

SÉRIE A, N° 3150
N° D'ORDRE :
4022

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Jacques **ESQUEVIN**

1^{re} THÈSE

LES SILICATES DE ZINC
ÉTUDE DE PRODUITS DE SYNTHÈSE
ET DES MINÉRAUX NATURELS

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 avril 1958, devant la Commission d'examen :

MM. WYART *Président.*
HOCART }
SOUCHAY } *Examineurs.*
ORCEL }

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

<p>G. JULIA T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.</p> <p>FOCH T Mécanique physique et expérimentale.</p> <p>PAUTHENIER T Electrotechnique générale.</p> <p>DE BROGLIE T Théories physiques.</p> <p>PRENANT T Anatomie et Histologie comparées.</p> <p>GARNIER T Géométrie supérieure.</p> <p>PÉRÈS T Mécanique des fluides et applications.</p> <p>LAUGIER T Physiologie générale.</p> <p>M. CURIE T Physique (P. C. B.).</p> <p>BARRABÉ T Géologie structurale et Géologie appliquée.</p> <p>G. DARMOIS T Calcul des probabilités et Physique mathématique.</p> <p>J. BOURCART T Géographie physique et Géologie dynamique.</p> <p>PLANTEFOL T Botanique.</p> <p>GRASSÉ T Évolution des êtres organisés.</p> <p>PRÉVOST T Chimie organique.</p> <p>BOULIGAND T Application de l'analyse à la Géométrie.</p> <p>CHAUDRON T Chimie appliquée.</p> <p>WYART T Minéralogie.</p> <p>TEISSIER T Zoologie.</p> <p>MANGENOT T Biologie végétale.</p> <p>P. AUGER T Physique quantique et Relativité.</p> <p>MONNIER T Physiologie des fonctions.</p> <p>PIVETEAU T Géologie.</p> <p>HOCARD T Physique (E. N. S.).</p> <p>H. CARTAN T Mathématiques (E. N. S.).</p> <p>LAFFITTE T Chimie générale.</p> <p>FAVARD T Mécanique générale.</p> <p>COULOMB T Physique du Globe.</p> <p>M^{lle} COUSIN T Biologie animale (P. C. B.).</p> <p>CHRÉTIEN T Chimie minérale.</p> <p>P. DRACH T Zoologie.</p> <p>KASTLER T Physique.</p> <p>EPHRUSSI T Génétique.</p> <p>WURMSER T Biologie physico-chimique.</p> <p>RIVIÈRE T Géologie (S. P. C. N.).</p> <p>GAUTHERET T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>LUCAS T Recherches physiques.</p> <p>A. THOMAS T Biologie cellulaire.</p> <p>ARNULF T Optique appliquée.</p> <p>M. MORAND T Enseignement de Physique.</p> <p>SOLEILLET T Physique.</p> <p>FORTIER T Mécanique expérimentale des fluides.</p> <p>DANJON T Astronomie.</p> <p>LAPORTE T Physique générale et Radioactivité.</p> <p>JANET T Mécanique analytique et Mécanique céleste.</p> <p>PETIT T Biologie maritime.</p> <p>QUENEY T Météorologie et dynamique atmosphérique.</p> <p>GALLIEN T Embryologie.</p> <p>EICHHORN T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>DE CUGNAC T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>M^{lle} CAUCHOIS T Chimie Physique.</p> <p>THELLIER T Physique du Globe.</p> <p>L'HÉRITIER T Génétique.</p> <p>GRIVET T Radioélectricité.</p> <p>PONCIN T Mécanique des fluides.</p> <p>DUBREIL T Arithmétique et théorie des nombres.</p> <p>QUELET T Chimie organique.</p> <p>CAGNIARD T Géophysique appliquée.</p> <p>CHAMPETIER T Chimie macromoléculaire.</p> <p>CUVILLIER T Géologie structurale et Géologie appliquée.</p> <p>JUNG T Pétrographie.</p>	<p style="text-align: right;">Doyen J. PÉRÈS.</p> <p>TRILLAT T Microscopie et diff. électro-nique.</p> <p>WIEMANN T Chimie organique et structurale.</p> <p>JACQUINOT T Spectroscopie et Physique céleste.</p> <p>VASSY T Physique de l'atmosphère.</p> <p>DESTOUCHES T Théories physiques.</p> <p>M. PRUVOST T Géologie.</p> <p>AMIEL T Chimie (P. C. B.).</p> <p>HOCART T Minéralogie.</p> <p>J.-P. MATHIEU T Physique (P. C. B.).</p> <p>COUPEAUX T Biologie animale (P. C. B.).</p> <p>MAY T Biologie animale (P. C. B.).</p> <p>CHOQUET T Calcul différentiel et intégral.</p> <p>FELDMANN T Biologie (P. C. B.).</p> <p>GUINIER T Physique (P. C. B.).</p> <p>JOST T Biologie (P. C. B.).</p> <p>FORTET T Calcul des probabilités.</p> <p>SCHWARTZ T Méth. Math. de la physique.</p> <p>CHOUARD T Physiologie végétale.</p> <p>MALAVARD T Aviation.</p> <p>BRELOT T Calcul différentiel.</p> <p>NORMANT T Chimie (P. C. B.).</p> <p>BÉNARD T Chimie (P. C. B.).</p> <p>BUVAT T Botanique (E. N. S.).</p> <p>DUGUE T Statistiques mathématiques.</p> <p>GELOSO T Chimie (S. P. C. N.).</p> <p>SOULIRAC T Psychophysiologie.</p> <p>ULRICH T Physiologie végétale.</p> <p>MARÉCHAL T Optique théorique et appliquée.</p> <p>KIRRMANN T Théories chimiques.</p> <p>CHADEFAUD T Botanique.</p> <p>DESTRIAU T Physique (M. P. C.).</p> <p>M^{lle} LE BRETON T Physiologie générale.</p> <p>SALEM T Mathématiques générales.</p> <p>LELONG T Mathématiques générales.</p> <p>DEVILLERS T Anatomie et Histologie comparées.</p> <p>EHRESMANN T Topologie algébrique.</p> <p>FRANÇON T Physique (M. P. C.).</p> <p>GLANGEAUD T Géographie physique et Géologie dynamique.</p> <p>GODEMENT T Mathématiques (M. P. C.).</p> <p>PISOT T Calcul des Probabilités.</p> <p>ROCH E. T Géologie.</p> <p>SCHATZMANN T Astrophysique.</p> <p>TERMIER T Paléontologie stratigraphique.</p> <p>ZAMANSKY T Mathématiques générales.</p> <p>JOLIOT T Physique nucléaire et Radioactivité.</p> <p>LENNUIER T Physique (P. C. B.).</p> <p>RIZET T Génétique.</p> <p>M^{me} TUNNELAT T Théories physiques.</p> <p>DIXMIER T Mathématiques (M. P. C.).</p> <p>SOUCHAY T Chimie (P. C. B.).</p> <p>AIGRAIN T Physique (P. C. B.).</p> <p>BRUSSET T Chimie (P. C. B.).</p> <p>M. LÉVY T Physique théorique.</p> <p>LENORMANT T Physiologie.</p> <p>M^{me} CHAIX T Chimie biologique.</p> <p>M^{me} HUREL-PY T Biologie végétale (P. C. B.).</p> <p>PLAUX T Chimie (P. C. B.).</p> <p>BRUN T Méc. expér. des fluides.</p> <p>LEDERER T Chimie biologique.</p> <p>M^{me} DUBREIL T Mathématiques.</p> <p>M^{me} LELONG T Mathématiques (E. N. S.).</p> <p>BELLAIR T Géologie (S. P. C. N.).</p> <p>COTTE T Physique (M. P. C.).</p> <p>DUBOIS J. E. T Chimie.</p> <p>LAMOTTE T Zoologie.</p> <p>MICHEL T Chimie (P. C. B.).</p> <p>OLMER T Énergétique générale.</p> <p>ROUAULT T Physique (S. P. C. N.).</p> <p>GAUTHIER T Mécanique appliquée.</p>
--	--

Secrétaire général..... C. MONIER

LES SILICATES DE ZINC
ÉTUDE DE PRODUITS DE SYNTHÈSE
ET DES MINÉRAUX NATURELS

INTRODUCTION

Le présent mémoire est une contribution à l'étude générale des conditions de formation des minéraux argileux. Notre but final est de préciser les processus de ce phénomène dans le milieu naturel et en particulier dans les sols.

Le problème considéré dans son ensemble est le suivant.

Les sols se forment par altération d'une roche-mère. Mais on peut envisager ici deux possibilités. Cette roche-mère est sédimentaire et contient des minéraux argileux. Ou bien il s'agit d'une roche éruptive et les phyllites résultent de l'altération de leurs minéraux et en particulier des feldspaths.

Dans les deux cas, on peut supposer *a priori* qu'en fonction des actions extérieures le minéral argileux peut se former soit par simple diagenèse, la structure du nouveau minéral correspondant à celle du minéral primitif ; soit au contraire par néogénèse, le minéral initial, argileux ou non, subissant une dégradation qui l'amène à l'état amorphe avant qu'il y ait cristallisation d'une nouvelle espèce.

C'est vraisemblablement ce dernier cas que l'on rencontre au cours de l'évolution des feldspaths. En effet, un cristal de feldspath se développe dans les trois dimensions de l'espace. Au contraire les minéraux des argiles ont une structure phylliteuse : ils sont constitués par un empilement de cristallites aplatis en feuillets.

De plus, dans les feldspaths, la charpente cristalline est constituée par des ions oxygène disposés aux sommets de tétraèdres. Les ions métalliques se trouvent au centre de ces tétraèdres ; ils sont donc tétracoordinés, c'est-à-dire liés à quatre ions oxygène.

Dans les phyllites, ce sont encore les ions oxygène qui constituent la charpente cristalline. Mais ils sont répartis dans des plans parallèles. Les ions métalliques se placent dans des plans médians. Il y a deux types différents de liaisons entre ces ions métalliques et les ions oxygène. Les uns sont tétracoordinés comme dans les feldspaths. Les autres sont hexacoordinés. Ils se trouvent alors au centre d'octaèdres.

Dans les minéraux phylliteux, chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique recouverte sur une face ou sur les deux faces par une couche tétraédrique. Les couches tétraédriques sont fournies par la silice, les couches octaédriques par des hydroxydes.

C'est pour ces raisons que nous admettrons que l'altération des roches éruptives a pour effet de détruire complètement le réseau cristallin initial et de faire passer les éléments en solution.

Dans nos essais de synthèse, nous ne nous préoccupons pas de cette première phase de la pédogénèse qui constitue en elle-même un processus très complexe et nous prenons comme point de départ des solutions artificielles obtenues à partir des produits du commerce.

C'est dire que la méthode utilisée est la *méthode expérimentale*.

Elle fournit la possibilité de commencer les recherches à partir de conditions simples et de progresser vers des conditions de plus en plus complexes. De cette façon, il est possible de jouer sur les différents facteurs pris séparément et d'étudier leur rôle.

Il y a là un gros avantage quand il s'agit d'interpréter les phénomènes. En effet l'observation du milieu naturel ne permet en général de mettre en évidence que le résultat de la transformation. L'agent causal, les premiers processus, sont souvent masqués par l'évolution ultérieure du milieu. Il est donc bien difficile, semble-t-il, à moins d'une chance extraordinaire, de saisir à l'aide de cette méthode globale de l'observation le détail de l'évolution des événements. Certes, les résultats de l'expérience doivent être confrontés avec ceux de l'observation, et c'est ce que nous avons fait nous-même dans ce travail.

Aussi, dans toutes nos expériences, notre souci essentiel a été d'opérer dans des conditions qui permettent d'extrapoler les résultats à l'interprétation des processus de la pédogénèse. En particulier, nous avons opéré sous la pression atmosphérique, ce qui constitue une différence essentielle avec les expériences entreprises par d'autres auteurs. De même, il a été établi antérieurement que la température ne faisait qu'accélérer les phénomènes sans en changer la nature.

Les premières tentatives remontent à 1952. A cette époque, S. HENIN et O. ROBICHET ont montré qu'il est possible de préparer des phyllites magnésiennes en faisant écouler lentement dans un ballon des solutions diluées de silicate de soude et de chlorure de magnésium. A partir de cette possibilité il convenait d'étudier le comportement des divers ions susceptibles d'entrer dans la constitution d'un silicate phylliteux. C'est dans cette perspective que nous avons entrepris l'étude de l'un d'entre eux, le zinc, ce qui nous a conduit à limiter notre travail aux argiles zin-cifères.

Mais même ainsi limitée dans son étendue, il est bien évident que cette étude n'aurait jamais pu parvenir à son terme, sans les encouragements et les conseils de ceux qui, par leurs travaux, ont acquis une notoriété indiscutable dans le domaine des argiles.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur le Professeur HÉNIN qui m'a accueilli au Laboratoire des Sols en 1949, et qui, tout en

m'initiant à la minéralogie des argiles, m'a fait l'honneur de collaborer à ses travaux. Il a su être pour moi le plus précieux des guides.

Je me dois de manifester ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur ORCEL qui a eu l'amabilité de mettre à ma disposition, les ressources de son laboratoire du Museum National d'Histoire Naturelle, ainsi qu'envers Mademoiselle CAILLÈRE dont les conseils s'avèrent toujours très utiles.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de mon jury de thèse. Monsieur le Professeur WYART m'a fait l'honneur d'en assurer la présidence, Monsieur le Professeur HOCART a bien voulu accepter la charge d'en être le rapporteur, Monsieur le Professeur SOUCHAY m'a aimablement encouragé.

C'est grâce à Monsieur DOUCET que j'ai eu la satisfaction de découvrir la berthiérine zincifère naturelle. Je le remercie de m'avoir autorisé à puiser dans la collection minéralogique de l'École Nationale Supérieure des Mines.

Il me reste à manifester ma reconnaissance envers la direction de l'Institut National de la Recherche Agronomique et plus particulièrement envers Monsieur Boisshot, Directeur de la Station Centrale d'Agronomie, qui a accepté d'assurer l'impression de ce travail.

Pour être complet, je devrais ajouter une longue liste de tous ceux qui m'ont manifesté leurs encouragements ou leur sympathie. Dans cette énumération figureraient en particulier le personnel du laboratoire de Minéralogie du Museum National d'Histoire Naturelle, ainsi que celui du Laboratoire des Sols du Centre National de Recherches Agronomiques de Versailles.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE DE PRÉPARATION

1. — Principe

L'appareillage utilisé pour effectuer les synthèses est très simple puisqu'il n'y a pas à faire intervenir le facteur pression. Il doit seulement permettre de réaliser la précipitation simultanée des divers constituants amenés lentement sous forme de solutions très diluées.

La précipitation s'effectue au sein d'une solution saline maintenue à un pH constant et généralement à la température de l'ébullition.

2. — Matériel

Le milieu où s'effectue la synthèse est constitué par un ballon de verre Pyrex de cinq litres de capacité. Dans ce ballon sont placés, en début d'expérience, deux litres d'eau distillée et, le plus souvent, 200 grammes de chlorure de sodium. Le pH de cette solution saline est ajusté à la valeur désirée au moyen de soude. Le tout est maintenu à une ébullition discrète.

Les solutions nourricières qui amènent les éléments constitutifs du produit final sont disposées dans des réservoirs d'un litre de capacité. Ces réservoirs sont constitués par des éprouvettes renversées au-dessus de cuves à niveau constant. Un siphon relie chaque cuve à un tube capillaire qui permet l'écoulement goutte à goutte des solutions nourricières dans le ballon. Un filtre en verre fritté, placé avant le tube capillaire, retient les poussières contenues dans les produits chimiques utilisés pour préparer ces solutions.

L'ensemble réservoir-cuve à niveau constant est solidaire d'une tige métallique qui peut se déplacer verticalement, ce qui permet de régler le débit des tubes capillaires en modifiant la pression qui s'exerce sur eux.

Des réfrigérants, constitués par des tubes de verre de diamètre et de longueur variables, règlent l'évaporation de façon que le volume de la solution contenue dans le ballon reste constamment égal à deux litres.

3. — Solutions

Pour chaque expérience, les solutions nourricières sont réparties dans deux réservoirs différents, à des concentrations de l'ordre du 1/2 au 1/10 de millimolécule par litre.

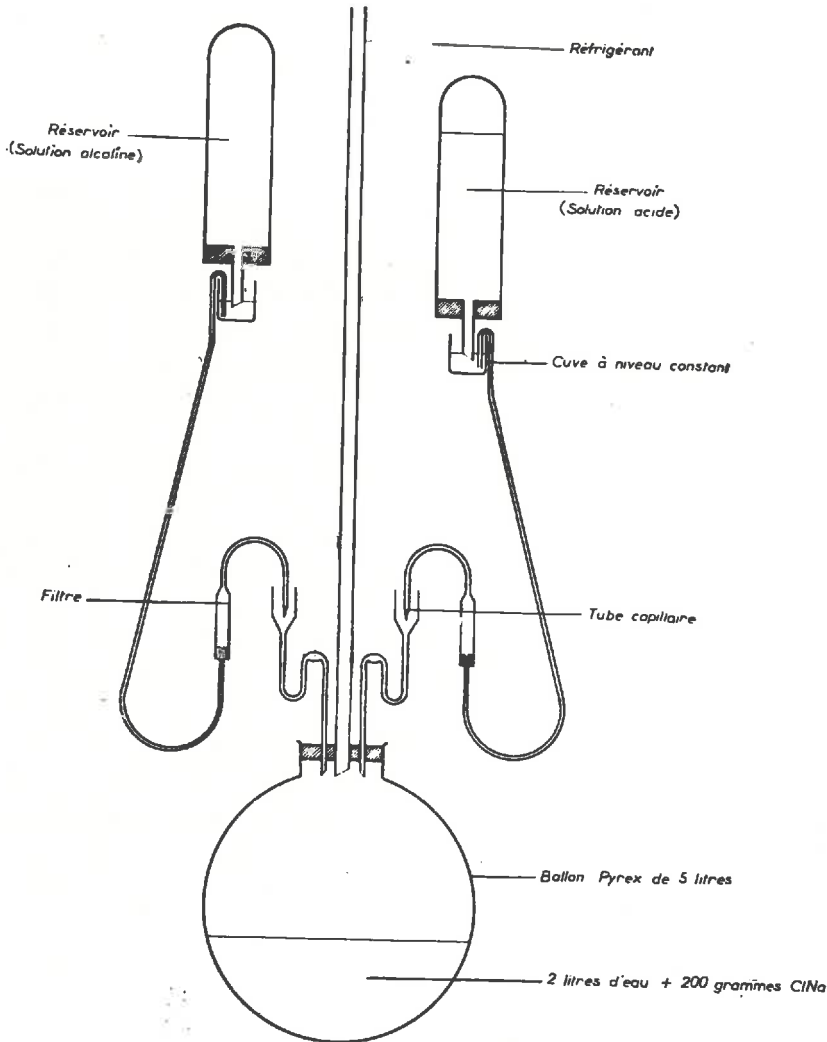


Figure 1 — Schéma de l'appareil.

Dans l'un d'eux on place les éléments stables en milieu acide : acétate de zinc, chlorure de magnésium ; dans l'autre, les éléments stables en milieu alcalin : silicate de sodium, aluminat de sodium. De cette façon, en ajoutant un peu d'acide ou de soude aux solutions nourricières, il

est possible de les stabiliser en empêchant leur hydrolyse possible, celle de l'acétate de zinc en particulier.

D'autre part, l'addition en quantité plus ou moins importante d'acide ou de base aux solutions qui tombent constamment dans le ballon permet de régler le pH du milieu de synthèse, qui peut être ainsi facilement maintenu à une valeur à peu près constante.

4. — Rôle du chlorure de sodium

Le rôle du chlorure de sodium ajouté le plus souvent dans le ballon est multiple.

Tout d'abord, il mobilise la silice dont il provoque la dépolymérisation (G. OKAMOTO, T. OKURA, K. GOTO, 1957). Il rend donc possible l'utilisation de la silice du silicate de soude apporté au cours de la synthèse. Mais il permet aussi d'employer la silice de la paroi de verre du ballon qui est libérée par la solution saline. Parfois une partie importante, voire la totalité de la silice entrant dans la constitution du silicate formé provient de cette attaque des parois du ballon (S. HENIN, O. ROBICHET, 1954).

D'autre part, une assez forte concentration en chlorure de sodium augmente l'activité de la solution dans laquelle s'effectue la synthèse du silicate. Elle facilite ainsi la combinaison de la silice avec les différents ions apportés par la suite dans le ballon, et la formation du silicate en sera rendue plus rapide.

Enfin les produits obtenus en présence de ce sel sont mieux cristallisés que leurs homologues préparés sans chlorure de sodium.

5. — Température choisie

La température adoptée est celle de l'ébullition.

En effet, les synthèses se font encore à des températures plus basses, à 80°, à 50° et même à 25°, mais la quantité de produit formé est alors très faible, de l'ordre de quelques milligrammes en deux mois à 25°, et leur cristallinité est très mauvaise (S. CAILLÈRE, S. HENIN, J. ESQUEVIN, 1956).

Au contraire, à 100°, on obtient, dans les cas les plus favorables, jusqu'à 0,5 g, et même davantage, de produit en une semaine.

6. — Contrôle de l'expérience

Pendant toute la durée de l'expérience, le pH est contrôlé chaque jour sur un prélèvement de 10 ml de la solution contenue dans le ballon.

D'autre part, le produit formé est périodiquement décanté et soutiré. Sa nature minéralogique est déterminée au moyen des rayons X.

En général, la production des quatre ou cinq premiers jours n'est pas rigoureusement identique à celle obtenue par la suite. Au départ, en effet, la concentration du milieu de synthèse en éléments constitutifs du silicate qui doit se former est nulle. Et la nature minéralogique du produit réalisé les premiers jours peut être différente de celle du matériel formé par la suite.

Deux ou trois jours sont en effet nécessaires pour équilibrer le pH de la solution du ballon à la valeur désirée.

De plus, il faut un certain temps avant que s'effectue la mobilisation de la silice (G. OKAMOTO, T. OKURA, K. GOTO, 1957), et les produits du début sont en général caractérisés par une forte teneur en cations et un déficit en silice. C'est sans doute la raison pour laquelle la berthiérine se forme presque toujours durant cette première période, même lorsque par la suite seule la saponite sera obtenue (J. ESQUEVIN, 1956).

Enfin au bout de quelque temps, l'équilibre des divers éléments en solution dans le ballon peut être modifié, certains d'entre eux ayant tendance à rester en solution tandis que d'autres se combinent à la silice. Les conditions de l'équilibre chimique ne sont plus alors celles que l'on désire. C'est pourquoi les divers essais sont limités en général à une vingtaine de jours au maximum.

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'IDENTIFICATION ET D'ÉTUDE

Dans ce chapitre, nous énoncerons les caractères utilisés pour déterminer la nature minéralogique des produits de synthèse. Ainsi, lorsque nous dirons par la suite que nous avons obtenu une saponite, c'est que la substance considérée présentera les propriétés d'une montmorillonite trioctaédrique, caractères que nous préciserons dans les paragraphes qui suivent.

Deux catégories de silicates seront préparés au cours de ces synthèses.

Les uns seront des minéraux phylliteux : saponites et berthiérines zincifères.

Les autres seront constitués par des minéraux à maille tri-dimensionnelle. Il s'agira de la calamine, silicate hydraté orthorhombique de formule $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Zn}_4(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; et de la willémitte, orthosilicate, anhydre rhomboédrique de formule SiO_4Zn_2 .

L'identification de ces produits sera faite au moyen des rayons X, des méthodes thermiques pondérale et différentielle, et de l'analyse chimique.

1. — RAYONS X

Le premier critère est fourni par le diagramme de rayons X.

Les diagrammes sont réalisés avec le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre. Chaque fois que cela est possible, un monochromateur à lame de quartz taillée et courbée donnant une focalisation rectiligne est utilisé. Cette technique permet de déceler dans un mélange la présence de calamine ou de willémitte dans les produits argileux. En effet, ces minéraux sont toujours bien cristallisés, même lorsqu'ils sont obtenus par voie de synthèse à 100°.

La SAPONITE est caractérisée par une équidistance maximum de 14 Å. Lorsque l'échantillon est imbibé de glycérol, cette équidistance passe à 18 Å par suite du gonflement intrastructural. Par contre, elle est ramenée à 10 Å si l'on déshydrate la substance par chauffage à 300°. Il est souvent nécessaire d'augmenter la température jusqu'à 500°

lorsque le chauffage à 300° n'entraîne pas la modification sensible du diagramme initial.

L'équidistance maximum de la BERTHIERINE est de 7,20 Å. Le diagramme de l'échantillon chauffé à 300° n'est pratiquement pas modifié. Par contre, à 400° la berthiérine est détruite. Imbibée de glycérol, elle ne manifeste pas de gonflement.

Mais la présence sur un même diagramme des deux équidistances à 14 et à 7 Å ne signifie pas nécessairement que l'on a affaire à un mélange de saponite et de berthiérine. C'est le cas en particulier de la sauconite naturelle de Coon Hollow Mine, Boone County, Arkansas, qui est une saponite pure.

Dans le diagramme de ce minéral, la raie à 7 Å correspond au deuxième ordre de la série 001 de la saponite. Elle passe à 9 Å lorsque l'échantillon est imbibé de glycérol et disparaît après chauffage de l'échantillon à 300°. Il ne peut donc s'agir d'une phyllite à 7 Å.

Au contraire, dans les mélanges de saponite et de berthiérine, le diagramme du produit imbibé de glycérol présente les trois équidistances 14, 9, et 7 Å ; et la raie à 7 Å n'est pas détruite après chauffage à 300°.

Au moyen des diagrammes de rayons X nous effectuerons une première évaluation approximative des teneurs en saponite et en berthiérine lorsque ces deux minéraux seront obtenus en mélange. Les évaluations seront faites sur les diagrammes des produits chauffés à 300°. Nous admettons :

— 100 de saponite, lorsqu'il n'y aura pas de raie d'intensité appréciable correspondant à une équidistance de 7 Å.

— 100 de berthiérine, lorsqu'il n'y aura rien entre 10 et 14 Å.

Pour les valeurs intermédiaires, on procédera par comparaison avec les diagrammes de mélanges dont les proportions des constituants sont connues.

Il n'est généralement pas possible, avec les minéraux argileux de synthèse, d'obtenir de bons diagrammes d'agrégats sur lesquels l'intensité des raies de la série 001 est renforcée par rapport à celles des séries hko qui sont très faibles. Ceci provient sans doute de la trop grande finesse des cristallites, c'est-à-dire de leurs trop faibles dimensions dans le plan ab par rapport à leur épaisseur suivant l'axe c, ce qui ne permet pas une orientation préférentielle par sédimentation.

2. — ANALYSE THERMOPONDÉRALE

L'analyse thermopondérale est effectuée au moyen de la thermobalance Chevenard à enregistrement photographique, sur des prises d'essai de 0,5 gramme. On obtient ainsi la courbe de perte de poids en fonction de la température.

Cette courbe est très instructive. Elle indique les températures auxquelles se produisent des variations de poids dues à un processus quelconque. En particulier, elle permet d'évaluer l'importance de la déshydratation par la valeur du pourcentage de la perte de poids. Il est donc possible,

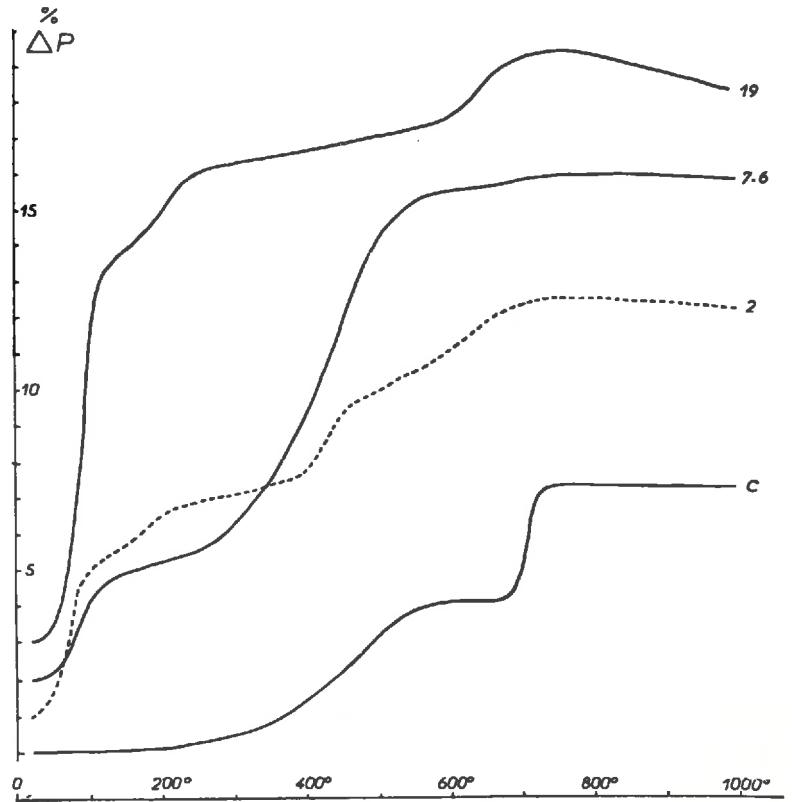


Figure 2 - Courbes de perte de poids des silicates de zinc hydratés.

- 19 - Saucouïte, Coon Hollow Mine, Arkansas.
- 7,6 - Berthiérine zincifère de synthèse.
- 2 - Moresnétite (mélange de saucouïte et de berthiérine)
- C - Calamine, Chodien, Tonkin.

dans le cas des mélanges de saucouïte et de berthiérine de connaître la teneur du mélange en chacun des constituants grâce à la quantité d'eau libérée par la destruction de la couche octaédrique.

Les SAUCONITES présentent un départ d'eau hygroscopique de l'ordre de 9 à 10 p. 100 suivi d'un palier légèrement ascendant et à peu près régulier jusqu'à 600-650°. A cette température s'amorce le départ d'eau de

constitution du feuillet qui représente 2 à 3 p. 100. La perte de poids totale est de l'ordre de 14 à 15 p. 100.

Les BERTHIÉRINES subissent une perte de poids de 3 à 5 p. 100 à 150° due au départ de l'eau hygroscopique. La destruction de la couche octaédrique commence vers 350-370°. La perte de poids qui en résulte est de l'ordre de 10 p. 100.

Dans les mélanges de saponite et de berthiérine, l'évaluation de la teneur en chacun des deux minéraux sera faite en posant les proportions suivantes.

- la berthiérine perd 10 p. 100 de son poids au-dessus de 350°;
- la saponite perd 4 p. 100 de son poids au-dessus de 350°.

Ceci étant, si x représente la teneur en saponite ($1 - x$) représente la teneur en berthiérine. On peut donc écrire :

$$4x + 10(1 - x) = \text{p. 100 H}_2\text{O perdue au-dessus de 350}^\circ, \text{ d'où :}$$

$$x = \frac{10 - \% \text{ H}_2\text{O}}{6}.$$

La CALAMINE donne une courbe de perte de poids qui ressemble à celle d'un mélange de saponite et de berthiérine. La calamine, en effet, se déshydrate en deux temps (T. ITO, J. WEST, 1932). A partir de 350° elle perd progressivement ses molécules d'eau sans que l'édifice cristallin soit modifié. Au-dessus de 680°, il y a destruction du réseau et dissociation brutale des groupes hydroxyles sous forme d'eau. Ces deux pertes de poids sont d'importance à peu près égale.

La calamine se distingue des mélanges de saponite et de berthiérine par les deux caractéristiques suivantes :

- Elle ne contient pas d'eau hygroscopique.
- La destruction de son réseau cristallin se fait à une température plus élevée que celle de la saponite : 680° au lieu de 600° environ. Et la dissociation des ions OH^- qui s'ensuit est très brutale, tandis que dans la saumonite elle se poursuit sur une centaine de degrés.

La WILLEMITE, orthosilicate anhydre, ne perd pas de poids lorsqu'on la chauffe.

Notons enfin que l'analyse thermopondérale apporte un complément précieux à l'étude par la diffraction des rayons X au sujet de la qualité des produits formés. En effet, si l'on peut déjà se faire une opinion sur la cristallinité d'une substance au moyen des diagrammes de rayons X en considérant le profil des raies des diverses séries et en particulier de la série 001, la netteté des paliers de déshydratation des courbes de thermobalance est un critère peut-être plus tangible de l'état cristallin.

3. — ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Les courbes d'analyse thermique différentielle sont un moyen d'identification très intéressant pour les argiles zincifères. Elles sont en effet riches en accidents thermiques, surtout vers les hautes températures, et constituent souvent le meilleur moyen d'investigation pour les mélanges, qui sont la règle à peu près générale pour les argiles zincifères naturelles.

C'est un dispositif classique qui a été utilisé pour cette étude thermique différentielle. Un enregistreur photographique Pellin donne directement la courbe ΔT en fonction de la température. La vitesse de chauffe du four est de 600°/heure. Nous utilisons 100 milligrammes de substance, sans dilution, dans de petits godets, et des couples Pt-PtRh à 10 p. 100 de rhodium.

Deux types d'accidents sont enregistrés par l'analyse thermique différentielle : les crochets endothermiques et exothermiques. Les premiers correspondent en général aux phénomènes de déshydratation déjà observés au cours de l'analyse thermopondérale. Les seconds sont dus à des phénomènes de recristallisation ou de transformations polymorphiques.

Au-dessous de 250° il se produit une ou deux inflexions endothermiques dues au départ de l'eau hygroscopique et de l'eau d'hydratation des cations saturant la capacité d'échange (S. B. HENDRICKS, R. A. NELSON, L. T. ALEXANDER, 1940).

Un autre phénomène endothermique correspond à la destruction de la couche octaédrique qui libère une molécule d'eau par demi-maille. La température à laquelle commence cette destruction est de l'ordre de 370° pour la berthiérine zincifère et de 610° pour la sauconite.

Vers 725-740° un phénomène exothermique correspond à la formation de l'orthosilicate à partir de la silice et de l'oxyde de zinc libérés par la destruction du réseau phylliteux (G. T. FAUST, 1951). Suivant la composition du matériel initial, la température à laquelle débute ce phénomène peut varier. Tandis qu'avec la sauconite il ne commence pas avant 740°, avec la berthiérine il débute dès 725°.

Mais l'orthosilicate de zinc peut exister sous trois formes (E. INGERSON, G. W. MOREY, O. F. TUTTLE, 1948). D'où l'existence de plusieurs phénomènes exothermiques correspondant aux transformations polymorphiques. Le terme ultime est toujours α - SiO_4Zn_2 , c'est-à-dire la willémité.

L'alumine, lorsqu'elle est en quantité suffisante, s'unit à l'oxyde de zinc pour donner le spinelle zincifère, la gahnite. La réaction est exothermique et débute vers 810°. Mais elle est moins nette que la formation et les transformations de l'orthosilicate qui donnaient des crochets aigus ; la formation de la gahnite se traduit par un crochet arrondi.

La CALAMINE donne tout d'abord un large crochet endother-

mique de faible amplitude entre 380° et 650° . Ce crochet correspond au départ de l'eau de cristallisation (ZAMBONINI, 1908). La destruction du réseau cristallin avec dissociation des ions OH^- se fait à $645-670^{\circ}$ (T. ITO, J. WEST, 1932) (G. T. FAUST, 1951), c'est-à-dire à une température plus élevée que celle de la sauconite.



Figure 3 - Courbes d'analyse thermique différentielle des silicates de zinc hydratés.

- 19 - Sauconite, Coon Hollow Mine, Arkansas.
- B - Berthierine zincifère, Limbourg.
- C - Calamine, Chodien, Tonkin.

On retrouve ensuite les trois phénomènes exothermiques correspondant à la formation et aux transformations de l'orthosilicate. Mais le premier de ces phénomènes est très atténué : généralement il n'apparaît pas, car il débute trop tôt, avant la fin de la réaction endothermique qui le précède. De plus, il est de faible intensité.

4. — ANALYSE CHIMIQUE

L'étude au moyen des rayons X et par les méthodes thermiques permet de déterminer les grands groupes minéralogiques auxquels appartiennent les produits formés : argile montmorillonitique, phyllite à 7 Å. Mais il est difficile par ces seuls moyens d'en donner une identification très précise pour laquelle l'analyse chimique est nécessaire. Celle-ci permet de calculer les formules structurales des produits de synthèse. Connaissant alors leur constitution cristallochimique, on peut distinguer les diverses espèces d'un même groupe : par exemple, une stévensite d'une saponite dans les montmorillonites, une antigorite d'une berthiérine lorsqu'il s'agit d'une phyllite à 7 Å.

La méthode analytique utilisée fait largement appel aux *dosages complexométriques*. Notre contribution dans ce domaine porte essentiellement sur les titrages directs du fer et de l'alumine qui sont possibles à condition que soient respectés certains impératifs relatifs à la force ionique, au pH, et à la dilution. Comme il s'agit du dosage des deux éléments majeurs des argiles des sols, nous allons donner quelque développement à cette méthode d'analyse. Et tout d'abord, nous énoncerons quelques principes généraux que nous avons dégagés et qui sont valables pour tous les titrages directs.

Force ionique. — Pour rendre les réactions plus nettes, on a intérêt à agir sur l'activité des ions afin de modifier les constantes de dissociation. On y parvient en augmentant la force ionique de la solution au moyen d'un sel neutre. Les ions constitutifs de ce sel ne doivent pas donner de complexes avec l'ion à doser ni avec le complexon.

Cette servitude fait proscrire l'emploi des sels de sodium, surtout en milieu alcalin, car l'ion Na^+ est faiblement complexé par le versénate ($\text{pK} = 1,7$). L'ion K^+ , plus gros que l'ion Na^+ , n'est pratiquement pas complexé. En général, on utilisera le sulfate de potasse ou un sel quaternaire d'ammonium.

pH. — L'exactitude du dosage dépend du pH choisi pour effectuer le titrage. En effet, la stabilité d'un complexe dépend du pH de la solution.

Si le milieu est trop acide, l'ionisation est forte et le complexe ne peut se former. Mais si le milieu est trop alcalin, l'hydroxyde précipite avant que l'on ait ajouté le complexon. Les conditions optimales de pH sont celles qui correspondent au seuil de précipitation de l'hydroxyde. Comme le pH de ce seuil varie suivant la concentration de l'ion métallique, le pH du milieu devra varier au cours du titrage et être égal, à la fin du dosage, au pH de précipitation totale de l'ion considéré.

Par exemple, le pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium varie de 3,8 pour une solution $10^{-2}M$ à 4,5 pour une solution $10^{-5}M$. Pour effectuer le dosage direct de l'aluminium, on ajuste la solution à pH 3,8 et on titre par le versénate. Quand l'indicateur (Chromazurol S) vire du bleu à l'orangé, on remonte le pH à 4,5 et on ajoute le versénate jusqu'à ce que la solution prenne la couleur rouge brique.

Les métaux lourds sont dosés vers pH 9-10 après les avoir transformés en complexes aminés afin d'empêcher leur précipitation. Le complexe versénate-métal est plus stable que le complexe aminé. Ce dernier permet d'opérer dans les conditions de pH requises tout en évitant la précipitation des hydroxydes.

Indicateurs. — Dans les titrages directs la fin de la réaction est mise en évidence par un indicateur sensible à la présence de l'ion métallique à doser. Lorsque l'ion n'existe plus à l'état libre dans la solution, la coloration change ou disparaît.

La complexométrie utilise deux catégories d'indicateurs pour ses titrages directs.

Les uns sont des composés incolores qui réagissent avec certains cations métalliques avec développement d'une coloration caractéristique due à la formation d'une entité dans laquelle le cation est le chromophore. Parmi ces substances, l'acide salicylique est utilisé pour le dosage du fer.

Les autres sont des colorants organiques capables de former des complexes avec les métaux, la formation de ces complexes étant suivie d'un changement de couleur. A ces substances J. KORBL et R. PRIBIL ont donné le nom d'indicateurs « métallochromes ».

Un titrage complexométrique direct revient alors à former au pH convenable un complexe coloré avec le métallochrome. Ce complexe doit être nettement moins stable que le complexe avec le versénate afin que ce dernier puisse se former au cours du titrage aux dépens du premier. Le métallochrome reprend alors sa coloration propre.

D'autre part, ces indicateurs sont sensibles aux changements de pH. Le Noir ériochrome T, par exemple, est rouge vineux à un pH inférieur à 6, bleu canard entre pH 8 et pH 12, orangé au-dessus de pH 13.

La coloration du complexe métallique est également modifiée par les changements de pH. Le complexe magnésien du Noir ériochrome T est rouge vineux à pH 10,7, bleu à pH 8, ce qui revient à dire qu'à pH 8 le magnésium n'est pas complexé par le Noir ériochrome T. On retrouve donc bien avec ces complexes colorés l'importance de la valeur du pH à laquelle s'effectue le dosage.

Enfin la coloration est modifiée suivant la concentration de la solution en métallochrome.

La force ionique du milieu a également une influence sur la coloration.

Dilution. — Un ion métallique est d'autant plus fortement complexé que sa concentration dans la solution est plus faible.

Si l'ion à doser se trouve à une concentration trop forte, il a tendance à rester à l'état d'ion libre et ceci d'autant plus que la constante de dissociation du complexe est plus grande.

Mais on est limité vers les fortes dilutions par la nécessité d'avoir une coloration suffisamment intense avec le métallochrome. En effet, si l'ion à doser se trouve à une concentration très faible, on ne peut ajouter qu'une petite quantité de métallochrome. Mais alors la solution est trop légèrement colorée pour que le dosage soit possible. On ne peut pas ajouter une quantité excédentaire de métallochrome, car l'excès, non saturé d'ions métalliques, garde la coloration propre de l'indicateur et masque celle du complexe métallique.

Dans la pratique, la concentration de l'élément à doser devra être de l'ordre de 0,5 à 1 millimol par litre. La solution de versénate N/20 (18, 61 g/l) sera introduite dans la solution à titrer au moyen d'une microburette. Il ne faut pas utiliser une solution N/100 avec une burette ordinaire.

Ceci étant, deux attaques différentes sont effectuées sur deux prises d'essai de 200 à 300 milligrammes.

La première attaque est une fusion au carbonate de soude qui permet de doser la silice par insolubilisation en milieu chlorhydrique.

La deuxième attaque par le mélange sulfofluorhydrique permet de se débarrasser de la silice sans introduire d'ions étrangers. C'est sur cette attaque qu'est effectuée l'analyse.

Dosage direct du fer et de l'alumine.

Le fer et l'alumine sont séparés par double précipitation par l'ammoniaque. Le précipité est ensuite dissous par le minimum nécessaire d'acide chlorhydrique. On ajoute 1 à 2 ml d'acide sulfurique et on évapore à fumées blanches afin de chasser l'excès d'ions Cl^- . On reprend par l'eau et on porte à l'ébullition. Après refroidissement, on transvase dans une fiole jaugée et on ajuste au niveau. Les titrations sont effectuées sur des aliquotes de 20 ml.

Le titrage direct du fer et de l'alumine s'effectue en présence de Chromazurol S qui est un métallochrome (A. MUSIL, M. THEIS, 1955) (M. THEIS, 1955) (F. TONANI, 1955). 1 mg de Chromazurol S dissous dans 20 ml d'une solution de sulfate de potasse de force ionique égale à l'unité donne à la solution une coloration rouge lorsque le pH est inférieur à 5, jaune entre pH 6 et pH 10, verte à pH 11, bleue à pH 12.

D'autre part, le fer commence à précipiter à pH 2,2, l'alumine à pH 3,8. A ces valeurs du pH le Chromazurol S donne avec les ions à doser des complexes bleus moins stables que les complexes avec le versénate. Les titrages s'effectuent donc de la façon suivante.

Sur une aliquote de 20 ml, on ajoute 1 mg de Chromazurol et on remonte le pH par la potasse jusqu'à ce que la solution prenne une coloration bleue. Le pH est alors légèrement supérieur à 2. On chauffe vers 50° et on titre par une solution de versénate N/20. Il est inutile de tamponner le milieu car il l'est naturellement. Lorsque la solution prend une teinte rouge-orangé, on ajoute quelques gouttes d'un tampon acide acétique-acétate de potasse ou d'ammonium de pH 3,0 et on termine le titrage jusqu'au rouge, qui est la couleur propre du Chromazurol S à cette valeur du pH.

1 ml de versénate N/20 correspond à 2,79 mg de fer ou à 4,00 mg Fe_2O_3 .

Le titrage du fer étant terminé, on remonte le pH de la solution jusqu'à ce qu'elle reprenne la coloration bleue (pH 3,8). On chauffe jusqu'à ébullition et on titre l'aluminium par le versénate N/20. Au cours du titrage, on ajoute progressivement goutte à goutte 3 à 4 ml d'un tampon acide acétique-acétate de potasse ou d'ammonium de pH 5. La teinte rouge indique la fin de la réaction.

1 ml de versénate N/20 correspond à 1,35 mg d'aluminium ou à 2,55 mg Al_2O_3 .

A titre de vérification, lorsque les dosages directs du fer et de l'alumine sont terminés, on peut effectuer un titrage en retour de la somme fer + alumine (H. KLASCHKA, H. ABDINE, 1955, 1956). Ce titrage est extrêmement précis. Il est effectué après les dosages directs, sur la même aliquote.

Le principe consiste à ajouter un excès de versénate (3 à 4 dixièmes de ml) et à titrer cet excès par le sulfate de zinc. L'indicateur métallochrome du zinc est le Noir ériochrome T. Il est inutilisable car il donne un complexe trop stable avec l'aluminium. La fin de la réaction est mise en évidence par le système ferricyanure-ferrocyanure. En présence de zinc son potentiel d'oxydo-réduction est très élevé par suite de la précipitation du ferrocyanure de zinc et de potassium. Par conséquent, dès qu'il y aura des ions Zn libres dans la solution, le potentiel du système augmentera brusquement.

Dans la pratique, lorsque les titrages directs du fer et de l'alumine sont terminés, on ajoute un excès de versénate. Le pH est ajusté à 6 au moyen d'acétate de potasse. Le Chromazurol S donne alors une coloration jaune à la solution. On ajoute 2 ml d'une solution de ferricyanure de

potassium à 0,1 p. 100 fraîchement préparée et une trace de ferrocyanure. On titre par du sulfate de zinc N/20. Le potentiel du système est mesuré au moyen d'une électrode au calomel et d'une électrode de platine. Le titrage doit être effectué très lentement. Le potentiel n'est pas toujours très stable au début, c'est pourquoi l'excès de versénate ne doit pas être inférieur à 3 ou 4 dixièmes de ml. Le point d'équivalence est net. La présence d'ions Cl^- , Na^+ , NH_4 fausse le résultat. C'est pourquoi les solutions tampons doivent être réalisées avec l'acétate de potasse.

La différence (versénate total - sulfate de zinc) est égale à la quantité de versénate nécessaire pour complexer le fer et l'alumine.

Cette méthode de dosage donne des résultats assez précis et très reproductibles à condition que les quantités de fer et d'alumine à doser soient de l'ordre de 0,5 à 3 mg pour une aliquote de 20 ml et que la force ionique de la solution soit donnée par le sulfate de potasse.

Cette force ionique qui doit être relativement grande (de l'ordre de 0,5 à 1) est indispensable. Dans le dosage du fer, en effet, il est nécessaire de remonter légèrement le pH vers la fin du titrage pour que la réaction soit complète et pour que le virage du Chromazurol soit net. Mais à cette valeur du pH l'aluminium commence à être complexé. Il l'est d'autant plus que la teneur en aluminium est plus grande par rapport à la teneur en fer et que la température est plus élevée. L'augmentation de la force ionique de la solution permet de relever la valeur du pH à partir de laquelle le complexe AlY peut se former.

Il existe de nombreuses variantes à cette méthode de dosage du fer et de l'alumine. Telle qu'elle vient d'être exposée, elle permet de faire les trois dosages : fer, alumine, fer + alumine, sur la même aliquote.

Mais le fer peut être titré à part en utilisant l'acide salicylique comme indicateur (K. L. CHENG, T. KURTZ, R. H. BRAY, 1952). Au point terminal du titrage la coloration rouge pourpre du complexe ferrique disparaît; mais on ne doit pas atteindre le jaune.

De même, l'alumine peut être titrée séparément. Après avoir remonté le pH jusqu'à ce que la solution prenne une coloration bleue avec le Chromazurol S (pH 2), on ajoute du sulfate d'hydrazine de façon à réduire le fer (W. SCHMIED, L. STEGMÜLLER, 1957). En effet, le fer ferreux ne réagit pas avec le complexon ni avec le Chromazurol. La solution devient rouge. Il ne doit pas y avoir de sulfate d'hydrazine en excès. On remonte alors le pH à 3,8. La solution reprend une coloration violette. On titre par le complexon jusqu'au rouge, comme il est indiqué ci-dessus, c'est-à-dire en remontant simultanément le pH à 4,8.

Enfin, pour la somme fer + alumine, le titrage potentiométrique peut être remplacé par un titrage colorimétrique en utilisant la dithi-

zone en milieu alcoolique au lieu du système ferricyanure-ferrocyanure (G. SCHWARZENBACH, 1957) Ce titrage en retour peut également être utilisé pour le dosage de l'aluminium seul après réduction du fer par le sulfate d'hydrazine.

Quel que soit le mode opératoire utilisé, il n'est pas possible de doser une très faible quantité de l'un des deux éléments en présence d'un gros excès de l'autre. Dans ce cas, seule la somme fer + alumine peut être titrée.

Dosage du calcium et du magnésium.

En l'absence de métaux lourds, le calcium et le magnésium peuvent être titrés directement par le versénate dans la solution ammoniacale résultant de la précipitation du fer et de l'alumine (G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN, 1948). En réalité, pour un dosage précis, les sels ammoniacaux doivent être éliminés par calcination, car on ne connaît pas leur concentration. La calcination est obligatoire si la précipitation de l'alumine a été effectuée par le benzoate d'ammonium.

Le dosage est généralement impossible sur la solution provenant de la fusion par le carbonate de soude, car on ne peut pas se débarrasser du chlorure de sodium qui en résulte.

Le complexe calcique est plus stable que le complexe magnésien. De plus les pH de précipitation des hydroxydes sont légèrement différents. Enfin ces deux éléments ont chacun leur métallochrome. Il est donc possible de les titrer séparément lorsqu'ils sont en mélange dans une solution.

On effectue d'abord le dosage du calcium puisqu'il forme un complexe plus stable que le magnésium : $pK(\text{Ca}) = 10,6$; $pK(\text{Mg}) = 8,7$.

A une aliquote on ajoute 1 ml de cyanure de potassium à 2 p. 100. Le pH est remonté à 12 par la potasse. On chauffe légèrement et on ajoute du Noir Bleu au Chrome RF qui donne un complexe rouge avec le calcium. On titre par le versénate jusqu'à ce que le métallochrome vire au bleu qui est sa coloration propre à pH 12 (HILDEBRAND, REILLY, 1957).

1 ml de versénate N/20 correspond à 2,00 mg de calcium ou à 2,80 mg CaO.

On abaisse le pH à 6 au moyen d'acide chlorhydrique. Le Noir Bleu au Chrome RF sert d'indicateur, car à pH 7 il vire du bleu au rouge. On tamponne le milieu à pH 10,7 avec 5 ml du mélange 50 g ClNH_4 + 1 000 ml NH_4OH . On ajoute du Noir ériochrome T qui donne un complexe rouge vineux avec le magnésium. On titre par le versénate jusqu'au bleu canard.

1 ml de versénate N/20 correspond à 1,21 mg de magnésium ou à 2,01 mg MgO.

Ces dosages peuvent être effectués en présence des métaux lourds. Il suffit de les masquer par le cyanure de potassium. Dans les minéraux zincifères il est alors possible de doser le zinc (J. KINNUNEN, B. MERIKANTO, 1952). Il suffit d'ajouter de la formaldéhyde qui détruit le complexe cyané du zinc. Le Noir ériochrome T reprend une couleur rouge vineux. On titre le zinc jusqu'au bleu canard. Le nickel reste complexé par le cyanure.

Lorsque la teneur en magnésium est grande, $Mg(OH)_2$ précipite lorsqu'on ajoute de la potasse pour obtenir pH 12. Ce précipité entraîne du calcium et absorbe l'indicateur.

Dans ce cas, on titre d'abord la somme $Ca + Mg$ à pH 10,7 en présence de Noir ériochrome T.

On verse ensuite une aliquote dans un ballon jaugé, on ajoute un excès de versénate (excès par rapport au calcium à doser) et la potasse nécessaire à l'obtention de pH 12. On ajuste au niveau. On filtre au bout d'un quart d'heure. Sur une aliquote du filtrat on ajoute du Noir Bleu au Chrome RF : la solution est bleue. On verse une solution volumétrique de calcium M/20 jusqu'à coloration rouge, puis un excès de 3 à 4 dixièmes de ml. On titre par le versénate jusqu'au bleu.

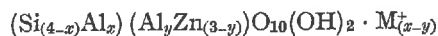
Dans le cas des produits de synthèse l'analyse est simple puisqu'il suffit de doser la silice, l'alumine, le zinc et le magnésium.

5. — CALCUL DES FORMULES STRUCTURALES

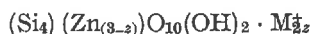
1^{er} cas : Le minéral est pur

A partir des résultats de l'analyse chimique les formules structurales seront calculées suivant la méthode classique sur la base de 11 atomes d'oxygène pour la demi-maille des phyllites à trois couches, soit 22 valences négatives à neutraliser par des ions chargés positivement; et de 7 atomes d'oxygène, soit 14 valences à neutraliser pour la demi-maille des phyllites à deux couches.

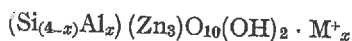
Pour les montmorillonites trioctaédriques la formule structurale de la demi-maille du produit déshydraté, c'est-à-dire chauffé juste avant la température de décomposition de la couche octaédrique, s'écrit :



Si cette montmorillonite est du type stévensite, elle ne présente pas de déficit de charge en couche tétraédrique qui est uniquement formée par de la silice. Mais la couche octaédrique n'est pas saturée. Sa formule structurale sera donc de la forme :

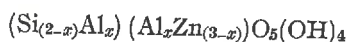


Si elle est du type saponite, le déficit de charge est dû à la substitution d'ions Al^{3+} à des ions Si^{4+} dans la couche tétraédrique, ce qui se traduit par une formule structurale de la forme :



Il existe tous les intermédiaires entre la stévensite vraie et la saponite vraie qui représentent les termes ultimes d'une série continue S. CALLÈRE, S. HÉNIN, 1956).

Les phyllites à 7 Å ont des formules structurales qui répondent au type suivant :



Le déficit de charge de la couche tétraédrique dû à la substitution d'ions Al^{3+} à des ions Si^{4+} est compensé par l'excès de charge de la couche octaédrique résultant de la substitution d'ions Al^{3+} à des ions bivalents. Les cations d'échange sont pratiquement absents puisque le feuillet est à peu près électriquement neutre. Cependant une capacité d'échange existe. Elle est due aux cations fixés sur le pourtour des minéraux. Nous admettrons qu'elle est voisine de 20 milliéquivalents pour 100 grammes.

2^e cas : La montmorillonite et la berthiérine sont en mélange

Lorsqu'on est en présence d'un mélange de saponite et de berthiérine, ce qui sera le cas le plus fréquent, la méthode classique n'est plus applicable. La courbe de perte de poids fait connaître la proportion de chacun des deux minéraux, mais aucune règle générale ne permet de répartir les divers ions entre les deux minéraux si l'on ne pose pas un certain nombre de postulats.

Dans ce cas, le calcul des formules structurales sera effectué après avoir admis un certain nombre de principes.

1. — Les couches octaédriques des deux minéraux sont saturées, la somme des ions est égale à trois.

2. — Ces couches octaédriques ont la même constitution dans la saponite et dans le minéral à 7 Å.

3. — La capacité d'échange de cations, en plus des 20 milliéquivalents dus à l'effet de pourtour, est attribuable seulement à la montmorillonite. Elle est donc due à un déficit de charges en position tétraédrique.

4. — Cette capacité d'échange C'est égale à la capacité mesurée C à laquelle on retranche 20 milliéquivalents considérés comme effet de bordure, aussi bien pour les corps à 7 Å que pour les corps à 10 Å.

Ceci étant admis, si a et b représentent les quantités respectives de saponite et de berthiérine, C le nombre d'ions échangeables, N le nombre d'ions trouvés à l'analyse :

$$a \{ (4 - x) [\text{Si}] + x[\text{Al}] + (3 - y) [\text{Zn}] + y[\text{Al}] \} + C + \\ + b \{ (2 - y) [\text{Si}] + y[\text{Al}] + (3 - y) [\text{Zn}] + y[\text{Al}] \} = N$$

D'où l'on déduit :

$$\begin{cases} 4a + 2b - ax - by & = [\text{Si}] \\ 3a + 3b - (a + b)y + C/2 & = [\text{Zn}] \\ ax + ay + 2by & = [\text{Al}] \end{cases}$$

On a d'autre part :

$$a(x - y) = C' \quad \text{avec} \quad C' = C - 20$$

Ce qui permet d'exprimer x en fonction de y :

$$x = C'/a + y$$

Les trois équations précédentes s'écrivent donc :

$$\begin{cases} 4a + 2b - (a + b)y - C' & = [\text{Si}] \\ 3a + 3b - (a + b)y + C/2 & = [\text{Zn}] \\ 2(a + b)y + C' & = [\text{Al}] \end{cases}$$

La troisième équation donne la valeur de y :

$$y = \frac{[\text{Al}] - C'}{2(a + b)}$$

que l'on reporte dans les deux autres :

$$\begin{cases} 4a + 2b = [\text{Si}] + C' + \frac{[\text{Al}] - C'}{2} \\ 3a + 3b = [\text{Zn}] - \frac{C}{2} + \frac{[\text{Al}] - C'}{2} \end{cases}$$

On en déduit les valeurs de a et de b et par conséquent les proportions de saponite et de berthiérine dans le mélange :

$$\frac{a}{(a + b)} = \% \text{ saponite.} \\ \frac{b}{(a + b)} = \% \text{ berthiérine.}$$

Nous avons ainsi une évaluation de la composition minéralogique des mélanges de saponite et de berthiérine.

Par ailleurs, puisque l'on a la valeur de a et de b , on connaît y et par conséquent x :

$$y = \frac{[\text{Al}] - C'}{2(a + b)}, \quad x = \frac{C'}{a} + y.$$

Il est donc possible d'écrire les formules structurales de la saponite et de la berthiérine qui constituent le mélange.

Pour plus de sûreté, on pourra calculer indépendamment les coefficients des divers ions Si, Al, Zn, en écrivant :

$$\begin{array}{l}
 \text{— pour la saponite :} \\
 \left\{ \begin{array}{l} 4a - ax = [\text{Si}] \\ a(x + y) = [\text{Al}] \\ 3a - ay = [\text{Zn}] \end{array} \right. \\
 [\text{Si}] + [\text{Al}] + [\text{Zn}] = N_a
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{— pour la berthiérine :} \\
 \left\{ \begin{array}{l} 2b - by = [\text{Si}] \\ 2by = [\text{Al}] \\ 3b - by = [\text{Zn}] \end{array} \right. \\
 [\text{Si}] + [\text{Al}] + [\text{Zn}] = N_b
 \end{array}$$

Il suffit de ramener les sommes N_a et N_b des nombres d'ions ainsi trouvés, à 7 pour la montmorillonite et à 5 pour la berthiérine pour établir la formule structurale des minéraux.

Cette méthode de calcul très simple sera d'une grande utilité pour interpréter les analyses chimiques. Sans doute, elle fera apparaître parfois des proportions de saponite et de berthiérine qui ne correspondent pas à la réalité. Mais elle présentera encore le même avantage que la méthode de CROSS, IDDIGS, PIRSSON et WASHINGTON utilisée par les pétrographes : elle donnera la composition du mélange qui aurait dû se former logiquement avec les éléments mis dans le milieu de synthèse. Il nous appartiendra de rechercher les causes qui ont conduit à un résultat différent.

6. — MESURE DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE DE CATIONS

La connaissance de la valeur de la capacité d'échange de cations est indispensable pour calculer correctement les formules structurales des minéraux argileux. Elle permet en effet d'évaluer le nombre d'ions destinés à satisfaire à cette capacité d'échange ; puis d'équilibrer la charge positive de ces cations d'échange par un déficit de charge de même valeur dans le réseau du feuillet.

La méthode utilisée pour mesurer cette capacité d'échange de cations consiste à saturer l'argile d'ions NH_4^+ , puis à les déplacer et à les doser par l'acide sulfurique titré. Généralement, ce déplacement des ions NH_4^+ se fait par distillation dans un appareil à entraînement.

Mais dans le cas des argiles de synthèse, afin de ne pas détruire la fraction de l'échantillon utilisée pour effectuer cette mesure, les ions NH_4^+ sont d'abord désorbés de l'argile par des ions Ca^{++} . C'est sur les solutions ayant servi à effectuer cette désorption que la distillation est effectuée.

La technique est alors la suivante :

100 mg d'argile sont placés dans un tube de centrifugeuse avec 10 ml d'une solution d'acétate d'ammonium à 5 p. 100. Le tube est bouché, agité durant une heure, puis centrifugé. Le liquide surnageant est jeté. L'opération est répétée une seconde fois. L'argile est ensuite agitée durant une minute avec 10 ml d'un mélange eau-alcool à 10 p. 100 d'alcool. Après centrifugation, le liquide surnageant est jeté. L'argile ainsi préparée est une argile-NH₄.

Les ions NH⁺ sont alors désorbés par des ions Ca⁺⁺ en milieu légèrement acide. L'argile est agitée deux fois en présence de 10 ml d'une solution de chlorure de calcium ajustée à pH6.

Les liquides séparés par centrifugation sont placés dans un matras dans lequel on ajoute 20 ml d'une lessive de soude concentrée. Le matras est fixé rapidement à un appareil à distiller par entraînement avec la vapeur d'eau. L'ammoniac distillé est recueilli dans un flacon contenant de l'acide sulfurique N/10.

Le titrage se fait en retour au moyen de microburettes par l'acide sulfurique N/10. La capacité d'échange de cations de l'argile se lit directement sur la microburette graduée en 1/100 ml.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans une première série d'essais, nous nous proposerons non seulement d'obtenir un produit phylliteux zincifère, mais également de définir les conditions limites de cette formation. Ces renseignements seront importants pour interpréter les faits observés dans le milieu naturel.

Tout d'abord, nous effectuerons la synthèse en faisant écouler dans le ballon uniquement les solutions de silicate de soude et d'acétate de zinc. Nous ferons varier la vitesse d'arrivée de ces solutions de façon à opérer avec des quantités variables de constituants.

Par la suite, quand les conditions de synthèse des phyllites zincifères seront précisées, aux deux solutions déjà utilisées nous ajouterons de l'aluminate de soude et du chlorure de magnésium afin d'obtenir toute la gamme possible des minéraux argileux.

1. — SYNTHÈSES N'UTILISANT QUE LA SILICE ET LE ZINC

a) Synthèses dans l'eau pure.

La silice et le zinc sont amenés lentement goutte à goutte sous forme de solutions diluées de silicate de soude et d'acétate de zinc. Le ballon contient uniquement de l'eau distillée maintenue à un pH constant.

Dans ces conditions, on obtient en général de la calamine, silicate de zinc hydraté de formule $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Zn}_4(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Celle-ci se forme au-dessus de pH 6 quelle que soit la valeur de ce facteur.

Cependant elle n'est pas toujours pure.

Si la vitesse d'écoulement de l'acétate de zinc est très faible, la montmorillonite peut se former, mais seulement vers pH 8, 7, et elle est toujours associée à une quantité plus ou moins importante de calamine.

Par contre, si la vitesse d'écoulement de l'acétate de zinc est trop rapide, la willémite apparaît en mélange avec la calamine à condition que le pH de la solution contenue dans le ballon soit inférieur à 8,5.

Il est possible de l'obtenir sans calamine. Il suffit d'augmenter suffisamment la vitesse d'arrivée de l'acétate de zinc et de maintenir le pH entre 6,8 et 7,2.

En résumé, dans cette série d'essais la formation d'un silicate argileux est très aléatoire. C'est la calamine qui est le minéral caractéristique. Elle se forme toujours quelles que soient les conditions opératoires. La willémite peut apparaître en-dessous de la zone de formation de la montmorillonite.

b) Synthèses dans une solution de chlorure de sodium.

Les mêmes essais que ceux décrits ci-dessus ont été effectués après avoir ajouté 200 g de chlorure de sodium à l'eau distillée contenue dans le ballon.

Le minéral qui se forme alors le plus souvent dans toute la gamme de pH au-dessus de 6,2 est la montmorillonite.

Elle peut se former seule si la vitesse d'écoulement de la solution d'acétate de zinc est constante et suffisamment lente. Sinon, une proportion plus ou moins grande de calamine peut apparaître ; et même un peu de willémite vers pH 7 si l'apport de zinc est trop important.

Par conséquent la présence de chlorure de sodium réduit considérablement les possibilités de formation de la willémite et de la calamine, et permet d'obtenir la montmorillonite dans tout le domaine de pH de précipitation du zinc.

c) Synthèses dans lesquelles le zinc est en excès.

Dans tous les essais précédents, lorsque la vitesse d'écoulement de la solution amenant le zinc est accélérée, le résultat final est modifié. C'est la willémite qui apparaît au lieu de la calamine lorsqu'il n'y a pas de chlorure de sodium dans le ballon. C'est la calamine qui se forme au lieu de la montmorillonite lorsque l'on opère dans une solution de chlorure de sodium.

Pour étudier l'influence de la concentration en zinc du milieu de synthèse, une modification a été apportée à la technique utilisée jusqu'ici. Un excès d'acétate de zinc est placé dans le ballon au début de l'expérience en même temps que les 200 grammes de chlorure de sodium. Seule arrive lentement une solution diluée de silicate de sodium.

Dans ces conditions il ne se forme jamais de montmorillonite. Le pH se fixe à 6,4 et la calamine apparaît lentement, collée aux parois du ballon. Si, pour activer le phénomène, on ajoute un peu de soude à la solution de silicate, la willémite est obtenue en mélange avec la calamine et le pH se fixe vers 6,8-7,0. La proportion de willémite croît d'ailleurs si l'on augmente la quantité de soude. La willémite finit par se former seule : le pH final de la solution est voisin de 7,2. Il est même possible d'obtenir un mélange de willémite et d'oxyde en accélérant beaucoup la précipitation du zinc.

Dans un milieu où le zinc est en excès, il est pratiquement impossible de préparer un minéral argileux. La concentration élevée en ions métalliques inhibe la formation des argiles zincifères. Un tel rôle n'a pas été observé dans le cas des argiles magnésiennes et nickélifères, puisque c'est l'antigorite qui est obtenue dans des conditions identiques à celles de la formation de la willémitte (S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, J. ESQUEVIN, 1956).

Les essais décrits jusqu'à présent et dans lesquels n'entrent et combinaison que la silice et le zinc, montrent l'extrême difficulté que présente la formation de silicates zincifères ayant une structure phylliteuse. Pratiquement, pour les obtenir, il est nécessaire d'opérer en présence d'une solution de chlorure de sodium assez concentrée et d'y maintenir le zinc à l'état fortement dilué.

2. — SYNTHÈSES UTILISANT LA SILICE, L'ALUMINE, LE ZINC ET LE MAGNESIUM

Les conditions de préparation d'un minéral argileux étant ainsi précisées, il nous reste à obtenir et à déterminer le domaine d'existence de la sauconite, saponite zincifère dans laquelle des ions Al^{3+} se substituent à des ions Si_4^+ dans la couche tétraédrique. Il est alors nécessaire d'introduire un élément nouveau : l'alumine.

Le milieu de synthèse des essais dont il va être question maintenant est constitué par deux litres d'eau distillée dans lesquels sont dissous 200 g de chlorure de sodium ou la quantité moléculaire équivalente d'un autre électrolyte.

Le zinc est amené lentement au moyen d'une solution diluée d'acétate de zinc qui fournit environ 1/2 millimolécule par jour. De l'aluminate de soude est ajouté à la solution de silicate de soude. Enfin du chlorure de magnésium peut être ajouté à l'acétate de zinc.

Le rapport Al/Zn des solutions amenées dans le ballon varie systématiquement. Pour chaque valeur de ce rapport, trois essais sont effectués à trois valeurs différentes du pH : 7, 8 et 9.

Le résultat escompté est de préparer des montmorillonites, d'abord de type stévensite lorsque la quantité d'alumine est nulle ou très faible ; puis de type saponite au fur et à mesure que la quantité d'alumine croît. Enfin, lorsque la quantité d'alumine est très forte, le rapport Al/Si ne permet plus la formation d'une saponite : on recueille des aluminates ou des précipités colloïdaux. Les conditions de formation de la sauconite dans la zone supergène seraient ainsi circonscrites.

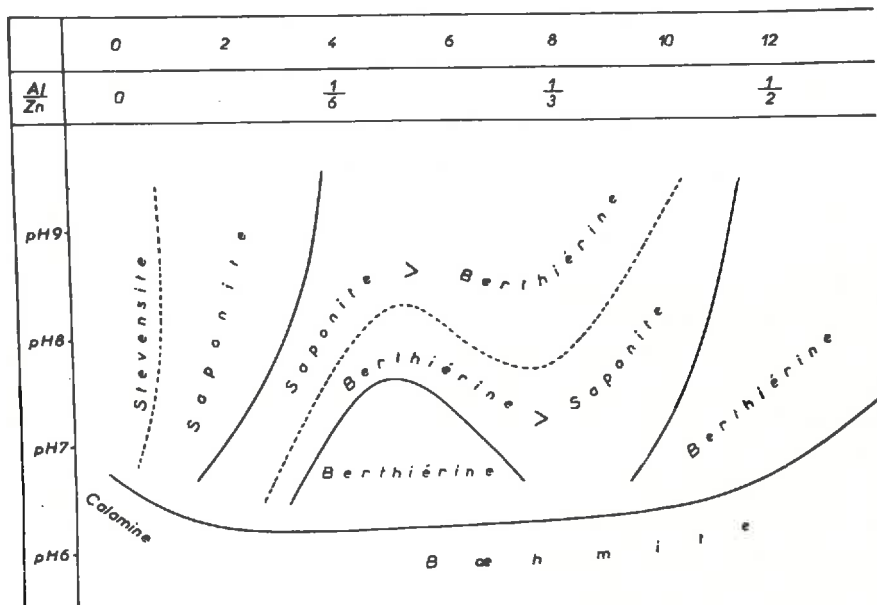
En fait, les résultats de cette étude sont plus importants. En effet, s'il est possible de préparer des stévensites et des saponites, celles-ci

ne représentent qu'une partie des argiles zincifères qui ont été obtenues au cours de ces synthèses.

Dans certaines conditions, il se forme une phyllite à 7 Å que l'étude cristallochimique permettra d'identifier comme l'équivalent zincifère des berthiérines.

S'il est assez difficile d'obtenir cette berthiérine à l'état pur, elle est par contre très largement présente en mélange avec la saponite. Elle peut se former dans toute la gamme de pH étudiée dès que l'on fournit au milieu de synthèse une quantité suffisante d'alumine. Mais on l'obtient plus facilement à l'état pur à pH 7.

TABLEAU I
Conditions de formation des phyllites zincifères.



On peut schématiser les résultats de cette série d'essais à l'aide d'un graphique où figurent le pH du milieu de synthèse et le rapport Al/Zn des solutions qui s'y écoulent. On obtient le tableau I qui met en évidence le rôle prépondérant du pH et la facilité relative avec laquelle on obtient la berthiérine zincifère à pH 7.

Influence de l'électrolyte.

Cet ensemble de résultats concerne les synthèses effectuées dans une solution de chlorure de sodium 2M, soit 100 g/l. Nous avons effectué quelques essais complémentaires pour montrer l'influence de l'électrolyte.

Il suffit d'ajouter 2 g/l de SO_4Ca à la solution de chlorure de sodium pour obtenir une modification du résultat final. Les saponites occupent alors une place beaucoup plus importante au détriment de la berthiérine. La formation de ce dernier minéral nécessite une quantité d'alumine plus forte qu'en l'absence de sulfate de calcium. Enfin, à pH 9, il ne peut être obtenu en association avec la saponite.

Le résultat est inversé lorsque l'ion Ca se trouve à une concentration élevée. En utilisant comme milieu de synthèse une solution de Cl_2Ca M, on n'observe pratiquement pas de transition entre la stévensite et la berthiérine qui se forme à pH 7 dès qu'il y a un peu d'alumine dans le milieu. A pH 8, la berthiérine pure s'obtient très facilement, mais une certaine teneur en alumine est nécessaire. Il faut que les valeurs du rapport Al/Zn des solutions soient égales à celles qui permettent d'obtenir la berthiérine pure à pH 7 dans une solution de chlorure de sodium 2M. Dans l'intervalle, entre les stévensites et les berthiérines, les saponites se forment. Il n'a pas été possible d'opérer à pH 9 à cause de la précipitation du carbonate de calcium sous forme de calcite.

La particularité de ces synthèses en milieu calcique réside dans ce que l'on pourrait appeler une accélération des résultats. Les étapes intermédiaires, représentées par les mélanges de saponite et de berthiérine, n'existent pas : à pH 8, la séquence est stévensite-saponite-berthiérine ; à pH 7, stévensite-berthiérine.

Enfin, pour les valeurs élevées du rapport Al/Zn, des mélanges colloïdaux précipitent, alors qu'avec le chlorure de sodium on obtenait des mélanges de saponite et de berthiérine.

L'influence de l'ion K^+ semble très proche de celle de l'ion Ca^{++} ; il facilite la formation des berthiérines. On pourrait donc dire que, dans nos conditions opératoires, les ions K^+ et Ca^{++} gênent la mobilisation de la silice, tandis que l'ion Na^+ la favorise.

Enfin, l'ion SO_4^- inhibe la formation des minéraux phylliteux au profit de la calamine et de la willémitte. Il convient de rappeler qu'il facilitait au contraire la synthèse de l'antigorite nickélique (S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, J. ESQUEVIN, 1956).

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DU ZINC

La technique utilisée a donc permis de préparer deux groupes de silicates. Les uns ont une structure phylliteuse, les autres ont une maille tridimensionnelle.

Au cours d'un travail antérieur (S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, J. ESQUEVIN, 1953), il a été établi que les minéraux argileux semblent se bâtir par association de la silice avec la brucite en voie de formation. Cependant, dans le cas des argiles zincifères, rien ne permet d'affirmer que la nature du produit final est déterminée au moment de la précipitation du zinc. Il est à peu près impossible d'obtenir un silicate argileux en mélange avec l'hydroxyde brucitique, contrairement à ce qui peut se faire au cours de la formation de l'antigorite nickélique (S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, J. ESQUEVIN, 1956). En effet, si l'on accélère la vitesse de précipitation du zinc de façon à obtenir ce mélange, les minéraux phylliteux ne se forment plus : c'est la calamine ou la willémitte qui apparaissent.

La nature du produit final semblerait donc être liée à la vitesse de précipitation de l'hydroxyde de zinc.

Or, cet hydroxyde peut se présenter sous plusieurs variétés allotropiques. Mais il est difficile de raccorder les résultats souvent contradictoires que l'on trouve dans la littérature. Quoiqu'il en soit, l'existence de deux variétés cristallisées ne semble faire aucun doute. Ce sont :

— l'hydroxyde orthorhombique ϵ $Zn(OH)_2$, qui est la forme stable et qui peut être obtenu en cristaux prismatiques ou aciculaires (R. B. COREY, R. W. G. WYCKOFF, 1933) (G. GOTTFRIED, H. MARK, 1927) (GOUDRIAAN, 1920);

— l'hydroxyde hexagonal, α $Zn(OH)_2$, qui a la structure de la brucite et qui a toujours été obtenu à l'état cryptocristallin (W. FEITKNECHT, 1930, 1932, 1938).

Les autres formes β - γ - δ $Zn(OH)_2$ sont métastables (W. FEITKNECHT) et leur existence est discutée par de nombreux auteurs.

S'il est exact que la structure d'un silicate est commandée par la structure de l'hydroxyde (S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, J. ESQUEVIN, 1953), il est vraisemblable que les conditions d'apparition des minéraux phyl-

liteux sont celles qui permettent la précipitation de l'hydroxyde brucitique. La calamine serait due à la précipitation d'une forme orthorhombique.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris certains essais de synthèse. Mais tout apport de silice a été éliminé afin que se produise seulement la précipitation du zinc. Comme une grande partie de la silice provient des parois du ballon, celui-ci a été remplacé par une capsule de platine contenant 300 ml de la solution de chlorure de sodium. La température est de 100° et la durée de l'expérience de un à huit jours.

Les résultats sont les suivants.

1^{er} Cas : L'acétate de zinc est placé dans la capsule de platine en début d'expérience (0,5 g/l Zn).

— Si la précipitation se fait lentement au moyen de 2 à 3 ml de soude normale par jour, on recueille un sel basique bien cristallisé.

— Si la précipitation est rapide, l'oxyde apparaît en mélange avec le sel basique.

2^e Cas : L'acétate de zinc s'écoule goutte à goutte.

— En l'absence de chlorure de sodium dans la capsule, l'hydroxyde orthorhombique ou l'oxyde précipitent au-dessus de pH 7,5 suivant que la vitesse d'écoulement de la solution d'acétate est lente ou rapide. Au-dessous de pH 7,5 le sel basique peut apparaître.

— En présence de chlorure de sodium, on obtient toujours l'oxyde pour les vitesses d'écoulement lentes ou très rapides, l'hydroxyde orthorhombique pour les vitesses d'écoulement moyennes.

Les corrélations entre la formation des silicates et la précipitation des hydroxydes sont alors les suivantes :

— La calamine apparaît quand précipitent l'hydroxyde ou les sels basiques orthorhombiques.

— La willémité et les minéraux phylliteux correspondent à la précipitation de l'oxyde.

Il n'a donc pas été possible d'obtenir l'hydroxyde phylliteux α Zn(OH)₂. Néanmoins il est vraisemblable que cet hydroxyde précipite lorsqu'il y a formation d'un minéral argileux. Mais ses suspensions aqueuses ne sont pas stables lorsqu'on élève la température (W. FEITKNECHT) et il se transforme en oxyde.

Ce comportement existe partiellement pour l'hydroxyde orthorhombique que nous n'avons pu obtenir à l'état pur. Ou bien il entre dans la constitution d'un sel basique lorsque l'acétate de zinc est en excès. Ou bien il se transforme en oxyde lorsque la solution d'acétate de zinc arrive lentement.

Dans l'un et l'autre cas, il est vraisemblable que la silice en se fixant sur l'hydroxyde en voie de formation empêche sa transformation en oxyde. Déjà, en 1906, KURILOV avait montré le rôle de colloïde protecteur joué par le savon de potassium à l'égard des suspensions d'hydroxyde de zinc.

Influence du silicate de soude

Pour vérifier cet effet protecteur de la silice, on a effectué la précipitation du zinc dans les mêmes conditions que précédemment, mais en ajoutant du silicate de soude à la solution de chlorure de sodium contenue dans la capsule.

La silice a une influence incontestable sur la précipitation du zinc. Elle empêche la formation des sels basiques et gêne celle de l'oxyde. Il a été possible d'obtenir ainsi l'oxyde ZnO et l'hydroxyde $\epsilon Zn(OH)_2$ dans les conditions d'apparition respectives de la willémitte et de la calamine. Par contre, dans les conditions qui permettent de préparer les minéraux phylliteux, le précipité recueilli est entièrement colloïdal. Et si l'on diminue la quantité de silicate de soude utilisé comme stabilisateur, l'oxyde apparaît, mélangé avec une masse colloïdale.

Par conséquent, même en présence de silicate de soude jouant le rôle de colloïde protecteur, il n'a pas été possible d'observer $\alpha Zn(OH)_2$. Cet hydroxyde brucitique n'a pu être préparé qu'à froid dans les conditions de formation des minéraux phylliteux. Cependant il est probable que la préparation d'une argile zincifère nécessite la précipitation de $\alpha Zn(OH)_2$, la silice se fixant sur lui au cours de la précipitation. L'édifice cristallin du silicate formé est alors stable jusqu'à 380° dans le cas des minéraux à deux couches et jusqu'à 600° dans le cas des minéraux à trois couches.

Rôle du chlorure de sodium dans les synthèses

Ces essais dans un récipient de platine destinés à montrer l'influence de la silice sur la précipitation du zinc, fournissent un autre résultat intéressant. La silice apportée par le silicate de soude ne se combine pas au zinc pour donner un silicate cristallisé. Il y a seulement modification du résultat de la précipitation.

Par conséquent, dans les synthèses de silicates, on peut dire que la silice provient en grande partie de la paroi en verre du ballon, ou que cette paroi joue le rôle d'un catalyseur dans le phénomène.

Un des rôles du chlorure de sodium serait de faciliter cette mobilisation de la silice en assurant sa dépolymérisation (G. OKAMOTO, T. OKURA, K. GORO, 1957). Cette action serait plus intense sur la silice de la paroi de verre qui possède une certaine structure que sur celle apportée par la solution de silicate de soude.

Il n'est donc pas nécessaire de faire écouler du silicate de soude dans le ballon pour obtenir la montmorillonite, la calamine ou la willémité. Mais en son absence, il y a plus de difficulté à préparer la montmorillonite. La solution d'acétate de zinc doit s'écouler plus lentement puisque l'effet protecteur du silicate de soude ne s'exerce plus sur la précipitation du zinc. Si l'on opère en l'absence de chlorure de sodium, la solution est pauvre en silice et on ne peut plus obtenir que la calamine ou la willémité.

TABLEAU 3

Analyses chimiques des produits de synthèse exprimées en ions-gramme pour 100 grammes.

	0	1	2	3	4	5	6	8	10	11	12
PH 9											
Si	866	836	848	825	761	720	781	797	678	680	366
Al	426	92	106	122	136	244	300	324	346	378	642
Zn	310	424	399	422	449	459	371	379	417	352	435
Mg		282	262	247	265	185	177	160	210	300	257
C.E.C	58	68	74	75	63	63	70	82	115	114	48
PH 8											
Si	903	880	868	850	717	753	858	807	593		
Al	396	102	194	210	252	304	308	368	412		
Zn	345	352	320	327	465	347	266	308	401		
Mg	48	337	300	290	172	280	297	206	260		
C.E.C		70	111	114	74	66	80	83	113		
PH 7											
Si	843	866	750	687	361	425	510	626	445		336
Al	516	46	130	266	462	410	686	452	532		670
Zn	182	451	551	500	670	648	375	396	556		505
Mg		222	95	135	40	32	125	205	70		135
C.E.C	58	69	88	104	53	31	48	62	56		24

TABLEAU 4. — Composition minéralogique et formules structurales des produits formés à pH 9.

	$\frac{4a + 2b}{3a + 3b}$	$\frac{2a + b}{a + b}$	Calcul Rayons X		Perte de poids au-dessus de 350°		Capacité d'échange de cations	Formules structurales. (Saponite) (Berthiérite)	Rapports $\frac{Al}{Zn}$ $\frac{Si}{Zn}$
			% Saponite	% Saponite	% eau	% Saponite			
9.0	$\frac{866 + 39 - 19 = 885}{736 - 29 - 19 = 688}$ 213	442	93	100	4.3	95	58	(Si ₄) (Zn _{1,58} Mg _{1,30}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,26}	0 0 1.98
9.1	$\frac{636 + 68 + 22 = 906}{706 - 34 + 22 = 694}$ 222	453	96	100	5.6	74	68	(Si _{3,68} Al _{0,32}) (Al _{0,10} Zn _{1,83} Mg _{1,07}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,29} (Si _{1,90} Al _{0,10}) O ₅ (OH) ₄	0.13 0.11 1.97
9.2	$\frac{848 + 54 + 26 = 928}{661 - 37 + 26 = 650}$ 247	464	100	100	4.2	97	74	(Si _{3,71} Al _{0,29}) (Al _{0,18} Zn _{1,87} Mg _{0,88}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,35}	0.16 0.12 1.29
9.3	$\frac{825 + 55 + 34 = 914}{669 - 37 + 34 = 666}$ 235	457	100	100	4.2	97	75	(Si _{3,62} Al _{0,38}) (Al _{0,16} Zn _{1,88} Mg _{0,94}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,34}	0.18 0.15 1.23
9.4	$\frac{761 + 43 + 47 = 851}{714 - 31 + 47 = 730}$ 182	425	75	90	5.2	80	63	(Si _{3,59} Al _{0,41}) (Al _{0,17} Zn _{1,86} Mg _{0,97}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,26} (Si _{1,83} Al _{0,17}) O ₅ (OH) ₄	0.19 0.18 1.07
9.5	$\frac{720 + 43 + 101 = 864}{644 - 31 + 101 = 714}$ 194	432	82	90	5.2	80	63	(Si _{3,36} Al _{0,64}) (Al _{0,42} Zn _{1,93} Mg _{0,65}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,26} (Si _{1,58} Al _{0,42}) O ₅ (OH) ₄	0.38 0.34 1.12
9.6	$\frac{761 + 50 + 125 = 936}{548 - 35 + 125 = 638}$ 265	478	100	80	5.1	82	70	(Si _{3,36} Al _{0,64}) (Al _{0,65} Zn _{1,63} Mg _{0,62}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,31}	0.55 0.38 1.43
9.8	$\frac{797 + 62 + 131 = 990}{539 - 41 + 131 = 629}$ 285	495	100	60	7.5	42	82	(Si _{3,35} Al _{0,65}) (Al _{0,71} Zn _{1,63} Mg _{0,51}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,35}	0.60 0.41 1.48
9.10	$\frac{678 + 95 + 126 = 899}{627 - 37 + 126 = 696}$ 217	449	94	70	4.6	90	115	(Si _{3,02} Al _{0,98}) (Al _{0,54} Zn _{1,80} Mg _{0,66}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,49} (Si _{1,46} Al _{0,54}) O ₅ (OH) ₄	0.55 0.51 1.06
9.11	$\frac{680 + 94 + 142 = 916}{652 - 57 + 142 = 737}$ 212	458	86	60	5.5	75	114	(Si _{2,98} Al _{1,02}) (Al _{0,58} Zn _{1,43} Mg _{0,99}) O ₁₀ (OH) ₂ · M _{0,46} (Si _{1,42} Al _{0,58}) O ₅ (OH) ₄	0.58 0.56 1.04

TABEAU 5

Composition minéralogique et formules structurales des produits formés à pH 6.

	4a + 2b 3a + 3b	2a + b a + b a	Calcul % Saponite	Rayons X		Perte de poids au dessus de 350°		Capacité d'échange de cations	Formules structurales (Saponite) (Berthierine)	Rapports	
				% Saponite	% eau	% Saponite	% Saponite			$\frac{Al}{Zn}$	$\frac{Si}{Zn}$
8.0	903 + 28 - 14 = 914 741 - 24 - 14 = 703	458 <u>234</u> 224	96	100	4.8	87	48	(Si ₄) (Zn _{1.60} Mg _{1.30}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.22} ⁺	0	0	1.22
8.1	880 + 50 + 26 = 956 689 - 35 + 26 = 680	478 <u>227</u> 251	100	100	6.2	63	70	(Si _{3.72} Al _{0.28}) (Al _{0.95} Zn _{1.49} Mg _{1.28}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.29} ⁺	0.45	0.12	1.28
8.2	868 + 91 + 52 = 1011 620 - 55 + 52 = 617	505 <u>206</u> 299	100	100	4.2	97	111	(Si _{3.61} Al _{0.39}) (Al _{0.41} Zn _{1.35} Mg _{1.04}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.47} ⁺	0.31	0.22	1.40
8.3	850 + 94 + 58 = 1002 617 - 57 + 58 = 618	501 <u>206</u> 295	100	100	5.0	84	114	(Si _{3.55} Al _{0.45}) (Al _{0.43} Zn _{1.43} Mg _{1.03}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.50} ⁺	0.34	0.25	1.38
8.4	717 + 54 + 99 = 870 637 - 37 + 99 = 699	435 <u>233</u> 202	87	80	5.5	75	74	(Si _{3.31} Al _{0.69}) (Al _{0.42} Zn _{2.01} Mg _{0.57}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.32} ⁺ (Si _{1.58} Al _{0.42}) O ₅ (OH) ₄	0.39	0.35	1.13
8.5	753 + 46 + 129 = 928 627 - 33 + 129 = 723	464 <u>241</u> 223	92	40	7.8	37	66	(Si _{3.25} Al _{0.75}) (Al _{0.54} Zn _{1.44} Mg _{1.02}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.27} ⁺ (Si _{1.46} Al _{0.54}) O ₅ (OH) ₄	0.48	0.40	1.20
8.6	858 + 60 + 124 = 1042 563 - 40 + 124 = 647	521 <u>305</u> 302	100	80	5.2	80	80	(Si _{3.44} Al _{0.56}) (Al _{0.71} Zn _{1.06} Mg _{1.03}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.32} ⁺	0.55	0.36	1.53
8.8	807 + 63 + 153 = 1023 514 - 41 + 153 = 626	511 <u>209</u> 302	100	80	6.0	57	83	(Si _{3.32} Al _{0.68}) (Al _{0.83} Zn _{1.28} Mg _{0.69}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.35} ⁺	0.72	0.46	1.57
8.10	593 + 93 + 160 = 846 661 - 56 + 160 = 765	423 <u>255</u> 168	66	10	7.5	41	113	(Si _{2.82} Al _{1.18}) (Al _{0.63} Zn _{1.57} Mg _{0.80}) O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.44} ⁺ (Si _{1.37} Al _{0.63}) O ₅ (OH) ₄	0.62	0.69	0.90

TABLEAU 6. — Composition minéralogique et formules structurales des produits formés à pH 7.

	4a + 2b 3a + 3b	2a+b a+b	a	Calcul		Rayons X		Perte de poids au dessus de 350		Capacité d'échange de cations	Formules structurales (Saponite) (Berthiéline)	Rappor t	
				% Saponite	% Saponite	% eau	% Saponite	$\frac{Al}{Zn}$	$\frac{Si}{Zn}$				
7-0	$843 + 38 - 19 = 862$ $698 - 29 - 19 = 650$	$\frac{431}{217}$ $\frac{244}{244}$	431	99	100	4,9	84	58			(Si_4)	0	1,21
7-1	$866 + 49 - 1 = 914$ $673 - 34 - 1 = 638$	$\frac{457}{213}$ $\frac{244}{244}$	457	100	100	4,2	97	69			$(Si_{3,85} Al_{0,15}) (Al_{1,05} Zn_{1,20,5} Mg_{0,86}) O_{10} (OH)_2 M_{0,31}^*$	0,07	0,05 1,29
7-2	$750 + 68 + 31 = 849$ $646 - 44 + 31 = 633$	$\frac{425}{211}$ $\frac{214}{214}$	425	100	95	5,5	75	88			$(Si_{3,53} Al_{0,47}) (Al_{1,04} Zn_{1,62} Mg_{0,24}) O_{10} (OH)_2 M_{0,42}^*$	0,20	0,17 1,77
7-3	$687 + 84 + 91 = 862$ $635 - 52 + 91 = 674$	$\frac{431}{225}$ $\frac{206}{206}$	431	91	70	6,4	60	10,4			$(Si_{3,19} Al_{0,81}) (Al_{1,40} Zn_{1,23} Mg_{0,37}) O_{10} (OH)_2 M_{0,46}^*$ $(Si_{1,60} Al_{0,40}) O_5 (OH)_4$	0,42	0,39 1,08
7-4	$361 + 32 + 215 = 608$ $710 - 26 + 215 = 899$	$\frac{304}{300}$ $\frac{4}{4}$	304	1	0	8,3	28	5,3			$(Si_{1,21} Al_{0,79}) (Al_{1,075} Zn_{1,213} Mg_{0,04}) O_5 (OH)_4 M_{0,17}^*$	0,68	1,29 0,51
7-5	$425 + 11 + 200 = 636$ $680 - 15 + 200 = 865$	$\frac{318}{288}$ $\frac{30}{30}$	318	10	0	8,8	20	31			$(Si_{2,93} Al_{1,07}) (Al_{1,70} Zn_{1,22,24} Mg_{0,006}) O_{10} (OH)_2 M_{0,11}^*$ $(Si_{1,30} Al_{0,70}) O_5 (OH)_4$	0,61	0,97 0,64
7-6	$510 + 28 + 329 = 867$ $500 - 24 + 329 = 805$	$\frac{433}{268}$ $\frac{165}{165}$	433	61	0	10,2	0	48			$(Si_{2,60} Al_{1,40}) (Al_{1,23} Zn_{1,39} Mg_{0,38}) O_{10} (OH)_2 M_{0,18}^*$ $(Si_{0,77} Al_{1,23}) O_5 (OH)_4$	1,37	1,35 1,02
7-8	$626 + 42 + 205 = 873$ $601 - 31 + 205 = 775$	$\frac{436}{258}$ $\frac{178}{178}$	436	69	20	7,2	47	62			$(Si_{2,96} Al_{1,04}) (Al_{1,80} Zn_{1,53} Mg_{0,67}) O_{10} (OH)_2 M_{0,24}^*$ $(Si_{1,20} Al_{0,80}) O_5 (OH)_4$	0,75	0,72 1,14
7-10	$445 + 36 + 248 = 729$ $626 - 28 + 248 = 846$	$\frac{364}{282}$ $\frac{82}{82}$	364	29	0	9,4	10	56			$(Si_{2,66} Al_{1,32}) (Al_{1,88} Zn_{1,97} Mg_{0,15}) O_{10} (OH)_2 M_{0,20}^*$ $(Si_{1,12} Al_{0,88}) O_5 (OH)_4$	0,65	1,20 0,71
7-12	$336 + 4 + 333 = 673$ $640 - 12 + 333 = 961$	$\frac{335}{320}$ $\frac{11}{11}$	335	5	0	10,4	0	24			$(Si_{2,71} Al_{1,29}) (Al_{1,04} Zn_{1,57} Mg_{0,39}) O_{10} (OH)_2 M_{0,07}^*$ $(Si_{0,96} Al_{1,04}) O_5 (OH)_4$	1,05	1,99 0,52

CHAPITRE V

ÉTUDE DES PRODUITS FORMÉS

Les produits obtenus au cours de ces synthèses ont été étudiés par les diverses techniques décrites précédemment : rayons X, études thermiques, analyse chimique et mesure de la capacité d'échange de cations.

D'autre part, une méthode de calcul a été proposée. Elle permet, à partir des données de l'analyse chimique, de déterminer la composition minéralogique des produits formés et de calculer leurs formules structurales. L'interprétation des données expérimentales, faite en utilisant les résultats de ce calcul, sera considérée sous deux aspects différents.

Tout d'abord, nous envisagerons l'évolution du produit en fonction de l'apport d'alumine dans le milieu de synthèse. Sur des graphiques, nous porterons en abscisses le rapport Al/Zn des solutions arrivant dans le ballon (Numéros des graphiques en chiffres romains).

Puis, les résultats obtenus à l'aide des divers moyens d'investigation seront regroupés en fonction de la composition de la couche octaédrique. Nous prendrons alors comme variable le nombre d'ions Al entrant dans la constitution de cette couche (Numéros des graphiques en chiffres arabes).

1. — COMPOSITION MINÉRALOGIQUE CALCULÉE

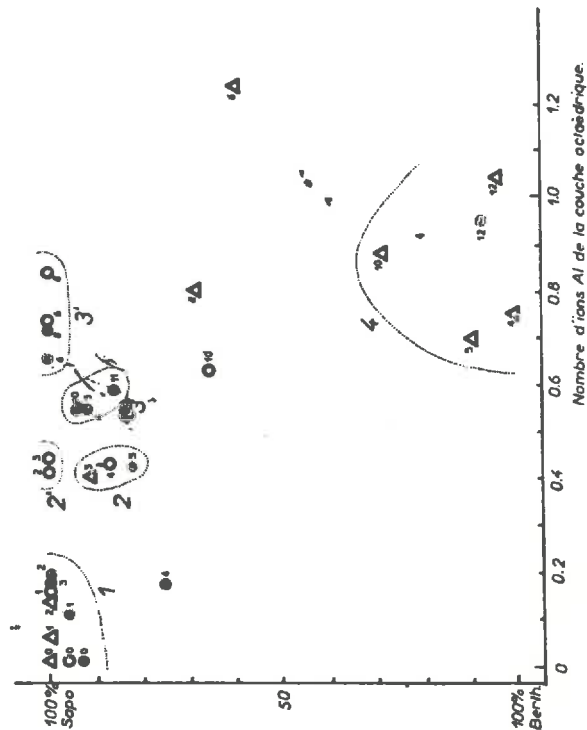
La variation de la composition minéralogique calculée à partir des données de l'analyse chimique est représentée sur le graphique I. Les teneurs en montmorillonite sont portées en ordonnées.

Pour les trois valeurs du pH auxquelles ont été effectuées les synthèses les courbes ont une allure très voisine.

Il existe deux zones dans lesquelles la proportion de montmorillonite passe par un maximum. Le premier maximum correspond toujours à 100 p. 100 de montmorillonite. Le deuxième maximum n'est égal à 100 que pour les essais effectués à pH 8 et à pH 9. A pH 7 la montmorillonite se forme plus difficilement lorsqu'une grande quantité d'alumine arrive dans le milieu de synthèse, et le calcul met toujours en évidence un mélange de montmorillonite et de berthiérine.

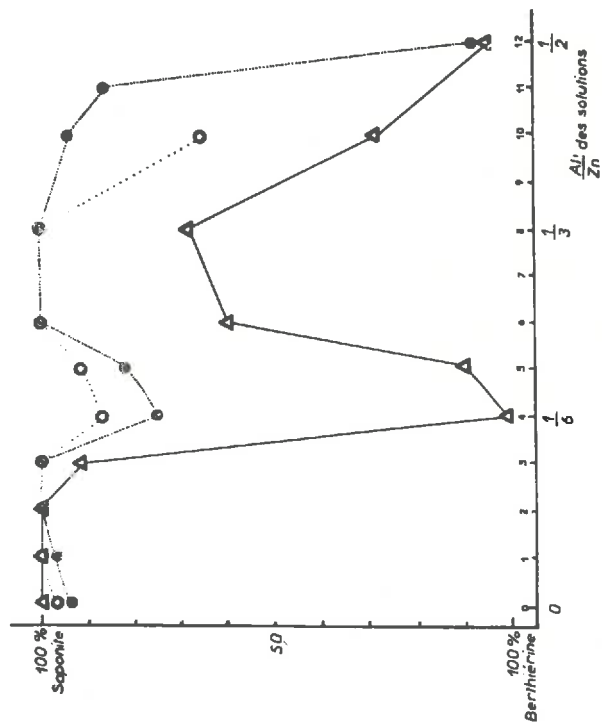
Graphique 1

Composition minéralogique calculée



- 1 - Saponites normales et siévensites.
- 2 - Saponites alumineuses.
- 2' - Saponites alumineuses à couche octaédrique incomplète.
- 3 - Saponites vermiculaires
- 3' - Saponites hyperalumineuses à couche octaédrique incomplète.
- 4 - Berthiérines.

Graphique I



- - Synthèses effectuées à pH 9
- - - - - - pH 8.
- △ - - - - - pH 7

Entre ces deux zones correspondant à des apports en alumine qui représentent des conditions optimales de formation des montmorillonites, il existe une région intermédiaire dans laquelle apparaît la berthiérine. Si la proportion de berthiérine ne dépasse pas 20 p. 100 du mélange aux pH élevés, à pH 7 ce silicate peut se former seul ou n'être mélangé qu'à une très faible quantité de montmorillonite.

Au-delà du deuxième maximum, pour des apports en alumine importants, la phyllite à 7 Å du type berthiérine apparaît de nouveau à tous les pH. Elle devient même le constituant dominant, à plus de 90 p. 100 quelle que soit la valeur du pH choisi pour effectuer la synthèse.

La boehmite se forme ensuite à pH 7. L'apport d'alumine devient tel que sa combinaison avec la silice et le zinc n'est plus possible.

Enfin pour les essais effectués sans alumine, le calcul fait apparaître une certaine proportion de phyllite à 7 Å qui serait alors une antigorite. La montmorillonite dans ce cas est une stévensite.

Utilisons maintenant notre deuxième mode de représentation, c'est-à-dire exprimons les résultats en fonction du nombre d'ions Al entrant dans la couche octaédrique. On constate un certain groupement des points représentatifs dans des zones privilégiées (Graphique 1).

Il existe trois zones nettement individualisées.

L'une d'elles, celle des saponites normales (1), groupe des minéraux dont la couche octaédrique contient moins de 0,20 ion Al par demi-maille. Lorsque le calcul fait apparaître un peu de berthiérine, celle-ci est très proche de l'antigorite.

De même les berthiérines typiques se rassemblent dans une zone (4) correspondant à 0,70 ion Al au minimum par demi-maille en couche octaédrique. Par convention, la couche tétraédrique contient un nombre égal d'ions Al. Ces berthiérines, pures ou mélangées à des proportions de saponite pouvant atteindre 30 p. 100 du mélange, se forment à pH 7.

C'est dans cette zone des berthiérines que se placent également les produits argileux ultimes obtenus à tous les pH et qui doivent être considérés comme des amésites. Il s'agit en effet de phyllites à 7 Å dont la couche octaédrique et la couche tétraédrique contiennent chacune approximativement un ion Al par demi-maille.

Entre ces deux zones, il en existe une troisième qui groupe des minéraux phylliteux dont la couche octaédrique contient plus de 0,40 ion Al par demi-maille. Il s'agit :

— soit de saponites alumineuses mélangées à de petites quantités de berthiérine, moins de 20 p. 100 (2). Le nombre d'ions Al en couche octaédrique est compris entre 0,40 et 0,45 ;

— soit de saponites hyperalumineuses mélangées à des quantités notables de berthiérine, jusqu'à 35 p. 100 (3). Le nombre d'ions Al de

la couche octaédrique est supérieur à 0,50. Les berthiérines sont donc normales. Mais les saponites qui contiennent alors plus d'un ion Al en position tétraédrique ont une constitution cristallochimique qui les apparente aux vermiculites. Pour faciliter la terminologie, nous les appellerons « vermiculitiques » ;

— soit de saponites alumineuses ou hyperalumineuses dont la couche octaédrique est incomplète (2') (3'). Dans ce dernier cas, le calcul fait apparaître une teneur négative en berthiérine. Il y a alors parfois davantage d'alumine dans la couche octaédrique que dans la couche tétraédrique et la capacité d'échange de cations, qui peut néanmoins être assez forte, paraît due aux lacunes du feuillet d'hydroxyde.

Il est curieux de constater une lacune très nette pour la zone correspondant à des minéraux dont la couche octaédrique renfermerait de 0,20 à 0,40 ion Al par demi-maille. En effet, tandis que la densité des points représentatifs des substances formées est très forte entre 0,15 et 0,20 ion Al du côté des saponites vraies aussi bien qu'entre 0,40 et 0,45 ion Al du côté des saponites alumineuses, aucun point ne se place sur le graphique 1 entre 0,20 et 0,40 ion Al.

Il y a de même une lacune entre la zone des berthiérines et celle des saponites hyperalumineuses. Lorsque les deux minéraux apparaissent en mélange, l'un d'eux est nettement plus abondant que l'autre. Ce qui signifie que les mélanges correspondent à des conditions instables et que l'on n'obtient pas une variation progressive de leur composition. L'un des deux constituants est toujours dominant.

Enfin, si l'on considère la répartition des points figuratifs dans ces diverses zones, on constate que :

- les produits formés à pH 9 se répartissent surtout parmi les saponites vraies ;
- les produits formés à pH 8 sont surtout constitués par des saponites alumineuses ou hyperalumineuses, à couche octaédrique incomplète pour la plupart ;
- les produits formés à pH 7 ont leur couche octaédrique complète et se groupent dans la zone des berthiérines, en mélange ou non avec des saponites hyperalumineuses vermiculitiques.

Autrement dit :

- à pH 9, l'alumine ne manifeste pas une tendance très forte à se fixer et elle se place préférentiellement en position tétraédrique. D'où la formation de saponites normales ;
- à pH 8, la fixation d'alumine est plus forte et les saponites sont alumineuses. L'excès de charge qui est créé par une forte proportion d'aluminium en position octaédrique est alors souvent compensé par un

déficit en ions bivalents. D'où la fréquence des saponites à couche octaédrique incomplète;

— à pH 7, la fixation d'alumine, très forte, conduit à la formation des berthiérines.

Ces résultats dus à la seule interprétation par le calcul des données de l'analyse chimique, vont être comparés à ceux obtenus par les autres méthodes expérimentales. Sur les graphiques correspondants, les points représentatifs se groupent toujours dans des zones plus ou moins distinctes suivant les cas.

2. — RAYONS X

Quoique l'évaluation de la composition minéralogique au moyen des diagrammes de rayons X suivant les normes que nous avons indiquées soit assez arbitraire, on retrouve néanmoins sur le graphique 2 les deux maximum des montmorillonites séparés par le minimum correspondant à l'apparition des berthiérines. Les quantités de berthiérine ainsi évaluées sont plus grandes que ne l'indique le calcul, surtout à pH 7 et à pH 8, pour les forts apports en alumine.

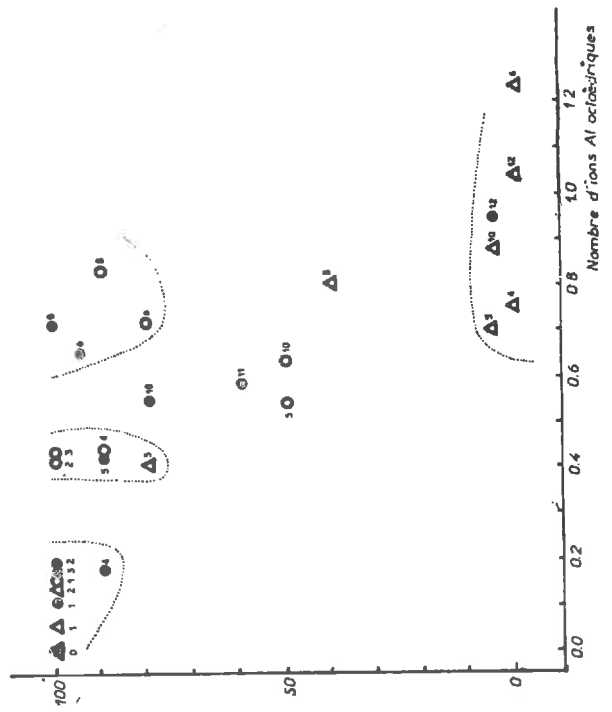
Le graphique 2, qui donne la composition minéralogique en fonction de la constitution de la couche octaédrique, sépare bien les saponites vraies, les saponites alumineuses, les saponites hyperalumineuses à couche octaédrique incomplète, les berthiérines et les mélanges de berthiérine et de saponite vermiculitique.

3. — PERTE DE POIDS AU-DESSUS DE 350°

Les résultats précédents sont moins nets lorsque l'on considère la valeur de la perte de poids au cours du chauffage entre 350° et 800°. A pH 8 en particulier, les variations en fonction de l'apport d'alumine sont un peu désordonnées (graphique III). Seules les saponites vraies et les saponites alumineuses sont nettement isolées (graphique 3), quoique la perte d'eau enregistrée au-dessus de 350° soit assez variable d'un échantillon à l'autre : elle s'étage en effet entre 4 et 6,4 p. 100 pour des produits qui apparaissent aux rayons X comme des montmorillonites pures.

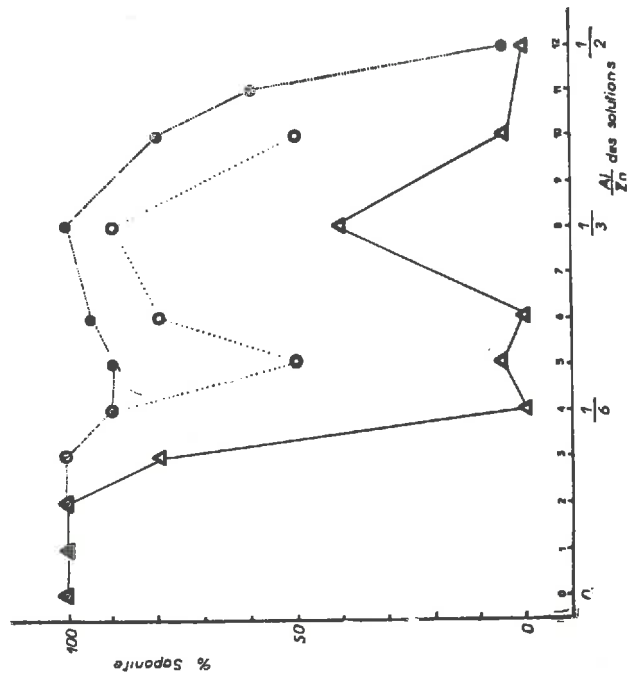
Ce fait n'infirmes pas les résultats précédents. En effet, la valeur de la perte de poids due à la destruction de la couche octaédrique peut être modifiée par les variations de la composition chimique de cette couche d'hydroxyde. Et il est vraisemblable que les saponites hyperalumineuses ont une cristallinité assez médiocre, ce qui pourrait expliquer que certaines d'entre elles se situent à côté des berthiérines du fait que leur perte en eau est exagérée.

Graphique 2



Rayons α

Graphique I



L'hydratation excessive due à une mauvaise structure cristalline se justifie si l'on considère non plus la seule valeur absolue de la perte de poids, mais l'allure de la courbe de déshydratation (fig.4). Ces pro-

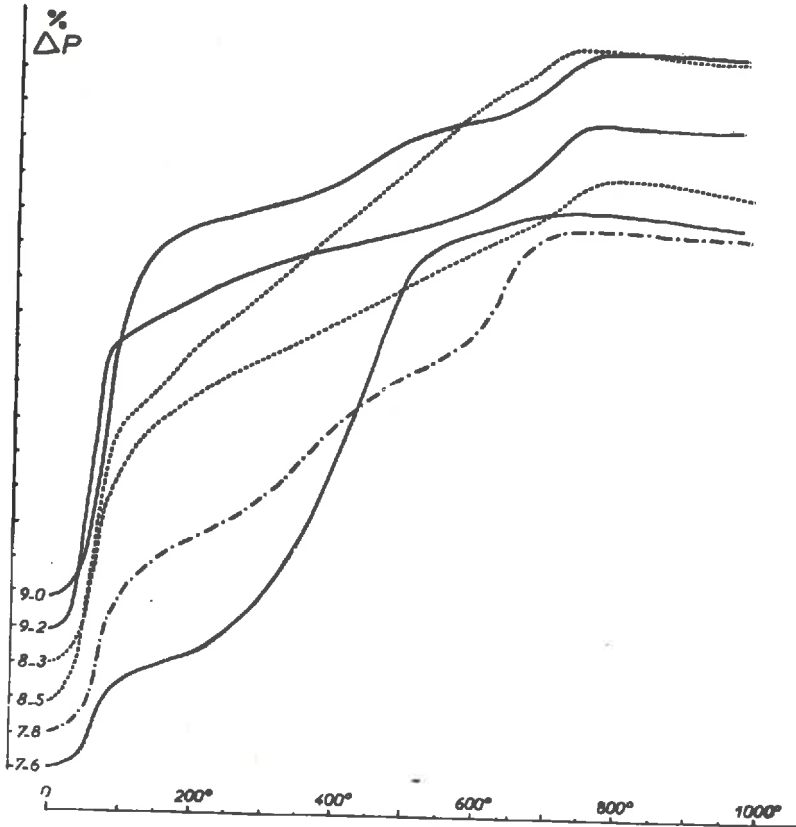


Figure 4 - Courbes de perte de poids de quelques produits de synthèse.

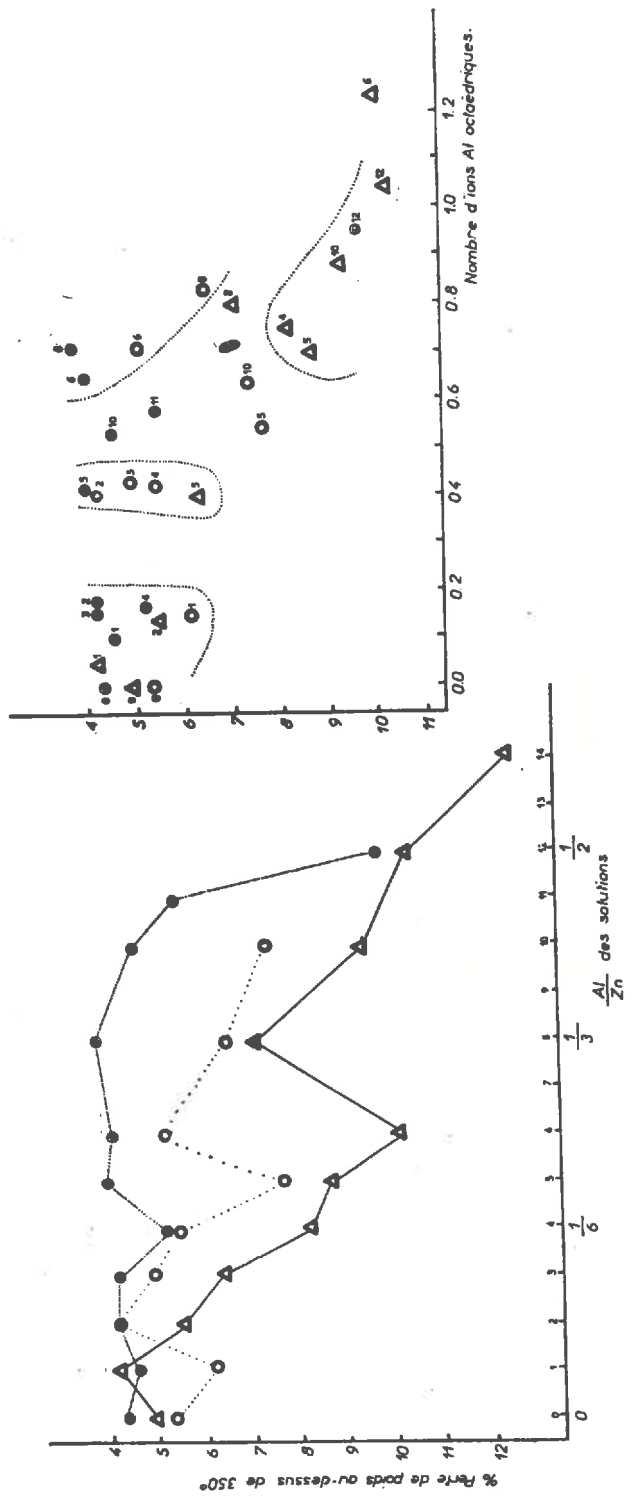
- 9-0 : Stévensite.
- 9-2 : Saponite normale
- 8-3 : Saponite alumineuse à couche octaédrique incomplète.
- 8-5 : Saponite hyperalumineuse
- 7-8 : Mélange de berthiérine et de saponite vermiculitique
- 7-6 : Berthiérine.

duits ont été obtenus à pH 8. Leur destruction est progressive : la courbe de thermobalance est pratiquement rectiligne et ascendante depuis 250° ou 300° jusqu'à 700°. A cette dernière température, on n'observe pas le départ net caractéristique des saponites.

Graphique 3

Perte de poids au-dessus de 350°

Graphique III



4. — CAPACITÉ D'ÉCHANGE DE CATIONS

La capacité d'échange de cations donne une courbe à deux maximum très nets (graphique IV).

Faible chez les stévensites, la capacité d'échange croît d'abord en fonction de l'apport d'alumine. Elle passe par un maximum de l'ordre de 110 milliéquivalents pour 100 g d'argile pour les produits formés à pH 7 ou pH 8. Le maximum enregistré pour les saponites préparées à pH 9 est seulement de 75 milliéquivalents.

Une diminution très sensible de la capacité d'échange traduit l'apparition des berthiérines ou, d'une façon plus générale, la modification structurale qui se produit à partir du moment où le rapport Al/Zn des solutions atteint 0,25. La couche octaédrique présente alors un excès de charge : on obtient les saponites alumineuses ou hyperalumineuses à pH 8 et pH 9, les berthiérines à pH 7.

Quand le rapport Al/Zn des solutions croît encore la capacité d'échange augmente de nouveau. On constate alors qu'aux pH élevés il se forme des saponites hyperalumineuses à couche octaédrique incomplète. La somme des ions en position octaédrique est de l'ordre de 2,80 à 2,90. Il en résulte une capacité d'échange élevée malgré l'excès de charge afférent à l'aluminium octaédrique.

Dans les mêmes conditions, à pH 7, la berthiérine continue à se former : les capacités d'échange sont relativement faibles. Cependant la capacité d'échange augmente, car la berthiérine est en mélange avec des saponites hyperalumineuses vermiculitiques.

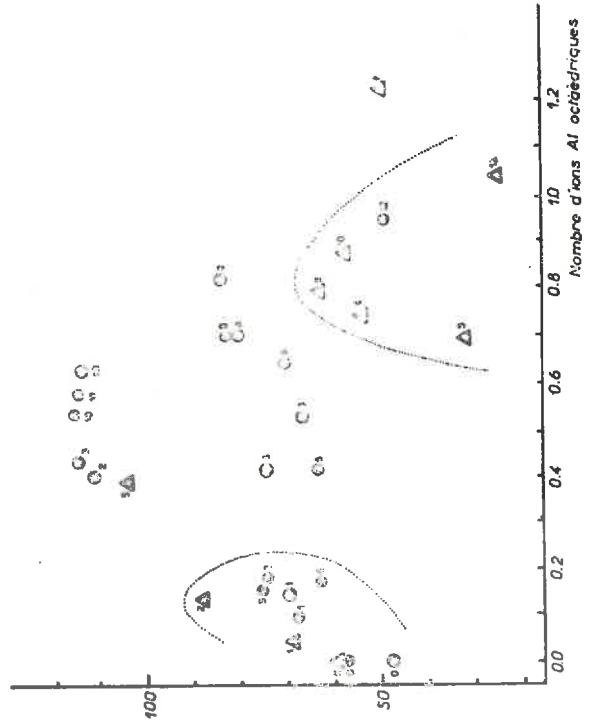
D'après les variations de la capacité d'échange il semble donc que les produits préparés à pH 7 varient d'une manière différente de ceux obtenus aux pH plus élevés. En particulier, un même minéral ou un même mélange se formerait avec des quantités d'alumine plus faibles à pH 7. De toute façon, les types vermiculitiques apparaissent aux pH élevés pour des teneurs en alumine plus fortes. Leur présence correspond au deuxième maximum de la capacité d'échange de cations.

Puis lorsque le rapport Al/Zn des solutions atteint 0,75, l'amésite se forme à tous les pH et la capacité d'échange décroît brusquement.

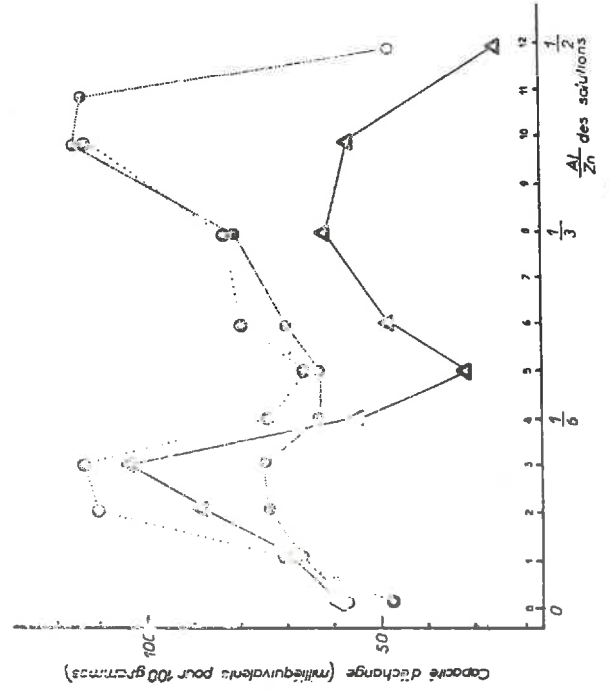
La valeur de la capacité d'échange est le reflet, non seulement de la composition minéralogique des produits, mais aussi de leur constitution cristallographique. Il n'y a donc pas un accord étroit entre les diverses séries de données. Néanmoins la convergence des résultats est suffisante pour justifier l'ensemble des conclusions.

Nous allons examiner maintenant les variations des rapports des différents ions.

Graphique 4



Graphique IV



5. — VARIATION DES TENEURS EN ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS

Les variations des rapports Al/Zn et Al/Si des produits de synthèse, exprimées en fonction de la teneur en alumine des solutions utilisées (graphiques V et VI), présentent un palier très net, à pH 9, pour les faibles apports en alumine. Celui-ci correspond à la formation des saponites normales.

A pH 8, ce palier n'existe pratiquement pas. Il est seulement amorcé et cela pour des valeurs deux fois plus fortes des rapports considérés. Il correspond à la formation de saponites alumineuses à couche octaédrique incomplète.

A pH 7, le palier n'est même pas ébauché. On n'observe pas un « équilibre saponite » en fonction de l'apport d'alumine : on monte rapidement vers l'« équilibre berthiérine ».

Pour des apports plus importants d'alumine, on constate, à pH 9, l'existence d'un deuxième palier. Il correspond à la formation des saponites hyperalumineuses, à couche octaédrique complète ou non.

A pH 8, ce deuxième palier n'est pas mieux marqué que le premier. On peut considérer que le passage des saponites alumineuses à couche octaédrique incomplète aux saponites hyperalumineuses vermiculitiques se fait progressivement par l'intermédiaire des saponites alumineuses et des saponites hyperalumineuses à couche octaédrique incomplète.

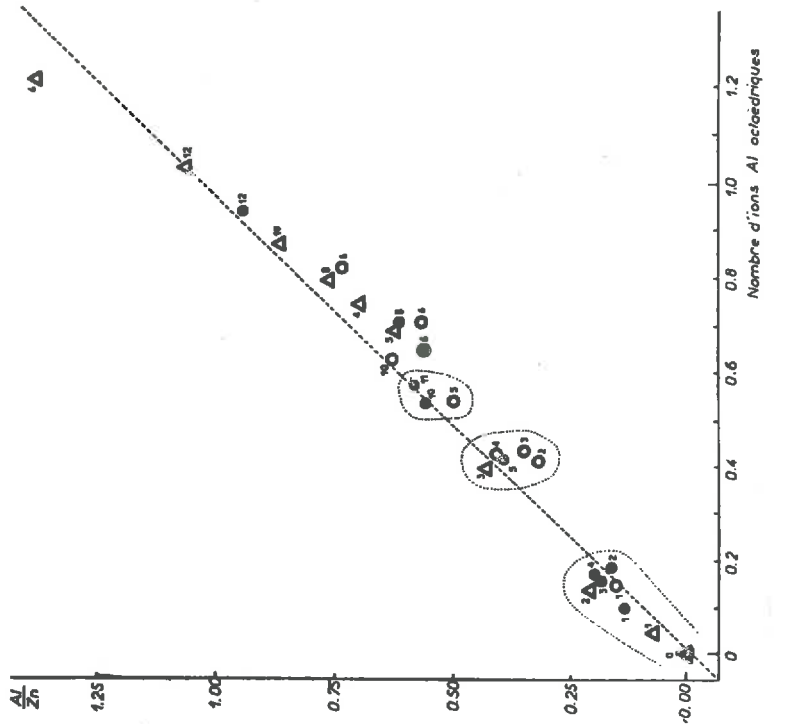
Enfin, à pH 7, l'« équilibre berthiérine » qui donne des produits hyperalumineux (berthiérines ou mélanges de berthiérine et de saponite vermiculitique), débute pour des apports en alumine relativement faibles correspondant à ceux qui, aux pH élevés, donnaient seulement des saponites (à pH 9) ou des saponites alumineuses (à pH 8).

Sur les graphiques, la répartition des points de cet « équilibre berthiérine » peut paraître assez désordonnée. Mais il ne faut pas oublier que maintenir à 7 le pH de solutions contenant des ions Zn n'est pas chose facile, surtout quand l'opération doit durer trois semaines. Et pour cette valeur du pH, des variations même très faibles entraînent une modification déjà notable.

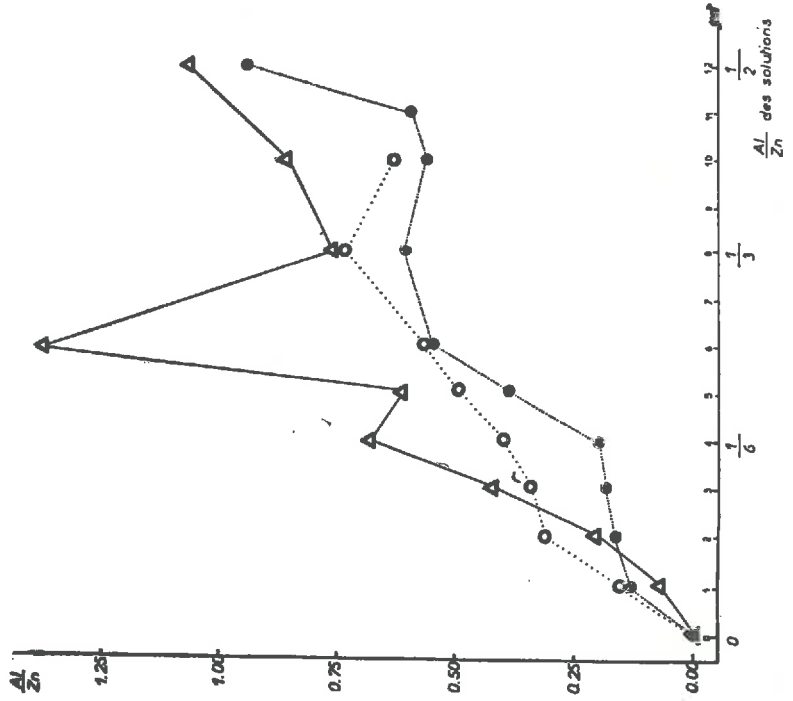
Si l'on exprime les valeurs des rapports considérés en fonction du nombre d'ions Al contenus dans la couche octaédrique, les points représentatifs de Al/Zn se groupent le long d'une droite de pente égale à 1 (graphique 5). Il n'y a plus de distinction franche entre les saponites hyperalumineuses et les berthiérines. Ces dernières se placent seulement à la suite des premières vers les valeurs les plus grandes du rapport Al/Zn et de la quantité d'aluminium octaédrique.

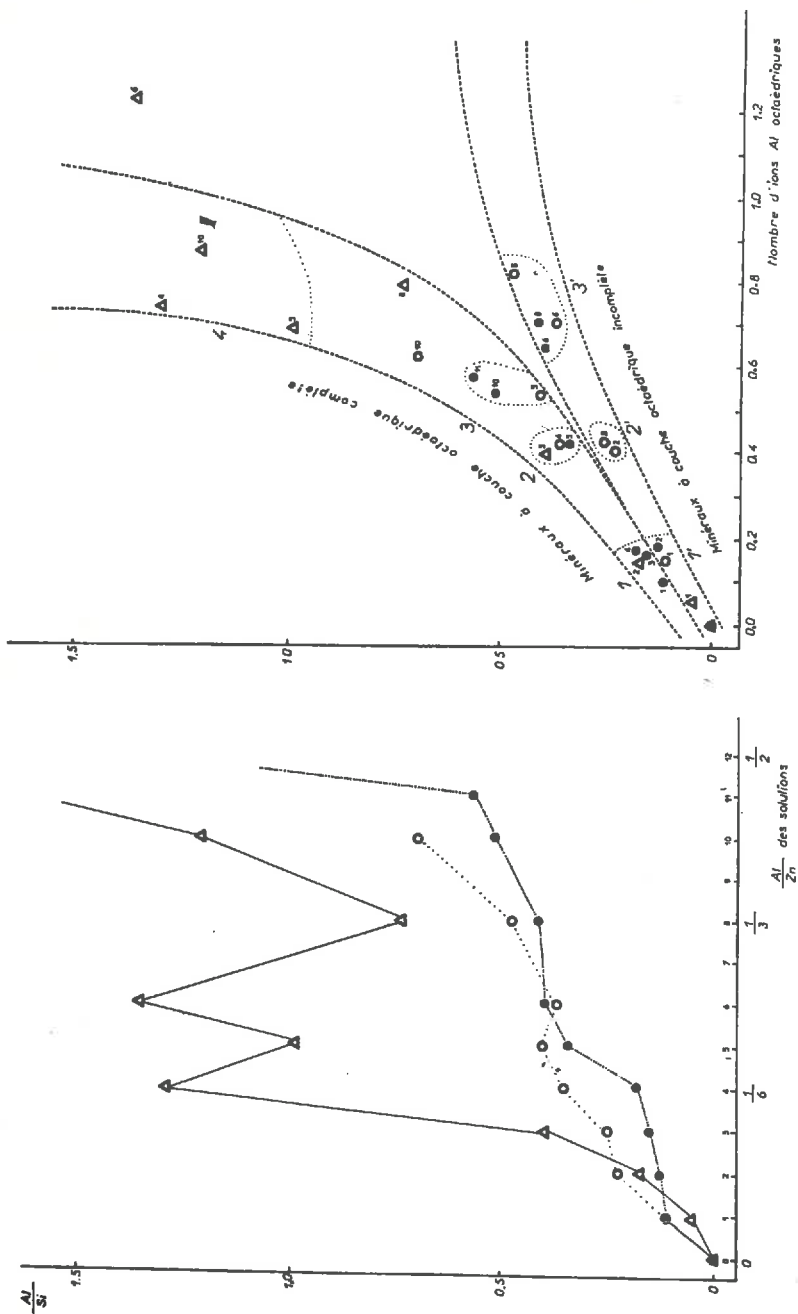
Par contre la distinction des berthiérines et des saponites hyperalu-

Graphique 5



Graphique V





- 1 Saponites normales
 2 " alumineuses
 3 " vermiculaires
 4 Berthièriens
- 0 Strévenites
 1' Saponites normales à couche octaédrique incomplète
 2' " alumineuses
 3' " hyperalumineuses

- Synthèses effectuées à pH 9
 ○ " " " " pH 8
 ▲ " " " " pH 7

mineuses est très nette avec le rapport Al/Si (graphique 6). Il fallait d'ailleurs s'y attendre, puisque c'est la forte teneur en silice qui constitue la différence essentielle entre les phyllites à trois couches et à deux couches. Et le graphique VI a déjà montré le caractère particulier des produits formés à pH 7 qui sont déficitaires en silice.

Les valeurs de ce rapport Al/Si, exprimées en fonction de la quantité d'ions Al octaédriques, séparent d'ailleurs dans tous les groupes les saponites à couche octaédrique complète des saponites à couche octaédrique incomplète.

Cette séparation est encore plus nette avec le rapport Si/Zn (Graphique 7). Les courbes du graphique VII, dans lequel les valeurs de ce rapport sont considérées en fonction de la quantité d'alumine fournie à la synthèse, montrent les deux maximum de la composition minéralogique.

Ces graphiques 6 et 7, en séparant les produits à couche octaédrique complète des produits à couche octaédrique incomplète, montrent que deux possibilités se présentent pour la réalisation des synthèses, et que la formation des produits à couche octaédrique incomplète n'est pas due à un excès d'alumine, puisqu'on passe alternativement des uns aux autres lorsque la proportion d'alumine croît dans le milieu de synthèse.

Il faut donc admettre que la fixation de l'alumine n'est pas progressive, c'est-à-dire qu'elle n'est pas fonction de la quantité apportée dans le milieu. Elle varie par paliers successifs, plus ou moins nets suivant le pH auquel on opère. Et c'est la raison pour laquelle les points représentatifs des produits se groupent par zones en fonction du nombre d'ions Al en position octaédrique.

On peut définir deux paliers de fixation de l'alumine.

Le premier palier, qui n'existe pas à pH 7, correspond à la formation des saponites vraies. L'alumine se fixe en position tétraédrique. Ce mode de fixation est particulièrement important à pH 9.

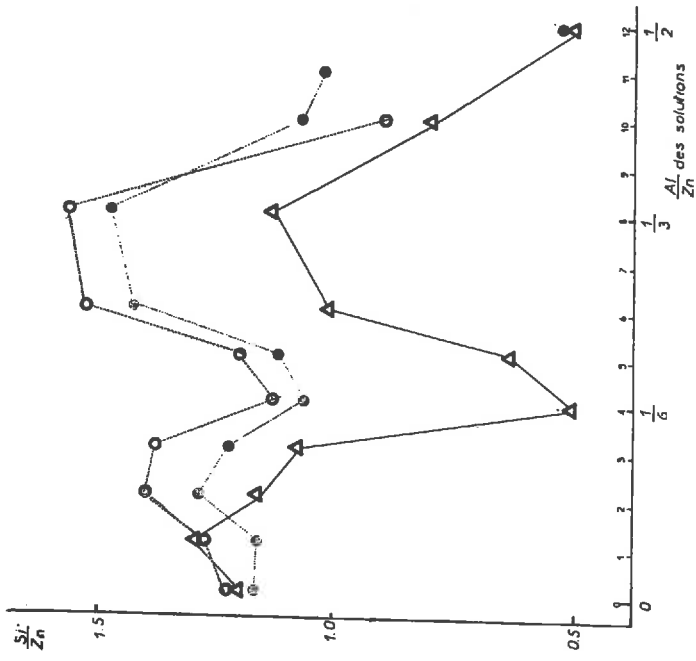
A partir d'une certaine teneur de la solution en alumine, celle-ci précipite avec les ions bivalents et participe à la constitution de la couche octaédrique. En même temps, la substitution en couche tétraédrique augmente, ce qui rétablit l'équilibre des charges : on a des saponites aluminées. Et une faible proportion de berthiérine apparaît.

Mais ce mélange ne constitue qu'une étape transitoire vers le deuxième palier qui correspond à la formation des produits hyperalumineux : saponites à couche octaédrique incomplète à pH 8 et pH 9, puis saponites vermiculitiques en mélange avec la berthiérine à tous les pH.

Enfin, l'équilibre est de nouveau rompu, et l'amésite représente une nouvelle étape transitoire vers des produits non phylliteux.

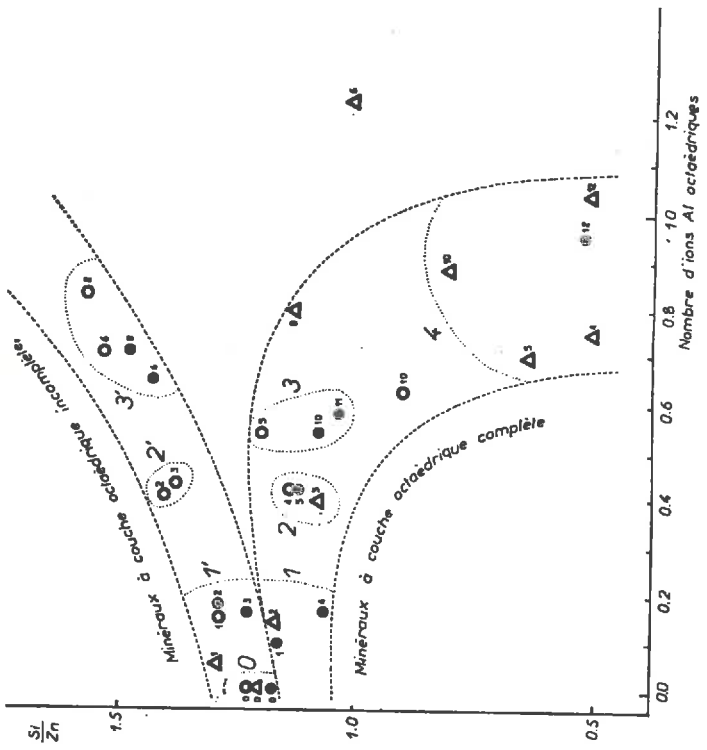
Graphique VIII:

Nombre d'ions Si
Nombre d'ions Zn



- Synthèses effectuées à pH 9
- " " " " pH 8
- △ " " " " pH 7

Graphique 7



- 0 Siévensites
- 1 Saponites normales à couche octaédrique incomplète.
- 2 " alumineuses
- 3 " vermiculaires
- 4 Berthièrine

Si maintenant l'on considère la distribution des rapports Al/Si et Si/Zn en fonction de l'aluminium octaédrique (Graphique 6 et 7) on constate que les produits à couche octaédrique complète se répartissent entre deux courbes et se groupent par zones : les saponites vraies, les mélanges de saponite et de berthiérine, et les berthiérines. Ces courbes admettent des asymptotes verticales. La droite $Al_{oct} = 1$ est asymptote de la médiane de ces deux courbes. Il ne paraît donc pas possible de dépasser un remplacement correspondant à celui des amésites en faisant croître la proportion d'alumine dans le milieu de synthèse. L'amésite représente le terme ultime des substitutions Al-Si possibles dans les produits phylliteux.

Par contre, du côté des produits à couche octaédrique incomplète, il n'y a pratiquement pas de limite, puisque la valeur asymptotique du rapport Al/Si serait parallèle à l'axe des Al octaédriques. Néanmoins, il ne paraît pas possible de faire croître la proportion d'alumine en position octaédrique au-delà de 1. La discontinuité qui sépare les produits trioctaédriques des produits dioctaédriques ne peut être franchie. Lorsqu'on augmente la teneur en alumine des solutions, ce sont les berthiérines, les amésites qui se forment, c'est-à-dire des produits à couche octaédrique complète. Puis, quand il y a trop d'alumine dans le milieu, il n'y a plus formation de silicates. On obtient de la boehmite à pH 7 et des produits colloïdaux aux pH élevés.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES PRODUITS NATURELS

Les divers essais de synthèse ont donc permis de préparer deux types différents de silicates zincifères ayant la structure phylliteuse des minéraux argileux. Il s'agit de minéraux à trois couches de type saponite ou à deux couches de type berthiérine. Enfin, ces deux catégories de minéraux peuvent se former en mélange. Dans ce dernier cas, la proportion de l'un est toujours nettement plus forte que celle de l'autre.

Or, jusqu'à présent, seule la montmorillonite a été décrite dans le milieu naturel. C'est la sauconite, qui appartient au groupe des saponites (ROEPPER 1875, GENTH 1876, ROSS 1946, FAUST 1951).

Mais si l'on se réfère à des travaux anciens, on constate que divers auteurs ont décrit des matériaux qu'ils considèrent comme de la calamine très fine mélangée à de l'argile (SCHONISCHEN 1863, KENNGOTT 1868, CROSS 1877, BRANNER 1872, ADAMS 1904, MCKNIGHT 1935). L'analyse chimique révèle en effet la présence d'alumine dans leur composition. De plus, ils ont un toucher gras et happent à la langue.

Ce sont donc des argiles zincifères qui ne peuvent être identifiées à la sauconite et qui semblent être des mélanges de minéraux argileux. Suivant les résultats de l'analyse chimique, des noms divers ont été proposés pour les désigner : moresnétite (RISSE 1865), vanuxémite (SHEPARD 1876), fraipontite (CESARO 1927), zinalsite (TCHOUKHROV 1956), et d'une façon plus générale, « calamine terreuse » ou « zinc silicaté ».

A la lumière des résultats expérimentaux qui viennent d'être décrits, nous essayerons de déterminer les minéraux présents dans ces mélanges. Nous étudierons un certain nombre d'échantillons provenant des collections du Museum National d'Histoire Naturelle et de l'École des Mines. Nous utiliserons également les résultats trouvés dans la littérature.

1. — DESCRIPTION DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

19 — Sauconite, Coon Hollow Mine, Boone County, Arkansas. Cet échantillon, que nous devons à la courtoisie de G. T. FAUST, est une fraction de celui qui a servi à faire l'étude récente de la sauconite (C. S. ROSS

1946, G. T. FAUST 1951). Il n'est pas homogène. Par endroits l'analyse au moyen des rayons X révèle la présence de faibles quantités de willémitite très fine.

3 — Moresnétite, Moresnet, Vieille-Montagne (72-83, Mus. Nat. Hist. Nat.). L'échantillon est fortement coloré en bleu-noir par l'oxyde de fer.

4 — « Calamine », Limbourg (35-716, Mus. Nat. Hist. Nat.). L'échantillon n'est pas homogène. Il est constitué par des strates successives marron-rouge alternativement sombres et claires. Il ressemble donc à la zinalsite d'Akdjal (Kazakhstan) étudiée par Tchoukhrov. D'autre part, il contient un peu de quartz. Il s'agit visiblement d'un échantillon illuvial.

8 — « Zinc silicaté », Limbourg (h₁, École des Mines). Également rouge-brun, non homogène, stratifié. Sa masse est creusée de petites géodes contenant une masse claire légèrement rosée.

5 — Moresnétite, Moresnet (75-102, Mus. Nat. Hist. Nat.)

6 — Moresnétite, Moresnet (68-80, Mus. Nat. Hist. Nat.)

7 — Moresnétite, Moresnet (76-72, Mus. Nat. Hist. Nat.)

Ces trois échantillons sont d'un bleu-verdâtre avec, par endroits, des zones plus claires et plus vertes.

1, 2, 9 — Moresnétite, Moresnet (h₈, École des Mines). L'intérêt de cet échantillon vient de sa diversité. Il est constitué en effet par deux zones vert-clair (1) encadrant une zone vert-sombre (2), qui repose elle-même sur une zone bleu-noir non homogène (9).

30 — Vanuxémitite, Sterling-Hill, Sussex County, New-Jersey (93-153, Mus. Nat. Hist. Nat.). Blanche et nacrée, elle ressemble à de l'halloysite. Elle se trouve dans une gangue poreuse gris-bleuté.

Comme les produits de synthèse, tous ces échantillons ont été étudiés au moyen des rayons X et des méthodes thermiques. Leur analyse chimique a été effectuée et leur capacité d'échange de cations déterminée. Enfin, nous avons mesuré leurs pH.

Nous allons d'abord examiner les résultats de l'analyse chimique (tableau 7) qui seront interprétés de la même façon que ceux des produits de synthèse. Puis nous comparerons les identifications ainsi faites aux résultats fournis par les méthodes physiques.

2. — ÉTUDE MINÉRALOGIQUE DES ÉCHANTILLONS DÉCRITS

A partir de l'analyse chimique (tableau 7) le calcul de la composition minéralogique (tableau 8) montre que la sauconite de l'Arkansas est une saponite zincifère particulièrement pure, avec une couche octaédrique complète. Elle ne contient pas de berthiérine même en faible proportion.

TABIEAU 7

Analyses chimiques d'argiles zincifères naturelles.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	30
SiO ₂	34.8	32.8	31.9	30.9	26.7	25.7	24.4	22.8	29.6	37.4
Al ₂ O ₃	10.2	10.8	13.2	15.6	14.8	16.6	17.2	17.2	17.1	12.1
Fe ₂ O ₃	2.4	1.4	3.2	2.0	7.5	4.9	5.6	2.3	6.8	1.8
FeO	0.7	1.8	1.7		1.5	1.5	1.6	—	2.1	—
ZnO	38.1	40.3	34.2	34.8	34.8	35.9	35.4	42.2	30.6	33.4
NiO	—	—	0.5	0.4	0.6	0.7	0.8	0.3	—	—
MgO	0.8	1.0	0.7	1.4	1.0	1.1	1.4	0.9	1.0	0.6
CaO	0.2	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.4	0.8
H ₂ O	12.4	11.8	14.1	14.2	12.6	12.8	13.4	13.3	12.2	13.5
	99.6	100.4	99.9	99.6	99.8	99.6	100.1	99.2	99.8	99.6

1 - Moresnet hg blanc
 2 - " hg vert
 3 - " 72.83
 4 - Limbourg 35.716
 5 - Moresnet 75.102

6 - Moresnet 68.80
 7 - " 76.72
 8 - Limbourg h₁
 9 - Moresnet hg noir
 30 - Vanuxémite, Sterling Hill, 93.153

TABLEAU 8. — Composition minéralogique et formules structurales des argiles zincifères naturelles étudiées.

N°	Provenance	Calcul % Saponite	Rayons X % Saponite	Perte de poids au dessus de 350° %		Capacité d'échange de cations	Formules structurales (Saponite) (Berthierine)	Rapports		
				% eau	% Saponite			$\frac{Al}{Zn}$	$\frac{Si}{Zn}$	
19	Sauconite	100	100	31	100	99	(S _{3.31} Al _{0.69}) (Al _{1.021}) Zn _{2.68} Mg _{0.11} O ₁₁ Co _{0.20} Mn _{0.04}	0.29	0.27	1.08
1	Moresnet hg blanc	73	80	5.8	70	41	(S _{3.41} Al _{0.59}) (Al _{1.045} Fe ⁺⁺⁺ _{0.15}) Zn _{2.37} Mg _{0.03} O ₇ Mn _{0.05} Co _{0.02}	0.39	0.35	1.10
2	Moresnet hg vert	61	80	5.3	78	64	(S _{3.24} Al _{0.76}) (Al _{1.041} Fe ⁺⁺⁺ _{0.08} Fe ⁺⁺ _{0.12}) Zn _{2.37} Mg _{0.02} O ₇ Mn _{0.12} Co _{0.05}	0.37	0.40	0.94
3	Moresnet 72.83	64	70	5.3	78	45	(S _{3.23} Al _{0.77}) (Al _{1.058} Fe ⁺⁺⁺ _{0.19} Fe ⁺⁺ _{0.11}) Zn _{2.08} Ni _{0.03} Mg _{0.01} O ₇ Mn _{0.07} Co _{0.03}	0.51	0.49	1.02
4	Limbourg 35.76	62	80	5.3	78	39	(S _{3.15} Al _{0.85}) (Al _{1.070} Fe ⁺⁺⁺ _{0.12}) Zn _{2.06} Ni _{0.02} Mg _{0.10} O ₇ Mn _{0.06} Co _{0.02}	0.62	0.61	1.02
5	Moresnet 75.02	25	30	8.2	30	30	(S _{3.23} Al _{0.77}) (Al _{1.060} Fe ⁺⁺⁺ _{0.39} Fe ⁺⁺ _{0.09} Zn _{1.85} Ni _{0.03} Mg _{0.04}) O ₇ Mn _{0.06} Co _{0.02}	0.50	0.67	0.76
6	Moresnet 68.80	25	20	8.6	23	33	(S _{3.31} Al _{0.69}) (Al _{1.067} Fe ⁺⁺⁺ _{0.26} Fe ⁺⁺ _{0.10} Zn _{1.89} Ni _{0.04} Mg _{0.04}) O ₇ Mn _{0.07} Co _{0.04}	0.57	0.78	0.74
7	Moresnet 76.72	22	20	8.4	26	40	(S _{2.95} Al _{1.05}) (Al _{1.067} Fe ⁺⁺⁺ _{0.29} Fe ⁺⁺ _{0.09} Zn _{1.87} Ni _{0.05} Mg _{0.03}) O ₇ Mn _{0.11} Co _{0.02}	0.59	0.85	0.69
8	Limbourg hg	12	10	7.5	41	25	(S _{3.14} Al _{0.86}) (Al _{1.069} Fe ⁺⁺⁺ _{0.14}) Zn _{2.13} Ni _{0.02} Mg _{0.02} O ₇ Mn _{0.07} Co _{0.01}	0.59	0.91	0.65
9	Moresnet hg noir	51	20	7.8	36	39	(S _{3.10} Al _{0.90}) (Al _{1.073} Fe ⁺⁺⁺ _{0.38} Fe ⁺⁺ _{0.13} Zn _{1.71} Mg _{0.03}) O ₇ Mn _{0.06} Co _{0.03}	0.65	0.70	0.94
							(S _{3.11} Al _{0.88}) (Al _{1.066} Fe ⁺⁺⁺ _{0.14}) Zn _{2.21} Mn _{0.07} O ₁₁ Co _{0.07}	0.52	0.39	1.40

Les autres matériaux analysés sont également des phyllites à couche octaédrique complète. Mais ce sont tous des mélanges de saponite et de berthiérine zincifères. On peut les diviser en deux groupes que nous appellerons, suivant la nature du constituant principal :

— groupe des saponites alumineuses (1,2) et hyperalumineuses (3,4);

— groupe berthiérines (5, 6, 7, 8).

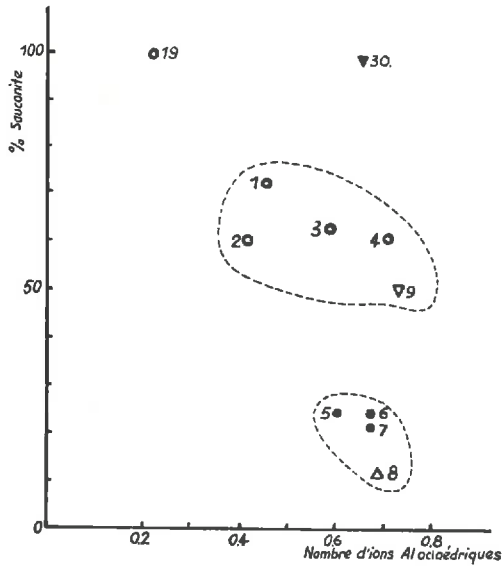
Ces deux familles s'individualisent nettement sur le graphique 8 où l'on a représenté la composition minéralogique calculée d'après l'analyse chimique en fonction du nombre d'ions Al entrant dans la constitution de la couche octaédrique. La sauconite et la vanuxémite s'écartent de ces deux zones. Ce dernier minéral apparaît au calcul comme une saponite hyperalumineuse dont l'excès de charge de la couche octaédrique compense exactement le déficit de la couche tétraédrique. La vanuxémite se rapprocherait donc des saponites à couche octaédrique incomplète, dont elle diffère par la faible valeur de sa capacité d'échange de cations.

Les graphiques 9 et 10 représentent respectivement, en fonction du nombre d'ions Al hexacoordinés, la composition minéralogique évaluée approximativement au moyen des diagrammes de rayons X (graphique 9) et la perte de poids au-dessus de 350° (graphique 10). Les mêmes zones apparaissent et groupent les mêmes échantillons. La seule différence capitale est que la vanuxémite, qui apparaissait d'après les résultats de l'analyse chimique comme une saponite à couche octaédrique incomplète, doit être considérée comme une berthiérine.

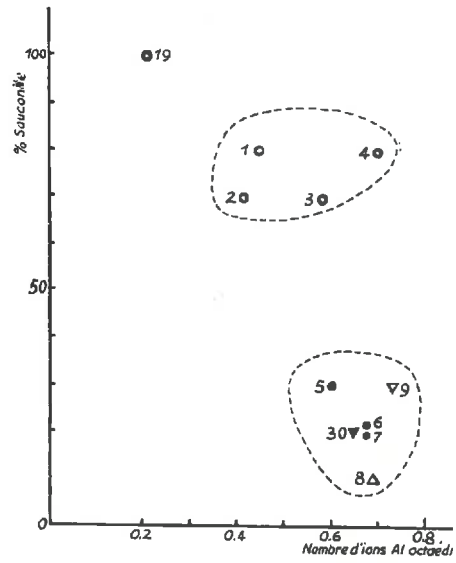
Les valeurs de la capacité d'échange de cations (graphique 11) ne permettent pas de séparer les deux types de mélanges. En effet, ces échantillons de la Vieille-Montagne sont alumineux ou hyperalumineux et les valeurs de leur pH sont comprises entre 6,5 et 7,0. Leurs homologues, obtenus par voie de synthèse, mélanges de berthiérine et de saponite hyperalumineuse, ont des capacités d'échange relativement faibles qui sur le graphique correspondant (graphique 4), se groupent dans une même zone. Du point de vue de la capacité d'échange de cations, il y a donc une identité de comportement entre les produits naturels et artificiels.

Enfin, si l'on examine les valeurs des rapports Al/Zn, Al/Si et Si/Zn en fonction du nombre d'ions Al de la couche octaédrique (graphiques 12, 13 et 14), on obtient des graphiques présentant trois zones différentes de mélanges de sauconite et de berthiérine zincifère. La sauconite et la vanuxémite sont en dehors de ces zones. Ce dernier minéral apparaît de nouveau comme une saponite hyperalumineuse à couche octaédrique incomplète, puisque l'on part des données de la chimie.

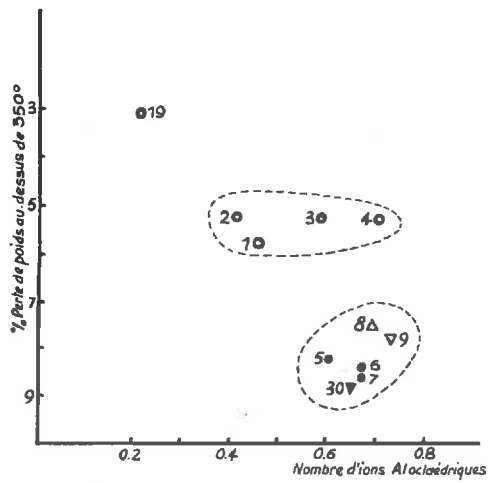
Graphique 8
Composition minéralogique calculée



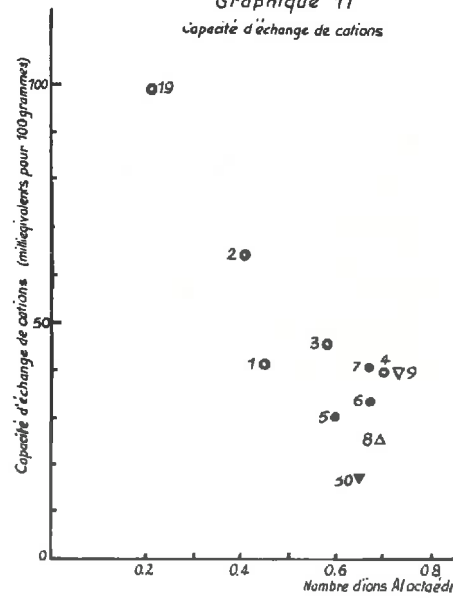
Graphique 9
Composition minéralogique évaluée au moyen des diagrammes de rayons X



Graphique 10
Perte de poids au-dessus de 350°

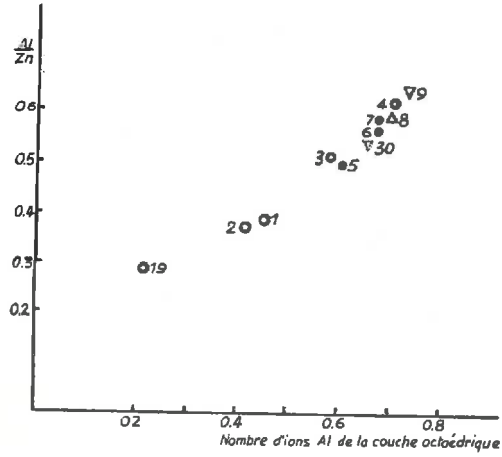


Graphique 11
Capacité d'échange de cations



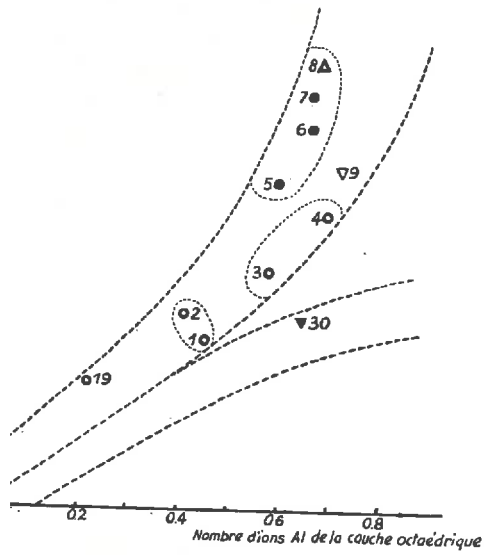
(La légende est au graphique 12)

Graphique 12

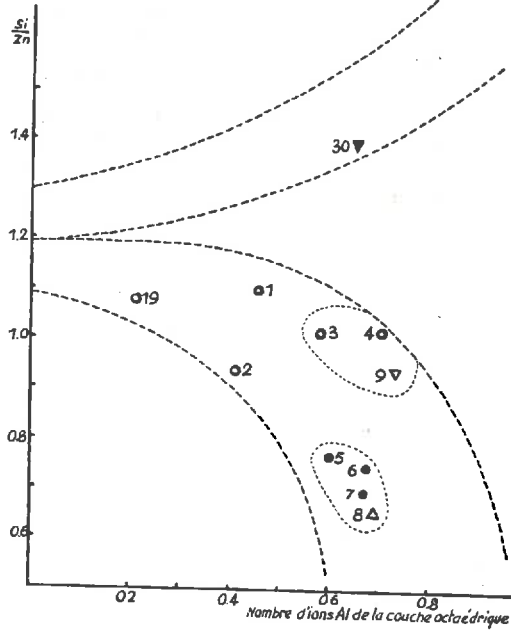


- 1- Moresnet h_8 blanc
- 2- " vert
- 3- " 72-83
- 4- Limbourg 35-716
- 5- Moresnet 75-102
- 6- " 68-80
- 7- " 76-72
- 8- Limbourg h_1
- 9- Moresnet h_9 noir
- 19- Saucanite, Coan Hollow Mine, Arkansas
- 30- Vanuxémitite, Sterling-Hill, New-Jersey

Graphique 13



Graphique 14



En résumé,

— La sauconite de Coon Hollow Mine est une saponite zincifère normale, légèrement alumineuse, à couche octaédrique complète.

— Les argiles zincifères provenant de la Vieille-Montagne sont des mélanges de sauconite et de berthiérine zincifère. L'un des deux constituants est plus abondant.

— La vanuxémite de Sterling-Hill, d'après sa composition chimique, apparaît comme une saponite zincifère hyperalumineuse à couche octaédrique incomplète. Mais c'est, par contre, une phyllite à 7 Å, si l'on considère les diagrammes de rayons X, la courbe de perte de poids ou la valeur de la capacité d'échange. Nous essayerons plus loin d'opter pour l'une ou l'autre de ces identifications.

3. — ÉTUDE CRITIQUE DES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE

Avant de trancher le problème de la vanuxémite, ce qui pourrait se faire par l'étude de son comportement thermique, nous examinerons l'ensemble des analyses chimiques des argiles zincifères trouvées dans la littérature. Nous discuterons tout d'abord les résultats des analyses empruntées au travail de C. S. ROSS et de G. T. FAUST pour les argiles américaines, à celui de G. W. TCHOUKHOV pour les argiles du Kazakhstan et des Kirghiz.

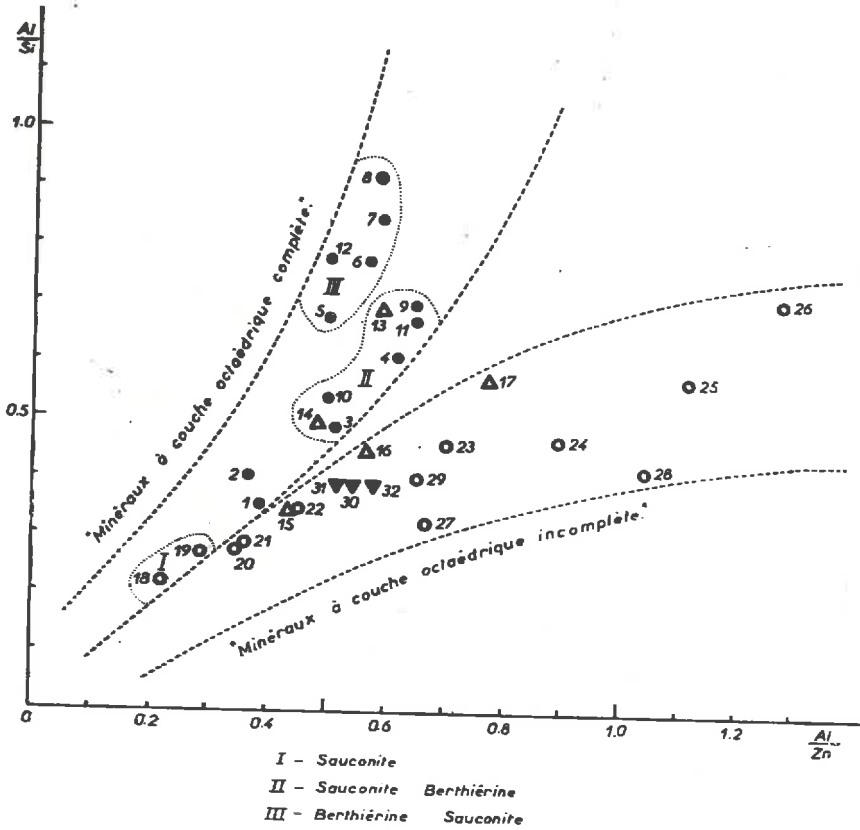
Étant donné que la valeur de la capacité d'échange n'a pas été mesurée par les minéralogistes étrangers, on ne pourra pas calculer la composition minéralogique de ces échantillons suivant la méthode utilisée jusqu'à présent. Il ne sera donc pas possible de calculer leurs formules structurales et par conséquent le nombre d'ions Al placés dans la couche octaédrique sera inconnu.

Pour représenter graphiquement les caractères de chaque échantillon, nous porterons en abscisses le rapport Al/Zn et en ordonnées les rapports Si/Zn (graphique 16) et Al/Si (graphique 15).

On retrouve sur ces graphiques les deux évantails qui ont été définis au cours de l'étude des produits de synthèse : l'éventail des minéraux à couche octaédrique complète qui s'infléchit vers les berthiérines, et celui des minéraux à couche octaédrique incomplète qui s'infléchit en sens inverse. Dans le premier se placent les argiles de la Vieille-Montagne, dans le second les argiles américaines y compris la vanuxémite.

Ces deux graphiques permettront d'extrapoler les résultats obtenus par le calcul à partir de l'analyse des échantillons de Moresnet.

Graphique 15.



● Argiles belges (Moresnèrites)

- 1 Moresnet h_8 (blanc)
 2 " h_8 (vert)
 3 " 72-83
 4 Limbourg 35 716
 5 Moresnet 75 102
 6 " 68 83
 7 " 76 72
 8 Limbourg h_1
 9 Moresnet h_8 (noir)
 10 " (1)
 11 " (1)
 12 Fraipontite (2)

▲ Argiles russes (Zinaites) (3)

- 13 Almaïck (Kirghiz)
 14 Akajal (Kazakhstan) rose
 15 " " blanc
 16 " " marron
 17 Atchissai "
 ▼ Vanuxémite
 30 Sterling H₁
 31 " (2)
 32 " (2)

○ Argiles américaines (Sauconites) (4)

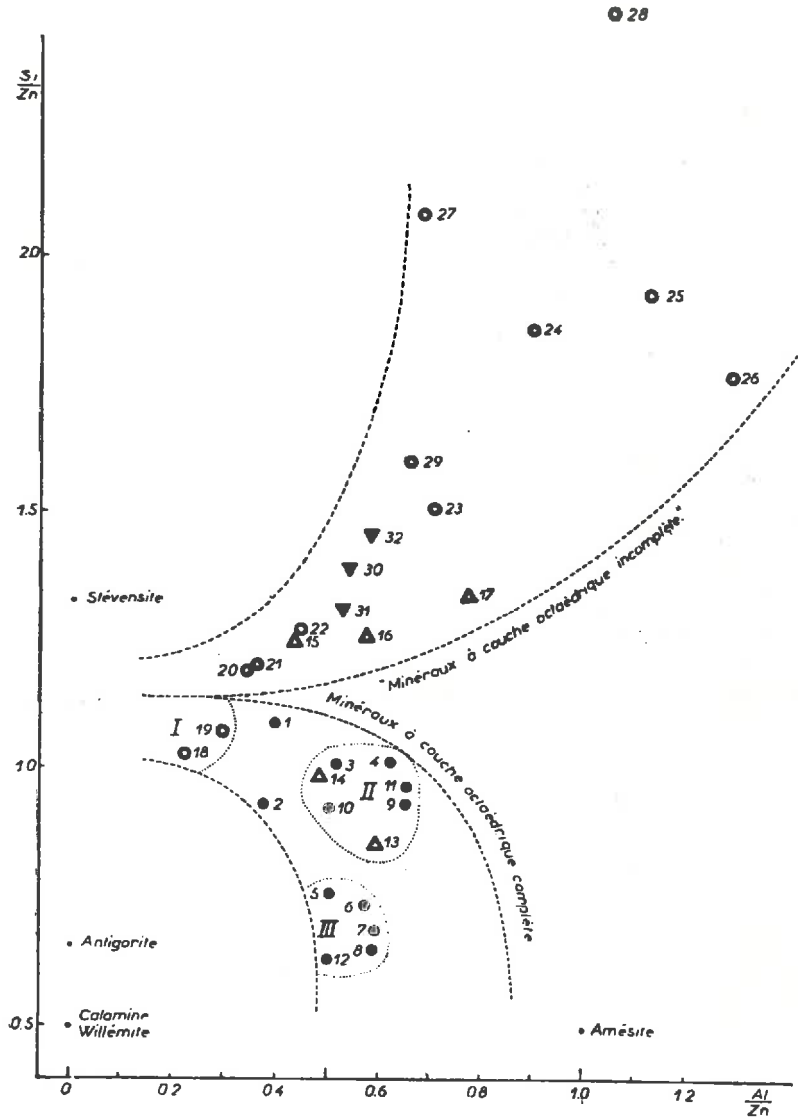
- 18 Coon Hollow Mine (blanc)
 19 " (brun)
 20 New Discovery Mine Leadville
 21 Lower Waterloo Mine "
 22 " "
 23 Yankee Doodle Mine "
 24 Liberty Mine (brun) Plattsville
 25 " (noir) "
 26 Uerboth Mine Friedensville
 27 Friedensville
 28 "
 29 "

(1) Dana p 409

(2) G Césaro (1927)

(3) GW Tchoukhrov (1956)

(4) CS Ross (1946), G T Faust (1951)



a) Minéraux à couche octaédrique complète.

Dans l'éventail des minéraux à couche octaédrique complète, on trouve les trois zones définies au cours de l'étude des produits de synthèse :

1. — La zone des saponites normales,
2. — La zone des saponites alumineuses (Saponite > Berthiérine).
3. — La zone des berthiérines (Berthiérine > saponite).

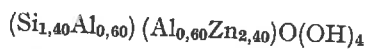
1. — Les deux échantillons de Coon Hollow Mine se rangent dans la zone des saponites zincifères normales. Ce sont donc des sauconites. L'échantillon brun (19) est déjà un peu alumineux (0,21 Al en couche octaédrique, Al/Zn = 0,20). Quant au blanc (18), si sa capacité d'échange se trouvait inférieure à 114 milliéquivalents pour 100 grammes, le calcul donnerait un peu de berthiérine très proche de l'antigorite. En réalité, il s'agirait de calamine ou de willémité.

2. — Dans la zone des saponites alumineuses se groupent un certain nombre d'échantillons de Moresnet constitués par un mélange de saponite et de berthiérine zincifères, la saponite étant le constituant principal. C'est dans cette zone que se placent deux zinalsites russes : celle d'Almalick (13) et l'échantillon rose d'Akdjal (14).

3. — Enfin, la zone des berthiérines ne comprend que des matériaux en provenance de la Vieille-Montagne. La saponite entre dans le mélange pour moins de 30 p. 100.

C'est dans cette zone des berthiérines qu'il faut placer la fraipontite de Cesaro (12). Il ne s'agit pas d'un minéral pur. L'analyse chimique faite par PISANI, révèle en effet la présence d'un peu de carbonate dû aux conditions de gisement. La fraipontite « forme, sur de la smithsonite très pure, une strate de 4 à 10 millimètres d'épaisseur, les limites entre les deux minéraux étant nettement tracées » (CESARO, 1927).

Si l'on retranche de l'analyse le calcium et le zinc nécessaires à saturer le CO₂, le rapport Al/Zn est alors égal à 0,50. Ceci implique pour une berthiérine la présence de 0,60 ion Al en couche octaédrique et en couche tétraédrique. La formule structurale de cette berthiérine est la suivante :



Elle correspond à celle du minéral type. Si l'on devait donner un nom à la berthiérine zincifère, c'est donc le terme de fraipontite qu'il conviendrait de retenir.

b) Minéraux à couche octaédrique incomplète.

Dans l'éventail des minéraux à couche octaédrique incomplète, notre méthode de calcul ne permet pas de faire apparaître la berthiérine. On devrait donc admettre qu'il n'y a que des saponites. C. S. ROSS a pu effectivement calculer des formules structurales de saponites pour tous les échantillons qu'il a étudiés. Mais pour certains d'entre eux, la somme des ions en position octaédrique est égale à 2,70, ce qui est un peu faible pour des minéraux trioctaédriques.

D'autre part, il n'a pas été possible au cours des synthèses d'obtenir des saponites pour lesquelles le rapport Si/Zn soit supérieur à 1,6. Or,

pour certains échantillons américains, la valeur de ce rapport peut dépasser 2. Enfin ces « saponites à couche octaédrique incomplète » peuvent avoir un rapport Al/Zn supérieur à celui de l'amésite. Autrement dit, la proportion d'alumine révélée par l'analyse chimique est incompatible avec la composition d'une saponite trioctaédrique. Il faut admettre que, dans certains cas, on est en présence de minéraux alumineux, dioctaédriques, et de minéraux zincifères, trioctaédriques.

Il y a tout lieu de croire que ce type de mélange n'a pas été réalisé au cours de nos synthèses. Ceci vient de l'impossibilité dans laquelle on se trouve à l'heure actuelle de former une couche d'hydrargillite. Mais il n'y a aucun empêchement à ce que, dans le milieu naturel, la montmorillonite et la kaolonite viennent s'ajouter à la sauconite et à la berthiérine zincifère.

Il faut d'ailleurs constater que la méthode de calcul utilisée, qui ne s'applique qu'aux mélanges de minéraux trioctaédriques, augmente la proportion de saponite lorsque la quantité d'alumine croît. Cela vient de ce que nous avons admis comme hypothèse que la capacité d'échange est due aux substitutions du silicium par l'aluminium dans la couche tétraédrique. Par conséquent, l'existence d'une impureté constituée par un minéral alumineux tend à masquer la présence de berthiérine et à augmenter l'importance de la saponite.

Nous nous trouvons donc dans l'impossibilité de préciser par la voie chimique seule la nature minéralogique de ces matériaux. Pour pouvoir aller plus loin, il faut faire appel aux méthodes physiques et en particulier à l'analyse thermique différentielle.

4. — ETUDE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

G. T. FAUST a publié les courbes d'analyse thermique différentielle de quatre échantillons (fig. 5), ainsi que sept dépouillements de diagrammes de rayons X. F. W. TCHOUKHOV donne les courbes (fig. 6) et les diagrammes des zinalsites d'Akdjal et d'Atchissai.

Il s'agit de matériaux nettement différents. Les échantillons américains ne contiennent pas de berthiérine ; tandis que les argiles russes en renferment, ce qui les rapproche des moresnétites.

On peut alors énoncer les conclusions suivantes.

Les argiles de Coon Hollow Mine (18) (19) et de New Discovery Mine (20) sont des sauconites pures, résultat déjà trouvé par le calcul pour la première. Pour la seconde, le calcul de la formule structurale suivant la méthode classique indique une saponite alumineuse à couche octaédrique incomplète. Ces résultats sont bien ceux que l'on peut lire sur le graphique 16.

Quant aux argiles de Yankee Doodle Mine (23) et d'Uberroth Mine (26), les courbes d'analyse thermique différentielle montrent que la saconite y est associée à la montmorillonite. Ces deux échantillons sont

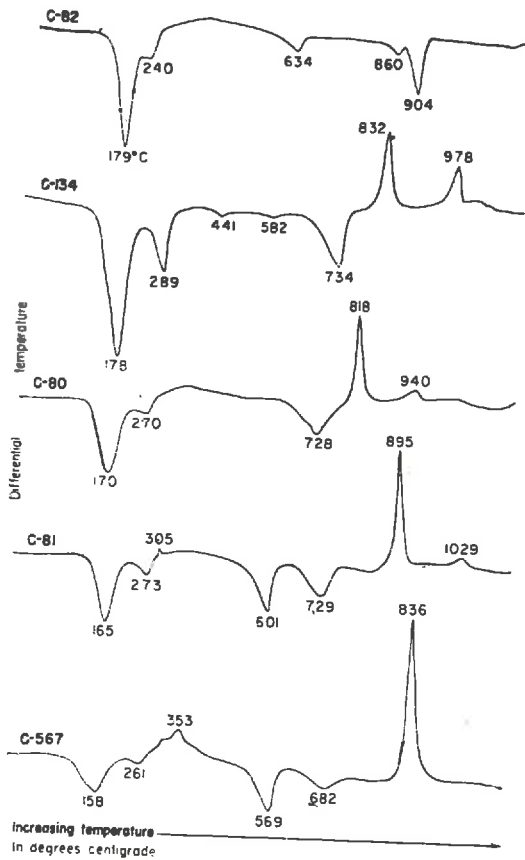


Figure 5 - Courbes d'analyse thermique différentielle des Saponites américaines d'après G.T. Faust

- C 82 Saponite, Cathkin Hill, Ecosse.
 C 134 = 19- Saponite, Coon Hollow Mine, Arkansas.
 C 80 = 20- " New Discovery Mine, Colorado.
 C 81 = 23- " Yankee Doodle Mine, Colorado.
 C 567 = 26- " Uberroth Mine, Pennsylvania.

donc très alumineux. Leur déficit en zinc ne permet pas de calculer des formules structurales correctes de saponites.

Parmi les argiles russes, certaines se placent dans cette zone des saponites « à couche octaédrique incomplète ». L'analyse thermique différentielle (fig. 6) révèle qu'elles sont constituées par des mélanges com-

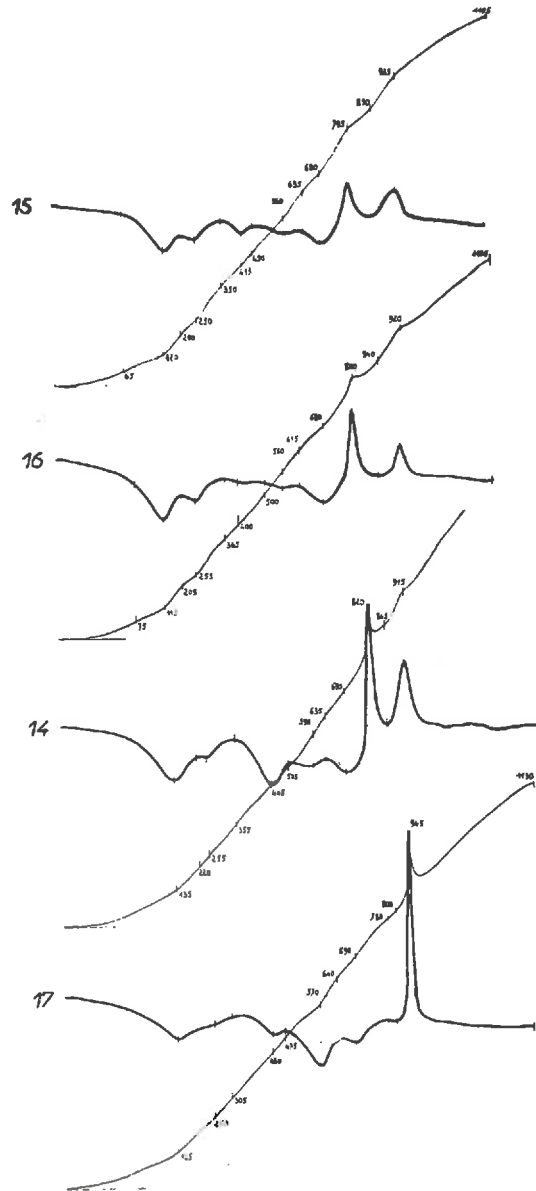


Figure 6 - Courbes d'analyse thermique différentielle des "zinalsites" du Kazakhstan.

- 15 - Aketjal (rose blanc)
- 16 - " (marron rouge)
- 14 - " (rose)
- 17 - Aichissai

(d'après G.W. Tchoukhrov)

plexes formés par la sauconite et la berthiérine zincifère auxquelles s'ajoute la kaolinite.

F. W. TCHOUKHROV signale que l'échantillon d'Atchissai (17) est très proche de la vanuxémite de Sterling Hill (30) (31) (32). Le graphique 16 confirme cette parenté.

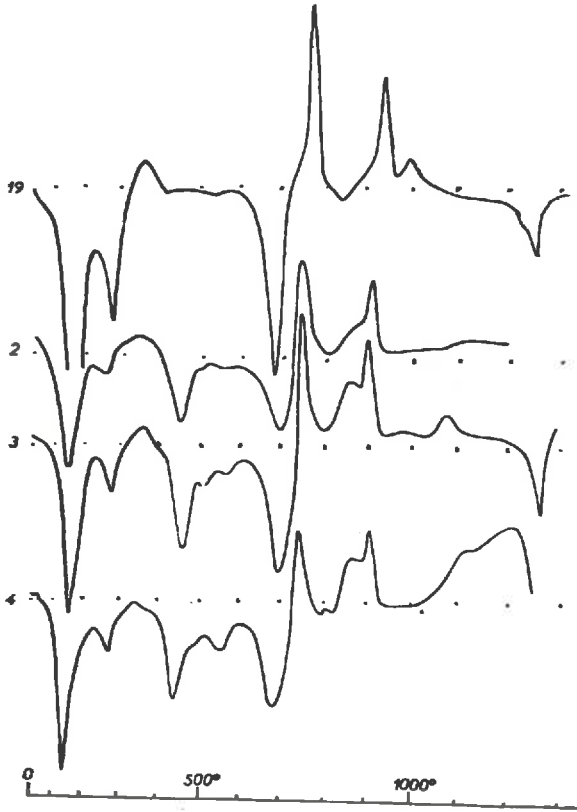


Figure 7 - Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles zincifères naturelles.

a - La sauconite est le constituant principal du mélange.

19 - Sauconite	Coan Hollow Mine, Arkansas
2 - Moresnétite	Moresnet, h ₈ vert
3 - —	— 72-83.
4 - —	— 35-716.

Nous avons été amenés en effet à considérer la vanuxémite soit comme une saponite zincifère, soit comme une berthiérine associée à un peu de saponite. La courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 8) montre qu'il s'agit d'un mélange de berthiérine zincifère et de kaolinite en proportions à peu près égales. Ainsi s'explique le caractère chimique de « saponite à couche octaédrique incomplète » de la vanuxémite.

Enfin, l'analyse thermique différentielle est nécessaire pour effectuer la détermination complète des moresnétites que nous avons étudiées, en particulier de celles qui se placent dans la zone des berthiérines. L'analyse

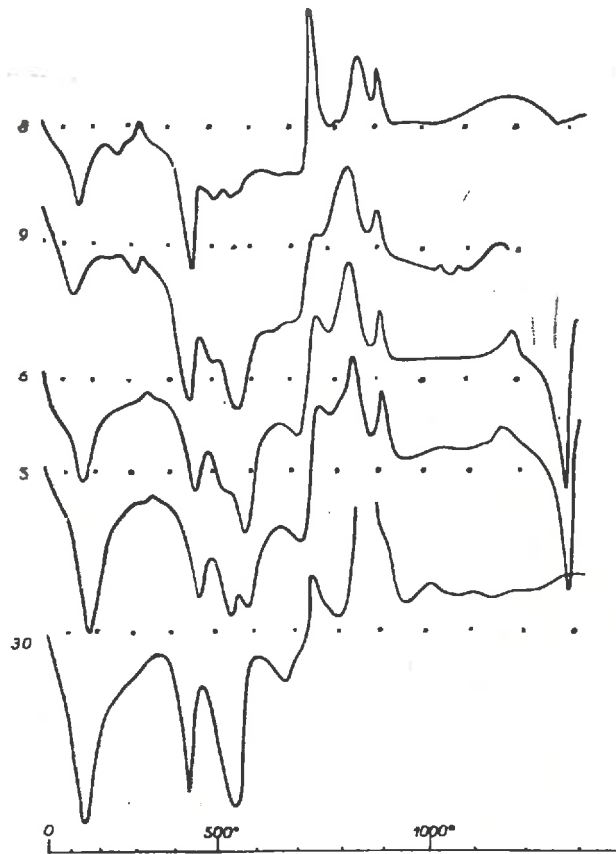


Figure 8 - Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles zincifères naturelles.

b - La sauconite est un constituant accessoire du mélange

6 - Moresnétite,	Moresnet,	68-80.
5 - —	—	75-102.
9 - —	—	n_8 noir.
8 - —	Limbourg, n_1	
30 - Vanuxémite	Sterling-Hill	93-153

chimique de ces échantillons révèle la présence de fer. Les courbes d'analyse thermique différentielle (fig. 7 et 8) montrent que la berthiérine ferrique et la kaolinite peuvent s'ajouter au mélange de berthiérine zincifère et de sauconite.

En adoptant pour la masse moléculaire de chacun de ces minéraux les valeurs approximatives suivantes :

Sauconite, 500

Berthiérine zincifère, 350

Berthiérine ferrifère, 350

Kaolinite, 250,

et en tenant compte de ce que la destruction du réseau cristallin d'une argile à deux couches libère deux molécules d'eau par demi-maille, tandis que celle des phyllites à trois couches en libère une, il est possible de déterminer dans les mélanges naturels les proportions des divers constituants.

A titre d'exemple, nous prendrons le mélange de sauconite et de berthiérine zincifère 35 716 (4) (fig. 7). Les phénomènes endothermiques correspondant à la destruction des deux constituants sont de même intensité. La berthiérine et la sauconite sont donc dans le rapport moléculaire 1 et 2, soit 33 p. 100 de berthiérine et 66 p. 100 de sauconite.

Si l'on veut exprimer les résultats en poids et non plus en proportions moléculaires, il suffit de multiplier la teneur en berthiérine par le rapport des masses moléculaires. Les proportions sont alors de 23 p. 100 de berthiérine et 77 p. 100 de sauconite. La perte de poids d'un tel mélange doit être de $2,3 + 2,8 = 5,1$ p. 100 au-dessus de 350° . Le résultat de l'analyse thermopondérale est 5,3 p. 100.

Cette évaluation est évidemment plus délicate lorsqu'on ne s'adresse plus à des mélanges binaires et lorsque les crochets endothermiques s'enchevêtrent. C'est le cas de la moresnétite 68 80 (6) (fig. 8). L'importance du crochet doit être évaluée à partir de la température à laquelle il se manifeste sur la courbe et non plus à partir de l'horizontale d'énergie nulle. Les amplitudes des crochets, dans l'exemple choisi, sont alors dans les rapports :

4 pour la berthiérine zincifère

2 pour la berthiérine ferrifère

2 pour la kaolinite

1 pour la sauconite

ce qui correspond aux rapports moléculaires suivants :

Berthiérine zincifère 2 soit 40 p. 100 en proportions moléculaires.

Berthiérine ferrifère 1 soit 20 p. 100 »

Kaolinite 1 soit 20 p. 100 »

Sauconite 1 soit 20 p. 100 »

Le calcul donne 25 p. 100 de sauconite, valeur plus élevée à cause de la présence de la kaolinite qui masque la berthiérine. Exprimés en poids, les résultats sont :

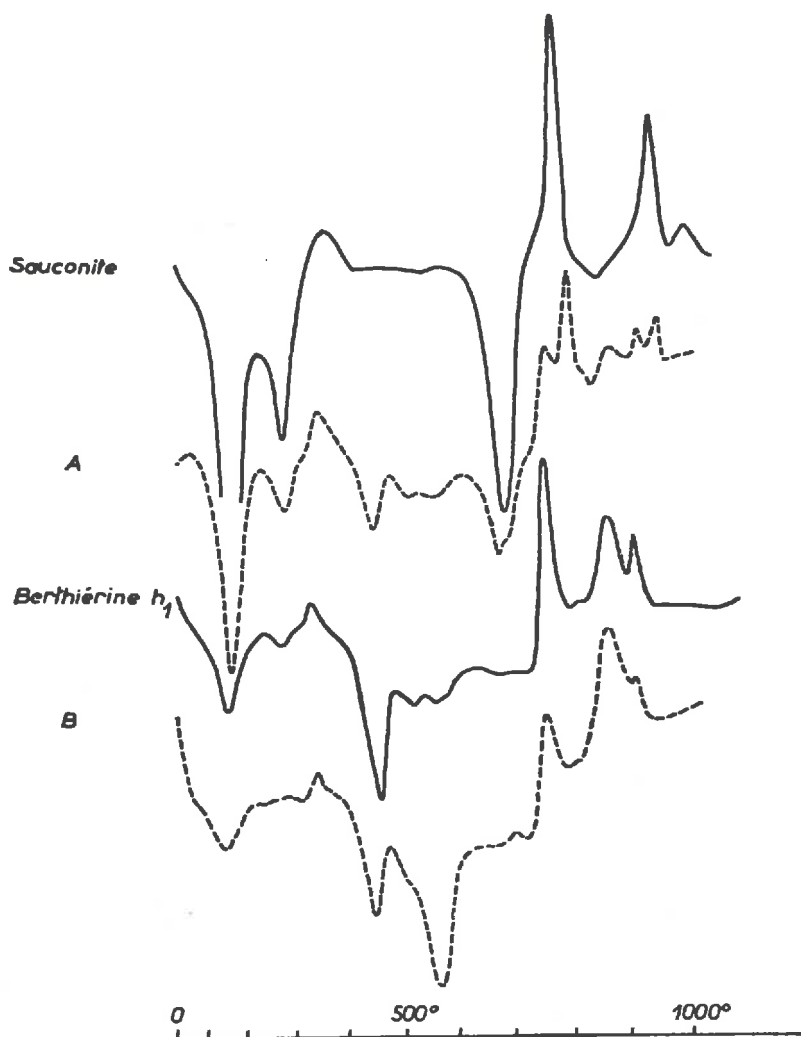


Figure 9 - Courbes d'analyse thermique différentielle de mélanges artificiels de sauconite et de berthierine zincifère.

A - Sauconite 80% + Berthierine 20% → Moersnèite 72.83

B - Berthierine 60% + Kaolinite 40% → Vauxémite

38 p. 100 de berthierine zincifère
 19 p. 100 de berthierine ferrifère
 14 p. 100 de kaolinite
 28 p. 100 de sauconite

soit une perte de poids au-dessus de 350° de

$$3,8 + 1,9 + 2,0 + 1,0 = 8,7.$$

Le résultat expérimental est 8,6.

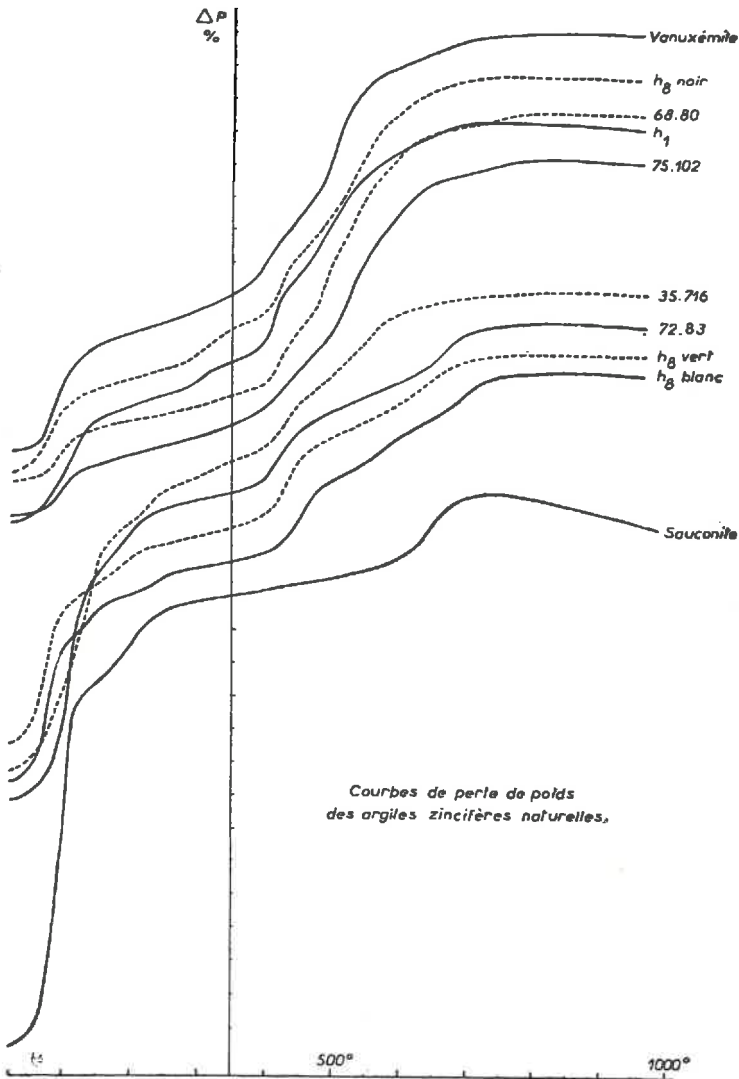


FIG. 10.

Enfin, dans le cas de la vanuxémite, les amplitudes des crochets endothermiques de la berthiérine zincifère, de la kaolinite et de la saucanite sont respectivement dans les rapports 4, 4, 1.

Les proportions moléculaires et pondérales sont donc :
 Berthiérine zincifère 40 p. 100 (mol.); 41 p. 100 (pond.)
 Kaolinite 40 p. 100; 29 p. 100
 Sauconite 20 p. 100; 29 p. 100

soit une perte de poids de $4,1 + 4,0 + 1,0 = 9,1$. Le résultat expérimental est 8,8. C'est la forte proportion de kaolinite qui, au calcul, masque complètement la berthiérine zincifère.

TABLEAU 9
 Composition minéralogique des argiles zincifères.

N°	Provenance	Berthiérine zincifère	Berthiérine ferrière	Kaolinite	Sauconite
19	Sauconite	0	0	0	•••••
2	Moresnet h _g vert	••	•	•	•••
3	Moresnet 72.83	••	•	•	•••
4	Limbourg 35.716	••	•	•	••
5	Moresnet 75.102	••	•	•	•
6	Moresnet 68.80	••	•	•	•
7	Moresnet 76.72	••	•	•	•
8	Limbourg h ₁	•••	•	•	0
9	Moresnet h _g noir	••	•	••	0
30	Vanuxémite	••	0	••	•

• 20% environ

• moins de 20%

La vérification des déterminations ainsi faites au moyen de l'analyse thermique différentielle peut d'ailleurs être effectuée par l'intermédiaire de mélanges artificiels de sauconite et de berthiérine zincifère avec la kaolinite. Les courbes d'analyse thermique différentielle de tels mélanges sont rassemblées dans la figure 9.

Enfin, nous résumerons cette étude des argiles zincifères naturelles en présentant la composition minéralogique des échantillons que nous avons étudiés dans le tableau 9.

De cette étude des moresnétites et de la vanuxémite nous pouvons donc conclure que ces termes ne correspondent pas à des espèces minérales,

mais à des mélanges assez complexes de minéraux phylliteux. Il en est de même des zinalsites et de la fraipontite.

Dans les cas les plus simples, les moresnétites sont constituées par un mélange de berthiérine zincifère et de sauconite, ce dernier minéral représentant plus de 60 p. 100 du mélange.

Mais la berthiérine zincifère peut être le constituant principal du mélange, et dans ce cas d'autres phyllites à 7 A lui sont associées : la berthiérine ferrifère et la kaolinite.

Cette constatation conduit à la remarque suivante. Lorsqu'un échantillon contient de la berthiérine, deux types de mélanges sont possibles :

— soit un mélange avec la saponite correspondante : berthiérine zincifère, saponite zincifère ;

— soit un mélange avec d'autres phyllites à 7 Å : kaolinite, berthiérines diverses, et dans ce cas la saponite correspondante peut ne pas être présente.

On peut difficilement concevoir un mélange de berthiérine et de montmorillonite *sensu stricto*, ou un mélange de saponite et de kaolinite.

CONCLUSION

Pour étudier les conditions de formation des phyllites zincifères à basse température, nous avons utilisé la *méthode expérimentale*. Les résultats obtenus sont les suivants.

1. — *Il est possible de préparer les phyllites zincifères à basse température et sous la pression atmosphérique.* Ce résultat s'ajoute à ceux des recherches antérieures qui ont montré que la méthode est applicable au magnésium, au fer ferreux, au fer ferrique, au nickel et au cobalt.

2. — *La concentration du milieu en zinc est un facteur déterminant.* Pour que la formation des phyllites soit possible il est indispensable que la dilution soit grande. Dans le cas contraire, on obtient des silicates non phylliteux : la calamine et la willémité. Ces silicates sont, du point de vue des conditions de genèse, les équivalents zincifères des antigorites nickélifères et magnésiennes. L'existence des antigorites purement zincifères est donc douteuse.

3. — *La présence d'électrolytes joue, suivant la nature de leurs anions ou de leurs cations, le rôle de catalyseurs ou d'inhibiteurs de la réaction.* Ces électrolytes favorisent la dépolymérisation de la silice. Par la force ionique qu'ils confèrent au milieu de synthèse ils agissent sur les conditions d'hydrolyse de l'ion Zn. Ils ont donc une action déterminante sur son indice de coordination au moment de la précipitation de l'hydroxyde, ce qui explique leur influence sur la formation des minéraux phylliteux.

4. — *Ce n'est pas le pH seul qui détermine le type de phyllite à deux ou à trois couches, mais la combinaison des deux facteurs : pH et concentration en alumine.* Ainsi les phyllites à deux couches se forment beaucoup plus facilement à pH 7 qu'aux pH plus élevés où leur apparition est déterminée exclusivement par l'action de la concentration en alumine.

5. — *Les argiles zincifères naturelles sont constituées par des saponites et des berthiérines zincifères. Le plus souvent ces deux minéraux sont en mélange* (J. ESQUEVIN, 1957), ce qui correspond au résultat expérimental le plus généralement obtenu. Ce sont d'ailleurs les résultats expérimentaux qui ont permis de découvrir l'existence de la berthiérine zincifère dans le milieu naturel. Ce résultat était indispensable pour permettre l'étude des argiles associées aux gisements plombo-zincifères.

Par ailleurs, la différence de comportement entre l'aluminium et les autres cations se trouve être confirmée, puisque certaines teneurs en alumine, correspondant d'ailleurs aux valeurs limites trouvées pour les produits naturels, apparaissent dans les essais comme une constitution extrême au-delà de laquelle les synthèses ne sont plus possibles. Cet ensemble de faits expérimentaux vient confirmer la distinction entre les types di- et trioctaédriques, puisqu'en aucun cas nous n'avons vu se constituer de formes intermédiaires entre ces deux classes de minéraux : l'alumine apportée en mélange avec les cations bivalents se répartit entre les couches tétraédrique et octaédrique pour équilibrer les charges, sans qu'il se produise de déficit important en couche octaédrique.

Enfin ces expériences de synthèse permettent de préciser un aspect du comportement du zinc dans les sols. Le zinc est en effet un oligélément indispensable au développement des plantes. Or, dans les terrains qui manifestent une carence en zinc, il arrive que la végétation ne réagisse pas à un apport de cet élément. Il y aurait donc un phénomène de « blocage », tout comme pour le potassium.

ELGABALY (1950) a étudié l'adsorption du zinc avec différents minéraux phylliteux. Il a constaté qu'une fraction du zinc adsorbé n'est pas échangeable avec l'acétate d'ammonium et doit être considérée comme fixée par le minéral. Dans les minéraux alumineux, le zinc se placerait dans les places libres de la couche octaédrique : d'où une diminution de la capacité d'échange de cations et une augmentation de la capacité d'échange d'anions. Dans les minéraux magnésiens, le zinc se substitue au magnésium dans la couche octaédrique, et les propriétés d'adsorption du minéral ne sont pas affectées. Dans les deux cas, le zinc ainsi fixé dans la couche octaédrique ne redevient soluble que difficilement.

Or nos expériences de synthèse prouvent que le zinc manifeste une forte tendance à entrer dans une structure cristalline. Dans une certaine

mesure, les synthèses de silicates sont plus faciles à réaliser avec le zinc qu'avec les autres ions. Ceci est d'ailleurs en accord avec les données de la physico-chimie et de la géochimie. L'explication fournie par ELGABALY semble donc très plausible : dans les sols le zinc peut se trouver bloqué dans la couche octaédrique des minéraux argileux.

Mais la facilité avec laquelle le zinc peut précipiter sous forme d'oxyde et s'unir à la silice pour donner des silicates insolubles oblige à envisager la possibilité de blocage sous forme de willémité ou de calamine. L'hydrolyse des solutions zinciques donne en effet de l'oxyde et nous avons vu que dans ce cas, s'il y a de la silice, il se forme de la willémité.

Ce bref résumé confirme que le zinc a, du point de vue de la génèse des minéraux argileux, le comportement que l'on pouvait prévoir théoriquement d'après les propriétés de ce cation. On précise ainsi un aspect de la géochimie des argiles dont la connaissance est indispensable pour interpréter plus exactement les phénomènes de la pédogénèse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) ADAMS (G. I.). — Lead and Zinc Deposits of Northern Arkansas. *U. S. Geol. Survey, prof. Paper*, **24**, 40, 1904.
- (2) BRAGG (W. L.), ZACHARIASEN (W. H.). — The cristalline Structure of Phénacite and Willémité. *Zeits. Kristallographie*, **72**, 518, 1930.
- (3) BRANNER (J. C.). — The Lead and Zinc Region of North Arkansas. 5th Ann. Rept. Geol. Survey Arkansas for 1892, Little Rock, Arkansas, 1900.
- (4) CAILLÈRE (S.), HÉNIN (S.). — Un problème de nomenclature : les saponites magnésiennes. *Groupe français des Argiles*, **8**, 37, 1956.
- (5) CAILLÈRE (S.), HÉNIN (S.), ESQUEVIN (J.). — Recherches sur la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, **76**, 300, 1953.
- (6) CAILLÈRE (S.), HÉNIN (S.), ESQUEVIN (J.). — Étude expérimentale du mécanisme de la formation des antigorites nickélifères. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, **79**, 408, 1956.
- (7) CAILLÈRE (S.), HÉNIN (S.), ESQUEVIN (J.). — Synthèse d'argiles cobaltifères. *Clay Mineral Bulletin*, 1957.
- (8) CESARO (G.). — Sur la fraipontite, silicate basique hydraté de zinc et d'aluminium. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, **50**, 106, 1927.
- (9) CHENG (K. L.), KURTZ (T.), BRAY (R. H.). — *Anal. Chem.*, **24**, 1640, 1952.
- (10) COREY (R. B.), WYCKOFF (R. W. G.). — The crystal structure of Zinc hydroxyde. *Zeits. Kristallographie*, **86**, 8, 1933.
- (11) CROSS (C. W.). — Vanuxémite. *Naturalist's Bull.*, March, p. 5, 1877.
- (12) ELGABALY (M. M.). — Mechanism of Zinc fixation by colloïdal clays and related minerals. *Soil Science*, **69**, 167, 1950.
- (13) EMMONS (S. F.). — Geology and Mining Industry of Leadville, Colorado. *U. S. Geol. Survey, Mono.*, **12**, 560, 1886.
- (14) EMMONS (S. F.), IRVING (J. D.), LOUGHLIN (G. F.). — Geology and ore deposits of the Leadville mining district, Colorado. *U. S. Geol. Survey, Prof. Paper*, 148, 1927.
- (15) ESQUEVIN (J.). — Synthèse de la berthiérine zincifère. *C. R. Acad. Sci.*, **242**, 2967, 1956.

- (16) ESQUEVIN (J.). — Synthèse de la calamine et de la willémité à basse température. *C. R. Acad. Sci.*, **243**, 1334, 1956.
- (17) ESQUEVIN (J.). — Sur la composition minéralogique des moresnétites et l'existence probable d'une nouvelle phyllite zincifère. *C. R. Acad. Sci.*, **244**, 215, 1957.
- (18) FAUST (G. T.). — Thermal analysis and X-Ray studies of Sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association. *Am. Mineral.*, **36**, 795, 1951.
- (19) FEITKNECHT (W.). — Die Struktur des α -Zinkhydroxyds. *Zeits. Kristallographie*, **84**, 173, 1932.
- (20) FEITKNECHT (W.). — Über die alpha-Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. *Helv. Chim. Acta*, **21**, 766, 1938.
- (21) FLASCHKA (H.), ABDINE (H.). — Mikrotitrationen mit Aethylendiamintetraessigsäure. XIII. Eine neue Methode zur Bestimmung von Aluminium. *Mikrochim. Acta*, **1**, 37, 1955.
- (22) FLASCHKA (H.), ABDINE (H.). — Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider. *Zeits. anal. Chem.*, **152**, 77, 1955.
- (23) FLEROV (V. N.). — Ralentisseurs de vieillissement des solutions zincosodiques. *Zh. prikladn. Khim.*, SSSR, **29**, 1779, 1956.
- (24) GENTH (F. A.). — Mineralogy of Pennsylvania. *Second Geol. Survey*; Penn., 120-B, 1875.
- (25) GOTTFRIED (G.), MARK (H.). — Die Bestimmung der Struktur von $Zn(OH)_2$. *Zeits. Kristallographie*, **65**, 416, 1927.
- (26) GOUDRIAAN. — *Rec. Trav. Chim.*, **39**, 505, 1920.
- (27) HENDRIKS (S. B.), NELSON (R. A.), ALEXANDER (L. T.). — Hydration Mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *Am. Chem. Soc. Jour.*, **62**, 1457, 1940.
- (28) HÉNIN (S.), ROBICHET (O.). — Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température. *C. R. Acad. Sci.*, **236**, 517, 1953.
- (29) HÉNIN (S.), ROBICHET (O.). — Nouveaux résultats concernant la préparation des minéraux argileux au laboratoire; synthèse de l'antigorite. *C. R. Acad. Sci.*, **238**, 2554, 1954.
- (30) HILDEBRAND, REILLEY. — *Analyt. Chemistry*, **29**, 258, 1957.
- (31) INGERSON (Earl), MOREY (G. W.), TUTTLE (O. F.). — The systems $K_2O-ZnO-SiO_2$, $ZnO-Be_2O_3-SiO_2$ and $Zn_2SiO_4-Zn_2GeO_4$. *Am. Jour. Sci.*, **246**, 31, 1948.
- (32) ITO (T.), WEST (J.). — The Structure of Hemimorphite $H_2Zn_2SiO_5$. *Zeits. Kristallographie*, **83**, 1, 1932.
- (33) KENNGOTT (G. A.). — Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen (1852-1868) für die Jahren 1862-65, Leipzig, 1868.
- (34) KINNUNEN (J.), MERIKANTO (B.). — *The Chemist Analyst*, **41**, 76, 1952.
- (35) KÖRBL (J.), PRIBIL (R.). — Metallochromic Indicators. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **22**, 1122, 1957.
- (36) KUHN (V.). — Progrès récents dans les dosages complexométriques du calcium et du magnésium dans les laitiers. *Chimie analytique*, **40**, 340, 1958.
- (37) KURILOV. — *Zeits. Elektrochem.*, **12**, 213, 1906.
- (38) LOUGHLIN (G. F.). — The oxidized Zinc Ores of Leadville, Colorado. *U. S. Geol. Survey, Bull.*, 681, 24, 1918.
- (39) MCKNIGHT (E. T.). — Zinc and Lead Deposits of Northern Arkansas. *U. S. Geol. Survey, Bull.*, 853, 116, 1935.
- (40) MUSIL (A.), THEIS (M.). — Die komplexometrische Bestimmung des Eisens mit Chromazuröl S als Indicator. *Z. anal. Chem.*, **144**, 351, 1955.
- (41) OKAMOTO (G.), OKURA (T.), GOTO (K.). — Properties of silica in water. *Geoch. Cosm. Acta*, **12**, 123, 1957.

- (42) RISSE (H.). — Über den Moresnetite, ein neues Zinkoxyd-Tonerdesilikat von Altenberge bei Aachen. *Naturhistorischen Vereines der Rheinlands und Westphaliens Correspondenzblatt*, Bonn, **22**, 98, 1865.
- (43) ROSS (C. S.). — Sauconite — A clay mineral of the montmorillonite group. *Am. Mineral.*, **31**, 411, 1946.
- (44) SCHMIED (W.), STEGMÜLLER (L.). — Anwendung von Komplexon III bei analytischen Untersuchungen von keramischen Stoffen. *Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft*, **34**, 135, 1957.
- (45) SCHWARZENBACH (G.). — Die komplexometrische Titration. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1957.
- (46) SCHWARZENBACH (G.), BIEDERMANN (W.). *Chimia*, **2**, 56, 1948.
- (47) SHEPARD (C. U.). — New Minerals : Vanuxémite. *Am. Jour. Sci.*, 3rd serie, **12**, 231, 1876.
- (48) TCHOUKHROV (G. W.). — Les argiles zincifères du gîte d'Akdjal en Kazakhstan. *Acad. Sci. URSS, Série 2*, 107, 1956.
- (49) THEIS (M.). — Die direkte massanalytische Bestimmung des Aluminiums mit Aethylendiamintetraessigsäure (Komplexon III). *Z. anal. Chem.*, **144**, 106, 1955.
- (50) TONANI (F.). — Metodo per il dosaggio rapido di alluminio e ferro nelle rocce. *R. C. Soc. mineral. ital.*, **11**, 358, 1955.
- (51) ZAMBONINI (F.). — Contributo allo studio dei silicate idrati. *Atti della Real Accad. delle scienze fisiche e matematiche*, **14**, ser. 2, n° 1, 1908, 1910.
-

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	7
I. — Technique de préparation	10
II. — Techniques d'identification et d'étude	14
1. — Rayons X.	
2. — Analyse thermpondérale.	
3. — Analyse thermique différentielle.	
4. — Analyse chimique.	
5. — Calcul des formules structurales.	
6. — Mesure de la capacité d'échange de cations.	
III. — Résultats expérimentaux	31
1. — Synthèses n'utilisant que la silice et le zinc.	
a) Synthèses dans l'eau pure.	
b) Synthèses dans une solution de chlorure de sodium.	
c) Synthèses dans lesquelles le zinc est en excès.	
2. — Synthèses utilisant la silice, l'alumine, le zinc et le magnésium. Influence de l'électrolyte.	
IV. — Essai d'interprétation des résultats. Étude de la précipitation du zinc	36
Influence du silicate de soude.	
Rôle du chlorure de sodium.	
V. — Étude des produits formés	45
1. — Composition minéralogique calculée.	
2. — Rayons X.	
3. — Perte de poids au-dessus de 350°.	
4. — Capacité d'échange de cations.	
5. — Variations des teneurs en éléments constitutifs.	
VI. — Étude des produits naturels	61
1. — Description des matériaux étudiés.	
2. — Étude minéralogique des échantillons décrits.	
5. — Étude critique des données de la littérature.	
4. — Étude thermique.	
Conclusion	81

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

UTILISATION DES DOSAGES COMPLEXOMÉTRIQUES
DANS
L'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAUX PHYLLITEUX

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 avril 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

84. 46.

Imprimerie BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France. — 23-2-1960.

Dépôt légal : 1^{er} trimestre 1960 N° d'impression : 514