou pour trouver la régression la meilleure. (on se gardera d'utiliser les méthodes visuelles à des fins définitives).

3-2 Organiser l'expérience.

Le choix des substances à expérimenter constitue la première étape à franchir. En général, l'expérimentateur, bien qu'il cherche à valoriser ses propres substances, ne peut les classer que selon un nombre restreint de critères macroscopiques qui n'en constituent pas une description suffisante. Une étude préliminaire est donc nécessaire pour décrire aussi complètement que possible l'ensemble des produits à valoriser auxquels seront jointes les substances de référence, si possible déjà commercialisées dans l'application envisagée. Outre les qualités habituelles d'homogénéité et de représentativité telles que décrites par Allen (1981) ou Gy (1982), les prélèvements doivent faire l'objet d'une politique de gestion telle que les échantillons soient constitués à partir de lots assez importants pour permettre l'expérimentation technique, éventuellement pour la recommencer ou la réaliser dans une autre application. La taille des lots doit, par conséquent, très largement dépasser celle qui est habituellement requise pour les besoins analytiques tels que définis par Hogg (1988). La caractérisation habituelle concerne les propriétés massiques (nature, cristallochimie, stabilité des phases). Les propriétés morphologiques (tailles, formes, type et degré d'agrégation) et les propriétés superficielles (capacités d'échange, propriétés diélectriques des interfaces, hétérogénéité et réactivité des surfaces). Cet inventaire peut mettre en oeuvre toutes les ressources scientifiques de caractérisation et les tests techniques normalisés (abrasivité, blancheur, prise d'huile, densité apparente, jauge de North ...), mais il est essentiel d'en dégager un outil de caractérisation dont l'idéal est qu'il soit non redondant, perde peu d'informations, et surtout fasse appel à des techniques rapides, peu onéreuses et

disponibles : cet outil pourra être constitué à l'aide des méthodes statistiques précédemment évoquées. Les produits à expérimenter seront alors choisis de manière à couvrir toute l'échelle de variabilité en limitant la sélection de substances très voisines, sans la supprimer totalement.

La définition de l'essai d'application, aussi proche que possible des conditions industrielles, nécessite également une étude préliminaire, au moins chaque fois qu'il s'agit d'une application nouvelle. Par exemple, dans un essai de renforcement des caoutchoucs par les kaolins (Yvon et al 1982a) doit-on prendre le même temps de vulcanisation pour toutes les formules? Si oui, lequel? Ou doit-on le faire varier? Et dans ce cas, faut-il prendre celui qui conduit au module d'étirement le plus grand, ou celui qui engendre la résistance à la rupture la plus élevée? Est-il intéressant d'expérimenter les deux cas? Un problème semblable sera posé quant au choix et aux taux des adjuvants (plastifiant, antioxydant, accélérateur de vulcanisation, etc...) et quant aux autres conditions opératoires qui auront alors valeur de variables d'entrée.

L'expérimentateur peut avoir l'occasion d'effectuer des essais (par exemple d'orientation) avant que l'expérimentation ne soit engagée: la tentation est alors grande d'éliminer les échantillons qui engendrent des résultats médiocres. Cette pratique limitant la variabilité est susceptible de masquer des critères de sélection potentiels, il faut donc l'éviter. La mesure des propriétés d'emploi peut être effectuée quand l'échantillon (références, et produits à valoriser) et l'essai type sont définis. Comme la majorité des mesures doit être faite dans le cadre d'essais normalisés, elle pose rarement de problèmes. On doit cependant veiller à mesurer les propriétés des substances dans les phases ultimes des applications. Il est ainsi indispensable d'évaluer un papier jusque dans ses caractéristiques de tenue de l'impression ou un polypropylène destiné aux usages du bâtiment dans son comportement en cas d'incendie (émanations toxiques, transmission du feu par gouttage...). On peut estimer que, dans un avenir proche, des contraintes quant à l'élimination ou au recyclage seront à prendre en compte dans les essais d'application (aptitude des papiers au désencrage, limitation des émanations d'hallogènes ou de métaux volatils dans les incinérateurs urbains).

Après collection, les données sont traitées par les méthodes évoquées plus haut. En premier lieu, on cherche bien sûr à mesurer la dépendance entre les caractéristiques d'emploi et les paramètres descriptifs. On peut alors choisir les produits les plus intéressants, les comparer aux références, poser des hypothèses quant à la modification des caractéristiques défectueuses, mais aussi modéliser les paramètres d'usage, et donc déterminer les conditions d'entrée telles que les caractéristiques de sortie soient optimales (définition du produit idéal) ou évaluer le potentiel de substances à partir de quelques données convenablement choisies, sans avoir à effectuer l'expérimentation (évaluation de produits existants).

Cette procédure, schématisée dans son ensemble en figure 3 est à la base d'outils informatiques d'aide à la conception, dont le développement actuel est florissant. Elle a conduit à établir des guides de prospection, d'exploitation ou de traitement (Yvon et al 1982a et b) ou à fonder une typologie des occurences de matières premières (Liétard 1977, Cases et al 1982).

4 CONDITIONS D'UNE RECHERCHE DE BASE.

L'approche décrire plus haut permet de manipuler des systèmes complexes sans connaître les lois physiques qui les régissent, mais elle ne renseigne pas sur l'origine (ou l'inexistence) des relations observées. Les systèmes descriptifs ne donnent pas de logique d'identification des causes, et seule l'expérience permet de savoir si la modification artificielle d'un traceur fait varier la propriété qu'il trace. Par exemple, on montre (Yvon et al 1982b, fig 2) que le vieillissement des composites polypropylènes-talc (Dpi, Dco) est d'autant plus ralenti que la charge est grossière et contient peu de fer métallique libre (Fe_2O_3.r), alors que la finesse favorise les propriétés mécaniques en flexion. Or la finesse croît avec l'abondance du fer libre (usure des corps broyants) et les plasturgistes mentionnent le pouvoir dépolymérisant des métaux de transition. On ne peut donc répondre à la question "Peut-on trouver des talcs fins qui assurent un bon vieillissement"? Il faudrait pour cela avoir mis en œuvre des produits issus de broyages non polluants. La statistique n'aide donc pas au choix entre un broyage modéré ou un broyage fin non polluant, pas plus qu'elle n'explique le rôle de la finesse sur les propriétés mécaniques. Il est notamment peu vraisemblable qu'en rajoutant de la limaille de fer à une formule on élève ses propriétés en flexion, malgré la relation qui lie celles-ci à l'abondance en fer libre.

Les applications précèdent souvent la découverte des lois physiques, mais la connaissance des mécanismes conditionne le progrès technique. La recherche sur l'origine des lois de comportement échoit aux scientifiques car elle est du domaine fondamental. Ici, l'identification des présomptions de causalité entre les caractéristiques des composants (ou de la mise en oeuvre) et celles des composés consititue la tâche la plus importante, et la plus délicate. Elle peut s'égarer, manquer d'outils, ou de moyens financiers, car les industriels sont peu motivés par le long terme. Enfin, il faut à cette étape des éléments initialisateurs, or elle ne peut s'appuyer que sur les précieux présupposés des techniciens et sur les études d'applications qui, multipliant les contextes d'observation, permettent de dégager des tendances maîtresses: elle ne sera donc efficace que si le fondamental et l'appliqué sont confrontés en permanence.

Si on désire progresser dans le domaine de la compréhension, les guides statistiques doivent, à terme, faire place à des élements de théorie qui mettent en rapport les grandeurs par des relations respectant les règles d'homogénéité

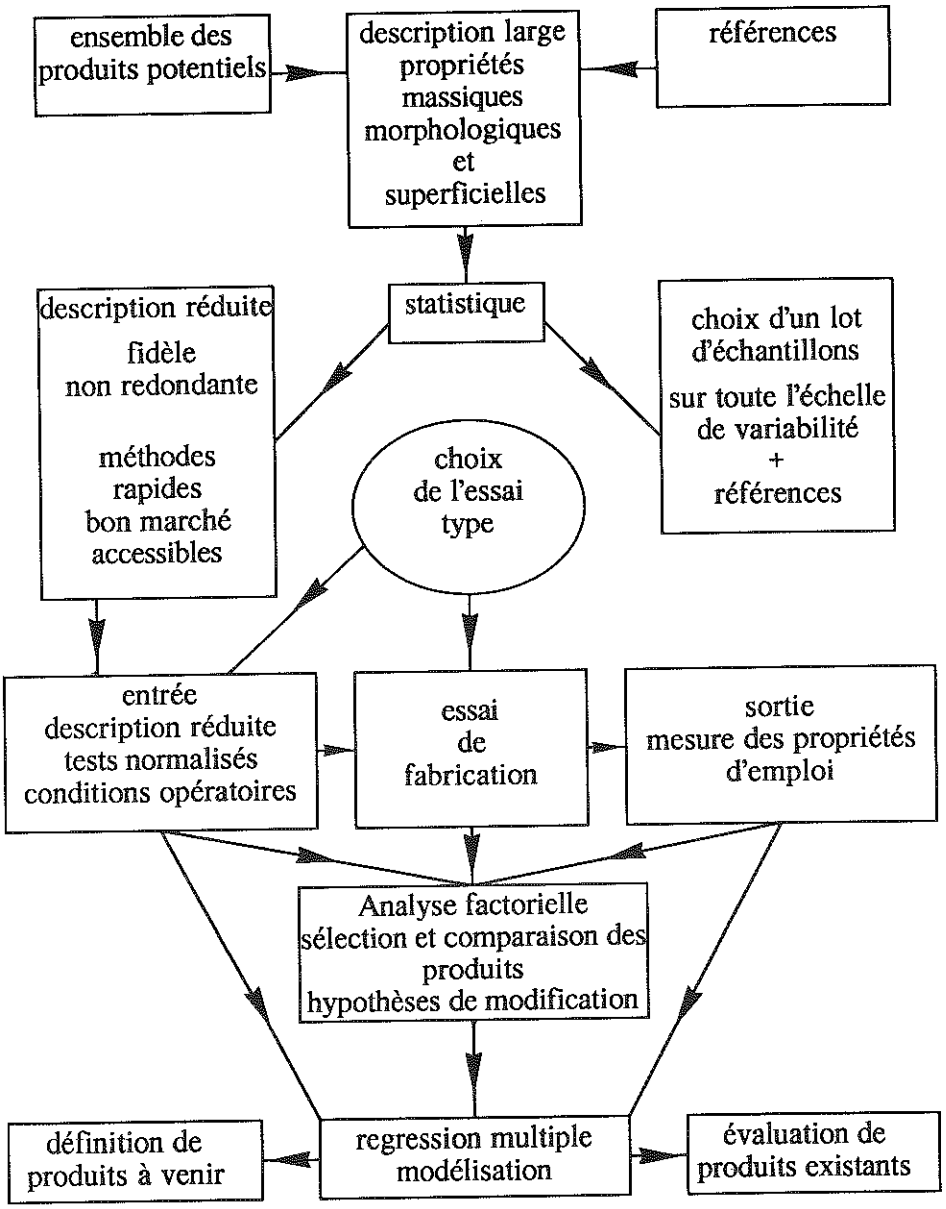


Figure 3 Organisation générale de la recherche de guides.

(au sens des dimensions). Ainsi, les teneurs élémentaires, les estimateurs indirects de taille ou les index empiriques d'ordre feront place à des grandeurs fondamentales permettant de définir des règles d'additivité ou y répondant: comme les teneurs minérales (Yvon 1984, Letellier 1986), l'abondance relative des diverses faces cristallographiques (Cases et al 1986) ou la nature et le nombre des fautes cristallines (Tchoubar 1980, Tchoubar et al 1982). Un système étant donné, la détermination de telles grandeurs nécessite, outre l'instrumentation adéquate et le concours de nombreuses spécialités, la volonté d'une approche globale et concertée.

On aura enfin recours à la modification des compossants ou des procédés. C'est le domaine de l'expérimentation qui présente rarement des difficultés insolubles et ne connaît généralement pas d'impasses. On peut mentionner la fragmentation aux très fines tailles (Yvon et al 1986, Papirer et al 1979, 1982), les traitements thermiques (Schmitt 1986), la modification des surfaces en phase vapeur, en milieu solvant ou en milieu aqueux (Cases et al 1979, 1988; Pluedemann 1982; Lloyd et al 1970; Conley et al 1971; Solomon et al 1971, 1972...). L'expérimentation qui n'est pas nécessaire pour un simple choix de substances permet de travailler sur des échantillonnages non représentatifs.

BIBLIOGRAPHIE

Allen T. (1982) Particle Size Measurement 3rd ed. Chapman and Hall, London.

Cases J.M., Sauret G. Girard P., Richard M., Lietard O., Delon J.F., Garin P., Cardini J.L.(1975) Compte rendu d'une étude financée par la DGRST décision d'aide 73.7 1807 162 pp.

Cases J.M., Deperney B., Garin P., Huche J.F., Lietard O., Poinsignon C., Yvon J. (1979) Compte rendu de fin d'étude d'une recherche financée par le Ministère de l'Industrie: contrat 292-699. Annexe 120 pp.

Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J.F. (1982) Bull. Min. **105** (5) 439-457.

Cases J.M., Cunin P. Grillet Y. Poinsignon C. Yvon J. (1986) Clay Min. **21** (1) 55-68.

Cases J.M., Mercier R., Yvon J., Delon J.F., Grillet Y.(1988) 27th annual conf. Metall. Proceedings of the Symposium on Fine Particle Processing A.J. Plumpton Ed. Pergamon Press NY. 227-235.

Conley R.F., and M.K. Lloyd (1971) Clays & Clay Min., **19**, 273-282.

Delon J.F., Lietard O., Cases J.M., Richard M., Sauret G., Maume J.P. (1982a) Bull. Min. **105** (5) 571-581.

Delon J.F., Vauquelin M., Yvon J., François M., (1982b) Bull. Min. **105** (5) 557-570.

Delon J.F., Yvon J., Vauquelin M., (1983) Indus. Ceram **769**, 99-111.

Gy P., (1982) Sampling of Particulate Materials 2nd ed. Elsevier NY.

Hogg R., (1988) Int. Journ. Miner. proc. 22, 25-40.

Lebart L., Morineau A., Fenelon J.P. (1979) Traitement des données statistiques. Méthodes et programmes, Dunod Paris.

Letellier M.C. (1986) Récupération et dosage des phases argileuses dans un sable de gisement Thèse Univ. Toulouse III.175 pp.

Leymarie P., Isnard P., Cases J.M., Lietard O. Royer J.J. (1976) Compte rendu de fin d'étude du contrat DGRST 73-7-1807 Annexe 2.

Lefond S.J. (1983) Industial minerals and rocks 5th ed. Port City Press, Baltimore MA.

Lietard O. (1977) Contribution à létude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morpholo- giques des kaolins. Thèse Doc. Sci. Phys. INPL Nancy 345 pp.

Lloyd M.K., Conley R.F., (1970) Clays & Clay Min.18, 37-46.

Mallet J.L. (1988) Cours de mathématiques appliquées ENSG, INPL Vol 2, Ch. VI &VII.

Papirer E., Roland P. (1981) Clays & Clay Min. 29 (3) 161-170.

Papirer E., Donnet J.B., Roland P.(1982) Tribology Series, Elsevier Sci. Pub. J.M. Georges Ed. 7 449-458.

Pluedemann E.P. (1982) Silane Coupling Agents. Plenum Press.

Schmitt P.(1986) Application de la chromatographie en phase gazeuse inverse à la caractérisation de surface de talcs. Thèse Doc Chim.Phys. Univ. Haute Alsace Mulhouse, 243 pp.

Solomon D.H., Swift J.D., Murphy A.J., (1971) J. Macromol. Sci. A5 (3) 587-601.

Solomon D.H., Murray H.H., (1972) Clays & clay Min.18 37-46.

Solomon D.H., Hawthorne D.G. (1983) Chemistry of pigments and fillers. A. Willey interscience Publication John Willey & Sons New York. 309 pp.

Tchoubar C. (1980) Bull.Min. 103 403-418.

Tchoubar C. Plançon A. Sow C. (1982) Bull. Min . 105 (5) 477-491.

Yvon J., Garin P., Delon J.F., Cases J.M. (1982a) Bull. Min. 105 (5) 535-542.

Yvon J., Cases J.M., Garin P. (1982b) 6ème Conf. Europ. Plast. Soc. Chim. Indust. ed. 4 17.

Yvon J. (1984) Elements sur les propriétés cristallochimiques, morphologiques et superficielles des minéraux constitutifs des gisements de talc. Thèse Doc.es Sci. Phys. INPL Nancy 303 pp.

Yvon J. Papirer E., Delon J.F., Cases J.M., Mercier R., Roland P., Grillet Y., (1986) Broyage humide ultrafin de substances talcochloriteuses et du mica muscovite. Compte rendu d'une étude financée par la DDSTI, décision d'aide 83 E 0983 51pp.

Yvon J., Papirer E., Cases J.M. (1989) Rev. ind. Miner. , à paraître.

CHAPITRE II

ARGILES A PILIERS

F. BERGAYA

I - INTRODUCTION

Les phyllosilicates argileux sont connus depuis très longtemps pour leurs propriétés catalytiques. ROBERTSON(1986) dans une revue sur l'utilisation des argiles en catalyse, signale (Tableau 1) une première application dès 1915 avec de l'attapulgite ou des montmorillonites comme catalyseurs dans la réaction de polymérisation du pinène .

CATALYSIS

SOME events in the history of catalysis and the use of clay, especially montmorillonite products, are given in the following table (No. 17)

Table 17 History of catalysis

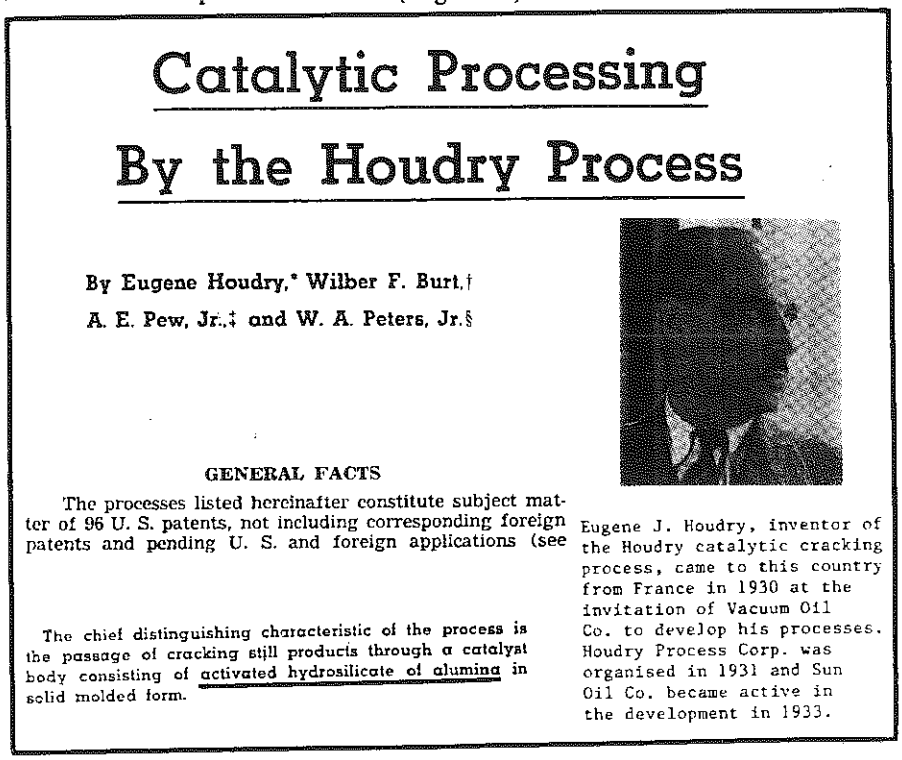
1831	P. Phillips, patent. Oxidation of SO_2 on Pt surface.
1835	J. J. Berzelius suggested the word 'catalysis'.
<1875	Manufacture of oleum, not important till late '90s.
1897	Paul Sabatier, H_2 reacts with ethylene on Pt or Ni.
1901	K. P. W. T. Normann hydrogenation of glyceride oils.
1909	Crossfields of Warrington hardening 100t/week using Normann's powdered Ni process.
1915	L. Gurvich, attapulgite, also natural and activated montmorillonite, polymerise pinene.
1916	L. Gurvich, theory of heterogeneous catalysis.
1923	K. Kobayashi *et al.*, many catalytic reactions (ch. 39).
1928	E. Houdry, silica-alumina to make anti-knock petrol.
1929	Egloff, V. Ipatieff, and later H. Tropsch joined UOP to develop catalytic processes.
1931	Catalytic cracking began. 1937 firmly established.
1939	Fluid-flow method of catalysis.
1942	First enquiries to FEU for catalysts.
<1948	FILTROL and RETROL used for catalysis in USA.
1950	G. A. Mills, J. Holmes & E. G. Cornelius, a substantial proportion of the montmorillonite structure must be retained in acid-activated catalysts. *J. Phys. & Coll. Chem.* 54, 1170–1185.
1950s	FEU selling solid montmorillonite catalysts, as advertised *Chem. Age*, (21 July 1962).

Catalysts for different duties are made by varying the amount and strength of the acid, temperature and time of the reaction and other parameters.

In 1964 came J. W. Jurg and E. Eisma's practical demonstration that montmorillonite converts fatty oils to hydrocarbons; this is one possible method for the natural formation of petroleum oil. Catalysis not only formed oil, it seems, but it allows one to transform oil into desirable products.

Tableau 1. D'après Robertson (1986).

Les smectites acidifiées ont connu, il y a plus de cinquante ans, un essor considérable comme catalyseurs dans les réactions de craquage pétrolier avec le procédé HOUDRY (Figure 1).



Catalytic Processing

By the Houdry Process

By Eugene Houdry,* Wilber F. Burt,† A. E. Pew, Jr.,‡ and W. A. Peters, Jr.§

Eugene J. Houdry, inventor of the Houdry catalytic cracking process, came to this country from France in 1930 at the invitation of Vacuum Oil Co. to develop his processes. Houdry Process Corp. was organized in 1931 and Sun Oil Co. became active in the development in 1933.

GENERAL FACTS

The processes listed hereinafter constitute subject matter of 96 U. S. patents, not including corresponding foreign patents and pending U. S. and foreign applications (see

The chief distinguishing characteristic of the process is the passage of cracking still products through a catalyst body consisting of activated hydrosilicate of alumina in solid molded form.

Figure 1. Procédé Houdry (Houdry et al., 1938).

Mais depuis les années 60, les argiles ont été largement supplantées par des tectosilicates qui présentent une activité et une sélectivité remarquables (BRECK, 1980) dans ces réactions catalytiques de craquage et qui sont devenus des catalyseurs mondialement utilisés dans ce domaine de la catalyse.

Cependant, les évènements pétroliers de 1973, ont relancé le problème du craquage de fractions d'huiles de plus en plus lourdes, où ces catalyseurs traditionnels, les zéolites, présentent alors deux défauts majeurs qui semblent incontournables :

i) ils s'empoisonnent très rapidement après utilisation, au contact des métaux contenus dans ces fractions.

ii) ils présentent une taille de pore limitée (2 à 8 Å).

Ceci a suscité la recherche de nouveaux matériaux utilisables comme catalyseurs à haute température, présentant des tailles de pores plus élevées, et a conduit ces douze dernières années, à l'étude intensive du pontage des argiles, d'où le concept d'*argiles à piliers*.

II - LE PONTAGE

II-1 - Définition

Le principe du pontage est de prendre comme réseau hôte un silicate lamellaire gonflant et d'y intercaler par échange cationique entre les feuillets des espèces polymériques cationiques d'une taille *suffisante*, atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque qui est d'environ 10 Å mais pas *trop élevée* pour garder un sens à la notion d'espace confiné interfoliaire et à la notion de pores.

La notion de pontage sans être obligatoirement liée à une activité catalytique a néanmoins été principalement utilisée dans ce but. Ces espèces insérées doivent donc ensuite rester in-situ après élévation à la température requise pour une réaction de catalyse envisagée. Si nous voulions donner une définition du pontage, nous devrions faire successivement appel à une:

Première notion d'intercalation

L'intercalation n'est que la première étape du pontage. C'est une insertion quasi-réversible entre les feuillets des argiles gonflantes d'espèces chimiques variées (minérales, organiques, neutres ou chargées : THENG, 1974 et 1979 ; SOLIN, 1986). Les distances d_{001} observées alors par D.R.X. peuvent atteindre cinq fois l'épaisseur initiale du feuillet isolé ($\simeq$ 50 Å). C'est cette possibilité d'ouverture qui a provoqué un retour d'intérêt aux argiles comme catalyseurs.

Deuxième notion d'irréversibilité et de stabilité thermique.

Cette ouverture des feuillets ne résiste pas en général à l'augmentation de la température. Dans la plupart des cas, les feuillets se collapsent à 100-150°C en rejetant les espèces insérées hors de l'espace interlamellaire. Cependant, LOEPPERT et al. (1979) introduisent des complexes organiques de fer, de cobalt ou de nickel dans des montmorillonites et des vermiculites qui conservent une périodicité de 18 Å et 28 Å (respectivement) à 550°C. En quelque sorte, ils ont obtenu des argiles pontées. Mais l'intérêt des chercheurs s'est surtout porté sur des cations polymériques, encore plus robustes que les molécules organiques et le terme "d'argile à piliers" leur a été réservé.

Troisième notion de porosité

Il est évident que si tout l'espace interlamellaire est rempli et qu'aucune molécule ne peut y accéder, la notion de tamis moléculaire est perdue. Ainsi les chlorites qui se maintiennent à 14 Å jusqu'à 600°C avec une couche de gibbsite ou de brucite interlamellaire ne peuvent être considérées comme des argiles pontées.

Le pontage défini par ces trois notions conduit à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaires, traduit du terme anglais, pillared interlayered clays (P.I.L.C.). Un terme beaucoup moins usité est celui de smectites réticulées (Cross Linked Smectites : C.L.S.) employé dans le cas où l'on a montré l'existence d'une véritable liaison entre le pilier intercalé et le réseau argileux (LAHAV et al., 1978 ;PINNAVAIA et al., 1985-a).

II-2 - Caractéristiques

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes :

- Un écartement Δd entre les feuillets supérieur à la taille des canaux des zéolites,et qui reste stable thermiquement (parfois même dans des conditions hydrothermales). Ceci est donc lié à la taille du pilier et à la nature du pilier.

- Une surface accessible développée par le pontage, supérieure à celle de l'argile collapsée où n'est mesurée que la surface externe des agrégats argileux par B.E.T. à l'azote. Il a été établi que cette surface développée par pontage a une dimension fractale $\simeq 2$ (VAN DAMME et FRIPIAT, 1985), ce qui implique d'après ces auteurs, que les piliers sont régulièrement distribués sur cette surface euclidienne, et que la distribution des tailles de pore est homogène.

Une parenthèse doit être faite ici sur l'augmentation de surface:

* elle peut être due à la *délamination* des argiles. En effet, certaines argiles trioctaédriques ont déjà une tendance naturelle à être délaminées à cause de leur taille plus réduite (feuillets qui s'étendent sur quelques centaines d'Angströms, au lieu de quelques milliers d'Angströms dans le cas des smectites dioctaédriques).
* elle peut aussi être liée au mode de séchage : une argile lyophilisée qui préserve sa structure aérée a une surface plus élevée qu'une argile plus compacte séchée à l'air. Cependant PINNAVAIA et al. (1984-a) montrent que les surfaces d'une montmorillonite pontée obtenues à l'azote sont du même ordre de grandeur quel que soit le mode de séchage adopté (la lyophilisation qui provoque la floculation de l'argile ou le séchage à l'air qui favorise une agrégation des feuillets).

- Une porosité totale qui augmente. La microporosité sera liée au nombre de piliers (ou densité de piliers) qui ne doit pas être trop élevé.. La taille des pores est liée au mode de séchage de l'argile: entre 6 et 9 Å, pour une argile séchée à l'air, alors qu'une argile lyophilisée permet l'adsorption de plus grosses molécules (> 10 Å) (PINNAVAIA et al. 1984-a). De plus, une macroporosité de 9 à 26µ peut être créée par une désorganisation complète par translation des feuillets dans le plan ab et par défauts d'orientation des feuillets des agrégats, d'une argile trioctaédrique pontée (PINNAVAIA et RAYTHATA,1986 - Figure 2).

- et enfin une acidité développée par ces matériaux pontés, qui peut être d'origine différente (acidité de Brönsted, acidité de Lewis) ou de forces différentes, c'est-à-dire de nature de sites actifs différente (MING HUAN et al., 1988).

Ces qualités ne sont pas toutes requises simultanément. Selon l'application catalytique demandée, l'une ou l'autre de ces propriétés est mise en exergue. Mais le but final est de remplacer une zéolite tridimensionnelle rigide par un système modulable qualifié de "Zéolite bidimensionnelle" (PLEE, 1984).

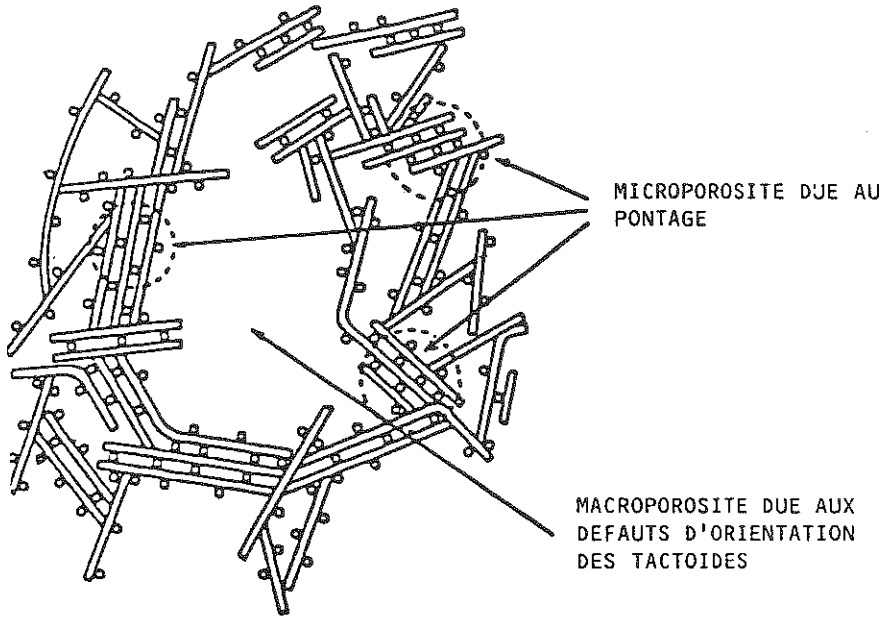


Figure 2. Laponite pontée délaminée (Pinnavaia et al., 1984).

III - ARGILES PONTEES PAR DIFFERENTS POLYMERES INORGANIQUES

III-1 - Performances

Parmi tous les polymères cationiques étudiés, celui dont la nature exacte (composition chimique, structure et charge) est bien définie est le polymère d'aluminium $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (JOHANSSON, 1960). Pour cette raison, c'est aussi le polycation qui a été le plus étudié dans la littérature, nous y reviendrons ultérieurement. BRINDLEY et SEMPELS, 1977 ; LAHAV et al., 1978 ; VAUGHAN et al., 1979 et 1981 a et b ; VAUGHAN et LUSSIER, 1980 ; BRINDLEY et KAO, 1980 ; SHABTAI et LAHAV, 1980 ; SHABTAI et al., 1981 ; OCCELLI et TINDWA, 1983 ; JACOBS et al., 1983 ; PINNAVAIA, 1984; PINNAVAIA et al., 1984-a et b ; DIDDAMS et al., 1984 ; PLEE, 1984 ont été parmi les premiers auteurs à étudier le pontage de différentes argiles par ce polymère Al_{13}.

La formation de polymères inorganiques par hydrolyse des cations qui peut se schématiser selon cette expression :

$$xM^{z+} + yOH^- \dashrightarrow M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$$

où la nouvelle espèce cationique formée reste en solution collöidale, sans précipitation sous forme d'hydroxydes. Il faut donc que le cation étudié

puisse s'hydrolyser de cette manière dans certaines conditions de pH et de concentration. Mais il n'est pas toujours facile de déterminer la nature des espèces hydrolysées formées (différentiation difficile entre un ligand $O^{=}$ et deux ligands OH^{-} et détection difficile des ligands H_2O) et leur stabilité n'est pas une chose évidente (BAES et MESMER, 1974).

Pour cette raison, les espèces polymériques autres que celles de l'aluminium insérées dans les argiles ne sont pas très nombreuses. Les cations étudiés dans le pontage des argiles jusqu'à présent sont le Ni (YAMANAKA et BRINDLEY, 1978) et dès 1979 le Zr (VAUGHAN et al. 1979 ; YAMANAKA et BRINDLEY,1979 ; BARTLEY et BURCH, 1985 ; BURCH et WARBURTON, 1986 ; BARTLEY, 1988); le Fe (YAMANAKA et al. 1984 ; MURALI et al.1986 ;TZOU, 1983 ; PINNAVAIA et TZOU, 1987 ; GORDON, 1987 ; ALLAN et al. 1987 ; BURCH et WARBURTON, 1987 a et b); le Cr (BRINDLEY et YAMANAKA, 1979; HOPKINS et al. 1984 ; PINNAVAIA et al.1985-b et 1987 ; TZOU et PINNAVAIA; 1988) ; le Mg (BRINDLEY et KAO (1980); le Si (ENDO et al. 1980 et 1981 ; PINNAVAIA et al. 1983 ; MANOS et al. 1984) ; le Bi (YAMANAKA et al., 1980); le Be (ATKINS, 1984); le B (ATKINS, 1985) ; le Nb et le Ta (CHRISTIANO et al., 1985) ; le Mo (CHRISTIANO et PINNAVAIA, 1986); le Ti (STERTE, 1986 ; YAMANAKA et al., 1986 et 1987-b) et plus récemment le Cu (YAMANAKA et al., 1987-a). Dans un brevet pris en 1986, PINNAVAIA et JOHNSON insèrent de l'imogolite qui est un gel silico-alumineux, et obtiennent un espacement tout à fait remarquable de plus de 44 Å. Le nombre de cases vierges sur le tableau de Mendeleev (Tableau 2) montre qu'un champ de recherche assez vaste reste à couvrir.

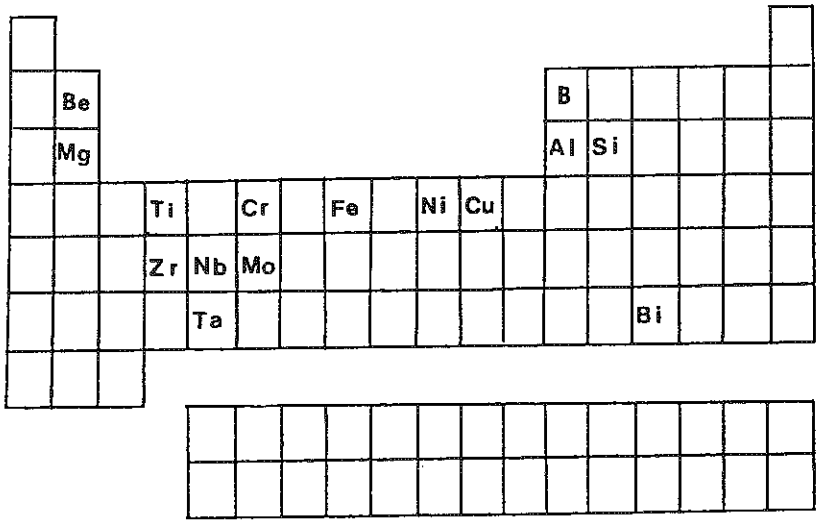


Tableau 2. Différents cations étudiés dans le pontage des argiles

Pour tous ces piliers, ceux qui jusqu'à ce jour semblent donner les meilleures performances sont:

* En ce qui concerne les plus grands espacements stables observés, le titane avec un espacement à $\simeq$ 28 Å à 700°C (STERTE, 1986) et le chrome avec un $d_{001} \simeq$ 21 Å à 500°C (PINNAVAIA et al. 1985-b).
* Les performances, en ce qui concerne les surfaces et la porosité, peuvent atteindre 600 m^2/g et 0,1 à 0,6 cm^3/g (VAUGHAN et al. 1979). Les argiles délaminées comme les laponites pontées donnent une combinaison de micro, méso et macroporosité avec des tailles de macropores allant de 9 à 26 μ.
* Pour l'acidité totale, le titane donne le matériau le plus acide (ZONGHUI et GUIDA, 1985 ; Tableau 3).

Echantillon	Acidité (μV)
Al-CLB	425-442
Zr-CLB	570
Ti-CLB	620
Fe-CLB	340
Ni-CLB	228
Al-Zr-CLB	390
Al-Fe-CLB	340
Na-B	86

B : Bentonite
CLB : Cross Linked Bentonite

Tableau 3. Mesures comparatives d'acidité par titration du n-Butyl Ammonium de différentes bentonites pontées (Zonghui et Guida, 1985).

* Quant aux configurations structurales exactes des polymères formés et insérés dans l'argile qui sont citées dans la littérature $[Zr_4(OH)_8,(H_2O)_{16}]^{+8}$ ou $(M_xO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})^{y+}$ avec M = cation autre que l'Al il n'y a aucune preuve expérimentale les confirmant ; à part le polymère d'aluminium (Al_{13}) toutes les autres formules de pilier sont purement hypothétiques.

III-2 - Méthodes de caractérisation

Les techniques utilisées peuvent être considérées comme directes (RMN, DRX etc...) ou indirectes (mesures de pH par exemple).

Les outils de caractérisation les plus classiques ont été sans conteste la D.R.X., les isothermes d'adsorption à l'azote (ou adsorption d'autres molécules) pour les mesures de surface et de porosité, et l'analyse chimique. Mais l'A.T.G., l'A.T.D., la M.E., la spectroscopie I.R. ainsi que la chimisorption de NH_3 pour les mesures d'acidité ont apporté des renseignements utiles à la compréhension de la méthode du pontage. la R.M.N. del'^{27}Al et du ^{29}Si a été la technique la plus performante pour montrer l'analogie de structure entre le polymère en suspension et le pilier inséré. D'autres techniques plus appropriées aux différents cations étudiés ont été également utilisées: le Mossbauer dans le cas du fer, la R.P.E. dans le cas du cuivre. La distribution et la taille des piliers ont été étudiées par la diffusion aux neutrons (Small Angle Scattering) (PINNAVAIA et al. 1984-b).

IV - PONTAGE DES ARGILES PAR LES POLYMERES ALUMINIQUES

IV -1 - Polymères avant pontage

a) Nature des espèces formées

L'hydrolyse du cation Al^{3+} conduit à différentes espèces monomériques, dimériques et polymériques selon les conditions utilisées de basicité et de pH. Mais l'espèce pressentie comme étant l'espèce pontante des argiles (PINNAVAIA, 1983) est le polymère $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ dont la structure a été bien définie par RMN de l'^{27}Al par JOHANSSON (1960)(Figure 3). Il

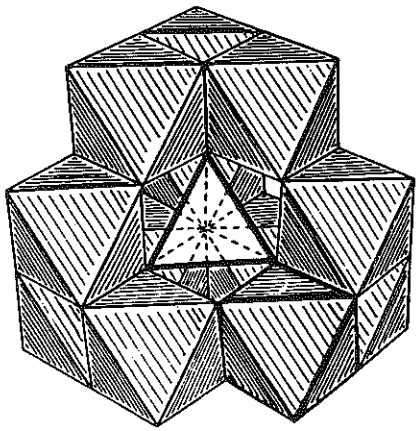


Figure 3. $[Al]_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

s'agit d'un tétraèdre d'Al entouré de 12 octaèdres d'Al. L'ensemble a un diamètre de l'ordre de 9 Å.

b) Mode d'obtention des polymères en solution

Quatre méthodes ont été utilisées, selon les auteurs, pour la préparation des polymères en solution :

* L'addition d'un sel (solide ou en solution) à une solution de chlorure d'aluminium. AKITT et FARTHING (1981-b) obtiennent l'espèce Al_{13} assez pure, en utilisant du CO_3Na_2 solide avec une solution $AlCl_3$ 1M. D'autres sels ont été utilisés tels que CO_3Mg, CO_3Zn... (AKITT et FARTHING, 1978).
* l'hydrolyse d'un sel d'aluminium (AlX_3) par une base, est la méthode la plus courante. Le chlorure d'aluminium est le plus souvent utilisé, mais d'autres anions (nitrates...) ont aussi été employés avec succès. L'espèce Al_{13} prédomine dans un domaine de concentration 10^{-3} à 10^{-1} M en $AlCl_3$ et pour un rapport OH/Al allant de 2 à 2.2 (BOTTERO et al., 1980).
* La dissolution de l'aluminium métallique (Al^0) dans de l'acide chlorhydrique et/ou dans $AlCl_3$. Cette méthode est à la base de la préparation du produit commercial "le chlorhydrol", vendu par Reheis Chemical Company comme solutions polymérisées ou chrlorohydrates d'aluminium. L'avantage de cette méthode est de ne pas introduire d'ions interférents (AKITT et FARTHING, 1981-c).
* L'electrolyse d'une solution de chlorure d'aluminium (1M) semble donner de l'Al_{13} pur, pour un rapport OH/Al = 2,4 (AKITT et FARTHING, 1981-a).

c) Facteurs influençant la formation des polymères

La manière d'obtenir des solutions contenant exclusivement ou majoritairement l'espèce Al_{13} dépend à la fois de la méthode de préparation adoptée mais aussi de la nature des réactifs utilisés et de leurs concentrations initiales ; de la basicité ou degré d'hydrolyse, c'est-à-dire du rapport OH/Al ; de la cinétique d'ajout des produits ; de la température de préparation ; et enfin, du temps et de la température de vieillissement des solutions hydrolysées.

IV -2 - Le pontage par Al_{13}

a) Mode d'obtention des argiles pontées

Les méthodes utilisées sont très variables :

* La méthode fréquemment utilisée est de rajouter des polymères préalablement formés (soir fraichement hydrolysés, soit utilisation du chlorhydrol commercial) à une suspension d'argile (2 à 5%). L'argile pontée est alors obtenue par centrifugation et/ou dialyse suivi d'un séchage à l'air ou d'une lyophilisation.

* La méthode opposée, récemment signalée dans la littérature (VAUGHAN, 1988) consiste à rajouter l'argile à la solution de polymères. D'après cet auteur, des concentrations supérieures à 40% en solide peuvent être utilisées sans provoquer ni gélification, ni délamination de l'argile.
* Deux autres méthodes que l'on peut appeler in situ, car elles ne nécessitent pas la fabrication initiale du polymère avant contact avec l'argile sont :
i) soit hydrolyser le cation compensateur de l'argile (cation initial de l'argile de départ, préalablement échangé par le cation que l'on veut hydrolyser). Cette méthode ne donne pas de bons résultats avec l'aluminium (YAMANAKA et BRINDLEY, 1978 ; PINNAVAIA, 1986).
ii) soit rajouter simultanément le sel et la base directement à la suspension d'argile, à des vitesses contrôlées. La question demeure cependant ouverte de savoir si la formation du polymère se fait directement dans l'espace interlamellaire, ou si elle s'intercale après formation à la surface externe des agrégats.
* Enfin une dernière méthode (NADEAU, 1985) consiste à sécher à l'air, sur une surface plate, une suspension d'argile de tailles de particules contrôlées, en présence du polymère cationique ; ce qui permet de synthétiser un film d'argile à pilier.

b) Facteurs influençant le pontage

* La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du pontage est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
* La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique : composition du feuillet, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution ; que du point de vue textural : dimensions et formes des feuillets et des agrégats. Jusqu'à présent les argiles de la famille des smectites ont été les plus étudiées (Montmorillonites - Beidellites - Hectorites - Saponites). Mais les Vermiculites, les argiles synthétiques (Smectites trioctaédriques : Laponites et Interstratifiés Micas-Smectites) ainsi qu'une Rectorite (Interstratifié régulier Pyrophyllite-Vermiculite) ont aussi été utilisées.
* La concentration initiale de l'argile dans l'eau, joue sur la taille des agrégats. A des concentrations trop faibles (< 0,1%), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
* L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorure, sulfate...) n'est pas innocent dans le mécanisme du pontage.
* La concentration du polymère Al_{13} joue un rôle sur la texture des argiles pontées. LAHAV et SHANI (1978) signalent une floculation de l'argile par pontage, dans une gamme de concentration définie de millimoles d'aluminium par gramme d'argile. BOTTERO et al. (1988) montrent par étude du potentiel ζ qu'une faible concentration en Al_{13} cause la floculation des tactoïdes mais qu'à plus forte concentration, les tactoïdes sont détruits.

* Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH/Al.
* Le rôle de la température de pontage.
* Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution de pontage.
* Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.
* Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques (PINNAVAIA et al., 1984-a).

IV - 3 - Polymères après pontage

a) Structure des piliers

PLEE et al. (1985) ont montré par RMN du solide de l'^{27}Al que c'est bien le polymère Al_{13} défini avant pontage, qui est inséré dans les argiles trioctaédriques (hectorite, laponite) qui ne contiennent pas d'aluminium dans leur structure. Cependant un léger déplacement dans les fréquences de RMN, par rapport aux fréquences de l' Al_{13} avant pontage, a été attribué plus récemment par FRIPIAT (1988) à une association des polymères Al_{13}, d'une manière analogue aux résultats obtenus par BOTTERO et al. (1987) sur des solutions de chlorure d'aluminium hydrolysées avec un rapport OH/Al > 2,5. Cette polymérisation des Al_{13} ne se fait pas avec une fluorohectorite, ni avec une beidellite dont les charges sont plus localisées.

b) Charge des piliers

La charge du pilier Al_{13} va dépendre du degré d'hydrolyse par l'eau d'hydratation de l'argile (Figure 4) qui est fortement polarisée par ce cation de charge élevée. D'après des calculs indirects à partir de la CEC et de la quantité d'aluminium insérée, PLEE (1984) évalue une charge de (+ 4) pour le pilier. Mais ce n'est qu'une valeur statistique. Il n'y a pas eu jusqu'à ce jour d'observation directe de la charge réelle du polymère qui ponte l'argile.

c) Stabilité des piliers

La question est de savoir ce que deviennent les oxyhydroxydes d'aluminium insérés dans l'espace interlamellaire après calcination. Trois cas de figure peuvent en général se présenter.
i) Ils peuvent ressortir de l'espace interlamellaire, l'argile présente alors un espacement de 9,6 Å correspondant à des feuillets fermés, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de pontage.
ii) Les polymères peuvent parfois se dégrader in situ, en couches d'hydroxydes d'aluminium pour donner un espacement de l'ordre de 14 Å correspondant à une pseudo-chlorite.

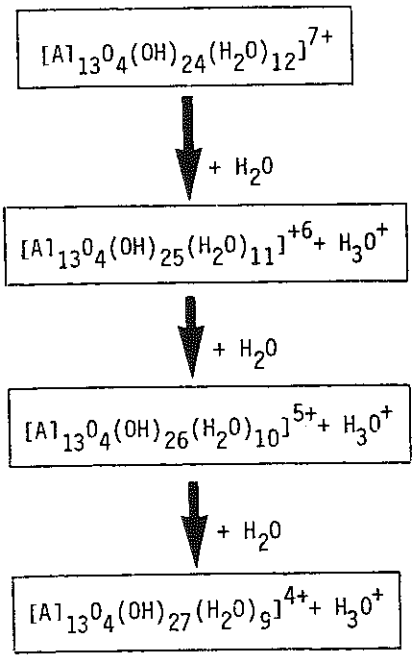


Figure 4. Hydrolyse du polymère Al_{13} dans l'espace interlamellaire des argiles.

iii) Lorsque le pontage est réussi, les polymères commencent à se déshydrater à des températures inférieures à 300°C, mais leur structure proposée auparavant de " Al_{13} " est conservée. Entre 300 et 400°C, les polymères commencent à se déshydroxyler (SHUTZ et al., 1987). A des températures plus élevées, les piliers se transforment progressivement. Toutefois, l'argile garde l'espacement, initial de l'ordre de 19 Å, pratiquement invariant. C'est le schéma de transformation en oxydes (Figure 5) proposé par VAUGHAN et al. (1979). D'autre part TENNAKOON et al.

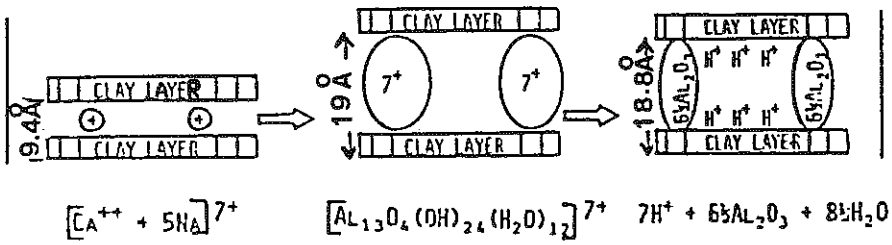


Figure 5. Schéma de formation d'une argile à pilier d'après Vaughan et al., 1979.

(1986) montrent par RMN que la structure de l'Al_{13} est pratiquement la même pour une hectorite pontée calcinée à 500°C et, qu'au-delà de cette température, le remplacement des OH et des H_2O de l'Al_{13} par des atomes d'oxygènes conduit à des piliers formés de colonnes d'oxydes dont la structure est similaire à celle de l'alumine γ. Cependant PLEE et al. (1985) observent la disparition des pics de résonance de l'aluminium tétraédrique (RMN) pour une beidellite pontée calcinée à 500°.

En résumé, les argiles pontées en général (sauf la beidellite) ont des piliers de structure très voisine de celle de l'Al_{13}, jusque vers 500°C. Au dessus de cette température, la nature exacte des piliers reste à élucider.

Cependant, cette différence de comportement à l'égard des traitements thermiques pose le problème de savoir si la stabilité est due à la nature même du pilier, à celle du support argileux où à une véritable liaison chimique entre les piliers et l'argile.

Certains auteurs ont essayé d'augmenter la stabilité en jouant sur la nature du pilier. VAUGHAN (1988) propose une stabilisation des piliers par self-polymérisation de l' Al_{13}, soit par coalescence en présence de NH_3 (Figure 6), soit par addition d'autres espèces (dimères, hexamères) d'aluminium à l' Al_{13}. Une autre approche assez récente, consiste à former

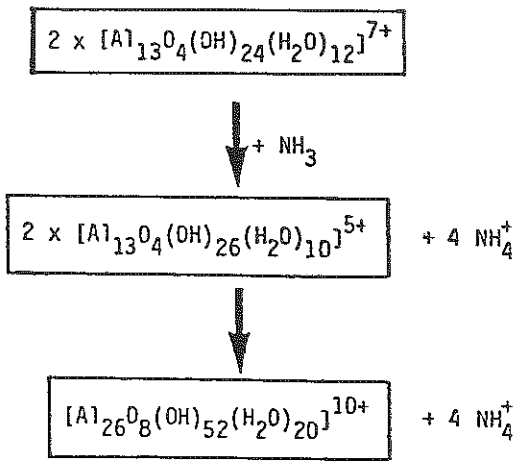


Figure 6. Coalescence des polymères Al_{13} en présence de NH_3.

des co-polymères, avec des métaux différents de l'aluminium qui stabilisent les piliers à plus haute température. Le dopage des piliers par d'autres métaux est un sujet qui mérite un large développement que nous ne ferons pas dans ce texte. Mais à titre indicatif, le lecteur peut se reporter à certains auteurs qui ont traité l'étude des piliers mixtes. Al-M avec (M = Zr, Fe, Cr, Mg, Si ou tout autre métal de transition) : VAUGHAN et al., 1981-b ; OCCELLI, 1986 ; OCCELLI et FINSETH, 1986 ; CARRADO et al., 1986-a et b ; VAUGHAN, 1987.

IV - 4 - Stabilité des argiles

a) Influence du pontage et du séchage sur la texture des argiles

L'intercalation par échange cationique n'affecte pas l'ordre à faible distance à l'intérieur du feuillet argileux. Donc le pontage n'affecte pas la structure du feuilllet ; ceci est vérifié par les spectres en RMN du ^{29}Si des argiles avant et après pontage qui sont quasiment identiques (PLEE et al., 1985 ; TENNAKOON et al., 1986). Il n'en est pas de même en ce qui concerne la texture des argiles pontées. L'intercalation d'un gros cation, fortement chargé, a forcément une influence sur l'agrégation des feuillets. Comme déjà signalé, dans les facteurs influençant le pontage, une floculation des montmorillonites ou une destruction des tactoïdes peuvent se produire selon la concentration en polymères utilisée (LAHAV et SHANI, 1978 ; BOTTERO et al., 1988). Le pontage provoque aussi une délamination des feuillets des argiles trioctaédriques, dans le plan ab (PINNAVAIA et al., 1984-a). Cette délamination est encore favorisée par le séchage par lyophilisation (qui favorise en plus la désorientation des tactoïdes). Mais la cause réelle de la délamination n'est pas en général connue (SUZUKI et al., 1988).

b) Modifications des argiles pontées sous l'effet des traitements thermiques

Les protons rejetés par les piliers, dans l'espace interlamellaire, peuvent migrer après calcination à l'intérieur du feuillet argileux et hydrolyser les cations dans la couche octaédrique, ce qui fait sortir l'aluminium de la couche octaédrique. Cette self-destruction (ou aluminisation) bien connue dans les argiles acides rend le feuillet plus fragile et sa déshydroxylation commence alors à plus basse température que pour une argile non pontée (VAUGHAN, 1988). Lors de la décomposition del' Al_{13} en oxydes neutres et en protons, il suffit de bloquer la migration de ces protons pour rendre les feuillets argileux plus stables. VAUGHAN (1981-a) a utilisé la méthode de calcination des argiles dans une atmosphère contenant du NH_3.

$$NH_3 + \left[\text{Argile}, Al_{13}, H^+\right] \rightarrow \left[\text{Argile}, Al_{13}, NH_4^+\right]$$

Cette réaction semble se faire en deux étapes, un échange rapide du proton interlamellaire en NH_4^+ suivi d'un équilibre plus long de la migration inverse du proton de la couche octaédrique dans l'espace interlamellaire. Ce deuxième processus n'est pas encore complètement élucidé.

La déshydroxylation des argiles se termine vers 700°C. A partir de 700-800°C (selon les compositions chimiques des feuillets) les argiles se dégradent. Mais ces températures sont à la limite de la majorité des applications catalytiques.

Par calcination, en-dessous de la température de déshydroxylation du réseau argileux, certains auteurs proposent un réarrangement de la structure et l'établissement d'une véritable liaison avec les piliers. Avant de donner les exemples, où ces liaisons ont été mises en évidence, revenons un instant sur un fait nouveau qui est signalé depuis peu de temps dans la littérature : attirer l'attention sur la possibilité d'existence d'aluminium pentacoordinné (Al^V) (FRIPIAT, 1988) qui a déjà été observé par GILSON et al. (1987) dans la métakaolinite et les silico-alumines amorphes. Cet Al^V est supposé être formé dans le cas d'une montmorillonite calcique chauffée entre 450 et 640°C (BROWN et al., 1987). Certaines modifications structurales se produisent sûrement par calcination. Mais en aucun cas, il n'y a eu apparition d'une structure de spinelle comme c'est le cas d'une chlorite déshydroxylée par exemple.

IV - 5 - Liaisons argiles-piliers

La stabilité de l'ensemble (stabilité signifie ici que l'espace interlamellaire n'est pas réduit par calcination) est sûrement due à un accrochage solide entre les deux matériaux : argiles et piliers. Mais cet ancrage des piliers à l'argile n'est pas toujours facile à mettre en évidence.

En fait chacun des deux constituants des argiles pontées, a une influence sur l'autre. Les polymères pontants influent la texture des supports argileux alors que la densité de charge du feuillet (à laquelle est liée la densité des piliers), de même que son caractère plus ou moins délocalisé peuvent induire ou empêcher l'association des polymères Al_{13} dans l'espace interlamellaire.

LAHAV et al. (1978) ont été les premiers à utiliser le terme de smectites réticulées (Cross-Linked Smectites). Ces auteurs proposent que la première étape du pontage est une interaction électrostatique entre les deux particules colloïdales de charge opposée. Ils observent une floculation rapide, dès le début du pontage, qu'ils attribuent à une réticulation entre deux feuillets voisins par les espèces intercalées. Ils présument un réarrangement de ces espèces à la surface des feuillets dû soit à la répulsion électrostatique entre deux piliers voisins, soit à l'augmentation subite du pH due à l'interaction avec l'argile. Mais leur hypothèse que la stabilité à 250°C des espèces dans l'espace

interlamellaire, résulte d'une transition progressive de la liaison ionique à une liaison presque covalente entre les piliers et le support, n'est basée sur aucune preuve expérimentale.

Cependant la perte de toute propriété de gonflement des argiles pontées calcinées, conforte l'hypothèse faite par les auteurs précédents, de l'existence d'une véritable liaison chimique . La preuve expérimentale a été apportée quelques années plus tard sur la base des spectres RMN de l' ^{27}Al et du ^{29}Si obtenus avec une beidellite pontée, par PLEE et al. (1985) et avec une fluorohectorite pontée par PINNAVAIA et al. (1985-a).

Dans une beidellite, la charge du feuillet est due aux substitutions du silicium de la couche tétraédrique par de l'aluminium $\left(Al^{IV}_{Bd}\right)$. PLEE et al. suggèrent que par calcination vers 400°C, certains de ces Al^{IV}_{Bd} pointent vers l'espace interlamellaire pour former une liaison $\left(Al^{IV}_{Bd}\text{-}O\text{-}Al^{VI}_{p}\right)$ avec l'aluminium octaédrique du pilier, comme le montre la Figure 7. L'accrochage d'un pilier implique statistiquement l'inversion de trois tétraèdres substitués de la beidellite. Le retournement de certains tétraèdres du réseau argileux rappelle le modèle proposé en 1940 par EDELMAN et FAVEJEE pour la structure des montmorillonites où un tétraèdre sur deux est retourné. PLEE et al. proposent que la charge plus localisée (due à des substitutions tétraédriques) est à l'origine de cette liaison chimique argile-pilier avec transformation structurale du feuillet. Elle peut donc, d'après ces auteurs, expliquer pourquoi les piliers ne coalescent pas dans une beidellite.

Cette explication ne semble pas a priori valable dans le cas de la fluorohectorite où les charges sont dues à des substitutions dans la couche octaédrique et où cependant il ne se produit pas de coalescence des piliers. Malgré l'absence de substitutions tétraédriques, PINNAVAIA et al. proposent un modèle de liaison pilier-argile similaire à celui cité précédemment mais qui implique cette fois-ci le retournement de tétraèdres de silicium. Environ 40% des tétraèdres du réseau argileux s'inversent et forment une liaison $\left(Si^{IV}\text{-}O\text{-}Al^{VI}_{p}\right)$ avec les piliers. La cause de ce retournement est la présence du fluor qui labilise la liaison Si-O dans la couche tétraédrique. D'après ces auteurs, la composition chimique du feuillet joue aussi un rôle important dans la réactivité des argiles. Cependant, bien que la charge d'une fluorohectorite soit due à une substitution du magnésium par du lithium dans la couche octaédrique, elle est moins délocalisée que dans une hectorite à cause de l'électronégativité du fluor (FRIPIAT, 1988). Ainsi l'effet de la localisation de la charge semble être le facteur important dans l'établissement des liaisons de l'argile (beidellite, fluorohectorite) avec les piliers Al_{13}. La cause de la stabilité dans le cas des autres argiles pontées (montmorillonite, hectorite, laponite) n'est toujours pas expliquée.

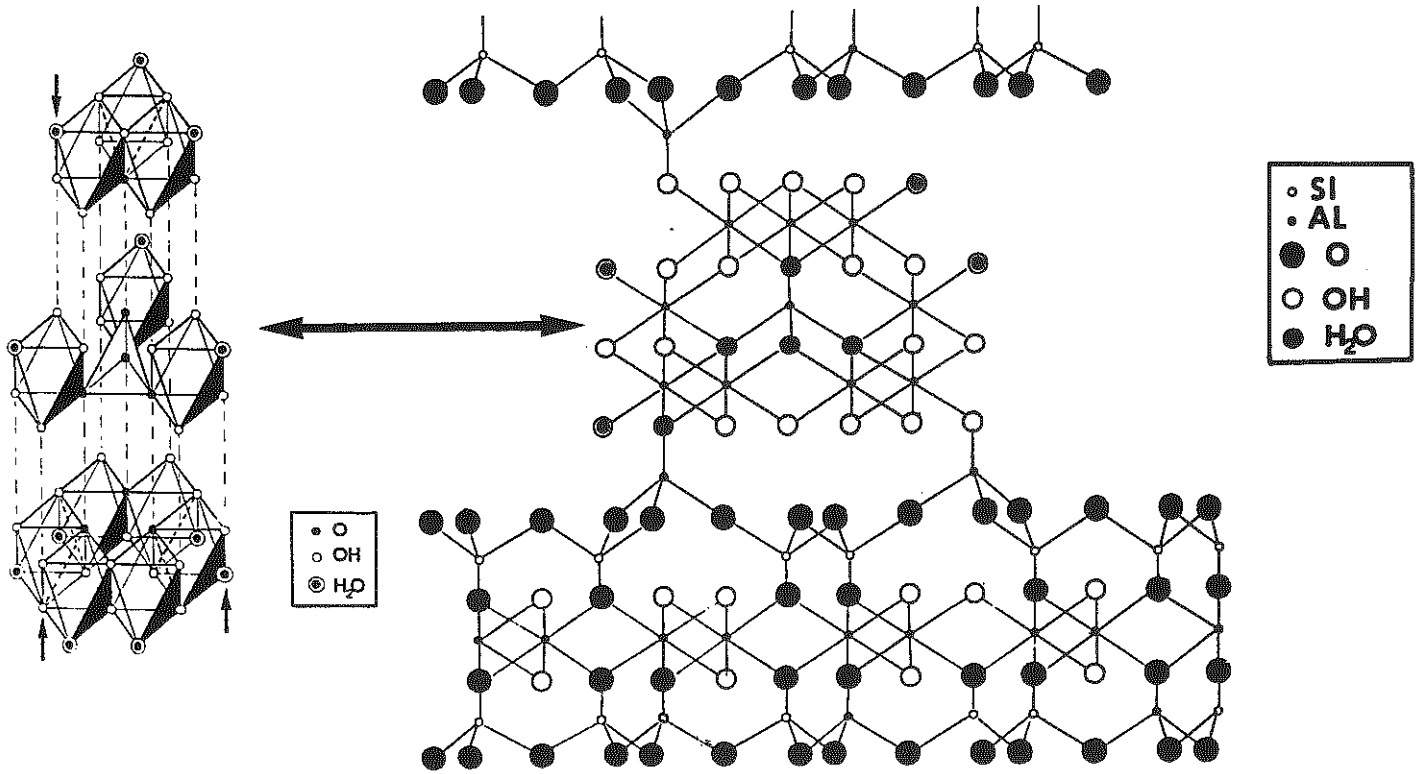
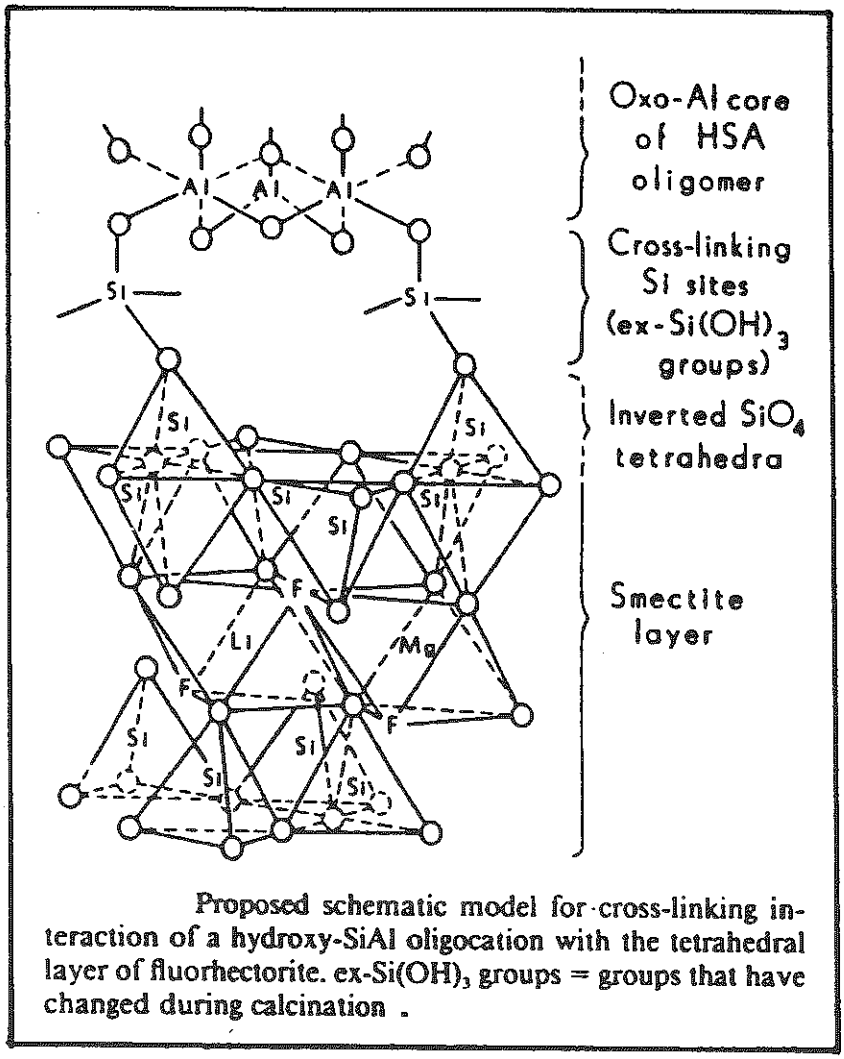


Figure 7. Pontage d'une beidellite (Plée, 1984).



Proposed schematic model for cross-linking interaction of a hydroxy-SiAl oligocation with the tetrahedral layer of fluorhectorite. ex-$Si(OH)_3$ groups = groups that have changed during calcination .

Figure 8. Modèle schématique d'une fluorohectorite pontée par un hydroxy-silicoaluminium (Sterte et Shabtaï, 1987).

Plus récemment STERTE et SHABTAI (1987) signalent une argile pontée calcinée avec une exceptionnelle stabilité et une acidité très élevée ; il s'agit d'une fluorohectorite pontée avec un hydroxy silicoaluminium. Ils proposent un mécanisme de pontage avec une forte liaison covalente entre le Si du polymère et le Si de la couche tétraédrique (Figure 8).

TENNAKOON et al. (1986) ont essayé d'élucider ce mécanisme en étudiant par différentes techniques (DRX à temperature variable, IR, RMN) l'effet de la calcination d'une montmorillonite et d'une hectorite pontées.

Leurs conclusions sont qu'au-delà de 500°C et même jusqu'à 700°C, le polymère Al_{13} transformé en colonnes d'oxydes d'alumine γ est lié directement aux cations de la couche octaédrique (Al ou Mg) à travers une liaison oxygène. En fait, la couche octaédrique se déshydroxyle par diffusion des protons provenant de la conversion du polymère en oxydes mais aussi par condensation des OH des feuillets argileux avec les OH terminaux des cations polymériques, ce qui conduit à une véritable liaison aux oxydes des piliers de chaque côté de la surface interlamellaire. Un véritable pont est formé ; cette vue semble plus proche de la réalité et explique à la fois les transformations structurales du support (Al octaédrique devient pentacoordinné) du polymère et la stabilité observée après calcination de l'argile pontée.

V - APPLICATIONS CATALYTIQUES

L'utilisation des argiles à piliers en catalyse passe par la connaissance de la nature du pilier calciné (qui serait alors dans les mêmes conditions qu'après activation thermique dans une atmosphère contrôlée).

L'intérêt des argiles à piliers est d'avoir une nouvelle classe de tamis moléculaires présentant des tailles de pore sur mesure adaptée à chaque réaction catalytique envisagée. De plus, ces argiles à piliers présentent en général deux types d'acidité (LEWIS et BRONSTED) avec une légère dominance de sites acides de Lewis. FREEMAN (1971) montre théoriquement qu'un site actif dans un environnement confiné réagit différemment qu'un site actif sur support libre.

Les applications sont diverses et la littérature est abondante (ADAMS, 1987 ; FIGUERAS, 1988). Le but ici n'est pas de faire une énumération des réactions de craquage, de catalyse acide et bien d'autres.

Cependant, la compréhension des mécanismes impliqués dans chaque réaction catalytique donnée est nécessaire (mais pas toujours facile), afin de pouvoir optimiser le catalyseur adéquat à chaque application.

BIBLIOGRAPHIE

ADAMS J.M. (1987). Synthetic organic chemistry using pillared, cation exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts. A Review. Applied Clay Science, 2, 309-342.

AKITT J.W. and FARTHING A. (1978). New ^{27}Al NMR studies of the hydrolysis of aluminium(III) cations. J. Magn. Res., 32, 345-350.

AKITT J.W. and FARTHING A. (1981-a). Aluminium-^{27} nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium III. Part 2. Gel-permeation chromatography. J. Chem. Soc., Dalton Trans.,1606-1608.

AKITT J.W. and FARTHING A (1981-b). Aluminium-^{27} nuclear magnetic resonance. Studies of the hydrolysis using sodium carbonate. J. Chem. Soc, Dalton Trans., 1617-1623.

AKITT J.W. and FARTHING A. (1981-c). Aluminium-^{27} nuclear magnetic resonance of the hydrolysis of aluminium III. Part 5. Slow hydrolyse using aluminium metal.J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1624-1628

ALLAN J.E.M., COEY J.M.D., DOFF D.H. and CANGAS N.H.J. (1987). Preparation and characterisation of iron oxide pillared montmorillonite. Summaries Proceedings. The sixth Meeting of the European Clay Groups, Séville, Espagne, 71-73.

* ATKINS M.P. (1984). Modified clay.
U.K. Patent N°2 151 603 A (The British Petroleum Company, G.B.)

* ATKINS M.P. (1985). Stabilised pillared layered clay, process for its production and uses thereof.
European Patent N°0 130 055 (The British Petroleum Company, G.B.).

BAES C.F.Jr and MESMER R.E. (1976). The hydrolysis of cations. Ed : John Wiley and Sons. Inc. Wiley-Interscience, 489 p.

BARTLEY G.J.J. and BURCH R. (1985). Zr-containing pillared interlayer clays. Part III. Influence of method of preparation on the thermal and hydrothermal stability. Applied Catalysis, 19, 175-185.

BARTLEY G.J.J. (1988). Zirconium pillared clays. Catalysis today, 2 233-241.

BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F. and POIRIER J.E. (1980). Studies of hydrolyzed aluminium chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solution. J. Physical Chemistry, 84, 2933-2939.

BOTTERO J.Y., AXELOS M., TCHOUBAR D., CASES J.M., FRIPIAT J.J. and FIESSINGER F. (1987). Mechanism of formation of aluminium trihydroxide from Keggin Al_{13} polymers. J. Coll. Interf. Sci., 117, 47-57.

BOTTERO J.Y., BRUANT M. and CASES J.M. (1988). Interactions between hydroxy-aluminium species and homoionic Na-and Ca-montmorillonite particles, as manifested by ζ porential, suspension stability and X-ray diffraction. Clay Minerals, 23, 213-224.

BRECK D.W. (1980). Potential uses of natural and synthetic zeolites in industry.(in) The Properties and applications of zeolites.Ed :Twonsend, 391-422.

BRINDLEY G.W. and SEMPELS R.E. (1977). Preparation and properties of same hydroxy-aluminium beidellites. Clays and Clay Minerals, 12, 229-237.

BRINDLEY G.W. and YAMANAKA S. (1979). A study of hydroxy-chromium

montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. Am. Miner., 64, 830-835.

BRINDLEY G.W. and KAO C.C. (1980). Formation, composition, and properties of hydroxy-Al and hydroxy-Mg-montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 28, 435-443.

BROWN W.M., MACKENZIE K.J. and MEINHOLD R.H. (1987). The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR. Journal of Materials Science, 22, 1265-1275.

BURCH R. and WARBURTON C.I. (1986). Zr-containing pillared interlayer clays. Journal of Catalysis, 97, 503-510.

BURCH R. and WARBURTON C.I. (1987-a). Pillared clays as demetallisation catalysts. Applied Catalysis, 33, 395-404.

BURCH R. and WARBURTON C.I. (1987-b). Sulphide pillared interlayer clays. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 117-118.

CARRADO K.A., KOSTAPAPAS A., SUIB S.L. and COUGHLIN R.W. (1986-a). Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions. Solid State Ionics, 22, 117-125.

CARRADO K.A., SUIB S.L., SKOULARIKIS N.D. and COUGHLIN R.W. (1986-b). Chromium(III) - Doped Pillared Clays (PILC's). Inorg. Chem., 25, 4217-4221.

CHRISTIANO S.P., WANG J. and PINNAVAIA T.J. (1985). Intercalation of niobium and tantalum $M_6Cl_{12}^{n+}$ cluster cations in montmorillonite : a new route to pillared clays. Inorg. Chem., 24, 1222-1227.

CHRISTIANO S.P. and PINNAVAIA T.J. (1986). Intercalation of molybdenum cations containing the Mo_6Cl_8 cluster core. Journal of Solid State Chemistry, 64, 232-239.

DIDDAMS P.A., THOMAS J.M., JONES W., BALLANTINE J.A. and PURNELL J.H. (1984) Synthesis, characterisation, and catalytic activity of beidellite-montmorillonite layered silicates and their pillared analogues. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1340-1342.

EDELMAN C.H. and FAVEJEE J.C.L. (1940). On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. Acta. Crystallogr., 102, 417-431.

ENDO T., MORTLAND M.M. and PINNAVAIA T.J.(1980). Intercalation of silica in smectites. Clays and Clay Min.., 28, 105-110.

ENDO T., MAORTLAND M.M. and PINNAVAIA T.J.(1981) - Properties of silica intercalated in smectites. Clays and Clay Min., 29, 153-156.

FIGUERAS F. (1988). Pillared clays as catalysts. Cat. Rev. Sci. Eng., 30, 457-499.

FREEMAN M.P. (1971). Physical enhancement of high-temperature heterogeneously catalyzed by reaction rates in molecular-scale capillaries. J. of Colloid and Interface Science, 37, 760-767.

FRIPIAT J.J. (1988). High resolution solid state NMR of pillared clays. Catalysis today, 2, 281-295.

GILSON J.P., EDWARDS G.C., PETERS A.W., RAJAGOPALAN K., WORMSBECKER R.F., ROBERIE T.E. and SHATLOCK M. (1987). Penta-co-ordinated Aluminium in Zeolites and aluminosilicates. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 91-92.

GORDON R.E. (1987). Highly dispersed metals in pillared clays properties as Fischer-Tropsch catalysts. Chemistry Inorganic. Dissertation Abstracts 47, 4872-B - 4873-B.

* HOPKINS P.D., MEYERS B.L. and VAN-DUCH D.M. (1984). Chromium-expanded smectite clay.
U.S. Patent 4 452 910.

HOUDRY E., BURT W.F., PEW A.E. and PETERS W.A. Jr.(1938). Catalytic processing by the Houdry process. National Petroleum News R 570-R 580.

*JACOBS P., PONCELET G., SHUTZ A. (1983). Procédé de préparation d'argiles pontées, argiles préparées par ce procédé et applications des dites argiles
European Patent N° 0 073 718.

JOHANSSON G. (1960). On the crystal structure of some basic aluminium salts. Acta Chem. Scand., 14, 771-773.

LAHAV N. and SHANI U. (1978). Cross-Linked Smectites II Flocculation and microfabric characteristics of hydroxy-aluminium-montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 26, 116-124.

LAHAV N., SHANI U. and SHABTAI J. (1978). Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 26, 107-115.

LOEPPERT R.H. JR, MORTLAND M.M. and PINNAVAIA T.J. (1979). Synthesis and properties of heat-stable expanded smectite and vermiculite. Clays and Clay Min., 27, 3, 201-208.

MANOS C.G., MORTLAND M.M. and PINNAVAIA T.J. (1984). Tris(acetylacetonato)silicon IV binding to montmorillonite and hydrolysis to interlayer silicic acid. Clays and Clay Minerals, 32, 93-98.

MURALI D.G., VITTAL M. and NARANDRA BABU T.G. (1986). Preparation and characterization of iron-bidimensional zeolitic montmorillonite. Stud. Surf. Sci. Cat., 28, 145-152.

* NADEAU P.H. (1985). Clay films and applications.
U.K. Patent N° 2 175 889 A (Nat. Res. Dev. Corp. London).

OCCELLI M.L. and TINDWA R.M. (1983). Physico-chemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminium pillars. Clays and Clay Minerals, 31, 22-38.

OCCELLI M.L. (1986). New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts. J. of Molecular Catalysis 35, 377-389.

OCCELLI M.L. and FINSETH D.H. (1986). Preparation and characterization of pillared hectorite catalysts. J. of Catalysis 99, 316-326.

PINNAVAIA T.J.(22 Avril 1983). Intercalated clay catalysts, Science, 220, N°4595,365-371.

* PINNAVAIA T.J., MORTLAND M.M. and ENDO T. (4 Janvier 1983). Silica clay complexes.
U.S. Patent N°4 367 163.

PINNAVAIA T.J. (1984). Preparation and properties of pillared and delaminated clay catalysts. Heterog. Catal. Ed. Shapiro, Proc. Symp. nd.Univ. Coop. program. dep. Chem. Texas A/M Univ. Press. 142-164.

PINNAVAIA T.J., TZOU M.S., LANDAU S.D. and RAYTHATHA R.H. (1984-a). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminium. J. of Molecular Catalysis, 27, 195-212.

PINNAVAIA T.J., RAINEY V., TZOU M.S. AND WHITE J.W. (1984-b). Characterization of pillared clays by neutron scattering.J of Molecular

Catalysis, 27, 213-224.

PINNAVAIA T.J., LANDAU S.D., TZOU M.S., JOHNSON I.D. and LIPSICAS M. (1985-a). Layer Cross Linking in Pillared Clays. J. Am. Chem. Soc., 107, 7222-7224.

PINNAVAIA T.J., TZOU M.S. and LANDAU S.D. (1985-b). New Chromia pillared clay catalysts. J. Am. Chem. Soc., 107, 4783-4785.

PINNAVAIA T.J. (1986). Pillared clays : synthesis and structural features. Chemical reactions in organic and inorganic constrained systems. Ed. Setton R, 151-164.

* PINNAVAIA T.J. and JOHNSON I.D. (4 Nov.1986). Pillared interlayered clays and method of preparation.
U.S. Patent N° 4 621 070.

* PINNAVAIA T.J. and RAYTHATHA R.H. (16 Décembre 1986). Delaminated Clay Materials.
U.S. Patent N° 4 629 712.

* PINNAVAIA T.J., TZOU M.S. and LANDAU S.D. (12 Mai 1987). Pillared and delaminated clays containing chromium.
U.S. Patent n° 4 665 045.

* PINNAVAIA T.J.and TZOU M.S. (12 Mai 1987). Pillared and delaminated clays containing iron.
U.S. Patent N° 4 665 044.

PLEE D. (1984). Thèse de Docteur-Ingénieur, Université d'Orléans. Synthèse et caractérisation de composés d'insertion de smectites.

PLEE D., BORG F., GATINEAU L. and FRIPIAT J.J. (1985). High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. J. Am. Chem. Soc., 107, 2362-2369.

RIGHTOR E.G. and PINNAVAIA T.J. (1987). Stem studies of ruthenium dispersed on a pillared clay Fischer-Tropsch catalyst. Ultramicroscopy 22, 159-174.

ROBERTSON R.H.S. (1986). Fuller's earth. A history of calcium montmorillonite. Ed. : Volturna Press. U.K. 421 p.

* SHABTAI J. and LAHAV N. (1980). Cross-linked montmorillonite molecular sieves.
U.S. Patent n° 4 216 188.

SHABTAI J., LAZAR R. and OBLAD A.S. (1981). Acidic forms of cross-linked smectites - A novel type of cracking catalysts. Proc. 7th Int. Congress Catal. Tokyo, Ed. Seiyama T. and Tanabe K., Kodansha-Elsevier, 828-837.

SCHUTZ A., PLEE D., BORG F., JACOBS P, PONCELET G. and FRIPIAT J.J. (1987). Acidity and catalytic properties of pillared montmorillonite and beidellite. Proc. Int.Clay Conf. Denver (1985 Eds : L.G. Shultz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton. The Clay Minerals Society, 305-310.

SOLIN S.A. (1986). Intercalation in layered materials. Ed. M.S. Dresselhaus, N.Y., 145 P.

STERTE J. (1986). Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 34, 658-664.

STERTE J. and SHABTAI J. (1987). Cross-linked smectites. V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminium montmorillonites and fluorhectorites. Clays and Clay Min., 35, 429-439.

SUZUKI K., MORI T., KAWASE K., SAKAMI H. and LIDA S. (1988). Unique pore

structure formed in montmorillonite in the presence of polyvinyl alcohol and aluminium chlorohydroxide. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 122-123.

TENNAKOON D.T.B., JONES W. and THOMAS J.M. (1986).Structural aspects of metal-oxide-pillared sheet silicates. J. Chem. Soc. Far. Trans. 1, 82, 3081-3095.

THENG B.K.G. (1974). The chemistry of clay-organic reactions. Ed : Adam Helger, London, 343 p.

THENG B.K.G. (1979). Formation and properties of clay-polymer complexes. Ed : Elsevier Scientific publishing company. North Holland Inc. 362 p.

TZOU M.S. (1983). Ph. D Thèse, Université de Michigan. Clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers.

TZOU M.S. and PINNAVAIA T.J. (1988). Chromia pillared clays. Catalysis today, 2, 243-259.

VAN DAMME H. and FRIPIAT J.J. (1985). A fractal analysis of adsorption processes by pillaring swelling clays. J. Chem. Phys., 82, 2785-2789.

* VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J., MAGEE S.J. Jr. (27 Nov. 1979). Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents. U.S. Patent N°4 176 090.

VAUGHAN D.E.W. and LUSSIER R.J. (1980). Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC). Proc. Int. Conf. zeolites 5th Ed : Reed Lovat M.C. Heyden, 94-101.

* VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J. and MAGEE J.S. Jr. (1981-a). Pillared interlayered clay products. US Patent N°4 271 043.

* VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J. and MAGEE J.S. Jr. (1981-b). Stabilized pillared interlayered clays. US Patent N° 4 248 739.

* VAUGHAN D.E.W. (1987). Multimetallic pillared interlayered clay products and processes. US Patent N° 4 666 877.

VAUGHAN D.E.W. (1988). Pillared clays : a historical perspective. Catalysis today 187-198.

YAMMANAKA S. and BRINDLEY G.W. (1978). Hydroxy-nickel interlayering in montmorillonite by titration method. Clays and Clay Min., 26, 21-24.

YAMANAKA S. and BRINDLEY G.W. (1979). High surface area solids olbtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride.Clays and Clay Min., 27, 119-124.

YAMANAKA S., YAMASHITA G. and HATTORI M. (1980). Reaction of hydroxy-Bismuth polycations with montmorillonite. Clays and Clay Min., 28, 281-284.

YAMANAKA S., TADAHIRA D., SAKO S. and HATTORI M. (1984). High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. Mat. Res. Bull., 19, 161-168.

* YAMANAKA S., HATTORI M. and SUZUKI Y. (1986). Metal alkoxide modified clays. U.K. Patent N° 2 176 772 A (F.J. Cleveland Company, London)

YAMANAKA S., NUMATA K. and HATTORI M. (1987-a). Hydroxy copper interlayering in montmorillonite by the titration method. Proceeding of the International Clay Conference, Denver, 1985. Ed. Schultz M.G.,

Van Olphen H and Mimpton F.A., 273-276.

YAMANAKA S., NISHIKARA T., HATTORI M. and SUZUKI Y. (1987-b)). Preparation and properties of titania pillared clay. Materials Chemistry and Physics, 17, 87-101.

ZONGHUI L. and GUIDA S. (1985). Factors affecting acidity and basal spacing of cross-linked smectites. in Studies in Surface Science and Catalysis 24 "Zeolites", Ed. Drazoj B. Hocevar S. And Pejovnik S., 493-500.

CHAPITRE III

APPLICATION AUX ARGILES DES SOLS.

GENESE, NATURE ET ROLE DES CONSTITUANTS ARGILEUX DANS LES PRINCIPAUX TYPES DE SOLS DES ENVIRONNEMENTS VOLCANIQUES INSULAIRES

M. ROBERT, A. HERBILLON

I. INTRODUCTION

Nous nous proposons, dans cette communication, d'illustrer par des exemples, les raisons pour lesquelles les pédologue portent aux minéraux des argiles un intérêt tout particulier.

En toute généralité, il est évident que la première de ces raisons découle de la place même qu'occupe le sol dans le cycle géologique. Le sol est, en effet, un des compartiments de ce cycle où, suite aux phénomènes d'altération, des argiles naissent et/ou se transforment. L'étude de ces constituants est donc, en pédologie, une des démarches permettant de retracer l'histoire des sols et d'expliquer leur répartition, que ce soit à l'échelle d'une unité de paysage ou d'un continent. En d'autres mots, les pédologues étudient les argiles des sols parce qu'ils espèrent y lire un message utile à la compréhension de la genèse des sols.

L'étude des argiles des sols peut (et sans doute doit) aussi découler de considérations plus utilitaristes. Dans les sols, les constituants les plus petits, colloïdes des minéraux et organiques, sont responsables de propriétés qui modulent le devenir de nombre de substances utiles, eau, ions, pesticides par exemple.

Une bonne gestion de la ressource sol exige donc la connaissance de ces propriétés et cette démarche passe aussi par l'étude des propriétés des argiles.

Il existe des environnements où il est plus aisé que dans d'autres de faire percevoir le caractère tout à fait complémentaire des démarches génétiques et "utilitaristes" mentionnées ci-dessus. Ces environnements sont ceux où sur de courtes distances, existent d'importants gradients parmi les facteurs externes (JENNY, 1941) qui président à la genèse et à l'évolution des sols : température, précipitations, végétation,

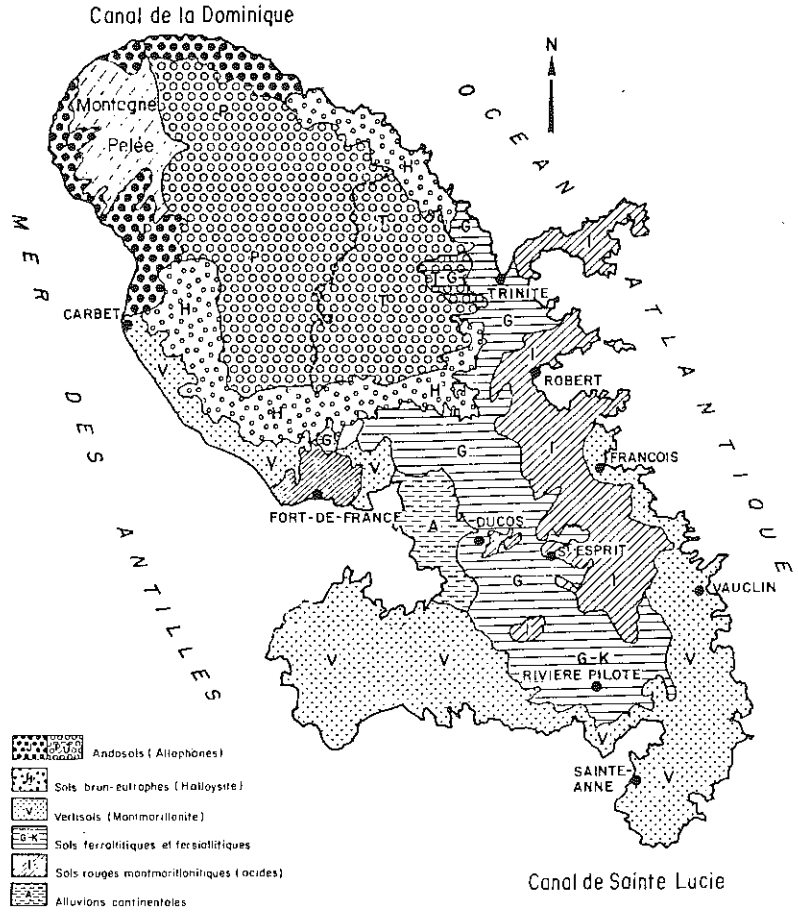


Fig. 1 — Carte schématique des sols de la Martinique (Antilles).
Schematic pedological map of Martinique (Antilles).

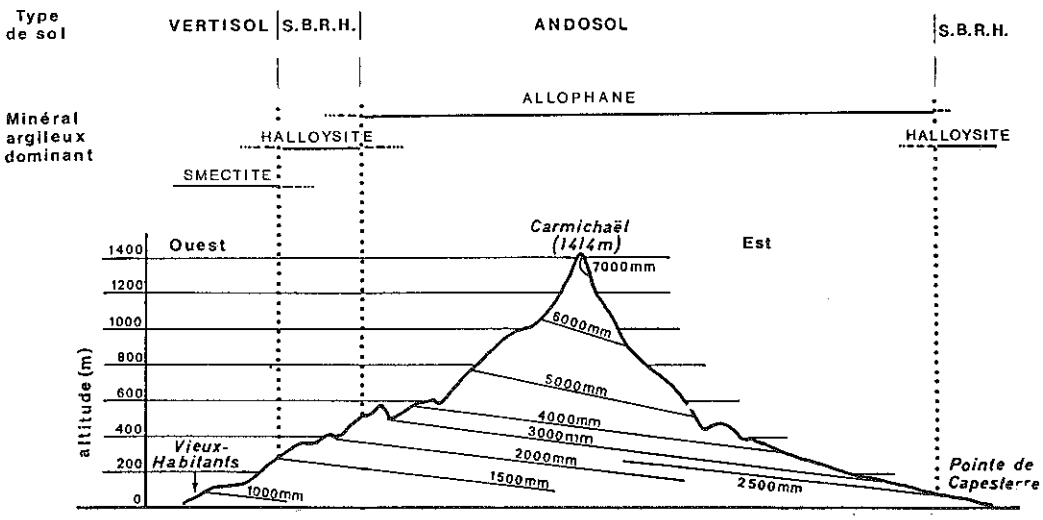


Fig. 2 : Répartition des sols et leur constituants en fonction de la pluviométrie (Guadeloupe - Basse Terre)

roche-mère et durée de la pédogenèse. En effet, en réponse à la diversification de ces facteurs, apparaissent des sols et des constituants doués de propriétés très contrastées.

C'est pour cette raison que nous traiterons ici des argiles des sols des environnements volcaniques. Les roches volcaniques ont une assez large répartition le long des grandes plaques, dans la zone du rif Africain, dans la zone circum Pacifique du côté Asie ou du côté Amérique. Elles donneront partout des sols ayant des constituants et des propriétés particulières.

II. PRESENTATION DE SEQUENCES DE SOLS VOLCANIQUES EN MILIEU TROPICAL

Dans la plupart des environnements volcaniques, tout particulièrement en milieu insulaire tropical (exemples : Les Antilles, La Réunion et encore Hawaï, Les Canaries, Madère, Vanuatu, etc...), on observe d'importants gradients climatiques (précipitations et températures) en fonction de deux paramètres : l'altitude et l'exposition aux alizés ou aux vents de mousson (Fig.1 et 2). En outre, les matériaux donnant naissance aux sols ont souvent des âges différents et ils peuvent être très altérables (cendres volcaniques), mais néanmoins chimiquement contrastés. En conséquence, les sols qui s'y développent sont diversifiés et s'organisent généralement en séquences plus ou moins complexes (climatoséquences, toposéquences, chronoséquences ou le plus souvent chrono-climato-toposéquences) qui permettent d'évluer les effets spécifiques de différents facteurs de formation.

Des travaux consacrés à l'étude telles séquences de sols (e.a. COLMET DAAGE & LAGACHE, 1965 aux Caraïbes, QUANTIN et al. (1978) aux Canaries et à Vanuatu, ZEBROWSKY (1975) et RAUNET (1988) à La Réunion), il ressort clairement aujourd'hui que leur complexe d'altération peuvent être rangés sous trois grandes catégories :

- Complexe d'altération **andique**, caractéristique de sols morphologiquement peu différenciés appelés Andosols.

- Complexe d'altération **monosiallitique** où dominent des minéraux 1:1 halloysitiques, voire kaolinitiques, caractéristiques des sols brunifiés ou ferrallitiques.

- Complexe d'altération **bisiallitique** dominé par les smectites et caractéristique des Vertisols.

Dans ce type d'environnement, les minéraux du complexe d'altération sont de très bons indicateurs des conditions de milieu et de la durée de la pédogenèse. Le complexe d'altération andique est l'apanage de sols jeunes (< 5000 ans) développés sur des matériaux très altérables (verres pyroclastiques par exemple) en conditions humides. Les minéraux du complexe d'altération monosiallitique indiquent soit une pluviométrie plus faible que le complexe d'altération précédent, soit une durée de pédogenèse plus longue, soit les deux. Avec l'âge, les halloysites y cèdent progressivement la place aux kaolinites. Enfin, le complexe d'altération bisiallitique est l'indicateur d'un climat à saisons contrastées et/ou de positions topographiques de bas de pente. Ces conditions sont en effet favorables au confinement des solutions nécessaires pour la néoformation des smectites.

III. LES CONSTITUANTS MINERAUX DES GRANDS TYPES DE SOLS DES ENVIRONNEMENTS VOLCANIQUES

A. Les Andosols

Ce sont des sols dont la fraction la plus fine (colloïdale) est constituée majoritairement de minéraux non cristallisés ou cristallisés à courte distance. La matière organique est abondante et souvent intimement associée aux constituants minéraux. Ces derniers forment toute une gradation de cristallinité croissante depuis les polycations et gels sensu stricto formés de sphères de 5 à 100 nm de diamètre (EGGLETON, 1987) jusqu'aux composés cristallisés à courte ou à longue distance. Selon la composition chimique, on peut distinguer deux familles principales de minéraux cristallisées à courte distance et les familles de phyllosilicates cristallisés à longue distance (Fig.3 et tableau 1).

Dans le système SiO_2, Fe_2O, H_2O, apparaissent les ferrihydrites qui peuvent être plus ou moins siliceuses. Il s'agit d'oxydes de fer hydratés dont la maille cristalline présente des analogies avec celle de l'hématite (CHUKROV et al.,1973 ; COMBES, 1988). Le silicium présent dans ces minéraux est adsorbé sur leur surface et non pas structural. Il

contribue, au même titre que nombre d'autres impuretés minérales (ions PO_4 notamment) ou organiques, à stabiliser l'état "amorphe" de ce minéral. L'aluminium des ferrihydrites par contre, peut être structural.

TABLEAU 1

Classification et nomenclature des minéraux argileux "mal cristallisés"

SiO_2/Al_2O_3 ratio	Brown (1955)	Present
∞	Opaline silica	Opaline silica
2	Allophane	Allophane
1		Imogolite
		Allophane-like constituents
0.25		
0	Kliachite	?

SiO_2/Fe_2O_3 ratio	Brown (1955)	Present
∞	Opaline silica	Opaline silica
4		Poorly ordered nontronite, Fe-saponite etc.
2	Hisingerite	
1.5		
1		Si-containing ferrihydrite
0.5		
0	Limonite	Poorly ordered goethite, lepidocrocite etc
		Ferrihydrite

Il semble encore exister une controverse quant à savoir ce que sont exactement les hisingérites. Pour BRIGATTI (1982), les hisingérites seraient des smectites très mal cristallisées, soit trioctaédriques (Fe-saponites), soit dioctaédriques (nontronites). Plus récemment, EGGLETON (1987) appelle hisingérite un oxyde mixte Fe-Si qui, en microscopie électronique à haute résolution, possède une morphologie en sphères creuses semblable à celle de certaines ferrihydrites siliceuses. Dans le même travail, une autre hisingérite semble cependant déjà contenir des feuillets de nontronite.

La séquence minéralogique la plus typique des andosols est représentée par la **séquence alumineuse**. Signalons qu'au laboratoire, on peut synthétiser une variété continue d'aluminosilictes dans la séquence Si--->Al, par contre, dans le milieu naturel, on ne connaît pour l'instant, que quelques termes. On sait cependant, qu'il existe des opales siliceuses (sphères de 2 à 5 µm formées de petites sphères de 2 à 10 nm) et d'autres alumineuses avec une structure très proche de

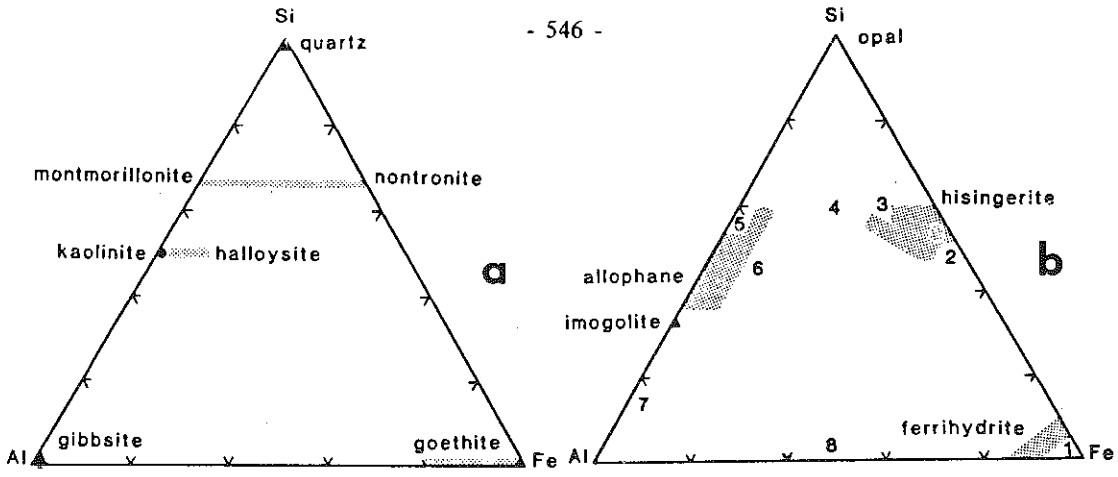


Fig. 3 :
Diagramme triangulaire de composition Si Al Fe
a) Minéraux cristallisés
b) Minéraux non cristallisés ou paracristallins

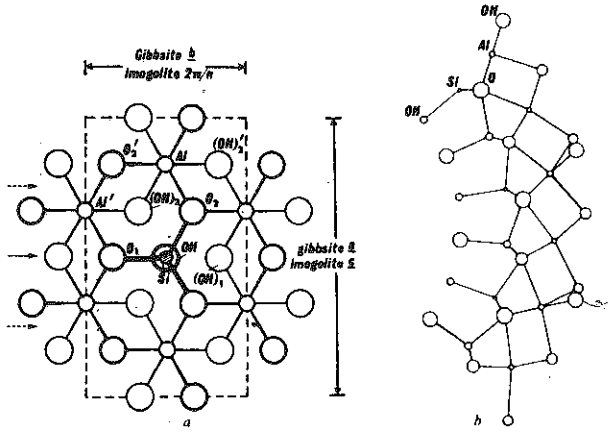


Fig.4-a) Structure de l'imogolite en relation avec celle de la gibbsite les Si-OH externes sont omis pour l'imogolite
b) Courbure de la couche gibbsitique provenant de l'ajustement aux tétraèdres SiO_3OH
Projection selon l'axe c de l'imogolite (selon GRADWICK et al.,1972)

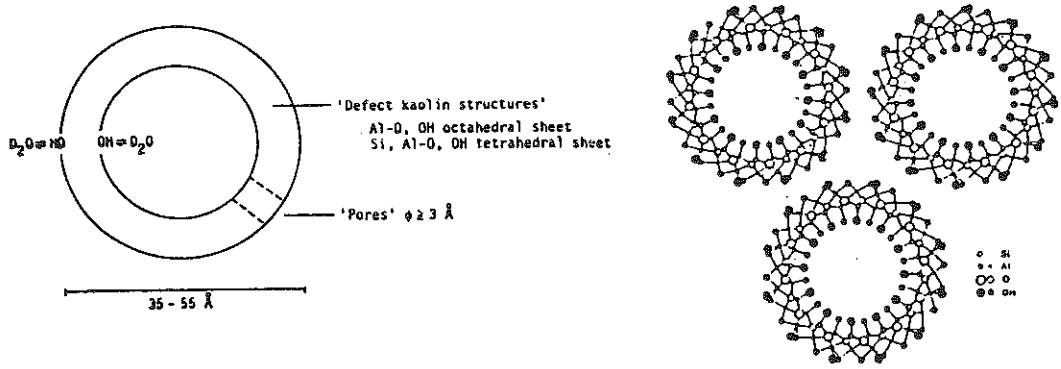


Fig. 5 - Présentation schématique d'une sphère d'allophane (à gauche) et d'une coupe de tubes d'imogolite à droite

feldspathoïdes où l'aluminium se localise dans les tétraèdres.

Les minéraux les plus typiques des andosols sont les allophanes et les imogolites. La structure de l'imogolite qui correspond à un rapport SiO_2/Al_2O_3 = 1 est la mieux connue grâce aux travaux de CRADWICK et al.(1972). L'aluminium n'y est pas localisé dans des tétraèdres, mais forme une couche gibbsitique bidimensionnelle qui enveloppe des tétraèdres de silice isolés (Fig.4).

La structure est parfaitement organisée dans deux plans de l'espace avec développement de fibres de 2,2 nm de section et de plusieurs µm de longueur : il s'agit d'une structure paracristalline et on peut déterminer l'imogolite en diffraction X par des raies assez larges, mais caractéristiques. De même, en analyse thermique différentielle, on distingue bien l'eau adsorbée des hydroxydes de constitution.

L'allophane ou plutôt les allophanes (WADA, 1977,1982), car la gamme de composition molaire SiO_2/Al_2O_3 est large (entre 2 à 1) sont constituées de petites sphères creuses de 3,5 à 5,5 nm de diamètre, constituées par une seule couche octaédrique enrobant une couche tétraédrique incomplète (Fig.5).

Pour BRINDLEY et FAUCHER, 1970 ; HEMNI et WADA, 1976 et PARFITT et HEMNI, 1980 ; PARFITT et al.,1980, les allophanes ayant les rapports molaires SiO_2/Al_2O_3 voisins de 2 auraient une structure proche d'une halloysite, avec une couche tétraédrique incomplète, celles qui ont un rapport plus bas seraient proches des imogolites (Tableau 2). Les allophanes à structure de feldspathoïde, donc proches des opales alumineuses exigent des conditions de genèse alcalines qui ne se produisent pas dans les sols, par contre, des substitutions de l'aluminium seraient possibles dans la couche tétraédrique des allophanes type halloysite (OKADA et al.,1975). Les constituants appelés "allophane like" par WADA (1982) seraient très proches des polymères mixtes d'aluminium et de silicium.

TABLEAU 2

Formules structurales pour l'imogolite, l'allophane et la kaolinite

Imogolite	Allophane		Allophane		Kaolinite	
6OH (-6)	4OH, $2H_2O$	(-4)	2OH, H_2O	(-2)	6OH	(-6)
4Al (+12)	3Al	(+9)	1Al	(+3)	4Al	(+12)
6O (-12)	2O, 4OH	(-8)	1O, 2OH, H_2O	(-4)	4O, 2OH	(-10)
2Si (+8)	2Si, 1Al	(+11)	2Si, 1Al	(+11)	4Si	(+16)
2OH (-2)	3O, 2OH, H_2O	(-8)	3O, 2OH, H_2O	(-8)	6O	(-12)
a[2] 1.0	1.0		2.0		2.0	
b 2.0	2.5		3.0		2.0	

1) The numbers in parentheses indicate the number of electric charges.
2) a: SiO_2/Al_2O_3 molar ratio. b: $H_2O(+)/Al_2O_3$ molar ratio.

Les méthodes spectroscopiques, en particulier la spectroscopie infrarouge se révèlent très utiles pour observer, à l'échelle moléculaire, l'organisation à courte distance existant dans ces minéraux. Le tableau 3 présente les variations de fréquence observées pour la vibration Si-O : pour un composé cristallisé à courte distance comme l'ople, mais où les tétraèdres forment une charpente tridimensionnelle, la vibration apparaît à une fréquence très élevée (1100 cm^{-1}) avec un petit épaulement à 970 cm^{-1} caractérisant de vibrations Si-OH. Pour les hisingérites caractérisées par une organisation bidimensionnelle des tétraèdres la vibration Si-O est à 1020 cm^{-1} (vibration à une fréquence voisine de celle de la nontronite).

Dans le cas de la plupart des ferrihydrites, on retrouve plutôt des vibrations de basses fréquences (< 1000 cm^{-1}) caractéristiques de la liaison Si-OH, c'est-à-dire de silice externe et peu polymérisée. La fréquence augmente lorsque Si/Fe augmente en allant vers des "ferrihisingérites".

Pour la séquence alumineuse, on peut utiliser, en plus de la spectroscopie infrarouge, la RMN du solide qui permet, en particulier, de suivre la coordinence de l'aluminium (MACKENZIE et al.,1989).

L'analyse quantitative de ces constituants non cristallins implique l'utilisation de méthodes chimiques de dissolution sélective. La plus utilisée est une solution d'oxalate d'ammonium (pH 3 à l'obscurité pendant 4 h) méthode déjà

TABLEAU 3

Comparaison entre le contenu en silice et la fréquence de la bande de vibration Si-O de ferrihydrites naturelles et synthétiques (HERBILLON, 1983)

a) Fréquence des vibrations Si-O dans quelques composés repères

Composés repères	Fréquence (cm^{-1})	Attribution
Gel de silice	1100 et 970	Si-O internes Si-OH de surface
Hisingérite	1025	Si-O dans les couches tétraédriques
Nontronite	1025	de phyllosilicates 2:1 ferrifères

b) Comparaison entre le contenu en silice et la fréquence de la bande de vibration Si-O de ferrihydrites naturelles et synthétiques

1) Ferrihydrites siliceuses naturelles

Auteurs	Gamme de rapports Fe/Fe+Si couverte	Fréquence maximale observée (cm^{-1})	Fréquence minimale observée (cm^{-1})
Carlson et Schwertmann(1981)	0.82-0.90	960	955
Chids et al.(1982)	0.66-0.82	1000	965
Henmi et al.(1980)	0.66-0.95	1020	940

2) Ferrihydrites siliceuses synthétiques

Schwertmann et Thalmann (1976)	0.95	940	940
Herbillon et Tran Winh An (1969)	0.85-0.99	1000	935

utilisée par TAMM et SCHWERTMANN pour déterminer les formes d'aluminium et de fer mal cristallisées. Cette méthode (BLACKMORE, 1979) dissout également les allophanes, imogolites et leurs équivalents ferrifères. Des calculs à partir des éléments extraits (Si-Al-Fe) peuvent permettre une reconstitution approximative des minéraux présents.

B. Les sols à halloysites

Des halloysites se forment déjà dans les andosols, mais leur présence deviemdra prépondérante dès que les précipitations diminuent et/ou que l'âge du sol augmente. On trouve alors des sols parfois appelés sols bruns rouilles à halloysite (Antilles) pouvant avoir des caractères de sols ferrallitiques. Ils s'en distinguent cependant par la présence majoritaire d'halloysite (et non pas de kaolinite) associée à des oxydes et hydroxydes de fer (goethite surtout) et éventuellement d'aluminium (gibbsite). Si les échantillons n'ont pas été séchés au préalable et si on garde des conditions de forte humidité pendant les opérations nécessaires pour la séparation des argiles, on y identifie en général l'halloysite hydratée (10 A°). Si on ne contrôle pas ces conditions d'humidité, on identifiera l'halloysite déshydratée (7 A°) ou bien des espaces entre 1 et 0,73 nm qui représentent une interstratification entre des feuillets hydratés et deshydratés. La distinction par diffraction X entre l'halloysite deshydratée et la kaolinite, qui a pu prêter à confusion dans le passé est maintenant possible grâce à l'utilisation du complexe à la formamide (CHURCHAMN et al.,1984).

La quantification de l'halloysite comme celle de la kaolinite s'effectue le plus simplement par analyse thermopondérale (13,9 % de perte théorique à 50°C). On peut également déterminer les oxydes et hydroxydes associés.

Le terme d'halloysite recouvre une très grande diversité à la fois de forme, de composition et de propriétés et les connaissances ont notablement progressé à ce sujet.

a) Il y a, parmi cette famille de minéraux, une grande diversité d'habitus (depuis le faciès gromérulaire en "pelure d'oignon", jusqu'au faciès tubulaire avec grands tybes et petits tubes en passant par les "halloysites tabulaires" à

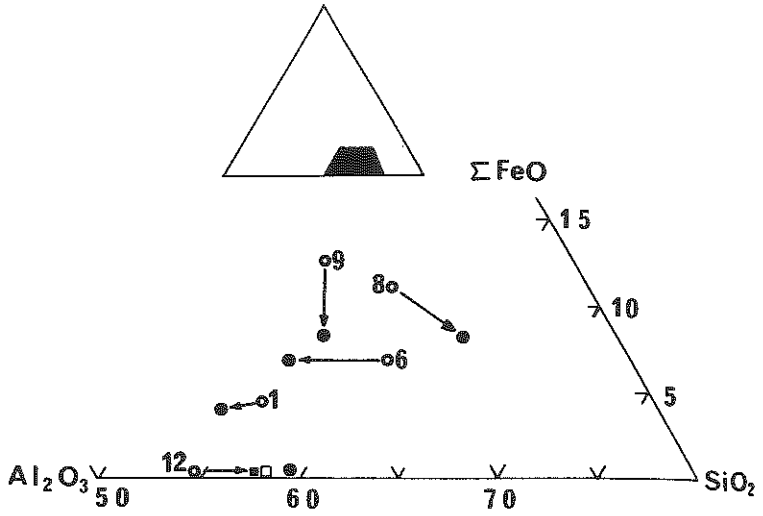


Fig.6 - Relations génétiques entre la morphologie et la composition chimique des halloysites. Les flèches indiquent des données correspondant au même échantillon "film froissé"

○ " film froissé"
● particle sphérique
■ tube long
□ tube court (TAZAKI,1981)

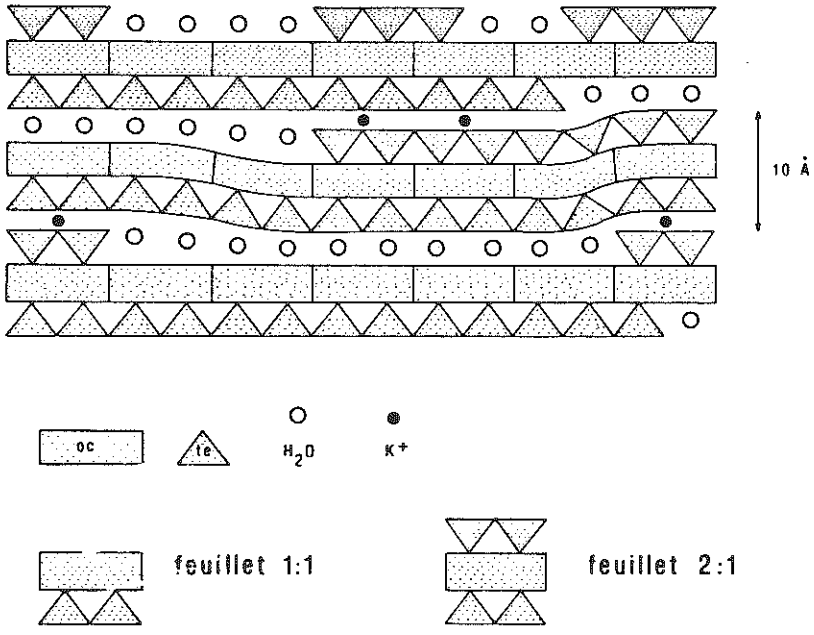


Fig. 7 - Schéma d'interstratification halloysite smectite (WADA et KAKUTO, 1985 - DELVAUX, 1988)

bords plus ou moins enroulés.

b) Il y a une grande diversité de composition cristallochimique et de nombreuses tentatives ont été faites pour établir une relation entre la composition chimique et l'habitus. Un article significatif à cet égard est celui de TAZAKI (1981) qui décrit une évolution morphologique avec différents stades d'évolution croissante : avec des agrégats d'allophanes, des films froissés, des sphères, puis des tubes de petite et de grande taille.

Pendant cette évolution, la modification chimique la plus évidente porte sur le fer qui diminue en allant des halloysites à morphologie d'allophanes aux halloysites en tubes (Fig.6). Dans cette séquence morphologique, ce sont les premiers termes qui sont les plus carctéristiques des halloysites dérivées de matériaux volcaniques. D'après des travaux récents (TAZAKI et al., 1989), des précurseurs de phyllosilicates se formeraient déjà dans les verres eux mêmes.

c) Il y a également une grande diversité de propriétés de charge et il y a eu des controverses concernant la sélectivité de fixation du potassium et la grandeur de la charge négative à attribuer à l'halloysite (NEWMAN, 1987).

A la suite des travaux de QUANTIN et al.,1984 et de DELVAUX et al.(1988,1989), il apparaît possible maintenant de distinguer les vraies halloysites qui ont une CEC inférieure à 10 meq/100 g des minéraux qui se trouvent être des minéraux interstratifiés halloysite-smectite. Les seconds, contaminés par des feuillets 2:1, peuvent avoir une charge intermédiaire entre celle des smectites et de celle de la kaolinite (30-40 meq/100 g par exemple).

La figure 7 est le schéma structural que propose DELVAUX et al.(1989) pour ces minéraux interstratifiés halloysite -smectite.

C. Les vertisols

Tant dans la classification française (CPCS, 1967) que dans la taxonomie américaine (Soil Survey Staff, 1975), les vertisols sont des sols caractérisés par une teneur élevée en argile granulométrique (au moins 35 %, mais certains vertisols contiennent 90 % d'argile). Dans leur complexe d'altération, les minéraux 2:1 dominent et dans les environnements

volcaniques, ces minéraux 2:1 sont constitués presqu' exclusivement de smectites.

PAQUET (1967) a pu montrer qu'en général les smectites des vertisols étaient riches en fer (> 20 % de fer octaédrique) et beidellitiques. Dans une revue plus récente portant sur 15 smectites de vertisols, DIXON (1982) montre que toutes sont riches en fer octaédrique (25 %), mais qu'elles se divisent à peu près à part égale entre les montmorillonites et les beidellites.

La mise en évidence d'une composition beidellitique semble d'ailleurs quelque chose d'assez typique pour les smectites des sols (WILSON, 1987)(Fig.8).

Une autre caractéristique des vertisols est la présence de 2 à 5 % de matière organique intimement liée aux constituants minéraux et qui confère aux sols une couleur noire.

Plusieurs auteurs ont mis en relation la présence de cette matière organique avec un comportement anormal lors du gonflement des smectites (1,6 nm à l'état normal, 1,8 à 2,1 nm avec l'éthylène-glycol ou le glycerol). Des hypothèses ont pu être émises sur la situation interfoliaire ou interparticules de cette matière organique.

Des travaux récents en microscopie électronique à transmission (ROBERT et al.,1989) sur la smectite des vertisols de Guadeloupe montrent que son organisation diffère assez notablement de celle d'une montmorillonite typique par l'existence de particules fondamentales à très faible extension latérale (< 100 nm) et à très petit nombre de feuillets à l'état de saturation Ca. Le quasicristal est ainsi réalisé par la superposition face-face et l'enchaînement bord-bord des petites particules élémentaires (Fig.9).

IV. RELATION ENTRE LES CONSTITUANTS MINERAUX ET LES CONDITIONS DE GENESE ET D'EVOLUTION DES SOLS

Nous avons déjà pu montrer que les sols de ces environnements sont organisés en séquences qui peuvent être fonction des conditions bioclimatiques et de la position topographique ou de l'âge ou d'une combinaison de ces trois facteurs (Fig.1-2).

La roche-mère de type volcanique avec une proportion

abondante de verres facilite la genèse de minéraux cristallisés à courte distance qui sont des phases métastables caractéristiques des sols jeunes.

Des modifications des conditions bioclimatiques peuvent impliquer des processus et des mécanismes de formation qui conduisent à la formation de minéraux plus stables.

Ainsi, en haute altitude avec une pluviométrie abondante, supérieure à 8 m et une température pouvant être basse, le processus de podzolisation peut même se développer (Fig.10). L'action des acides fulviques est prépondérante pour entraîner l'aluminium en solution et laisser en surface un horizon enrichi en phytolithes siliceux (ZEBROWSKY, 1973 ; GENSE, 1976).

Lorsque la température augmente, les composés organiques les moins agressifs se fixent sur les fractions cristallisées à courte distance : c'est le domaine des andosols où se retrouvent des Si-Al-Fe des allophanes et des imogolites (exemples de La Réunion ou des Antilles).

La formation de ces minéraux qui a été réalisée en laboratoire (FARMER et al.,1977 ; FARMER et FRASER,1979) implique une réaction entre des cations hydroxylés et l'acide silicique en solution diluée. L'imogolite se formerait en milieu plus acide, les allophanes en conditions plus alcalines.

Lorsque la pluviométrie est moins importante, les phyllosilicates cristallisés à longue distance peuvent se former avec apparition soit de monosiallites (formation d'halloysite), soit de bisiallites (formation de smectite) (Fig.10). Au sein des séquences de sols, toutes les étapes intermédiaires peuvent exister. Les allophanes pourront avoir des rapports SiO_2/Al_2O_3 de plus en plus élevés et le passage est ainsi aisé aux halloysites glomérulaires qui ont une composition analogue. Au sein des halloysites, on retrouve ensuite la séquence présentée précédemment (glomérulaire, chiffonnée, petits tubes, grands tubes), puis on passe aux kaolinites.

De même, des minéraux interstratifiés 1:1, 2:1 peuvent être détectés dans les sols bruns à halloysite (van OORT, 1988) et des interstratifiés à dominante 2:1 avec des feuillets 1:1 peuvent se retrouver dns les vertisols. Le facteur temps va jouer aussi un rôle : ainsi, sur les mêmes roches, on pourra

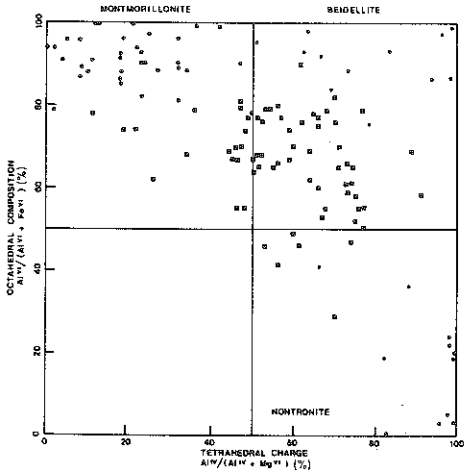


Fig.8-Composition octaédrique et charge tétraédrique relative de smectites authigènes et de smectites de sols

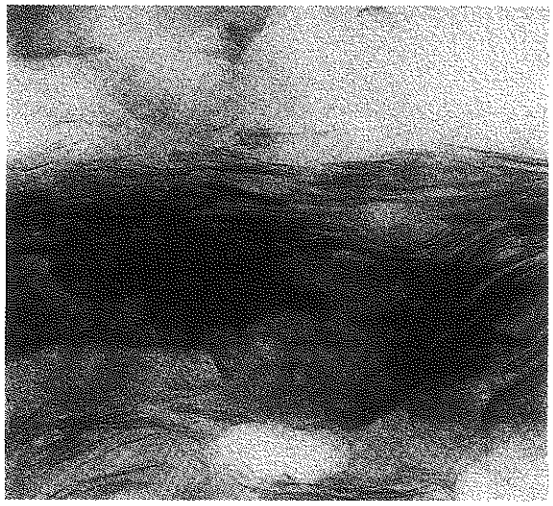


Fig. 9 - Photo d'une coupe ultramince d'une argile de vertisol (Saint-François) Guadeloupe. (photo A.M. JAUNET)

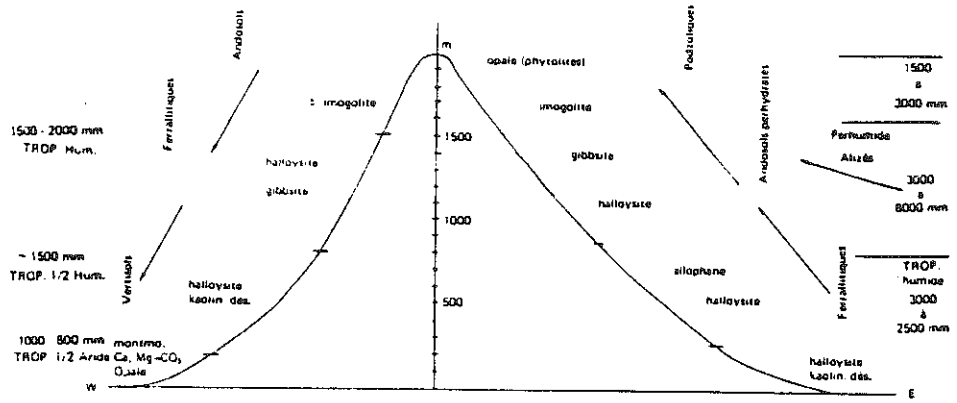


Fig 10- Séquences topoclimatiques des sols et des constituants de la Réunion

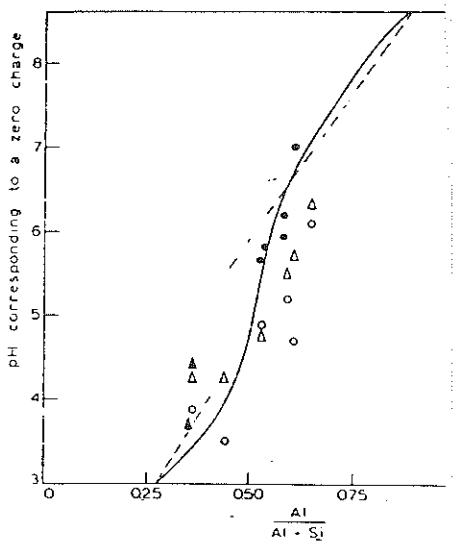


Fig.11 - Effet de la composition chimique sur le PCN d'argiles naturelles de différentes origines

trouver la formation d'halloysite à partir de 4000 ans avec un diamètre de particule qui va croître vec le temps entre 0,08 µm jusqu'à 0,4 µm. Avec le temps, la séquence peut conduire à la formation de kaolinite et de gibbsite (sols ferrallitiques sensu stricto). Au sein des profils, les minéraux sont aussi révélateurs de microsystèmes d'altération et de la concentration des solutions. Ainsi, les allophanes se forment dans la partie intérieure des fragments de verre où la concentration en Si et le pH sont plus élevés, l'imogolite se forme à l'extérieur en équilibre avec les solutions qui drainent plus rapidement. La forme et la taille des halloysites, la composition cristallochimique et la charge des smectites seront aussi un facteur révélateur des conditions de milieu, de la nature des minéraux primaires altérés de la composition de la roche et surtout de son degré de division (tuffs - ignimbrites coulées).

V. PROPRIETES DE SURFACE - SORPTION ET ECHANGE

1. Surfaces spécifiques

L'aire des surfaces développées dans chacun des sols passés en revue va dépendre de deux paramètres : leur teneur en constituants secondaires et la nature de ceux-ci.

Dans les andosols, la teneur en constituants secondaires varie avec leur degré d'évolution : les plus jeunes ont encore une texture grossière : ils sont vitreux. Il a été observé toutefois que, sous l'effet de l'altération, ces particules de verre développaient rapidement une porosité interne et donc une aire de surface certainement beaucoup plus élevée que celle que suggère leur taille. Dans les andosols plus évolués, les surfaces développées sont très élevées à cause de la petite taille des constituants qui s'y néoforment. Dans le cas des allophanes, un calcul de la surface spécifique basé sur leur morphologie (sphère creuse d'environ 5 nm de diamètre) conduit à des valeurs de l'ordre de 2000 m^2/g. Pour l'imogolite (morphologie en tubes creux de 2,2 nm de diamètre), une valeur d'environ 1400 m^2/g peut être prédite. Pour l'évaluation des aires de surface de tous les constituants à organisation cristalline à courte distnce, les méthodologies classiques de mesures de surface sont mal adaptées, car elles exigent une

deshydratation poussée de l'échantillon. Or, tous ces constituants sont des hydrates et leur dessiccation entraîne des phénomènes de frittage dont on apprécie mal l'importance. Aussi, nous pensons que les valeurs les plus élevées obtenues par la méthode EGME sur des matériaux allophaniques ($\bar{}$ 1000 m^2/g. EGASHIRA et AOMINE, 1974) sousestiment probablement leur surface réelle en condition de plein champ. PYMAN et POSNER (1978) cependant, ne sont pas de cet avis et considèrent que la méthode EGME surestime ces aires de surface. Néanmoins, tant PATERSON (1977) que ROUSSEAUX et WARKENTIN (1976) ont observé que les parois des sphères creuses constituant les allophanes sont elles-mêmes microporeuses, ce qui indiquerait que les surfaces réelles pourraient être plus élevées que celles appréciées sur la base de leur morphologie.

La détermination des surfaces spécifiques des sols à halloysite et des vertisols pose moins de problèmes. Pour les halloysites qui sont aussi des hydrates, seule leur surface externe est accessible, que l'on emploie les méthodes utilisant des corps polaires (EGME par exemple) ou l'isotherme d'adsorption de N_2. En effet, la dessiccation préalable à la mise en oeuvre de ces méthodes transforme cependant l'halloysite hydratée (10 A°) en halloysite deshydratée (7 A°). Les halloysites des sols des environnements volcaniques peuvent avoir des surfaces spécifiques très élevées pour des argiles 1:1 (80-120 m^2/g au lieu de 20-40 m^2/g pour la plupart des kaolinites de sols ferrallitiques). Ceci est en relation avec leur petite taille et leur habitus souvent sphériques.

Dans les vertisols des environnements volcaniques, on obtient des valeurs élevées de surface totale (par exemple 500-600 m^2) en bon accord avec leur texture souvent très argileuse et leur composition minéralogique essentiellement smectitique.

2. Les phénomènes de sorption et d'échange

Les propriétés de charge des trois familles de constituants caractéristiques des trois types de sols illustrés ici s'opposent par leur nature et leur grandeur. La smectite, abondante dans les vertisols, est le modèle même du colloïde minéral dont la charge négative est permanente (c'est-à-dire structurale) et élevée. Les vertisols sont en outre des sols

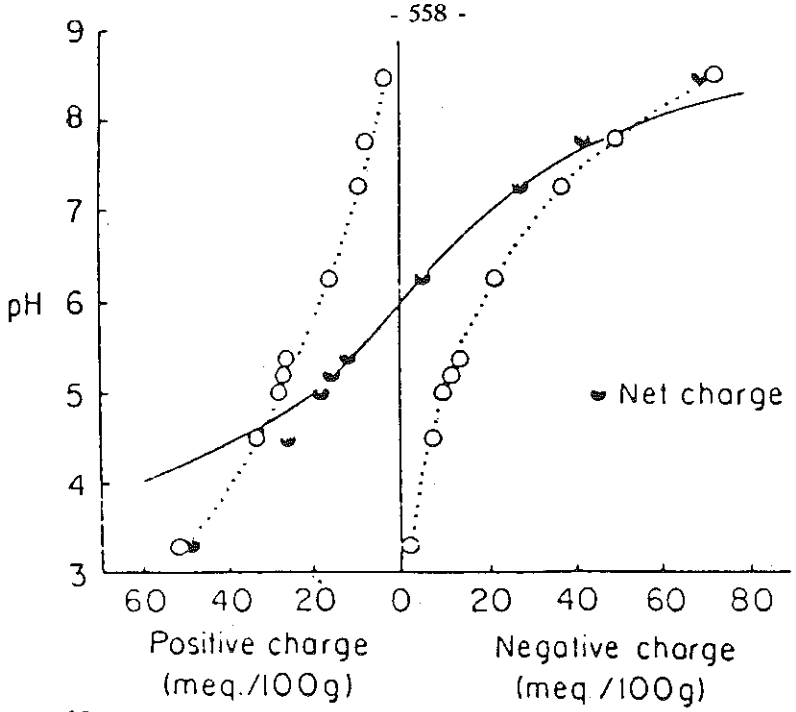


Fig.12 - Variations des charges négatives et positives d'un allophane (la ligne continue représente la charge nette calculée en utilisant les équations de NERNST et GOUY-CHAPMAN)

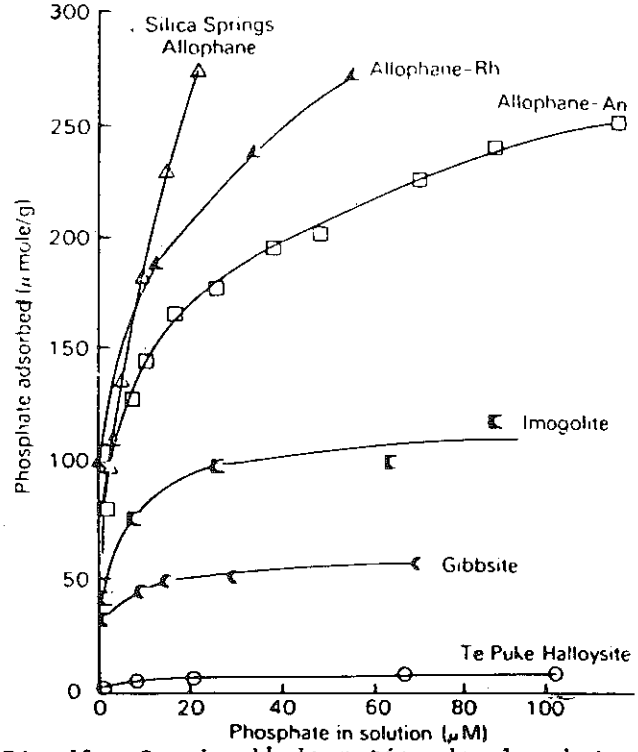


Fig. 13 - Courbes d'adsorption de phosphate réalisées en milieu 0,01 M $CaCl_2$ (16 heures) pour différents constituants présents dans les andosols (d'après CHURCHMAN and PARFITT)

chimiquement riches, leur complexe d'échange est saturé principalement par des cations alcalino-terreux (Ca^{2+} et Mg^{2+}).

L'halloysite vraie et les constituants des complexes d'altération des andosols (allophanes, imogolites, ferrihydrites) sont des colloïdes à charges variables, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges dont la grandeur et le signe peuvent varier avec les paramètres pH et force ionique des solutions avec lesquelles ces colloïdes sont en contact. Pour les colloïdes à charge variable, une caractéristique importante est la position de leur point de charge nulle (PCN). Ce point est la valeur de pH où leur CEC est égale à leur capacité à retenir des anions (AEC). La position du PCN dépend de la composition chimique de la surface du colloïde, les surfaces silicatées ont un PCN faible (< 2), les surfaces d'oxydes ont un PCN élevé (7-9). Dans les sols volcaniques où les processus de désilicification (néoformation d'oxydes et d'allophanes très alumineux aux dépens de verres), mais aussi de resilicification (néoformation d'halloysite aux dépens d'allophanes alumineux, adsorption de silice par les ferrihydrites) sont la règle, une grande variété de positions du PCN peut être attendue. La figure 11 illustre cette variabilité pour des colloïdes allophaniques de diverses provenances.

Comme le montre l'exemple présenté à la figure 12, les allophanes, vu leur petite taille et leur grande surface spécifique, possèdent une CEC et une AEC qui, tout en étant variables, snt élevées en conditions de pH normales dans les sols (pH 4,5-7). Dans les andosols, la présence de colloïdes organiques intimement associés aux colloïdes minéraux, renforce le caractère négatif des surfaces et participe ainsi à augmenter les CEC. L'andosol type, qui est un sol qui se forme sous des précipitations élevées a ses sites d'échange peu pourvus en cations. Une propriété agronomique importante des andosols est leur extrême pouvoir fixateur vis-à-vis des phosphates. Cette propriété découle à nouveau de leur minéralogie, comme l'illustre la figure 13, comparant des isothermes d'adsorption réalisées en conditions standardisées avec des constituants purifiés, ce sont les allophanes les plus alumineux qui présentent l'affinité la plus élevée vis-à-vis

des ions phosphates. Sur ces surfaces à charges variables, les anions phosphates subissent une adsorption sélective qui a notamment pour effet de déplacer la valeur de PCN vers des pH moins élevés et donc d'augmenter la CEC. Les anions organiques silicates et sulfates subissent aussi une adsorption sélective de même nature.

Nous avons dit déjà que l'halloysite "vraie" était aussi un colloïde à charge variable possédant un PCN proche de 2. A ce titre et étant donné sa surface spécifique au moins dix fois plus faible que celle des constituants allophaniques,on doit s'attendre à ce que sa CEC mesurée au pH du sol (pH 5 par exemple) soit, à l'image de celle de la kaolinite, de quelques meq/100 g seulement. De telles valeurs ont en effet été mesurées sur des halloysites de collection, notamment par THENG et al.(1982). Les sols volcaniques dont le complexe d'altération est dominé par l'halloysite possèdent cependant des valeurs de CEC qui sont, soit en bon accord avec celles qui sont attendues, soit nettement trop élevées (HERBILLON et al.,1988). Dans ce dernier cas, il a été établi, dans certaines situations du moins (au Cameroun, DELVAUX et al.(1988,1989), aux Antilles (FONTAINE et al.,1989), que les minéraux dominants de ces sols n'étaient pas des argiles 1:1 hydratées, mais des minéraux interstratifiés halloysite-smectite à relativement forte CEC (25-35 meq/100 g d'argile). La présence de smectites dans ces sols riches en halloysite a pu aussi être reliée à l'affinité particulière que montrent leurs complexes d'échange vis-à-vis de cations "secs" comme le potassium ou l'ammonium (DELVAUX, 1988).

A ce sujet, il est intéressant de noter que, si les agronomes avaient déjà observé empiriquement que la pratique de la fertilisation potassique des andosols et des sols à halloysite devait être différentes (e.a. GODEFROY et DORMOY, 1983 aux Antilles), les raisons de ces différences ne sont apparues qu'après un examen détaillé des constituants des sols et de leurs propriétés d'échange. Un tel exemple illustre bien l'intérêt pratique de l'étude des argiles des sols : dans de tels sols, l'étude détaillée de leurs constituants peut aujourd'hui permettre de faire des prédictions et des transferts de connaissance d'un site à un autre.

Tableau 4 : Les différentes unités d'organisation microstructurale définies dans le fond matriciel des horizons B andosoliques. (ROSELLO, 1984)

Unités d'organisation	Constituants	Dimensions	Porosité	Autres appellations	Représentation schématique
NANOAGRÉGAT ÉLÉMENTAIRE	PARTICULES ÉLÉMENTAIRES imogolite (tube, filament) allophane (sphérule) halloysite gibbsite, goethite, hydroxydes Fe MATIÈRE ORGANIQUE	0,1-1 µm	NANOPOROSITÉ intra-particule 10-100Å inter-particules 0,001-0,01 µm	- agrégat-type (HETIER, 1975) - flocon structural (MOINEREAU, 1977) - domaine (0,01-1 µm) (MAEDA et al., 1977)	Im. Al. autres particules élémentaires produits organiques Nanoagrégat
POLYAGRÉGAT DE 1er ORDRE	NANOAGRÉGATS ÉLÉMENTAIRES	5-10 µm	ULTRAMICROPOROSITÉ inter-nanoagrégats 0,1-1 µm	- agrégat élémentaire arrondi (30-40 µm) (BECH-BORRAS et al., 1977) - cluster (TERZAGHI, 1958)	Polyagrégat
POLYAGRÉGAT DE 2ème ORDRE ou MICROAGRÉGAT	POLYAGRÉGATS I	50-100 µm	MICROPOROSITÉ inter-polyagrégats 1-10 µm	- cluster (1-100 µm) (MAEDA et al., 1977) - agrégats arrondis (400-700 µm) (BECH-BORRAS et al., 1977)	Microagrégat
MICROSTRUCTURE CONTINUE	MICROAGRÉGATS	100µm-1mm	MICROPOROSITÉ inter-microagrégats 10-100 µm MACROPOROSITÉ biologique 100 µm-1mm		

VI. ORGANISATION DES CONSTITUANTS DES SOLS : CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES

A. Organisation des sols

Les andosols sont le meilleur exemple que l'on peut donner pour illustrer la complexité des structures pédologiques. En effet, ROSELLO, 1984 a pu mettre en évidence dans les sols de la Réunion différents niveaux d'organisation hiérarchisés (tableau 4). A chaque niveau d'organisation correspond un certain type de porosité. Le niveau élémentaire peut être constitué par les particules d'allophane d'une taille de 5 nm qui ont une porosité interne sphérique de 3 nm de diamètre ou même inférieure (PATERSON, 1977). Mais ces particules sont généralement associées en ce que l'on peut appeler des nanoagrégats (0,1 à 1 µm) organominéraux ou des domaines. On peut trouver ensuite différents niveaux d'organisation avec des agrégats de 5 à 10 µm, 50-100 µm, puis 100 µm à 1 mm. Les tailles de pores délimités entre les agrégats vont de 10 nm à plus de 100 µm.

Les ciments ou liants responsables de cette agrégation sont les composés humiques qui peuvent atteindre 20 % dans les horizons de surface. Mais il faut égalemnt citer les gels minéraux à base de Al-Fe et Si qui peuvent avoir des propriétés de polycations ou polyanions. Tous ces agrégats en particulier les plus petits sont très résistants aux traitements de dispersion et il faut conjuguer ultrasons et pH acide (pH 3) pour obtenir une composition plus granulométrique du matériau.

Cette organisation très typique peut être complètement modifiée par des contraintes hydriques ou mécaniques. Lors d'une dessiccation (GRANDJEAN, 1983) les glomérules d'allophane s'agglomèrent et on obtient la formation de pseudosables probablement hydrophobes très sensibles à l'érosion.

Les sols à halloysite sont moins bien connus en ce qui concerne les différents niveaux d'organisation. Comme dans le cas général des sols composés d'argiles à particules rigides (kaolinites-illites), on doit distinguer deux cas différents :

- soit les particules d'argiles sont indépendantes les unes des autres et l'on a un comportement de sol très argileux, peu perméable. On retrouve ceci dans les sols hydromorphes, sols jaunes ou beiges ;
- soit les particules sont liées les unes aux autres par

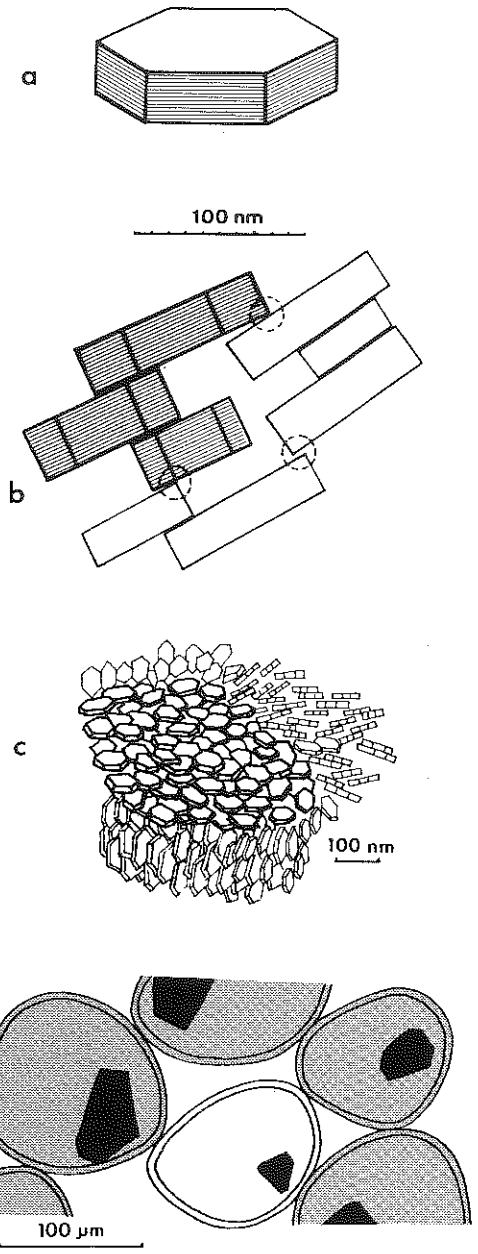


Fig. 14

Schéma représentant les différents niveaux d'organisation d'un matériau ferrallitique.
a) cristallite de kaolinite résultant de l'empilement régulier de dizaines de feuillets.
b) particule formée par la juxtaposition face contre face de quelques cristallites.
c) domaine anisotrope à l'intérieur duquel les particules sont orientées et liées par des composés du fer (◌ point de contact).
d) plasma constitué de micronodules et de grains de quartz.

des ciments ferriques (ou aluminiques) généralement mal cristallisés (ROBERT et al.,1987) et l'on a formation de microagrégats ou micropeds (CAMBIER et PROST,1981) dont la taille peut aller de quelques dizaines à quelques centaines de µm (Fig.14). Une analyse granulométrique classique ne détruit pas ces agrégats et des sols très argileux apparaissent riches en pseudolimons ou surtout en pseudosables (CHAUVEL, 1976 ; EL SWAIFY, 1980). Ce type de sols correspond aux sols ferrallitiques ou oxisols sensu stricto qui sont des sols rouges. Les sols à halloysite ont un certain nombre de spécificités par rapport aux sols à kaolinite qui tiennent déjà à la forme des particules (glomérulaire ou tubulaire) et à la taille souvent très petite. La spécificité principale est une plus grande sensibilité à la dessiccation qui produit chez les halloysites un déroulement (cf.Fig.17) qui accompagne la perte d'eau non réversible (KOHYAMA et al.,1982).

Les vertisols sont caractérisés par différents niveaux d'organisation. Les premiers ont trait à la structure du quasicristal de smectite qui constitue la paroie des pores. Nous renvoyons à ce sujet à TESSIER (1984, 1989). Disons que par rapport à une montmorillonite classique, les smectites des vertisols ont des particules à plus faible extension latérale (< 100 nm) et à très petit nombre de feuillets (< 5). Le quasicristal sera donc composé non pas par une grande particule, mais par l'association face-face de toutes petites particules qui se chevauchent (ROBERT et al.,1989).

On peut donc considérer que l'organisation de base des vertisols est une organisation tridimensionnelle avec des quasicristaux délimitant un système de porosité micrométrique. Le deuxième niveau d'organisation (CABIDOCHE et al.,1985 ; WILDING et TESSIER, 1988) sera directement le prisme qui peut avoir de quelques dizaines de cm à plusieurs mètres, prisme qui est délimité par un système de fissure.

Des variations importantes dans le réseau de fissure et donc des sous unités du prisme peuvent intervenir au cours des alternances d'humectation et de dessiccation (VOLTZ et CABIDOCHE, 1987). En plus, il y a formation de faces de glissement obliques qui ne sont autres que des plans de cisaillement générés par le gonflement.

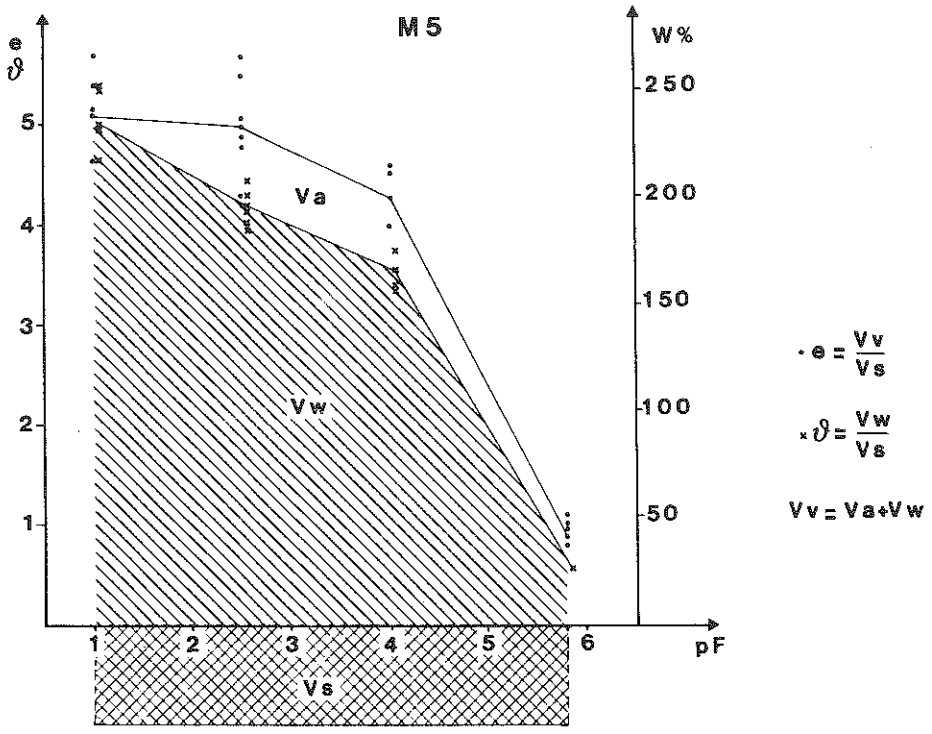


Fig. 15 - Evolution de l'indice des vides e et de l'indice d'eau d'un andosol au cours de la dessiccation (ROSELLO, 1984)

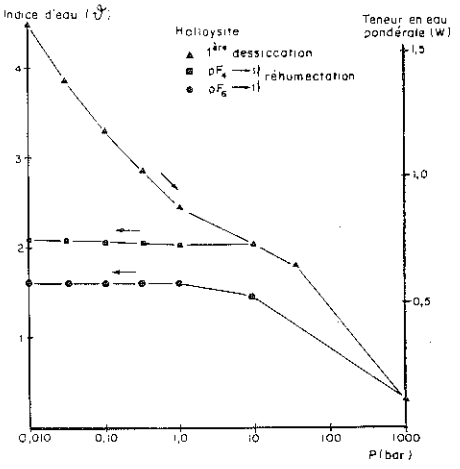


Fig. 16 - Evolution de la teneur en eau de l'halloysite ; (▲) 1ère dessiccation (■) réhumectation de pF 4 à pF 1 (●) de pF 6 à pF 1

B. Propriétés hydriques (rétention en eau et perméabilité) et mécaniques des sols

Pour comprendre les propriétés physiques, il n'est pas suffisant de prendre en compte les propriétés des constituants eux mêmes et en particulier de leur propriété de surface, mais il faut tenir compte des différents niveaux d'organisations.

Ainsi, les andosols ont des propriétés physiques très spécifiques : faible densité apparente (entre 0,3 et 1), forte rétention eau en particulier aux faibles contraintes (150 à 300 % d'eau à pF 1) avec une forte variation de cette rétention en eau après une dessiccation (phénomène d'hystérésis conduisant à une réhydratation difficilement réversible).

Cette forte rétention en eau s'explique par la structure et la taille des constituants de type allophane, imogolite ou gels. Par contre, pour expliquer toute la courbe teneur en eau/pF (Fig.15), il est nécessaire de se référer aux différents niveaux d'organisation que nous avons défini. Chaque type d'agrégat délimite par entassement un type et une taille de pore qui retient l'eau, si l'on se réfère à la loi de Laplace, à une contrainte déterminée, on peut aussi préciser si les pores sont occupés uniquement par l'eau ou bien par l'air (WARKENTIN et MAEDA, 1980).

En ce qui concerne les propriétés mécaniques et en particulier la sensibilité au compactage, ROSELLO (1984) a pu montrer que le compactage (< 20 bars) affectait essentiellement la porosité supérieure à 10 µm qui est d'ailleurs accessible à l'air et en partie responsable de la perméabilité. La perméabilité des andosols est très grande contrairement à ce que l'on pourrait attendre d'un sol ayant des particules si petites. On trouve des valeurs pour la conductivité hydraulique en saturé de 10^{-2} à 10^{-3} cm sec^{-1} (MAEDA et al.,1977) ce qui prouve bien l'existence de pores de grande taille dont une partie peut d'ailleurs être d'origine biologique.

Le poids de l"histoire hydrique" est, comme pour le cas des smectites décrit par TESSIER, très important pour les andosols. On peut dire que toute dessiccation diminue les propriétés de rétention en eau. Ceci s'explique très bien si on considère que cela résulte d'une modification de l'organisation et de la porosité sous l'effet des contraintes. Les propriétés mécaniques des andosols vont être également spécifiques :

limites très élevées pour la limite de plasticité (> 150 % eau) et de liquidité (> 350 % eau) en liaison avec les valeurs élevées des surfaces spécifiques, très faible domaine de plasticité (WARKENTIN et MAEDA, 1980). La cohésion est très faible à forte humidité, elle augmente au cours du séchage jusqu'à un maximum puis décroît. Les andosols non remaniés et pas trop perburbés par les façons culturales et la dessiccation qui en résulte sont très résistants à l'érosion même pour des pentes de 70°. Par contre, dès que la dessiccation a provoqué la formation de pseudosables, la sensibilité devient très grande et l'on en a de nombreux exemples dans les andosols de la Réunion (exemple de 9 t/ha entraînés par une pluie de 103 mm).

Pour les sols à halloysite, les propriétés vont dépendre de deux facteurs essentiels : les constituants et leur degré d'organisation et l'histoire hydrique.

En ce qui concerne les constituants, les propriétés seront évidemment dépendantes du pourcentage d'argile (BRUAND et al.,1988). D'ailleurs une liaison est établie dans la classification américaine entre l'eau retenue à 15 bars et le pourcentage d'argile. Mais en général dans les sols tropicaux où l'altération est intense, le pourcentage d'argile obtenu sur les roches volcaniques est élevé.

Ensuite, les propriétés hydriques seront entièrement différentes selon que l'on a des particules indépendantes ou des microagrégats (ROBERT et TESSIER, 1984 ; EL SWAIFY, 1980). Dans le premier cas,le sol ne retient de l'eau qu'à des niveaux de contraintes élevés (eau dans la porosité interparticulaire de quelques dizaines de nm ou eau interfoliaire des halloysites) la perméabilité est très faible. Au contraire, si les halloysites sont associées au sein de micropeds, on aura une rétention de l'eau intra-agrégat et interagrégat qui vient s'ajouter aux deux types d'eau précédents. Les réserves en eau "utile" pour la plante, comprises entre pF 4,2 le point de flétrissement et pF 2 seront importantes. Il existera également une porosité (entre les agrégats) de taille suffisante (quelques dizaines de µm) pour permettre une bonne circulation de l'eau (des taux aussi élevés que 15 cm/heure sont cités), une aération suffisante et donc le développement des microorganismes et des racines.

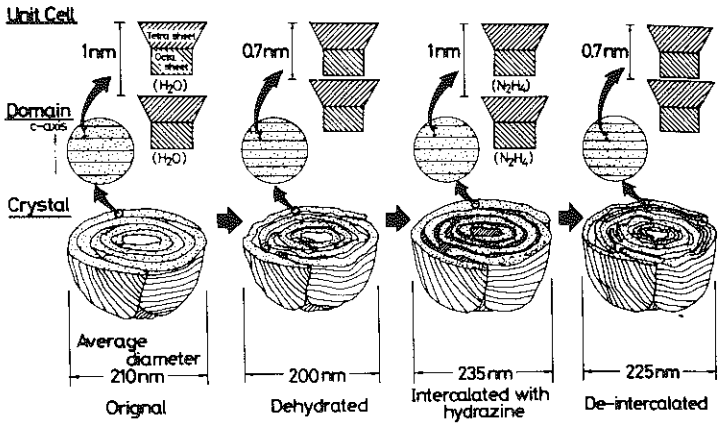


Fig.17 - Changements structuraux et morphologiques de l'halloysite sphérique au cours de la dessiccation ou de l'intercalation d'hydrazine - observation avec une chambre de l'environnement (KOKYAMA et al.,1978)

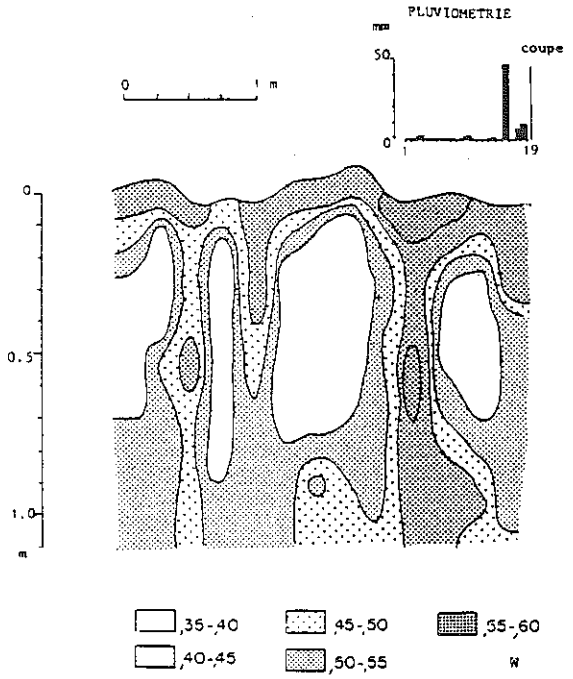


Fig. 18 - Hétérogénéité structurée des teneurs en eau (W, Kg, Kg^{-1}) dans un vertisol de Guadeloupe

Un excellent moyen de caractériser les propriétés physiques des sols est d'ailleurs de déterminer leur densité apparente en place (mesure du volume massique). Pour les sols tropicaux à halloysite, on peut trouver des valeurs allant de 1,7 g/cm^3 à 0,7 g qui recouvrent bien les deux catégories de sols non agrégés ou agrégés. Les oxisols auront en général une limite de liquidité basse (gonflement très limité). Le domaine plastique sera très réduit les associations fer-argile sont développées.

En ce qui concerne le rôle de l'histoire hydrique, les halloysites se distinguent nettement des kaolinites par une plus grande susceptibilité à la dessiccation. Une dessiccation intense conduisant à la déshydratation des halloysites (Fig.16 et 17) s'accompagne d'une non réversibilité totale des propriétés de rétention en eau. Le sol à halloysite est donc très sensible à de forts gradients hydriques. Par contre, si on se trouve en permanence dans un milieu suffisamment hydraté, les formes glomérulaires ou tubulaires sont stables et les variations de volume sont très faibles (faible gonflement -retrait) ce qui explique les propriétés mécaniques exceptionnelles des sols à halloysite.

Le fonctionnement hydrique des vertisols est gouverné au niveau de la rétention en eau par le comportement des smectites. On peut donc se référer à la partie développée par TESSIER.

L'influence biologique vient modifier le système en créant un horizon microagrégé de surface et en créant une porosité tubulaire de diamètre assez constant de 2 à 20 µm (sous l'influence des hyphes de champignons)*. A un niveau plus macroscopique, le comportement du sol est dominé par le développement des fissures verticales qui délimitent des prismes. Evidemment, la perméabilité sera grande lorsque ces fissures sont ouvertes en saison sèche, mais la diffusion est lente à l'intérieur du prisme. Toute réhumectation du sol se fait à partir des fissures vers le centre des prismes (Fig.18) (CABIDOCHE et VOLTZ, 1988). En saison humide les fissures se referment et le sol devient imperméable et hydromorphe (DUDAL et ESWARAN, 1988).

CONCLUSION

Les toposéquences de sols sur roches volcaniques en zone tropicale rassemblent sur une courte distance des sols qui se retrouvent normalement sur des centaines de kilomètres, voire même sous des latitudes différentes. On trouve donc une illustration des principaux processus de l'altération et de la formation des argiles avec la podzolisation, l'andosolisation, la monosiallitisation et la bisiallitisation.

Des sols sont rassemblés sur quelques kilomètres qui sont très différents par leur morphologie, leur nature minéralogique et leurs propriétés. On a un très bon exemple de sols très riches en constituants secondaires où la nature des argiles détermine un certain nombre de propriétés chimiques et physiques. Si la liaison entre propriétés chimiques et la réactivité de surface des minéraux est assez directe, nous avons vu que pour les autres types de propriétés, il est nécessaire de prendre en compte différents niveaux d'organisation des constituants, la présence de fer ou de matière organique.

Il est évident que dans des sols aussi contrastés qui sont fréquents dans les zones tropicales et intertropicales, la connaissance la plus approfondie des constituants minéraux du sol est essentielle pour l'aménagement et la mise en culture de ces sols.

Au niveau des propriétés chimiques, il a fallu attendre les années 1970 pour découvrir que les minéraux à charge variable avaient un comportement entièrement différent vis-à-vis de la fertilisation et depuis les études se poursuivent au niveau de caractérisations phyicochimiques très fines et très complexes.

Chauler un sol à charge variable pour remonter le pH et supprimer la toxicité aluminique pose par exemple un problème très difficile à résoudre. Au niveu des propriétés physiques tous les sols concernés ont des capacités de rétention en eau très importantes, mais l'eau retenue n'est pas forcément utile pour la plante en particulier si elle est retenue par une énergie supérieure à 16 bars (1,6 MPa).

Des travaux sur la rétention de l'eau en fonction des contraintes peuvent permettre de faire un bilan de l'eau et de

prévoir les irrigations nécessaires. De même on peut en déduire des éléments sur les limites de compaction à fixer pour le passage des engins agricoles. Nous avons vu aussi que l'évolution irréversible de la structure des andosols lors de la dessiccation dans les horizons de surface est un facteur essentiel qui conditionne le comportement vis-à-vis de l'érosion.

Il faut noter aussi que si les constituants colloïdaux principaux en équilibre avec les conditions bioclimatiques de genèse déterminent les propriétés chimiques et physiques des différentes classes de sols (andosols, sols à halloysites, oxisols, vertisols), des minéraux en très faible quantité (phyllosilicates 1:1 ou 2:1) dans les andosols ou les oxisols peuvent introduire des modifications considérables dans le comportement.

Il y a donc bien encore un impact économique important qui justifie les études des constituants des sols et de leurs propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

BLACKMORE L.C. (1983) - Acid oxalate-extractable iron, aluminium and silicon. Icomand circular letter n°5 New Zealand Soils bureau

BRIGATTI M.F. (1982) - Hisingerite, a review of its crystal chemistry. Proc. Int. Clay Con. 1981, 97-110

BRINDLEY G.W. & FAUCHER D. (1970) - Kaolinite defect structures ; possible relation to allophanes. Proc. Int. Clay Conf. 1969, Tokyo, 29-34

BRUAND A., TESSIER D. & BAIZE D. (1988) - Contribution à l'étude des propriétés de rétention en eau des sols argileux : importance de la prise en compte de l'organisation de la phase argileuse. C.R. Acad. Sc., 307 II 1937-1941

CABIDOCHE Y.M., JAILLARD B. & NEY B. (1985) - Dynamique de l'eau dans les vertisols sur calcaires récifaux. Colloque Sol et Eau La Havane Ed. ORSTOM, 767 p.

CAMBIER Ph. & PROST R. (1981) - Etude des associations argile oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique. Agronomie, 1, 713-722

CHAUVEL A. (1977) - Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Travaux et documents ORSTOM, 62, 532 p., Paris

CRADWICK P.D.G., FARMER V.C., RUSSEL J.D., MASSON C.R., WADA K., YOSHINAGA N. (1972) - Imogolite a hydrated aluminium

silicate of tubular structure. Nature phys. Sci. 240, 137-189

CHUKHROV F.V., ZVYAGIN L., ERMILOVA C. & GORSHKOV (1973) - New data on iron oxide in the weathering zone. Proc. Int. Clay Conf., 1972, Madrid, 1, 397-404

CHURCHMAN G.J. & CARR R.M. (1972) - Stability fields of hydration states of an halloysite. Am. Min., 57, 914-923

CHURCHMAN G.J. & THENG B.K.G. (1984) - Interaction of halloysites with amides : mineralogical factors affecting complex formation. Clay Miner.,19, 161-175

CHURCHMAN G.J., WHITTON J.S., CLARIDGE G.G.C. & THENG B.K.G. (1984) - Intercalation method using formamide for differentiating halloysite and kaolinite. Clays and clay Min. 32, 241-248

COLMET-DAAGE F. & LAGACHE F. (1965) - Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles Françaises. Cah. ORSTOM série Pédol.,III, 2, 91-121

COMBES J.M. (1988) - Evolution de la structure locale des polymères et gels ferriques lors de la cristallisation des oxydes de fer. Application au piégeage de l'uranium. Thèse Univ. Pierre & Marie Curie Paris, 194 p.

C.P.C.S. (1967) - Classification des sols. Commission de Pédologie et de Cartographie des sols, 97 p.

DELVAUX B. (1988) - Constituants et propriétés de surface de sols dérivés de pyroclastes basaltiques du Cameroun occidental. Thèse, Université Catholique de Louvain, 335 p.+ annexes

DELVAUX B., HERBILLON A.J., DUFEY J., BURTIN G. & VIELVOYE L. (1988) - Adsorption sélective du potassium par certaines halloysites (10 A) de sols tropicaux développés sur roches volcaniques. Signification minéralogique, C.R. Acad. Sc. 307, II, 311-317

DELVAUX B., HERBILLON A.J., VIELVOYE L. & MESTDAGH M.M. (1989) - Surface properties and clay mineralogy of hydrated halloysitic soil clays - II. Evidence for the presence of halloysite-smectite (H-Sm) mixed-layer clays. Clays Miner. (in press)

DIXON J.B. (1982) - Mineralogy of vertisols. in vertisols and rice soils of the tropics. Symposia papers II. 12th ICSS, New Delhi, India, 48-59

DUDAL R. & ESWARAN H. (1988) - Distribution, properties and classification of vertisols. in Vertisols, Texas, A and M University, 193 p.

EGASHIRA K. & AOMINE S. (1974) - Effects of drying and eating on the surface area of allophane and imogolite. Clay Sci. 4, 231-242

EGGLETON (1987) - Non crystalline Fe-Si-Al oxyhydroxides. Clays and clay Min., 35, 29-37

EL SWAIFY S.A. (1980) - Physical and mechanical properties of oxisols. in Soils with variable charge Ed. BKG Theng New Zealand Soc. of Soil Sc., 448 p.

FARMER V.C. & FRASER A.R. (1979) - Synthetic imogolite, Int. Clay Conf. 1978, Oxford, 547-553

FARMER V.C., FRASER A.R., & TAIT J.M. (1977) - Synthesis of imogolite : A tubular aluminium silicate polymer. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 13, 462-463

FONTAINE S. (1988) - Propriétés de surface et constituants de sols volcaniques de la Martinique : relation avec la dynamique du potassium en culture. Mémoire U.C.L. Louvain, 97 p.

FONTAINE S., DELVAUX B., DUGEY J. & HERBILLON A.J. (1989) - Potassium exchange behaviour in Carribean volcanic ash soils under banana cultivation. Plant and Soil (in press)

GENSE C. (1976) - L'altération des roches volcaniques basiques sur la côte orientale de Madagascar et à la Réunion. Thèse Sci. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 176 p.

GODEFROY J. & DORMOY M. (1983) - Dynamique des éléments minéraux fertilisants dns les sols des bananeraies martiniquaises. Fruits, 38, 451-459

GONZALES-BATISTA A., HERNANDEZ-MORENO J.M., FERNANDEZ-CALDAS E. & HERBILLON A.J. (1982) - Influence of silica content on the surface charge characteristics of allophanic clays. Clays and clay Min., 17, 103-110

GRANDJEAN E. (1983) - Relations entre la minéralogie des fractions fines et le comportement hydrique des sols. Basse Terre, Guadeloupe, D.E.A. Pédologie, 72 p.

GRANDJEAN E., CABIDOCHE Y.M., ROBERT M. (1984) - Effect of allophne hydric behaviour on that of some Guadelupean soils. Panel Internacional de suelos volcanicos, Université La Havane, 26-42

HEMNI T. & WADA K. (1976) - Morphology and composition of allophane. Am. Min. 63, 379-390

HERBILLON A.J. (1980) - Mineralogy of oxisols and oxic materials. in Soils with variable charge. New Zeal. Soc. of Soil Sci., 448 p.

HERBILLON A.J. (1983) - apports des approches expérimentales à la connaissance des constituants minéraux à organisation cristalline à courte distance du sol. Minéraux amorphes synthétiques et naturels. Science du Sol, 3-4, 153-161

HERBILLON A.J., DELVAUX B., ROUILLER J. & NGAKANOU D. (1988) - Halloysites from tropical ash derived soils as minerals at the border between high activity and low activity clays. Cong. Int. sur la classification des sols. Alma Ata (URSS) 1988

JENNY H. (1941) - Factors of soil formation. M.C.GRAW-HILL book

Company Inc. New York et Londres

KOKYAMA N., FUKU SHIMA K. & FUKAMI A. (1978) - Observations of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. Clays and Clay Min., 26, 25-40

LEAMY M.L., SMITH G.D., COLMET-DAAGE F. & OTAWA M. (1980) - The morphological characteristics of andisols. in Soils with variable charge. New Zealand Soc. of Soil Sc., 448 p.

MACKENZIE K.J.D., BOWDEN M.E., BROWN I.W.M. & MEINHOLD R.H. (1989) - Structure and thermal transformation of imogolite studied by ^{29}Si and ^{27}Al high resolution solid state nuclear magnetic resonance. Clays and clay Min., 37, 317-324

MAEDA T., TAKENAKA H., WARKENTIN B.P. (1977) - Physical properties of allophane soils. Adv. Agron., 29, 229-264

PAQUET H. (1967) - Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr. Strasbourg 212 p.

PARFITT R.L. (1980) - Chemical properties of variable charge soils. in Soils with variable charge. New Zeal. Soc. of Soil Sci., 448 p.

PARFITT R.L. & HEMNI T. (1980) - Structure of some allophanes from New Zealand. Clays and Clay Min., 28, 285-294

PARFITT R.L., FURKERT R.J. & HEMNI T. (1988) - Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. Clays and clay Min., 28, 328-334

PATERSON E. (1977) - Specific surface area and pore structure of allophanic soil clays. Clay Min. Miner., 12, 11-19

PEDRO G. (1984) - La genese des argiles pédologiques ; ses implications minéralogiques, physico-chimiques et hydriques. Sci. Géol. Bull. 37, 333-347

PYMAN M.A. & POSNER A.M. (1978) - The surface area of amorphous mixed oxides and their relation to potentiometric titration. J. Colloïd Interface Sci., 66, 85-94

ODADA K., MORIKAWA S., IWAY Y., OHIRA & OSSAKA J. (1975) - A structure model of allophane, Clay Sci. 4, 291-303

QUANTIN P., TEJEDOR SALGUERO M.L., FERNANDEZ CALDAS E. (1978) - Observations sur la présence de sols ferrallitiques dérivés de matériaux volcaniques aux Iles Canaries. Cah. ORSTOM, série Pédologie, XVI, 2, 155-175

QUANTIN P., HERBILLON A.J., JANOT C. & SIEFFERMANN G. (1984) - L'halloysite blanche riche en fer de VATE (Vanuatu). Hypothèse d'un édifice interstratifié halloysite - hisingerite. Clay Min. 19, 629-643

RAUNET M. (1988) - Carte géomorphopédologique de La Réunion à

1/50.000. Publication I.R.A.T. Montpellier

ROBERT M., VENEAU G. & ABREU M. (1987) - Aspects microscopiques des associations aluminium argiles ou fer argiles. Cong. Int. de Micromorphologie des sols, Paris, 467-474

ROBERT M. & TESSIER D. (1985) - Mineralogie, microorganisation et propriétés physiques des matériaux argileux. Colloque Sol et Eau, La Havane Ed. ORSTOM, 767 p.

ROBERT M., HARDY M. & ELSASS F. (1989) - Crystallochemistry and organization of soil clays derived from major sedimentary rocks in France. Cong. Int. des Argiles, Strasbourg

ROUSSEAUX J.M., WARKENTIN B. (1976) - Surface properties and forces holding water in allophane soils. Soil Sci. Soc. Am.J. 40, 446-451

ROSELLO V. (1984) - Les sols bruns des Hauts (Ile de la Réunion). Thèse Univ. Paris VII, 200 p.

Soil Survey Staff (1975) - Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. US Soil Conservation Service USDA Agric. Handbook n°436

TAZAKI K. (1982) - Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes. Morphology and composition of halloysite. Trans. Int. Clay Conf., Bologne, 573-584

TAZAKI K., FYFE W.S. & van der GAAST J. (1989) - Growth of clay minerals in natural and synthetic glasses. Clays and clay Min., 37, 348-354

TESSIER D. (1984) - Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Thèse Univ. Paris VII, INRA Versailles Publ., 360 p.

TESSIER D. (1989) - Organisation des matériaux argileux en relation avec leur comportement hydrique. Ecole d'Hiver d'Aussois

THENG B.K.G., RUSSEL M., CHURCHMAN G.J. & PARFITT R.. (1982) - Surface properties of allophane, halloysite and imogolite. Clays and Clay Min.,30, 143-149

van OORT F. (1988) - Présence et évolution des minéraux argileux accessoires de type 2:1 dans les sols ferrallitiques d'origine volcanique de la Guadeloupe. Conséquences physicochimiques. C.R. Acad. Sc. Paris, 307, II, 1297-1302

VOLTZ M. & CABIDOCHE Y.M. (1987) - Sur le retrait macroscopique d'un sol argileux gonflant. Modèle de relation entre le retrait vertical et les variations de teneur en eau. Vérification expérimentale du modèle. C.R. Acad. Sc., 305 II 511-516

WARKENTIN B.P. & MAEDA T. (1980) - Physical and mecanical characteristics of andisols. in Soils with variable charge New Zealand Soc. of Soil Sci., 448 p.

WADA K. (1977) - Allophane and imogolite. in Minerals in soil

environments. Soil Sci. Soc. of America

WADA K. (1982) - Amorphous clay minerals. Chemical composition, crystalline state, synthesis and surface properties. Proc. Int. Clay Conf., Bologne 1981, van Olphen & Veniale, 385-398

WADA K. & KAKUTO Y. (1985) - Embryogenic halloysites in Ecuadorian soils derived from volcanicash. Soil Sc. Soc. Am. J., 49, 1309-1318

WILDING L.P. & TESSIER D. (1988) - Genesis of vertisols : shrink - swell phenomena. in Vertisols, Texas, A and M University, 193 p.

WILSON M.J. (1987) - Soils smectites and related interstratified minerals : recent developments. Proc. Int. Clay Conf. Denver, 1985, 167-173

ZEBROSKY C. (1975) - Etude d'une climatoséquence dans l'Ile de la Réunion. Cah. ORSTOM, série Pédologie, vol.XIII, 255-278

CHAPITRE IV

APPLICATION EN SEDIMENTOLOGIE :

L'ARGILE FERRIFERE DES DEPOTS DU BASSIN S-O

DE LA FOSSE ATLANTIS II (MER ROUGE)

D. BADAUT-TRAUTH, A. DECARREAU

Des dépôts minéralisés "actuels" (moins de 28.000 ans), épais d'une trentaine de mètres au maximum, tapissent le fond de la fosse Atlantis II (21°20 LN ; 38°04 LE) en Mer Rouge. Ces sédiments se situent dans un contexte géologique complexe. Ils reposent sur un substratum basaltique, au fond d'une cuvette dont les flancs sont formés d'évaporites tertiaires. Une épaisse couche de saumure anoxique et chaude (60°C) les surmonte.

Ces sédiments contiennent une fraction argileuse ferrifère, longtemps considérée comme homogène et formée d'une smectite de type nontronite. Une étude récente menée sur ces dépôts (BADAUT *et al* 1985, BADAUT 1988) montre qu'en réalité cette fraction argileuse comprend plusieurs termes minéralogiques, dont l'un en particulier est très différent d'une smectite ferrifère dioctaédrique. Sa reconnaissance par des moyens classiques utilisés en routine n'est pas possible, comme nous allons le voir.

La vase contenant l'argile que nous allons étudier représente les sédiments les plus récents de la partie sud-ouest de la fosse Atlantis II.

1. METHODE D'ETUDE CLASSIQUE : composition chimique et minéralogique du sédiment après traitements à l'air

Après des lavages successifs à l'eau distillée, la fraction solide des dépôts se révèle essentiellement riche en silicium, fer, soufre et zinc (tabl. I).

Na	Cl	Ca	Fe	Mg	Al	Si	S	K	Zn	Cu
3.49	0.30	3.15	38.11	1.81	3.15	26.86	12.29	0.36	10.26	1.26

Tableau I. Composition chimique de la vase dessalée par lavages successifs. Analyse par spectrométrie de rayons X sur un MEB Philips 505. Résultats en atomes %.

Par diffraction des rayons X on détecte principalement de la sphalérite (ZnS) et une smectite (fig. 1).

Dans la région des réflexions 06.33 de l'argile, on observe deux raies peu intenses à 1.51 et 1.53 Å. Le pic à 1.53 Å disparaît après le traitement de l'échantillon à l'acide oxalique (déferrification), il n'est donc pas attribué à la fraction argileuse.

La composition chimique du sédiment implique que la smectite détectée est ferrifère. La position des bandes de diffraction et leurs intensités relatives sont en assez bon accord avec une smectite de type nontronite. On note cependant que le paramètre b de l'argile étudiée est plus petit que celui d'une nontronite type (b = 1.51 Å x 6 = 9.06 Å au lieu de 9.13 - 9.14 Å).

2. SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

A l'ouverture des carottes la vase contenant la smectite étudiée est de couleur noire. Un échantillon séjournant à l'air, au laboratoire prend rapidement une teinte lie-de-vin. Le sédiment lavé et séché à l'air est franchement rouge.

Cette variation rapide de la couleur du sédiment suggère un changement d'état d'oxydation du fer. Ceci a été suivi par spectroscopie Mössbauer. Pour cela, un échantillon de vase brute a été lyophyllisé et placé dans une cellule étanche en plexiglas. Des spectres Mössbauer ont alors été enregistrés après 8 et 48 h d'acquisition sans modification décelable des signaux (fig. 2a). Un autre spectre a été enregistré après mise au contact de l'air du même échantillon pendant 5 jours (fig. 2b). Les meilleurs ajustements des spectres expérimentaux ont été obtenus en utilisant 3 doublets lorentziens (tab. II). L'attribution des signaux Mössbauer a été faite en tenant compte de la chimie et de la minéralogie des échantillons et en envisageant la présence de phases ferrifères non argileuses diverses (pyrrhotite, pyrite, marcassite, sphaerite-Fe, green-rust, $Fe(OH)_2$, (Mg, Fe)$(OH)_2$...) (Badaut *et al* 1985, Badaut 1988). Il en ressort que (si l'on exclue une pollution possible des échantillons par de très faibles quantités de pyrite), les doublets de déplacement isomérique voisin de 0,35 mm/s sont caractéristiques d'ions Fe^{3+} en site octaédrique et celui de proche de 1,15 mm/s et de important (2,43 mm/s) correspondant à des ions Fe^{2+} haut spin également hexacoordonné.

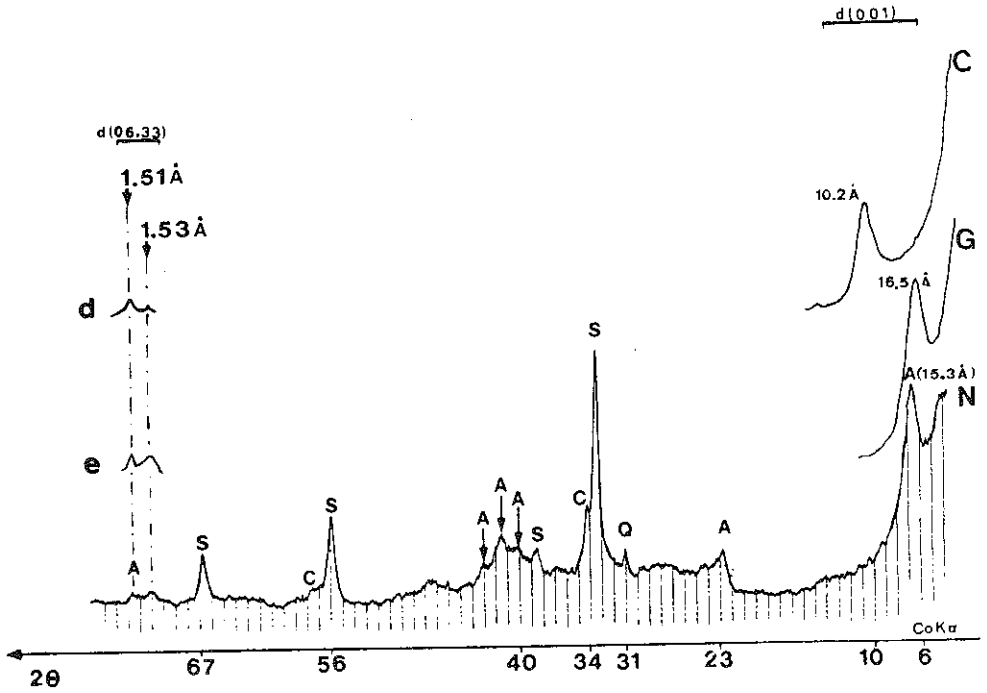


Fig. 1. Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur la poudre d'un prélèvement lavé : A = argile ; S = sphalérite ; C = calcite (et chalcopyrite) ; Q = quartz ; N = normal ; G = éthylène-glycol ; C = chauffé à 500°C pendant 2 heures ; e = exploration lente, en transmission ; d = id. après déferrification.

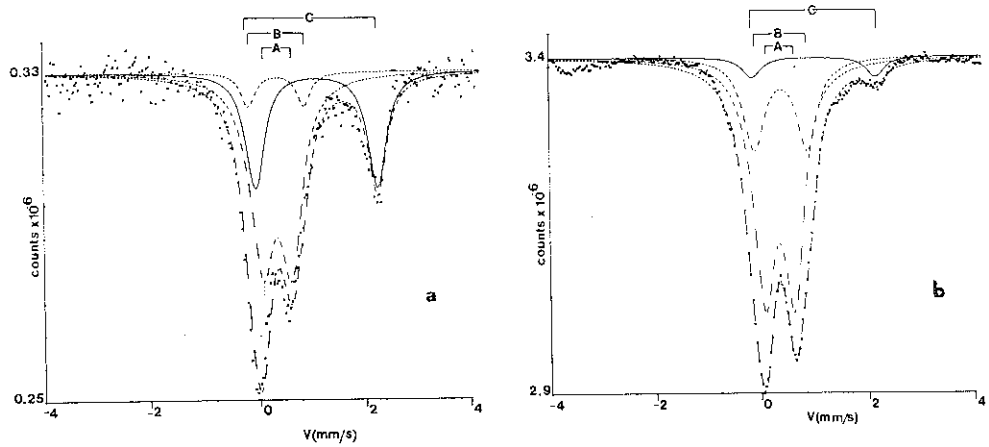


Fig. 2. Spectres Mössbauer d'un prélèvement de vase brute venant d'être lyophyllisé : a) après 8 heures d'expérience Mössbauer ; b) après que le produit lyophyllisé soit resté cinq jours au contact de l'air.

L'échantillon de vase brute de couleur gris foncé ne contient pas d'oxy-hydroxydes de fer en quantité notable. La totalité des atomes de fer sont donc dans le réseau de la smectite. Les paramètres des doublets lorentziens (tab. II) sont d'ailleurs très semblables à ceux classiquement proposés pour les spectres Mössbauer des smectites (ROZENSON *et al* 1977, COEY 1980). La vase brute lyophyllisée contient donc 1/3 des atomes de fer sous forme Fe^{2+} en site octaédrique de la smectite.

	(1) Fe^{3+}				(2) Fe^{3+}				(3) Fe^{2+}			
	δ	Δ	r	s	δ	Δ	r	s	δ	Δ	r	s
(a)	0.34	0.58	0.54	0.59	0.35	1,10	0,33	0,09	1,13	2,43	0,44	0,32
(b)	0,33	0,59	0,50	0,68	0,38	1,05	0,50	0,27	1,05	2,43	0,44	0,05

Tableau II. Décomposition des spectres Mössbauer de l'échantillon étudié.

δ : déplacement isomérique/fer métal (mm/s) ; Δ: écart quadrupolaire (mm/s) ; r : largeur du pic à mi-hauteur ; s : surface relative de chaque doublet ; (a) (b) : idem fig. 2.

La vase exposée à l'air ne contient plus que 5% d'atomes de Fe^{2+} et a donc subi une oxydation rapide. Une partie des atomes des Fe^{3+} se retrouvent dans le réseau d'une smectite ferrifère (cf diagramme DRX de la vase lavée fig. 1). Une autre partie a pu cristalliser sous forme d'oxyde ou hydroxydes amorphes ou mal cristallisés.

La spectroscopie Mössbauer a montré que la vase lyophylisée contient 1/3 des atomes de fer sous forme Fe^{2+} et que son oxydation à l'air était très rapide. La smectite ferrifère qu'elle contient devait donc, dans son milieu de formation, contenir des quantités de Fe^{2+} bien supérieures.

3. REPRISE DE L'ETUDE MINERALOGIQUE à partir de prélèvements de VASE BRUTE, HUMIDE, NON TRAITEE

Les données de la spectrométrie Mössbauer soulignent la nécessité d'éviter au maximum le maintien et le traitement des échantillons à l'air. Nous avons donc prélevé et conditionné la vase sous atmosphère d'azote, puis choisi la microscopie électronique et la diffraction des rayons X par transmission pour reprendre l'étude de la fraction argileuse. La préparation des échantillons en microscopie électronique implique une simple dilution rapide dans de l'eau bidistillée, l'échantillon est ensuite séché sous azote. La diffraction des rayons X par transmission permet de travailler sur un prélèvement de vase humide, isolé de l'air par deux feuilles de mylard.

1. Microscopie électronique

Les particules de la fraction argileuse de l'échantillon se présentent sous deux morphologies (fig. 3) :

- de grands feuillets "froissés", de 1 à 2 micromètres de diamètre, formant environ 60% du matériel phylliteux ;
- de fines plaquettes rectangulaires, de 1000 Å sur 500 Å environ (40% des particules).

L'analyse élémentaire (qualitative) de ces particules par spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie, montre qu'elles sont toujours constituées essentiellement de silicium et de fer quelle que soit leur morphologie. Seules de faibles quantités d'aluminium sont parfois détectées au niveau des feuillets "froissés". La méthode utilisée ne permet pas ici d'estimer raisonnablement le ou les cations interfoliaires (présence de faibles quantités de halite et/ou de sylvite). Du point de vue de la composition chimique, la population argileuse des sédiments étudiés est homogène et essentiellement silico-ferrifère.

Le diagramme de diffraction des grandes particules à l'aspect froissé (sur des domaines plans et fins), dénote un empilement turbostratique des feuillets élémentaires (anneaux correspondant aux bandes 02.11, 20.13, et 06.33 d'une argile). La valeur du paramètre b mesuré à partir de la réflexion O6.33 est de 9.33 Å. Ces caractéristiques sont celles des cristallites d'une **smectite trioctaédrique**. Le fer étant le seul cation octaédrique détecté, il ne peut s'agir que d'une smectite ferreuse (tab. III).

Le diagramme de diffraction d'une plaquette isolée est celui d'un monocristal d'argile orienté perpendiculairement au faisceau d'électrons, mais les taches hk ont la remarquable particularité d'être pratiquement toujours dédoublées (fig. 4). Ce diagramme apparaît en fait comme la superposition des diagrammes de deux monocristaux ayant la même orientation cristallographique et des paramètres de

maille légèrement différents. Dans le cas des réflexions 06 et 33, les deux taches sont suffisamment distinctes pour permettre des mesures précises. En mesurant ainsi les paramètres b des deux réseaux qui coexistent au sein d'un même cristallite en plaquette, on obtient pour l'un une valeur de 9.32 Å, pour l'autre une valeur de 9.09 Å.

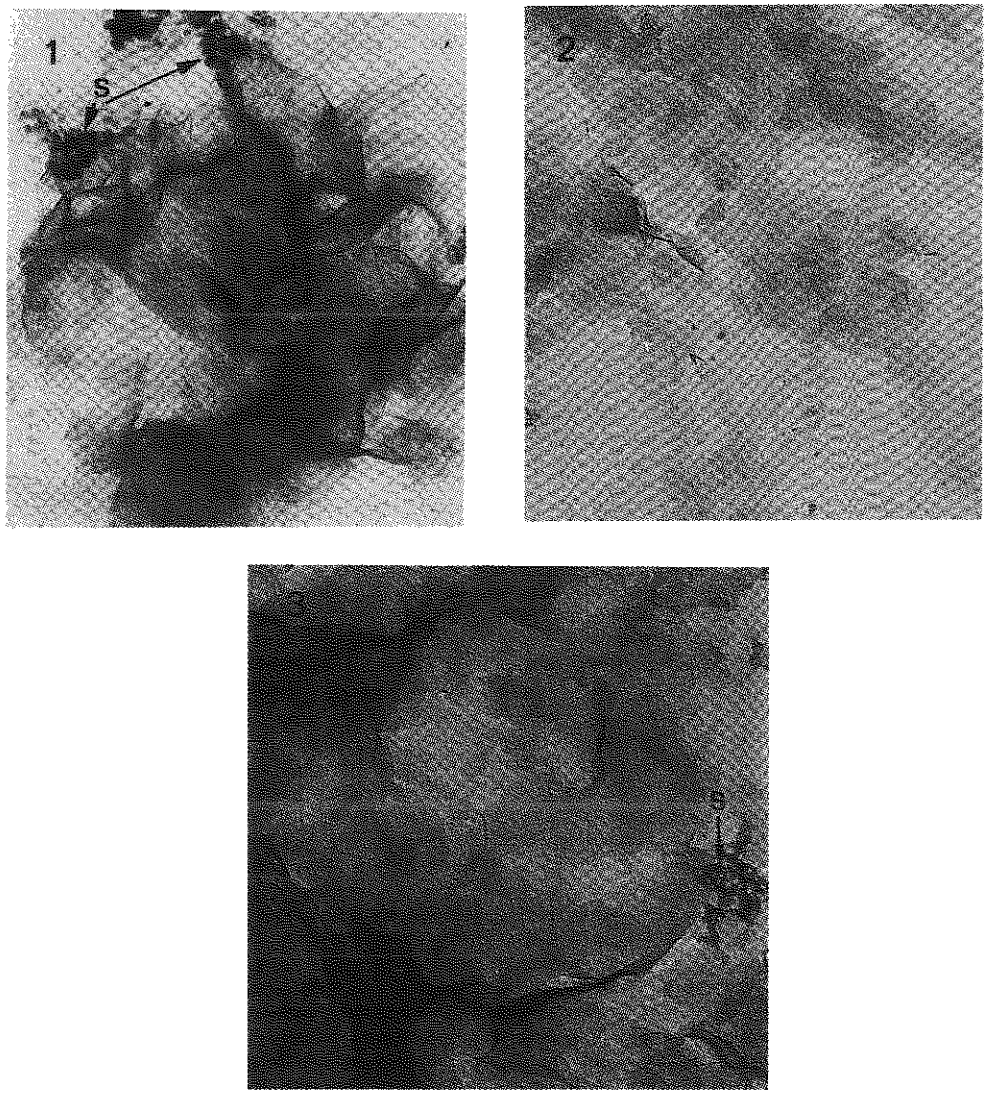


Figure 3. Morphologie des particules d'argiles : Clichés 1 et 2 : dans un prélèvement de vase brute "fraîche" ; Cliché 3 : dans un prélèvement de vase brute vieillie à l'air quelques heures sous une lampe à infra-rouge ; les particules sont frangées de granules opaques essentiellement ferrifères ; S : sulfures.

Compte-tenu des résultats de l'analyse élémentaire, le seul cation octaédrique possible sur l'ensemble d'un cristallite en plaquette, est le fer. En conséquence, le réseau argileux de paramètre b élevé (= 9.32 Å) ne peut être que celui de **domaines trioctaédriques à fer ferreux**, tandis que le réseau de paramètre b plus faible (9.09 Å) est celui de domaines **dioctaédriques à fer ferrique** (tab. III). Des études en fond noir et microdiffraction ont permis de localiser le domaine dioctaédrique ferrique à la périphérie des cristallites, autour d'un domaine central trioctaédrique ferreux.

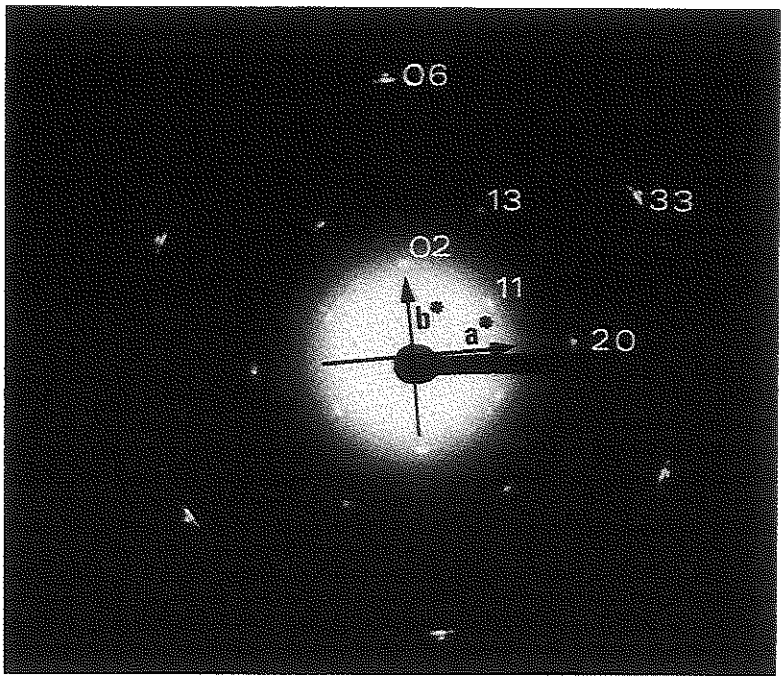


Figure 4. Etude en microscopie électronique : diagramme de diffraction d'un cristallite argileux en plaquette ; le dédoublement des réflexions est particulièrement net sur les taches 06 et 33.

En résumé, étudiés en microscopie électronique, les paramètres minéralogiques de la fraction argileuse sont surtout ceux d'une phyllite ferrifère trioctaédrique, c'est-à-dire à Fe^{2+}. C'est uniquement sur le pourtour des plus petits cristallites que l'on observe des domaines dioctaédriques à Fe^{3+}.

2. Diffraction des rayons X par transmission

Analysée en microscopie électronique sur un produit frais non traité, la population argileuse ferrifère étudiée apparaît contenir une fraction trioctaédrique, c'est-à-dire ferreuse, très dominante. Ce résultat, compatible avec les conclusions de la spectrométrie Mössbauer, diffère franchement des données de la diffraction X sur poudre d'échantillon lavé.

Pour tester les résultats minéralogiques obtenus en diffraction des électrons, nous avons utilisé la diffraction des rayons X par transmission sur un prélèvement de vase brute fraîche. Seuls les domaines des réflexions 06.33 et 001 ont été analysés, puisqu'ils permettent le contrôle souhaité, et ne sont pas masqués par la bande de diffusion de l'eau.

Dans le domaine des réflexions 06.33, le diagramme présente une bande unique centrée sur 1.55_8 Å (fig. 5). Dans la vase noire naturelle, la smectite ferrifère a un paramètre (b) unique, de valeur élevée, égale à 9.34 Å.

Dans le domaine de la réflexion 001, le pic observé est large et présente deux maxima apparents à 12.1 Å et 10.2 Å. Les traitements d'identification (gonflement à l'éthylène glycol, chauffage...) ne peuvent pas être appliqués à la vase humide. On peut cependant remarquer que la réflexion à 12 Å est celle des smectites sodiques à une couche d'eau, et que la réflexion à 10.2 Å est compatible avec celle de feuillets de faible charge "de type kéroliite".

En résumé, sur un prélèvement de vase brute fraîche, isolée de l'air, on détecte, par diffraction des rayons X, une argile 2/1 gonflante, de caractère strictement trioctaédrique. Il n'existe pas d'argile ferrifère dioctaédrique dans la vase naturelle originelle.

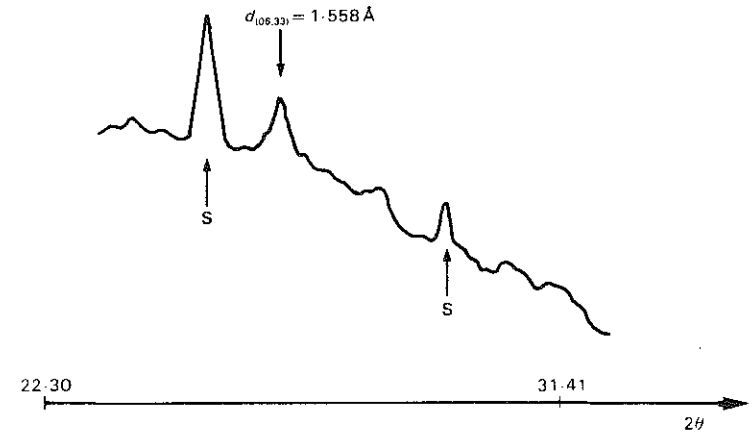


Figure 5. Diffraction des rayons X (transmission) de la vase humide non traitée. S = sulfure.

Origine	Valeur du paramètre en Å	Nom de l'argile et références bibliographiques
Argile	9,33	Feuillets (diffraction des électrons)
superficielle du	9,32	Plaquettes (diffraction des électrons)
Bassin SW de la	9,09	
Fosse Atlantis II	9,34	Diffraction des RX sur la vase fluide
Minéraux de	9,13-9,14	Nontronite
référence :	9,05-9,07	Céladonite
dioctaédriques	9,07-9,10	Glauconite
Minéraux	9,37	Valeur calculée
de	9,34-9,30	Annite de Synthèse
référence :	9,45-9,49	Anandite
trioctaédriques	9,27	Stévensite de synthèse (DECARREAU 1983)

Tableau III. Comparaison des paramètres b des argiles 2:1 ferrifères.

Les données nécessaires à l'établissement de ce tableau sont pour la plupart accessibles dans BRINDLEY C.W. et BROWN G. (1980).

4. DISCUSSION DE LA TRANSFORMATION DU MATERIEL ARGILEUX

La vase, dans son milieu naturel, ne contient pas d'argile à fer ferrique. Cette phase, détectée dans l'échantillon lavé, et à la périphérie des plus petits cristallites observés en microscopie électronique, ne peut qu'être le résultat d'une évolution du matériel argileux originel ferreux. Cette constatation minéralogique est en bon accord avec les données de la spectrométrie Mössbauer.

Le passage d'un réseau trioctaédrique ferreux à un réseau argileux dioctaédrique ferrique suppose, pour que l'équilibre des charges soit préservé, que dans chaque maille du réseau de départ, deux atomes de fer sur six quittent leurs sites octaédriques. DECARREAU (1983), DECARREAU et BONNIN (1986), observant le développement rapide de smectite ferrique à partir de germes de smectite ferreuse obtenue expérimentalement, avaient déjà proposé à ce sujet le schéma réactionnel suivant :

$$Si_4\,Fe^{2+}{}_3\,O_{10}\,(OH)_2 + 2\,H_2O \rightarrow Si_4\,Fe^{3+}{}_2\,O_{10} + FeOOH + 3H^+ + 3e^-$$

L'oxydation du réseau argileux ferreux "libère" une quantité importante d'atomes de fer. Plus la transformation a progressé, plus on devrait trouver la trace de ces atomes en dehors des cristallites d'argile.

C'est bien ce qui est observé. Alors que les particules d'argile d'un prélèvement "frais", non traité, sont bien définies et propres, celles d'un échantillon lavé et séché à l'air sont souvent agglomérées, et partiellement recouvertes d'un enduit ferrifère. La modification du diagramme de rayons X après un traitement de déferrification (disparition du pic à 1.53 Å) suggérait déjà la présence d'une phase ferrifère cryptocristalline.

Dans un échantillon de vase brute, vieillie à l'air quelques heures sous une lampe à infra-rouge, les particules d'argile sont frangées (cristallites en plaquettes), ou encroûtées (grands feuillets froissés), de petits granules opaques d'oxydes ou hydroxydes de fer (fig. 3).

Ainsi sont réunis tous les éléments démontrant la transformation du réseau argileux ferreux originel en un réseau argileux ferrique.

L'amorce d'une telle évolution peut d'ailleurs être observée en diffraction des rayons X par transmission si la préparation de vase brute "fraîche" est maintenue sur le diffractomètre au contact de l'air.Au bout de 24 heures le paramètre b mesuré à partir de la bande 06.33 est de 9.24 Å (au lieu des 9.34 Å de départ).

Pour une phyllite essentiellement ferrifère, la valeur à 9.24 Å ne peut être interpréter que comme la mesure du paramètre b apparent moyen, d'un réseau où fer ferreux et fer ferrique forment une solution solide.

Ainsi, suivant l'importance des manipulations effectuées, ou la durée du séjour à l'air, l'argile ferreuse de départ peut être totalement ou partiellement oxydée. Sur les préparations de microscopie électronique, seule la périphérie des plus petits cristallites est affectée. L'oxydation du fer y crée des domaines dioctaédriques francs. Les débuts de l'oxydation du fer perçue par diffraction des rayons X sur un échantillon de vase brute semble procéder différemment (création d'une solution solide Fe^{2+}-Fe^{3+} à l'échelle des cristallites). Il est possible que l'on perçoive ici essentiellement l'oxydation des particules à l'aspect de grands feuillets froissés, l'oxydation sur le pourtour des cristallites en plaquette, minoritaire, étant masquée. Dans cet état d'oxydation partielle, l'argile apparaît comme intermédiaire entre les pôles di et trioctaédriques des smectites ferrifères.

5. CONCLUSION

En résumé, l'étude minéralogique, en accord avec les résultats de la spectrométrie Mössbauer, conduit aux conclusions suivantes :

- les sédiments étudiés, dans leur contexte naturel, contiennent une smectite ferreuse "pôle trioctaédrique" des smectites ferrifères ;

- le réseau de cette smectite est très instable hors de son milieu de genèse ; le fer ferreux s'oxyde spontanément et très rapidement ;

- la valeur du paramètre b mesuré, variable suivant la méthode utilisée, traduit un état d'oxydation du fer plus ou moins prononcé ;

- les traitements classiques utilisés dans l'étude des argles conduisent à une oxydation complète du fer : la smectite ferreuse de départ acquiert les caractères cristallographiques d'une smectite ferrifère dioctaédrique.

L'argile gonflante ferreuse, présente dans les dépôts du bassin sud-ouest de la fosse Atlantis II, est décrite sous sa forme totalement oxydée dans les travaux de MILLER *et al* (1966), GOULART (1976) et SCHNEIDER et SCHUMAN (1979). BISCHOFF (1972), parlant à son sujet de smectite ferrifère intermédiaire entre les pôles di et trioctaédriques, la décrit probablement dans un état d'oxydation partiel.

La modification rapide du réseau de la smectite ferreuse explique qu'elle n'ait pas encore été découverte dans le milieu naturel. Ce nouveau terme argileux doit prendre sa place à côté des autres smectites trioctaédriques, telles que la stevensite (Mg), la sauconite (Zn), etc...

BIBLIOGRAPHIE

BADAUT D., BESSON G., DECARREAU A., RAUTUREAU M. (1985) Occurrence of a ferrous trioctahedral smectite in recent sediments of Atlantis II Deep, Red Sea. Clay Min., 20, 389-404.

BADAUT D. (1988) Les argiles et les composés silico-ferriques des sédiments métallifères de la fosse Atlantis II (Mer Rouge). Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay.

BISCHOFF J.L. (1972) A ferroan nontronite from the Red Sea geothermal system. Clays and Clay Miner., 20, 217-223.

BRINDLEY C.W. et BROWN G. (1980) Crystals structures of clay minerals and their X ray identification. Mineralogical Society, Monograph n° 5, London.

DECARREAU A. (1983) Etude expérimentale de la cristallogénèse des smectites. Mesure de coefficients de partage smectite dioctaédriques-solution aqueuse pour les métaux de la première série de transition. Sci. Géol., 74, 191 p.

DECARREAU A. et BONNIN D. (1986) Synthesis and crystallogenesis of low temperature Fe(III) smectite by evolution of coprecipitated gels : experiments in partially reducing conditions. Clay Minerals, 21, 861-877.

MILLER A.R., DENSMORE C.D., DEGENS E.T., HATAWAY J.C., MANHEIM F.T., Mac FARLING P.F., POCKLINGTON R., JOKELA A. (1966) Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. Geoch. Cosmoch. Acta, 30, 341-359.

GOULART E.P. (1976) Different smectites types in sediment of Red Sea. Geol. Jb., D 17, 135-149.

SCHNEIDER W. et SCHUMANN D. (1979) Tonminerale in normalsedimenten, hydrothermal beeinflussten Sedimenten und Erzlämmen des Roten Meeres. Geol. Rundschau, 62, 631-638.

Achevé d'imprimer en juillet 1990

sur les presses des Ets Fricotel - Epinal, Paris

Dépôt légal n° 2498 - Juillet 1990

I.S.B.N. 2-903589-06-02