

74 100  
ID35

Série : B  
N° d'ordre : XX  
N° de série : 19

T H E S E S  
présentées  
A LA FACULTE DES SCIENCES  
de l'UNIVERSITE DE RENNES  
pour obtenir  
le grade de Docteur-Ingénieur de Sciences physiques  
par  
Jacques ESTEOULE

1ère Thèse  
EVOLUTION DES GELS ALUMINO-SILICIQUES  
EN PRESENCE DE SOLUTIONS MAGNESIENNES ET SALINES CONCENTREES

2ème Thèse  
Propositions données par la Faculté

- : -

Soutenues le 3 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen

- |              |   |            |
|--------------|---|------------|
| MM. Y. MILON | } | Président  |
| H. CURIEN    |   | Examineurs |
| J. LANG      |   |            |
| G. SABATIER  |   |            |
| S. HENIN     |   |            |

TH -  
ID30

A Roger GUENNELON

bien cordialement

Festeoul

K45 ID30



INRA  
STATION DE SCIENCE DU SOL  
29.OCT.1990  
Domaine St-Paul - B.P. 91  
84140 MONTFAVET

Série : B  
N° d'ordre : XX  
N° de série : 19

T H E S E S  
présentées  
A LA FACULTE DES SCIENCES  
de l'UNIVERSITE DE RENNES  
pour obtenir  
le grade de Docteur-Ingénieur de Sciences physiques  
par  
Jacques ESTEOULE

1ère Thèse

EVOLUTION DES GELS ALUMINO-SILICIQUES

EN PRESENCE DE SOLUTIONS MAGNESIENNES ET SALINES CONCENTREES

2ème Thèse

Propositions données par la Faculté

- : -

Soutenues le 3 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen

MM. Y. MILON	}	Président
H. CURIEN		Examineurs
J. LANG		
G. SABATIER		
S. HENIN		



UNIVERSITE DE RENNES  
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. BOCLE Jean

Assesseur : M. MAILLET Pierre

Doyens Honoraires : M. MILON Yves, M. TREHIN Robert, M. SCHMITT Max, M. LE MOAL Henri,  
M. MARTIN Yves.

Professeurs Honoraires : M. ANTOINE Louis, M. CONDUCHÉ François, M. FREYMANN René,  
M. ROHMER Raymond, M. TREHIN Robert.

Maîtres de Conférences Honoraires : M. MENEZ J. L., M. GRILLET Léon.

Professeurs	M A T H E M A T I Q U E S	Maîtres de Conférences
Mlle CHARPENTIER Marie		Mme BENZECRI née LEROY F.
Mlle LIBERMANN Paulette		M. BENABOU Jean
M. GLAESER Georges		M. GIORGIUTTI Italo
M. GUERINDON Jean		M. BA Boubakar
M. BOCLE Jean		M. QUE Ngo Van
Mlle DELAVAILLANT Huguette		M. KOSKAS
M. BENZECRI Jean-Paul		M. NGUYEN Dinh Ngoc
M. METIVIER Michel		M. COURTILLOT
M. QUERRE Julien		

P H Y S I Q U E

M. VACHER Michel	M. GUIDINI Joseph
M. VIGNERON Léopold	M. SCHMOUKER Jean
M. LE BOT Jean	M. GENIN Robert
M. MONOD-HERZEN Gabriel	Mme GENIN née GAUCHER
M. ROBIN Stéphane	M. REGENSTREIF Edouard
M. LE MONTAGNER Serge	M. PICARD Elie
M. MEVEL Jean-Yves	M. PERESSE Joseph
M. SUZOR Francis	
M. MEINNEL Jean	
Mme ROBIN née SALOMOND	
M. JOHANNIN Pierre	
Mme JOHANNIN née GILLES	
M. GALATRY Louis	
M. BRUN Pierre	

C H I M I E

M. SALMON LEGAGNEUR F.	M. TESTE Jean
M. VENE Jean	M. SAUMAGNE Pierre
M. LEVAS Emile	M. DABARD René
M. PELTIER Daniel	M. WEIGEL Dominique
M. VALLET Pierre	M. COURTOT
M. PRIGENT Jacques	
M. FOUCAUD André	
M. LANG Jean	
M. CARRIE Robert	
M. GUERILLOT Claude	
M. KERFANTO Michel	

Z O O B I O L O G I E

M. POISSON Raymond	M. FOLIOT Roger
M. RICHARD Gaston	Mme URVOY née LEMASSON
M. MAILLET Pierre	
M. BOISTEL Jacques	
M. ALLEGRET Paul	
Mme LAHAYE Jacqueline	
M. RAZET Pierre	

B O T A N I Q U E

M. HAGENE Philippe	Mme MOREAU Mireille
M. NICOLLON des ABBAYES H.	
M. VILLERET Serge	
Mlle GOAS Marie	
M. CLAUSTRÉS Georges	

G E O L O G I E

M. MILON Yves  
Mlle RENAUD Alzine  
Mlle DURAND Suzanne  
M. PHILIPPOT André

Conseiller Administratif des Services Universitaires : M. BOURDIGUEL Robert



## A V A N T - P R O P O S

Avant de présenter les résultats de ce travail, je dois exprimer ma gratitude à M. le Doyen MILON, Directeur de l'Institut de Géologie de Rennes, qui en m'acceptant dans son laboratoire nous a permis, à mon épouse et à moi-même, de mener une vie familiale normale sans abandonner les recherches que nous avons entreprises. Toute ma reconnaissance va également à M. FERRU, Directeur de l'I. N. R. A., à M. l'Inspecteur Général BUSTARRET et à M. BOISCHOT, Directeur de la Station Centrale d'Agronomie, qui ont toujours considéré ma situation avec beaucoup de bienveillance et de compréhension.

Ma pensée va également vers tous mes maîtres : ceux qui m'ont dispensé leurs connaissances, ceux qui m'ont appris à travailler et ceux qui orientent mes recherches et m'éclairent de leurs conseils.

C'est à l'enseignement reçu à l'école de Grignon que je dois d'avoir senti combien les Sciences, dites naturelles, et les Sciences, dites physiques, étaient étroitement liées et que toute tentative d'étude du milieu dans lequel nous vivons, devait faire en même temps appel aux unes et aux autres. Mon souvenir reconnaissant va plus particulièrement à M. MOREL, Professeur de Physico-Chimie et de Science du sol, qui a dirigé ma spécialisation de troisième année et qui m'a orienté vers le Laboratoire du Service de Recherches Agronomiques de l'O. N. I. A. à Toulouse pour effectuer un stage qui devait me préparer à une situation dans l'industrie des engrais. Ce séjour de six mois qui devait achever ma formation en laboratoire m'a donné le goût de la recherche et m'a confirmé que les travaux expérimentaux et les observations dans le milieu naturel sont indissociables.

Aussi dès mon retour du service militaire, en Avril 1960 j'acceptais un poste d'Assistant au Laboratoire d'Etude des Techniques Culturelles, dirigé par M. HENIN, Professeur à l'Institut National Agronomique. C'est sous sa direction que j'ai participé aux travaux sur les argiles qu'il poursuivait depuis plusieurs années en collaboration avec Melle S. CAILLERE, Sous-Directeur au Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle. Pendant plus de deux ans, ils m'ont initié aux problèmes de synthèse des minéraux phylliteux à basse température : qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance. Elle va également à M. le Professeur ORCEL, Membre de l'Institut qui m'a reçu dans son laboratoire avec son affabilité habituelle et m'a fait bénéficier quotidiennement de son savoir.

Je mettais à profit ce séjour à Paris pour commencer une licence de Sciences physiques pour approfondir mes connaissances. La minéralogie et la cristallographie qui jusque là m'étaient inconnues ont pris pour moi un intérêt capital et je dois en remercier M. le Professeur WYART, Membre de l'Institut, M. le Professeur HOCART et plus particulièrement, M. le Professeur CURIEN qui dans le cadre du Certificat de Minéralogie et Cristallographie Supérieures a bien voulu continuer à me guider et à diriger mon travail. Je remercie également M. ALLAIS qui sans jamais compter son temps m'a donné les compléments de mathématiques qui m'ont permis de tirer le meilleur parti des enseignements reçus.

Au Laboratoire de Minéralogie de la rue Pierre Curie, j'ai toujours trouvé le meilleur accueil auprès de M. SABATIER, Directeur de Recherches au C. N. R. S. qui a suivi mon travail avec une bienveillante attention et m'a fait profiter de sa grande expérience des argiles et des synthèses minérales : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

A la Faculté des Sciences de Rennes. M. le Professeur LANG s'est toujours intéressé à mon travail avec sympathie et je l'en remercie très vivement. A l'Institut de Géologie, j'ai trouvé auprès de Melle RENAUD, Melle DURAND et M. PHILIPPOT, Professeurs, et de leurs collaborateurs un accueil aimable.

Le Centre de Microscopie Electronique de l'Université de Rennes m'a permis d'utiliser cette technique si précieuse pour l'étude des argiles : je rends hommage à ses organisateurs. Je remercie également Melle BREHERET et Mme DESCOTTES pour leur aimable et efficace collaboration technique.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mme OBERLIN, Maître de Recherches au C. N. R. S., dont les conseils m'ont été particulièrement utiles pour aborder cette technique nouvelle pour moi.

Au Centre National de Recherches Agronomiques de Versailles, M. CHAUSSIDON à qui je dois les diagrammes d'infra-rouges publiés dans ce mémoire, MM. FEODOROFF, GRAS et MONNIER, m'ont toujours fait profiter de leur expérience avec sympathie et amitié.

Mes remerciements s'adressent également à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail : Mmes CHASSINAT et MASSART du Laboratoire de Minéralogie du Muséum, M. BRIOT et Melle CARRE.

EVOLUTION DES GELS ALUMINO-SILICIQUES  
EN PRESENCE DE SOLUTIONS MAGNESIENNES  
ET SALINES CONCENTREES

par Jacques ESTEOULE

INTRODUCTION

Le présent mémoire a pour objet d'étudier les possibilités de transformation des gels colloïdaux en "argiles des sols".

Le terme "argile des sols" est suffisamment ambigu pour nécessiter un rapide historique de ce concept.

EVOLUTION DU CONCEPT D'ARGILE.

Depuis la plus haute antiquité, l'homme a reconnu et utilisé les propriétés des argiles. Il a très vite découvert leur grande diversité et a eu recours soit aux unes, soit aux autres, suivant qu'il était potier, teinturier ou agriculteur. De ces utilisations différentes devaient naître des conceptions différentes quant à l'essence même des argiles.

Dès que l'agriculture a eu recours à la méthode scientifique et expérimentale, les propriétés adsorbantes des sols ont retenu l'attention des agronomes.

Ce pouvoir de fixer certains éléments pour les remettre ensuite à la disposition des végétaux a été assez rapidement attribué à la fraction dite "argileuse" des sols, tandis que les sables et les li-

=====

Mémoire présenté à la FACULTE DES SCIENCES de l'UNIVERSITE DE RENNES pour obtenir le grade de Docteur - Ingénieur.



mons étaient considérés comme inertes. L'analyse chimique élémentaire appliquée à cette "argile" a révélé une grande variabilité dans les proportions des constituants : silice, alumine, oxydes de fer, bases alcalines et alcalino-terreuses. Ces premiers résultats ont conduit tout naturellement les chercheurs à penser que l'"argile des sols" était un mélange mal défini de silice, d'alumine, d'oxydes de fer, et de bases plus ou moins associées à de la matière organique.

D'autre part, se développait chez les céramistes une conception différente de la nature de l'argile. Pour ceux-ci, il existait une argile par excellence, matière noble de composition définie; à l'état pur, c'était le kaolin, mais le plus souvent, on la rencontrait souillée d'impuretés : c'étaient les argiles des sols. La variabilité constatée des compositions chimiques et des propriétés physiques s'expliquait alors par le taux variable des diverses impuretés.

Ces deux conceptions engendrées par des préoccupations techniques différentes ont subsisté tant que l'on n'a pas disposé d'instruments de recherche appropriés. Ceux qui s'intéressaient aux propriétés d'échange des sols comme WAY (1852), donnaient leur préférence au premier qui leur permettait de traduire plus facilement leurs préoccupations physico-chimiques et ils trouvaient une confirmation de leur opinion dans le fait que les gels de silice, d'alumine, d'oxydes ferriques ou les permutites préparées alors au laboratoire présentaient des propriétés analogues.

Il serait trop long de rapporter ici tous les schémas proposés pour rendre compte de manière adéquate de la réalité. Cependant il faut citer celui de Van BEMMELEN (1888), repris par STREMMER (1911), qui, basé sur un fractionnement par solubilité dans l'acide chlorhydrique, distinguait deux constituants : le kaolinton, insoluble dans l'acide et dont la composition élémentaire approchait celle du kaolin, l'allophaneton, soluble qui conférait à l'argile sa composition chimique et ses propriétés physiques variables. Une classification en fonction des teneurs relatives en kaolinton et en allophaneton fut proposée.

Un autre essai de classification fut basé sur les teneurs en "clayite", substance de même composition chimique que le kaolin, et en "pelinite" substance plus riche en silice et bases alcalines et alcalino-terreuses.

Dans toutes ces conceptions, l'aspect structural importait assez peu et l'on cherchait surtout à décrire les propriétés physiques à



partir de la composition chimique exprimée en oxydes. Ces composés étaient considérés comme colloïdaux, ce qui à cette époque, était synonyme d'amorphes.

Les années 30 marquèrent un tournant important. D'une part, MATTSON et ses collaborateurs publiaient dans la revue "SOIL SCIENCE", une importante série de travaux intitulée : "The laws of the soil colloïdal behavior" (MATTSON et Al., 1929, 1930, etc...). Ils considéraient "l'argile des sols" comme un co-floculat d'acidoïdes et de basoïdes au voisinage de leur point isoélectrique et à l'aide de ce modèle colloïdal, ils tentaient de dégager les lois régissant le comportement physico-chimique des sols. Selon cette conception, les caractéristiques du sol étaient fonction du rapport acidoïdes et l'argile des sols apparaissait comme formée d'un noyau basoïdes colloïdal principalement constitué de silice et d'alumine, relativement inerte, et d'une enveloppe active de compositions chimiques et de propriétés physiques plus variées. Ces idées ont eu un retentissement considérable et influencent encore la science du sol.

A cette époque, J. ORCEL (1927) et ses collaborateurs perfectionnaient et rendaient d'un usage aisé et courant les méthodes thermiques employées jadis par LE CHATELIER (1887) tandis que Ch. MAUGUIN (1928, 1930) et L. PAULING (1930) établissaient la structure de certains silicates phylliteux grâce à l'emploi des rayons X. Ces méthodes appliquées à "l'argile des sols" permirent de démontrer sa nature micro-cristalline (HENDRIKCS et FRY, 1930, KELLEY, DORE et BROWN 1931).

L'inventaire des constituants des sols fut mené activement et montra que la partie essentielle était constituée par un ou plusieurs minéraux argileux associés parfois à de fines particules de quartz, de feldspaths, etc... Les propriétés particulières des sols s'expliquaient alors par la très petite taille des constituants, ce qui rendait les phénomènes de surface prépondérants. Le terme "argile des sols" est utilisé actuellement pour désigner la fraction granulométrique dont les particules ont une taille inférieure à 2  $\mu$ .

A la suite de ces travaux, MATTSON (1938) modifia quelque peu son schéma initial en admettant que le noyau colloïdal pouvait évoluer et devenir cryptocristallin, mais il continua d'affirmer que l'enveloppe active était amorphe, et par là même, échappait aux investigations röntgénographiques.



A l'heure actuelle, la nature cryptocristalline de l'argile est solidement établie et l'inventaire des minéraux présents a été fait pour un très grand nombre de sols. Toutefois, les conceptions théoriques de MATTSON n'ont pas perdu toute actualité et il ne fait pas de doute qu'il existe des alumino-silicate amorphes (allophanes) dans certains sols (andosols et horizon B des podzols) (DUCHAUFOR Ph. 1965). Leur présence qui seule permet de rendre compte de certaines propriétés du sol est encore difficile à démontrer directement.

### LES TROIS HYPOTHESES DE GENESE DES MINERAUX ARGILEUX.

Le problème de leur origine et de leur gènèse se posa dès que leur existence fut démontrée. Pour rendre compte des processus physico-chimiques de leur formation, trois grandes théories sont en présence :

a). - Hypothèse de l'origine résiduelle dite théorie de JACKSON.

Les minéraux originels -argileux ou non- s'appauvrissent en bases alcalines et alcalino-terreuses, puis en oxyde de fer et en silice, tandis qu'ils s'enrichissent en eau. Le taux d'alumine reste fixe. Le résultat de ce processus est une argile résiduelle.

b). - Hypothèse de l'origine par néoformation directe à partir de solutions dite théorie de CORRENS.

Les minéraux passent en solution vraie. Les ions libérés se recombinent pour donner des précipités cristallins : les minéraux argileux. D'un certain point de vue, on peut considérer cette conception comme diamétralement opposée à la précédente.

c). - Hypothèse de la néoformation par évolution de gels colloïdaux dite théorie de MATTSON.

L'altération des minéraux donne des sols colloïdaux de silice et d'alumine qui co-précipitent au voisinage de leur point isoélectrique. L'évolution de ces gels conduit peu à peu à des minéraux argileux cristallisés.

Il ne faut cependant pas considérer ces théories d'une manière trop stricte et leurs limites ne sont pas aussi nettement tranchées dans la réalité : il est parfois bien difficile d'affirmer qu'une phase cristalline (ou colloïdale) s'est transformée en une autre pha-



se cristalline sans que les ions se soient trouvés à un instant donné en solution vraie ou qu'une phase cristalline a été obtenue par précipitation directe (à partir d'ions en solution) sans passage par un stade colloïdal. Ce ne sont là que des points de détail qui dépendent dans une large mesure de la cinétique des réactions. Aussi, le principal intérêt de ces trois théories fondamentales est d'avoir suscité de nombreux travaux et de servir de canevas à de nouvelles recherches.

A l'heure actuelle, un grand nombre d'expériences et d'observations sont venues étayer les conceptions de JACKSON et de CORRENS. Pour se limiter à quelques travaux expérimentaux, ce sont par exemple, les transformations de minéraux argileux (CAILLERE S., HENIN S. et MERING J. 1947 - CAILLERE S., HENIN S. et MERIAUX S. 1948 - CAILLERE S., HENIN S. et GUENNELON R. 1949), les altérations de feldspaths (LAGACHE M., WYART J. et SABATIER G. 1961 a, 1961 b, 1963 - WYART J., OBERLIN A. et TCHOUBAR C. 1963) et les synthèses à basse température à partir de solutions diluées (HENIN S. et ROBICHET O. 1953, 1954 - CAILLERE S., HENIN S. et ESQUEVIN J. 1953, 1955, 1956, 1957, 1958 - ESQUEVIN J. 1955, 1956 a, 1956 b, 1957, 1958 - SIFFERT B. et WEY R. 1961, 1962).

Les idées de MATTSON sont à l'origine de deux types d'expériences :

- d'une part, les travaux de FRIPIAT J., GASTUCHE M. C. et de leurs collaborateurs tendant à faire la synthèse de la kaolinite par évolution de gels alumino-siliciques en milieu légèrement acide et fortement désaturé en cations. Ces essais simulent le processus de latéritisation qui préside à la formation de la gibbsite et de la kaolinite dans les sols de la zone intertropicale humide.
- d'autre part, les synthèses à partir de gels alumino-siliciques en présence de solutions magnésiennes et salines concentrées qui font l'objet de ce mémoire. Ces manipulations peuvent éventuellement servir de modèle à des processus naturels. En effet, lorsque les roches sont soumises à l'action des agents atmosphériques, les cations les plus solubles sont entraînés tandis que la silice et l'alumine, à peine libérés, co-précipitent sous forme d'un gel relativement stable. Celui-ci peut soit rester à la surface de la roche et pendant les périodes sèches, il va évoluer vers une forme micro-cristalline grâce à la présence des solutions du sol concentrées par évaporation.



Il peut également être entraîné mécaniquement vers les bassins sédimentaires où il rejoint les cations solubles qui l'ont devancé. Là, le gel qui s'était formé en milieu désaturé est instable et il disparaît pour donner naissance à des argiles de néoformation chimique.

## LES FAITS EXPERIMENTAUX

Les synthèses à partir de gels alumino-siliciques ont débuté dans le courant de l'année 1960. Elles font suite aux nombreuses préparations de CAILLÈRE, HENIN et ESQUEVIN.

L'examen critique de ces travaux montrait que lorsque l'alumine était introduite en quantité notable dans le milieu de synthèse, les produits avaient tendance à devenir amorphes. Contrairement aux idées de MATTSON, il ne semble pas que ces co-précipités de silice et d'alumine puissent évoluer vers une forme micro-cristalline par simple vieillissement dans leur solution-mère ou dans l'eau pure (HENIN, 1954). Mais il n'en est pas de même en présence de magnésium : SEDLETSKY I. (1937) a obtenu un minéral apparenté à la montmorillonite par évolution, durant quatre années à la température du laboratoire, d'un gel alumino-silicique préalablement saturé en magnésium. HENIN (1957) a réussi à transformer partiellement en phyllites (antigorite et saponite) des gels de silice et certains co-précipités, par vieillissement en présence d'une solution de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium. Le magnésium paraissant jouer un rôle déterminant dans l'évolution des gels, des essais systématiques ont été entrepris en vue de préciser l'influence de ce cation ainsi que celle d'autres facteurs (cations associés, pH et nature du gel).

Le milieu de synthèse a été réalisé dans ce but ainsi que la conduite des essais.

### LE MILIEU DE SYNTHÈSE.

Tous les essais se sont déroulés à la température de l'ébullition discrète sous pression atmosphérique. Leur durée était d'un mois environ.

Le magnésium était apporté sous forme d'acétate car la bon-



ne solubilité de ce sel permettait de réaliser aisément des concentrations élevées. De plus, il tamponnait le milieu. Le pH spontané de ses solutions à l'ébullition se trouvait dans une zone voisine de la neutralité.

Le pH était contrôlé de façon à ne pas introduire d'ions étrangers dans le milieu : il pouvait être, soit abaissé par addition d'acide acétique, soit relevé par apport de périclase, d'eau de chaux ou de lessive de soude ou de potasse suivant le cas.

L'alumine et la silice étaient apportées sous forme de coprecipités. Dans ces essais, trois types gels ont été utilisés.

- un gel riche en silice (appelé par la suite gel A) dont le rapport (Si)/(Al) exprimé en nombre d'atomes est voisin de 1,6.
- un gel intermédiaire (appelé gel B) dont le rapport (Si)/(Al) exprimé en nombre d'atomes est voisin de 1.
- un gel riche en alumine (appelé gel C) dont le rapport (Si)/(Al) exprimé en nombre d'atomes est voisin de 0,5.

Dans certaines séries d'essais, le magnésium était associé à des cations qui ne rentrent pas directement dans la structure des argiles, mais que l'on rencontre souvent dans le milieu naturel. Leur présence permettait de faire la part entre l'action du magnésium en tant que cation structural et le rôle qu'il pouvait jouer par l'intermédiaire de sa force ionique. Ces cations (Na, Ca, et K) étaient introduits sous forme de chlorures et leur concentration était élevée (2 N et parfois 4 N). De plus, en présence de potassium, on pouvait espérer la formation d'une phyllite micacée.

Pratiquement, les synthèses étaient effectuées dans des ballons en verre de silice opaque d'une capacité de trois litres. Pour deux litres de solution, la quantité de gel mise en expérience était de 1 ou 2 g. Les ballons étaient recouverts d'un verre de montre en verre Pyrex pour éviter d'une part, la chute de poussière et d'autre part, une évaporation trop intense. L'allure de chauffe était réglée de façon à ce que la perte d'eau par évaporation soit d'environ 120 g par ballon et par jour : ceci correspondait à une variation de concentration inférieure à 10 %.

Après un mois environ, la phase solide était décantée et lavée sur filtre. Elle était ensuite séchée à l'étuve à 60° C et pesée. Au cours de ces manipulations, il se produisait parfois un fractionnement spontané des produits solides. Ces diverses fractions étaient



recueillies séparément et désignées suivant le cas sous le nom de "fraction très fine" "fraction fine" "fraction grossière" "fraction adhérente aux parois".

### CONDUITE DES ESSAIS.

Les essais qui ne diffèrent les uns des autres que par la concentration de la solution en magnésium forment une série. Les diverses séries se distinguent les unes des autres par la variation d'un facteur secondaire (pH, cations associés, nature du gel de départ) et pour la commodité de l'exposé elles ont été divisées en deux groupes suivant que le magnésium est le seul cation en solution ou qu'il est associé au sodium, au calcium, ou au potassium.

#### A. - LE MAGNESIUM EST LE SEUL CATION EN SOLUTION.

##### Première série.

Elle comprend quatre essais dans lesquels un gramme de gel A était en présence de solutions d'acétate de magnésium dont les concentrations respectives étaient N, N/10, N/50, et O. Le pH était maintenu au voisinage de 4,5 par addition d'acide acétique.

Les produits obtenus sont tous amorphes aux rayons X et n'ont par conséquent pas été étudiés plus en détail.

##### Deuxième série.

Cette série comprend cinq ballons dans lesquels 1 gramme de gel du groupe A évoluait en présence de solutions d'acétate de magnésium dont les concentrations respectives étaient O, N/50, N/10, N et 3,83 N (saturation). Elle diffère de la précédente par le pH qui était maintenu vers 7 par addition de quantités connues de périclase (MgO). Au cours de ces essais, il est apparu que le pH d'une solution d'acétate de magnésium tendait à se fixer à une certaine valeur et qu'il était difficile de le maintenir à une autre valeur sans entraîner des précipitations massives d'hydroxydes.

A l'examen aux rayons X, les produits obtenus sont apparus bien cristallisés et ils ont été étudiés de façon détaillée.

##### Troisième série.

Elle comprend cinq essais dont les concentrations magnésien-nes étaient respectivement égales à O, N/10, N, 2N et 3,83 N (sa-



turation). Le gel A a été remplacé par un gel B et le pH qui avait été laissé libre s'est maintenu autour de 6,5.

Les produits obtenus étaient bien cristallisés aux rayons X et ont fait l'objet d'une étude complète.

#### Quatrième série.

Elle a été mise en route un an après le succès des premiers essais. Ce n'est pas une série normale, mais une série de recouplement et de ce fait, elle n'est pas homogène. Elle comprenait six essais et le gel mis en expérience était un gel B.

Le ballon A constituait un témoin : il comportait 2 grammes de gel en présence de 2 litres d'eau et le pH était laissé libre.

Le ballon B contenait 2 grammes de gel dans 2 litres d'une solution d'acétate de magnésium N/10. Le pH spontané était de 6,40 et il était remonté périodiquement aux environs de 7 par addition d'une solution normale de potasse : durant cet essai, 60 ml de KOHN ont été utilisés.

Le ballon C contenait 10 grammes de gel dans 2 litres d'une solution d'acétate de magnésium N/10. Le pH spontané était de 6,20 et il était remonté périodiquement aux environs de 7 par addition d'une solution normale de potasse : durant cet essai, 75 ml de KOHN ont été employés.

Le ballon D contenait 2 grammes de gel qui évoluait en présence de 2 litres d'une solution normale d'acétate de magnésium. Le pH était laissé libre.

Les ballons E et F reproduisaient le même essai. Mais, tandis que le pH évoluait librement dans le ballon E, il était contrôlé et remonté entre 7 et 7,5 par addition d'une solution normale de potasse dans le ballon F. Dans ce dernier essai, 85 ml de KOHN ont été ajoutés.

Les produits obtenus dans cette série sont intéressants et ont été étudiés en détail.

#### B. - LE MAGNESIUM EST ASSOCIÉ A D'AUTRES CATIONS EN SOLUTION.

Chacune de ces séries (cinquième, sixième, septième séries) qui

avaient pour but de tester l'influence des cations associés au magnésium comporte neuf essais. Ils sont groupés trois par trois et d'un groupe à l'autre la nature du cation associé change. Les concentrations magnésiennes sont respectivement égales à O, N/10 et 2N.

Cinquième série.

Le gel utilisé dans cette série était le gel A à raison de 1 g par essai. Le pH qui était contrôlé quotidiennement, était maintenu entre 6,5 et 7 par addition d'une solution de l'hydroxyde correspondant au cation associé. La composition des solutions salines utilisées dans les différents essais est donnée par le tableau ci-dessous.

	Acétate de Magnésium		
	O	N/10	2N
NaCl 2N	A	B	C
CaCl <sub>2</sub> 4N	D	E	F
KCl 2N	G	H	I

Tableau I

Les produits obtenus étaient cristallisés et ont été étudiés de façon complète.

Sixième série.

Le gel B était utilisé à raison de 1 g par essai pour 2 litres d'une solution saline dont la composition est donnée par le tableau suivant :

	Acétate de Magnésium		
	O	N/10	2N
NaCl 2N	A	B	C
CaCl <sub>2</sub> 2N	D	E	F
KCl 2N	G	H	I

Tableau II

Comme dans la cinquième série, le pH était contrôlé périodiquement et ramené entre 6,5 et 7 par addition d'une solution d'hydroxyde correspondant au cation associé.

Les produits obtenus se sont révélés être intéressants et ont été analysés en détail.



### Septième série.

Dans cette série le gel A était utilisé à raison de 1 gramme pour 2 litres de solution saline. La composition de celle-ci est la même que pour la série précédente et elle se trouve indiquée par le tableau II. Le pH était contrôlé périodiquement et ramené au-dessus de 6 au moyen d'une solution de l'hydroxyde approprié.

Les produits obtenus étaient cristallisés aux rayons X et ont été étudiés de façon plus complète.

### Huitième série.

Dans cette série le magnésium était associé au potassium, mais son objet principal était d'étudier le comportement du gel C fortement alumineux.

Elle comprenait trois essais dans lesquels 1 gramme de gel se trouvait en présence de 2 litres d'une solution de chlorure de potassium 2 N et dont les concentrations respectives en acétate de magnésium étaient égales à 0, N/10, et 2 N.

Le pH laissé libre se situait entre 6 et 6,5.

Après examen aux rayons X et étude par analyse thermique différentielle, les produits obtenus en présence de magnésium se sont révélés être constitués presque exclusivement d'aluminates tandis que dans l'essai témoin l'alumine s'individualisait sous forme de pseudo-boehmite. Ces produits n'ont pas fait l'objet d'une étude plus détaillée et ce gel (ou un autre de composition semblable) n'a pas été employé pour d'autres essais.

## LES METHODES D'ETUDE

Les produits obtenus au cours des manipulations de synthèse ont été étudiés à l'aide des techniques habituellement utilisées pour les argiles naturelles. Ces méthodes ont fait l'objet de nombreuses discussions dont les résultats ont été réunis dans des ouvrages de mise au point (MACKENZIE 1957, BROWN 1961, CAILLERE et HENIN 1963, OBERLIN et TCHOUBAR in MAGNAN 1961). Cependant, les produits de synthèse ont la particularité d'être obtenus en faibles



quantités et un souci d'économie domine toujours dans le choix des techniques mises en œuvres.

#### A. - L'EXAMEN AUX RAYONS X.

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour étudier l'évolution d'une phase amorphe vers l'état microcristallin. Tous les produits obtenus étaient tout d'abord examinés aux rayons X et suivant le cas leur étude était poursuivie ou abandonnée.

L'expérience a montré que ces produits donnaient difficilement des agrégats orientés. L'enregistrement de diagrammes de poudre au diffractomètre nécessite une certaine quantité de substance : aussi dans la plupart des cas, seuls des enregistrements photographiques ont été effectués.

Le montage utilisé (fig. 1) peut être considéré comme un montage SEEMAN-BOHLIN par transmission sans focalisation.

Un faisceau de rayons X monochromatiques (rayonnement K du cuivre filtré par le nickel) de divergence  $\alpha$  est délimité par un collimateur à deux trous de diamètre  $u$  et distants d'une longueur  $2\ell$ . Il traverse l'échantillon placé sur la circonférence de la chambre. Le support de l'échantillon est une lame de film photographique de 2/10 mm d'épaisseur percé d'un trou de 1 mm. La quantité de produit nécessaire est donc relativement faible.

Du point de vue de l'étude des argiles, ce dispositif présente l'avantage de permettre une mesure plus facile des grands paramètres. Sur la figure 1, il apparaît que la distance  $2\ell$  qui sépare deux anneaux symétriques est égale à  $8 R \Theta$ , (si  $\Theta$  est exprimé en radians), tandis que dans le montage normal en position centrale elle n'est que de  $4 R \Theta$ . D'autre part, le puits qui dans les chambres standard mesure 8 mm de diamètre, a été modifié de façon à avoir une section de 4 mm de diamètre seulement. Ceci permet avec une chambre de 240 mm de circonférence d'atteindre des écarts réticulaires de l'ordre de 25 à 30 Å, tandis que le montage normal (position centrale de l'échantillon et puits standard) ne permet pas de dépasser 10 Å.

Ce dispositif est simple et facile à mettre en œuvre. On n'a pas à confectionner de bâtonnets agglomérés à l'aide de substances adhésives, ni à introduire l'échantillon dans un tube de verre de LINDEMANN.

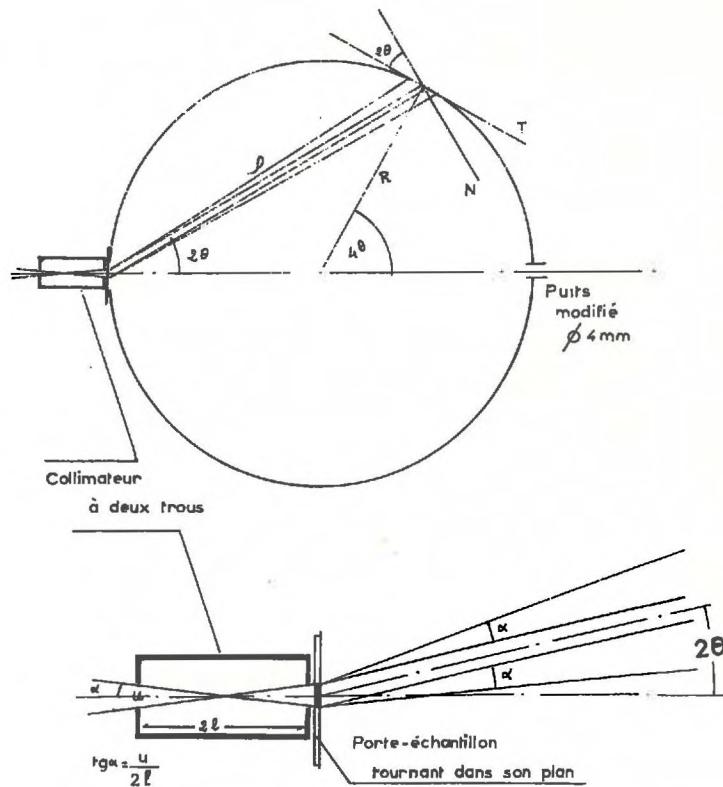


Fig. 1. - Montage utilisé

Ce dispositif sans focalisation a l'inconvénient de présenter des raies relativement larges. Pour fixer les idées, nous allons évaluer la largeur théorique d'une raie (fig. 2 a).

La largeur  $L_N$  de la raie sur le plan N normal au rayon diffracté sous l'angle  $2\theta$  et de longueur  $\rho$ , est :

$$L_N = u \cos 2\theta + 2\rho \operatorname{tg} \alpha$$

$$\text{avec } \rho = 2R \cos 2\theta \text{ et } \operatorname{tg} \alpha = \frac{u}{2\ell}$$

$$L_N = u \cos 2\theta \left(1 + \frac{2R}{\ell}\right)$$

ce qui correspond sur le film à une largeur théorique  $L_T$

$$L_T = \frac{L_N}{\cos 2\theta}$$

$$= u \left(1 + \frac{2R}{\ell}\right)$$



Dans notre cas, le diamètre ( $2R$ ) de la chambre est égal  $\frac{240}{\pi}$  mm. Les trous des collimateurs utilisés sont distants de 24 mm et mesurent  $\frac{2}{10}$  ou  $\frac{3}{10}$  mm de diamètre suivant le cas, ce qui

donne une largeur théorique maximale  $L_T$  de 1,3 ou 1,9 mm suivant le collimateur utilisé. Pratiquement l'erreur de pointé ne dépasse pas 1 mm : ceci correspond à une erreur relative de 3 % sur un paramètre de 7 Å et moins de 1 % sur un paramètre de 1,5 Å.

D'autre part, l'ensemble du porte-échantillon et du collimateur se visse dans un logement usiné dans la paroi de la chambre. Le positionnement de l'échantillon sur la circonférence de la chambre est donc assuré par une liaison mécanique que l'on monte et que l'on démonte à chaque opération. Dans ces conditions, il est utile de voir quelle peut être la variation  $d\ell$  de position d'une raie qu'entraîne un petit déplacement  $dx$  de l'échantillon le long de l'axe du faisceau incident.

Sur la figure 2 b, on voit que l'erreur  $dx$  d'ajustement de l'échantillon entraîne un déplacement normal  $dn$  des rayons diffractés tel que :

$$dn = dx \sin 2\Theta$$

Celui-ci correspond à une variation de position  $d\ell$  de la raie sur le film :

$$d\ell = \frac{dn}{\cos 2\Theta} = dx \operatorname{tg} 2\Theta$$

Les angles  $2\Theta$  correspondant aux réflexions  $00\ell$  des minéraux argileux sont inférieurs à  $13^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) et la variation de position de la raie est au maximum égale à  $\frac{2}{10}$  de l'erreur d'ajuste-

ment : comme celle-ci est inférieure à 1 mm et que les raies sont relativement larges, ses effets sont parfaitement négligeables. Il n'en est pas de même pour une réflexion comme 060 qui se produit pour un angle  $2\Theta$  voisin de  $60^\circ$ . Dans le cas le plus défavorable,  $dx$  est égal à 1 mm et  $d\ell$  à 1,7 mm : le troisième chiffre significatif peut donc être entaché d'erreur.

## B. - LES METHODES THERMIQUES.

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle ont été enregistrés à l'aide d'un appareil identique à celui décrit par S. CAILLERE et S. HENIN (1963). La vitesse de chauffe est de  $10^\circ/\text{mn}$  et les couples utilisés, des couples Pt/Pt rhodié à 10 % de rhodium.

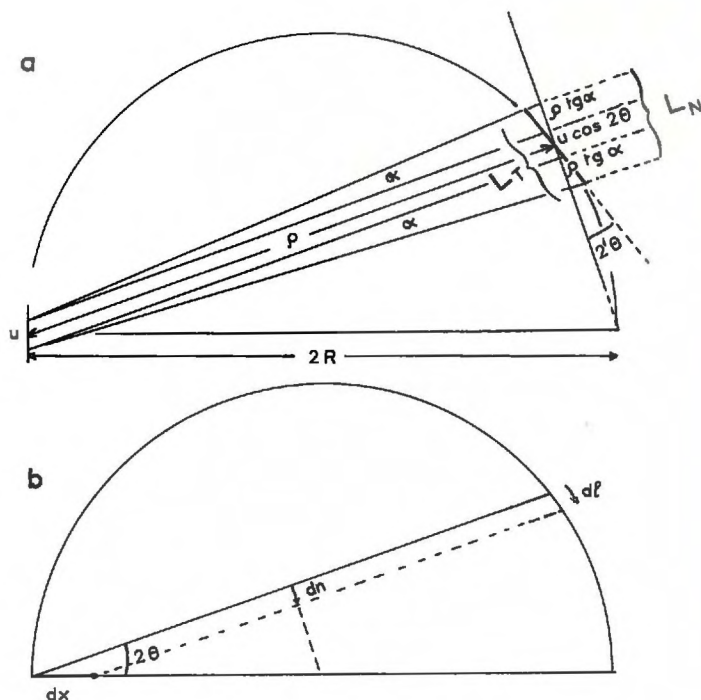


Fig. 2. - Largeur de raie et influence de la position de l'échantillon

Pour ménager certains produits de synthèse, des godets de silice de taille plus petite ont été utilisés. Dans ces conditions, le tassement de la poudre se fait moins bien : c'est ce qui explique l'allure capricieuse de certaines courbes au départ.

Si les courbes d'analyse thermique différentielle ne fournissent pas d'informations directes sur la structure, elles permettent par l'intermédiaire de la stabilité thermique d'évaluer la qualité des produits obtenus et de déceler les phases amorphes.

Les courbes thermogravimétriques ont été enregistrées les unes à l'aide d'une thermobalance à enregistrement photographique, les autres à l'aide d'une thermobalance à enregistrement graphique. Ces diagrammes sont d'une grande importance pour l'étude de produits de synthèse car ils donnent les quantités d'eau perdue à diverses températures, et permettent de se faire une opinion sur la validité des formules structurales que l'on a pu calculer par ailleurs. Ils indiquent également dans quelle mesure les couches tétraédriques sont incomplètement remplies. Ce sont des tests beaucoup plus sévères que les rayons X et que l'analyse thermique différentielle.



### C. - ANALYSE CHIMIQUE.

L'analyse chimique des produits de synthèse est simplifiée du fait qu'il n'y a que quatre éléments majeurs à doser : le silicium, l'aluminium, le magnésium et éventuellement le calcium. C'est la méthode classique d'analyse des silicates par gravimétrie qui a été utilisée.

La prise d'essai de 300 mg environ est calcinée en creuset de platine à 900° C pour déterminer la perte au feu que l'on peut comparer utilement aux résultats de l'analyse thermogravimétrique obtenus de façon indépendante. L'attaque est opérée par fusion au carbonate de sodium. La silice est obtenue par double insolubilisation chlorhydrique. L'alumine est précipitée dans le filtrat chlorhydrique par l'ammoniaque en présence de bleu de bromothymol. La liqueur est alors additionnée d'oxalate d'ammonium ce qui permet de vérifier l'absence de chaux ou de la doser s'il y a lieu. Par suite de l'impureté de certains réactifs, les analyses sont fréquemment surchargés en chaux. Le magnésium est enfin précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par addition de phosphate diammonique après virage de la phénolphtaléine. Ce précipité est recueilli, calciné et enfin pesé à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Une variante consiste à effectuer l'attaque alcaline directement sur le résidu provenant de l'analyse thermogravimétrique. Ceci permet de ménager les produits de synthèse lorsqu'ils sont en faible quantité.

Après attaque sulfo-fluorhydrique et reprise ammoniacale, quelques dosages de sodium ont été effectués par photométrie de flamme à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN équipé d'un dispositif de flamme oxydrique.

### D. - CAPACITE D'ECHANGE DE BASES.

La capacité d'échange de bases a été déterminée de façon classique : le produit de synthèse est saturé à l'aide d'une solution neutre et normale d'acétate d'ammonium, puis lavé très soigneusement. Une masse connue du produit est distillée dans un appareil utilisé pour le microdosage de l'azote. Les solutions utilisées sont N/10 ou N/20 et l'indicateur est celui de TASCHIRO.

### E. - FORMULE STRUCTURALE.

La formule structurale d'un minéral peut être établie d'une manière rigoureuse par la méthode que Ch. MAUGUIN a employée pour

les micas (1928) et les chlorites (1930). Mais elle est difficilement applicable car elle exige une détermination précise du volume de la maille élémentaire et de la densité du minéral.

Ces travaux ont toutefois donné naissance à des procédés plus simples que l'on utilise en pratique. Ils consistent en général à établir un coefficient de proportionnalité entre un constituant caractéristique de la demi-maille du minéral à l'aide des rayons X et la quantité de ce même élément donné par l'analyse chimique.

Prenons par exemple, le cas de la berthiérine magnésienne dont la formule s'écrit :



La demi-maille de ce minéral peut être caractérisée soit par le nombre d'ions oxygène qui est égal à 9 dont 7 sont combinés sous forme d'oxydes, soit par le nombre d'ions tétracoordinés qui est de 2.

Lorsque le minéral étudié est pur et <sup>normalement constitué</sup> quelle que soit la base de calcul choisie, on aboutit à la même formule; il n'en est plus de même lorsqu'il présente des anomalies. C'est ce que nous allons voir sur deux exemples choisis parmi les berthiérines : ce sont les produits 115 et 118 dont l'analyse chimique a été effectuée sur le résidu de l'analyse thermopondérale. Leur capacité d'échange de bases déterminée de façon indépendante sur du produit frais est égale dans les deux cas à 2 m<sup>è</sup>q/100 g.

	Produit 115	Produit 118
SiO <sub>2</sub>	40,8	40,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6	9,7
MgO	43,4	50
	<hr/>	<hr/>
	99,8	100,2

Le détail des calculs est donné dans les tableaux III, IV, V, et VI.

a) - Calcul de la formule structurale du produit 115 en prenant comme référence 7 atomes d'oxygène combinés sous forme d'oxyde pour une demi-maille élémentaire.



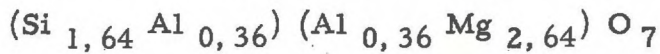
	%	Mol	O	nombre de cations	
				(analyse) x k = (1/2 maille)	
SiO <sub>2</sub>	40,8	0,68	1,36	0,68	1,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6	0,15	0,45	0,30	0,72
MgO	<u>43,4</u> 99,8	1,09	<u>1,09</u> 2,90	1,09	2,64

Le coefficient de proportionnalité est donc :

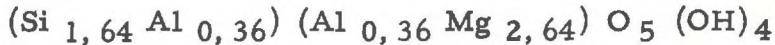
$$k = \frac{7}{2,90} = 2,41$$

Tableau III

D'où la formule de la demi-maille deshydratée :



ou pour la demi-maille hydratée :



b). - Calcul de la formule structurale du produit 115 en prenant comme référence 2 atomes tétracoordinés pour une demi-maille élémentaire.

La capacité d'échange de bases étant nulle, les substitutions tétraédriques sont exactement compensées par les substitutions octaédriques, donc les ions Al sont également répartis dans les deux couches. La couche tétraédrique contient donc la totalité des ions Si et la moitié des ions Al. Dans la demi-maille élémentaire la somme des ions tétracoordinés est égale à 2 d'où le calcul suivant :

	%	Mol	Nombre d'ions tétracoordinés donnés par l'analyse
SiO <sub>2</sub>	40,8	0,68	0,68 + 0,15 = 0,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6	0,15	le coefficient de proportionnalité est donc :
MgO	<u>43,4</u> 99,8	1,09	$k = \frac{2}{0,83} = 2,41$

Tableau IV

Ce coefficient de proportionnalité est exactement le même que celui déterminé en a. et on aboutit bien évidemment à la même formule.

c). - Calcul de la formule structurale du produit 118 suivant le procédé utilisé en a.

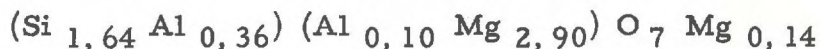
	%	Mol.	O	nombre de cations	
				(analyse) x k = (1/2 maille)	
SiO <sub>2</sub>	40,5	0,67 <sub>5</sub>	1,35	0,67	1,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,7	0,09 <sub>5</sub>	0,28	0,19	0,46
MgO	<u>50</u>	1,25 <sub>5</sub>	<u>1,25</u>	1,25	3,04
	100,2		2,88		

Le coefficient de proportionnalité est donc :

$$k = \frac{7}{2,88} = 2,43$$

Tableau V

Si l'on écrit la formule de la demi-maille deshydratée :



on s'aperçoit qu'on est en présence d'un excès de magnésium et que les charges ne sont pas compensées. La capacité d'échange est nulle : les substitutions doivent donc être exactement compensées à l'intérieur du feuillet. La méthode de calcul utilisée en b, qui compense automatiquement les charges semble donc plus appropriée.

d). - Calcul de la formule structurale du produit 118 par le procédé utilisé en b.

	%	Mol.	nombre de cations	
			(analyse) x k' = (1/2 maille)	
SiO <sub>2</sub>	40,5	0,67 <sub>5</sub>	0,67 <sub>5</sub>	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,7	0,09 <sub>5</sub>	0,19	0,50
MgO	<u>50</u>	1,25 <sub>0</sub>	1,25	3,25
	100,2			

nombre d'ions tétracoordinés donnés par l'analyse :  
 $0,67_5 + 0,09_5 = 0,77$

Le coefficient de proportionnalité est donc :

$$k' = \frac{2}{0,77} = 2,60$$

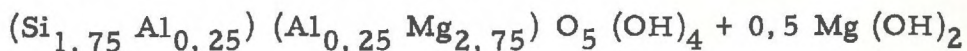
Tableau VI



La formule d'une demi-maille deshydratée est donc :



ou pour la demi-maille hydratée :



Cette formule fait donc apparaître la phyllite décelée aux rayons X plus un résidu brucitique dont la nature cristallographique exacte sera discutée dans un autre chapitre.

#### F. - ETUDE PAR ABSORPTION INFRA-ROUGE.

L'absorption infra-rouge a été utilisée pour étudier le mode d'enchaînement des tétraèdres dans les gels, pour tenter de distinguer les hydroxydes liés de ceux de l'eau et en obtenir une estimation quantitative. Ces résultats devaient compléter les études thermiques et les diagrammes de rayons X.

Une première série d'essais très encourageants fut effectuée sur un appareil du modèle Infracord 137 (double faisceau et optique de NaCl allant de 2,5 à 15,5  $\mu$ ). La technique de préparation utilisée était celle de la pâte au vasoléol. Certaines bandes apparaissaient mal résolues : des essais ont été tentés sur un appareil plus dispersif. Les examens effectués ont confirmé les premières observations et ont montré que la mauvaise résolution dans la région de 1100  $\text{cm}^{-1}$  était due à la nature du produit. Ils ont de plus permis de déceler des résidus organiques : ce qui a conduit à une interprétation plus correcte des résultats des méthodes thermiques.

#### G. - MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUES.

Elles complètent heureusement les autres techniques d'études des minéraux argileux. Dans le cas des produits de synthèse, il est possible d'observer séparément les divers constituants d'un mélange. L'observation de la morphologie des cristallites, de leur taille, et de leur mode d'assemblage complétée par l'enregistrement des clichés de microdiffraction fournit des indications précieuses pour une identification précise des produits obtenus et la conduite des opérations de synthèse à venir.

Les clichés présentés dans ce mémoire ont été enregistrés au Centre Universitaire de Microscopie Electronique avec la collaboration technique de Mademoiselle BREHERET.

## ETUDE DES GELS DE DEPART

Les gels de départ étaient mis en expérience après vérification de leur nature amorphe aux rayons X et de leur composition chimique. Mais comme les résultats des essais me laissaient penser qu'il pouvait y exister un début d'organisation, leur étude a été reprise en détail.

### A. - PREPARATION.

Ces gels ont été obtenus en mélangeant intimement au mortier du silicate de sodium (métasilicate à  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) avec un sel d'aluminium, nitrate ou acétate basique. Les proportions de ces différents constituants étaient ajustées de façon à ce que le gel ait la composition chimique élémentaire désirée et que durant la préparation le pH s'écarte le moins possible de la neutralité. Lorsque <sup>ceci</sup> n'était pas possible, un essai préliminaire permettait de déterminer la quantité de réactif acide ou basique nécessaire au maintien du pH. Le gel ainsi préparé était ensuite lavé par décantation plusieurs fois, puis par percolation durant vingt heures. Enfin il était séché à l'étuve à  $80^\circ \text{C}$ .

Les proportions du mélange étaient déterminées de façon à ce que les gels obtenus présentent des rapports en nombre d'atomes (Si)/(Al) simples : 2 pour les gels A, 1 pour les gels B,  $1/2$  pour les gels C.

Dans les conditions où j'ai opéré, je n'ai jamais pu obtenir pour les gels A un rapport  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  mais il se fixait toujours vers 1,6 et même en majorant de façon sensible la quantité de silicate mise en œuvre, je n'ai pu dépasser de façon significative cette valeur.

### B. - COMPOSITION CHIMIQUE.

Quelques analyses consignées dans le tableau VII donnent une idée de la composition élémentaire de ces gels.

La capacité d'échange de bases des gels du groupe B est très élevée lorsqu'ils viennent d'être préparés puis elle décroît pour se fixer vers  $40 \text{ méq}/100 \text{ g}$  après un vieillissement d'un an environ.



Nature du gel	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>3</sub> (1)	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>
perte au feu	28,2	18	19,2	30	33,3	20,7	29
SiO <sub>2</sub>	46,7	50,7	52	32,7	33,2	35,1	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,4	27,5	26,2	36	29,2	33,1	42,8
Na <sub>2</sub> O	nd	3,4	—	1,85	2,0	1,15	1,6
CaO			2,6				
Total	99,3	99,6	100,0	100,55	97,7	100,05	98,4
C.E.C. (2)	92 méq/100	88 méq/100	—	36,3 méq/100	43 méq/100	—	—
Rapport (Si)/(Al)	1,63	1,55	1,69	0,775	0,965	0,90	0,495

(1) Ce gel avait été saturé au préalable en calcium.

(2) Milli-équivalents pour 100 g. de produits frais.

Tableau VII

### C.- ETUDE AUX RAYONS X.

Le caractère amorphe du gel était vérifié aux rayons X : les diagrammes de poudre réalisés soit par transmission et enregistrement photographique, soit par réflexion et enregistrement au compteur, ne présentent dans le cas des gels A et B qu'un double halo (fig. 3). Le premier maximum correspond dans les deux cas à une distance de 4,79 Å. Le second est beaucoup plus intense : dans les gels A, il est relativement étalé et correspond à une distance de 3,75 Å, tandis que pour les gels B, il est relativement plus étroit et son maximum correspond à une distance de 3,40 Å. Des halos d'intensité moindre se manifestent pour des distances de 2,29 Å et de 1,87 Å : ils ne correspondent pas aux raies intenses de la boehmite.

Pour les gels C, ce caractère amorphe s'estompe. Certains (C<sub>3</sub>) sont franchement cristallisés et n'ont plus de ce fait d'intérêt comme produit de départ pour les synthèses. D'autres (C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>) montrent des halos qui correspondent aux raies intenses de la boehmite comme le montre la figure 3 sur laquelle ces deux produits sont comparés à une bauxite à boehmite du Var; les petits halos supplémentaires que présente C<sub>1</sub> sont dûs à des traces de bayérite.

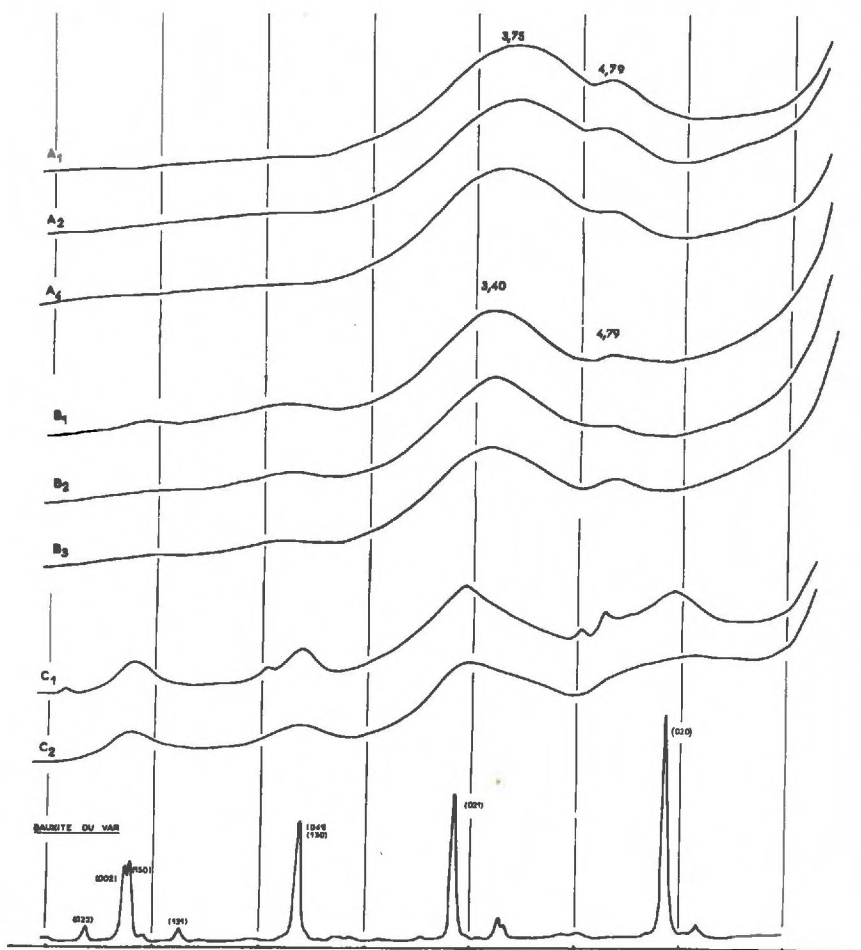


Fig. 3.- Spectres de rayons X de gels de départ

#### D.- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

##### ANALYSE THERMO GRAVIMETRIQUE

##### FORMES DE HAUTE TEMPERATURE

Les courbes d'analyse thermique différentielle présentent une grande similitude pour les gels d'un même groupe comme le montre la figure 4. Un grand crochet endothermique de basse température traduit le départ de l'eau du gel : ce crochet est d'autant plus évasé du côté des hautes températures que le gel est plus riche en alumine. Sur certaines courbes, un phénomène exothermique apparaît vers 400-500° C : il est dû à l'oxydation de résidus organiques que contient encore le gel comme l'a montré l'examen en spectroscopie infra-rouge. Un pic exothermique de haute température indique la



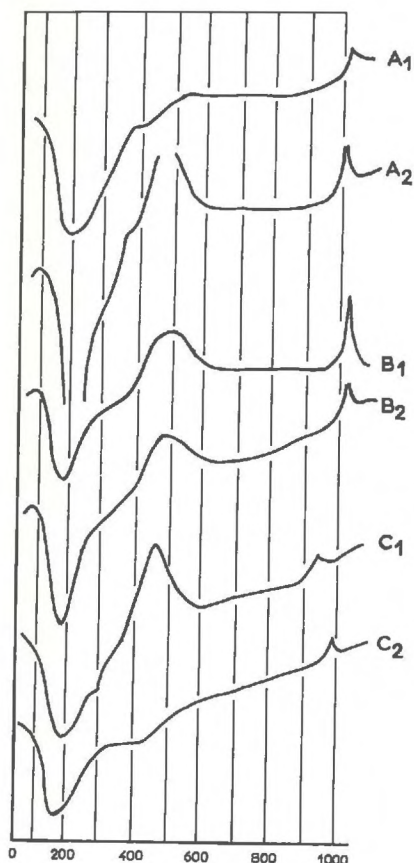


Fig. 4

Courbes d'analyse thermique différentielle des gels de départ.

la recristallisation du produit. Dans le cas des gels  $C_1$  et  $C_2$  un début d'organisation des hydroxydes d'alumine est responsable des inflexions endothermiques vers 300 et 400° C.

Les courbes thermogravimétriques montrent des pertes de poids rapides à basse température qui s'amortissent progressivement pour se terminer vers 600° C. Elles sont de l'ordre de 23 % pour les gels A et de 33 % pour les gels B. Vers 400° C, elles présentent une légère reprise de perte de poids qui correspond à l'oxydation des produits carbonés. Les gels C donnent des courbes semblables aux précédents avec une inflexion sensible à 300° C.

Ces gels ont été examinés aux rayons X à diverses températures pour mettre en évidence l'apparition éventuelle d'une forme cristalline qui aurait pu donner des indications structurales sur le gel initial. En fait, on aboutit uniquement à des formes de haute température : la sillimanite bien cristallisée et la tridymite dont les raies sont floues.

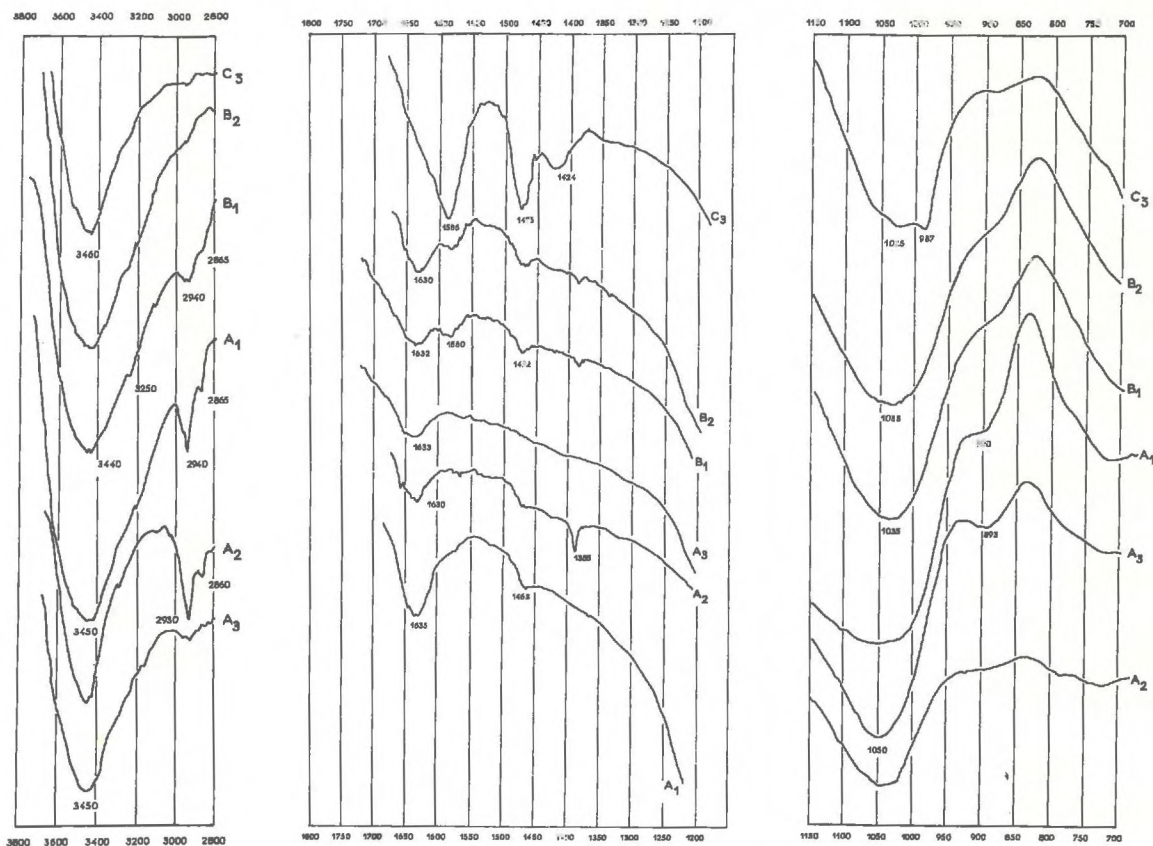


Fig. 5.- Spectres d'absorption infra-rouge.

E.- SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE.

Les zones de 600 cm-1 à 1 700 cm-1 et de 2 800 cm-1 à 4 000 cm-1 ont été explorées. Dans la région 1 000 cm-1 à 1 100 cm-1 la bande de Si-O apparaît très mal résolue et la bande observée à 900 cm-1 n'est pas constante. Le maximum de la bande est de 1 050 cm-1 pour les gels A, 1 035 cm-1 pour les gels B et 1 025 cm-1 pour le gel C3, tandis qu'il apparaît un épaulement à 1 065 cm-1 et un autre maximum à 987 cm-1. Pour des minéraux argileux ceci indiquerait que l'interaction couche tétraédrique-couche octaédrique augmente et que la couche tétraédrique commence à s'organiser.

Je ne dirai rien de la bande à 900 cm-1 car elle n'est pas constante et son interprétation est encore discutée. Sur la figure 5, on peut également observer la bande de l'eau autour de 1 630 cm-1 et celle des OH vers 3 450 cm-1. Des résidus organiques



sont responsables des petites bandes que l'on rencontre notamment à 2 940 cm<sup>-1</sup>, 2 865 cm<sup>-1</sup>, 1 385 cm<sup>-1</sup>, etc...

#### F. - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

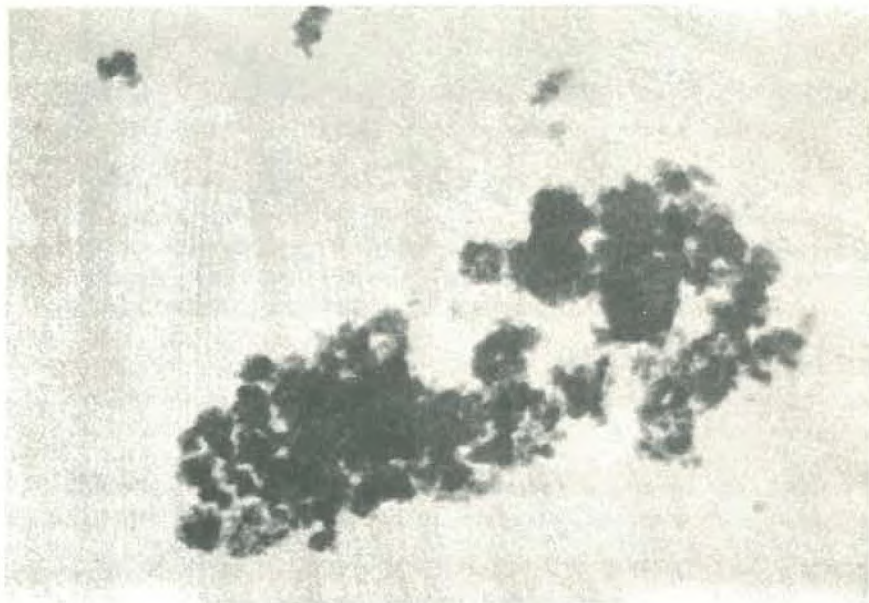
Les gels des différents groupes se présentent sous forme de petites particules à contours irréguliers. Elles sont parfois groupées en amas d'aspect finement botryoïde (fig. 6). L'examen en microdiffraction montre qu'ils ne sont pas cristallisés et ils ne donnent que des halos larges qui se mêlent à ceux du support de carbone amorphe.

#### G. - CONCLUSION SUR LES PRODUITS DE DEPART.

S'il n'a pas été possible de mettre en évidence des embryons de structure dans les gels étudiés, on constate que leurs propriétés varient en fonction de leur composition chimique et que l'ensemble des gels qui correspondent à une même composition élémentaire présente une réelle homogénéité.

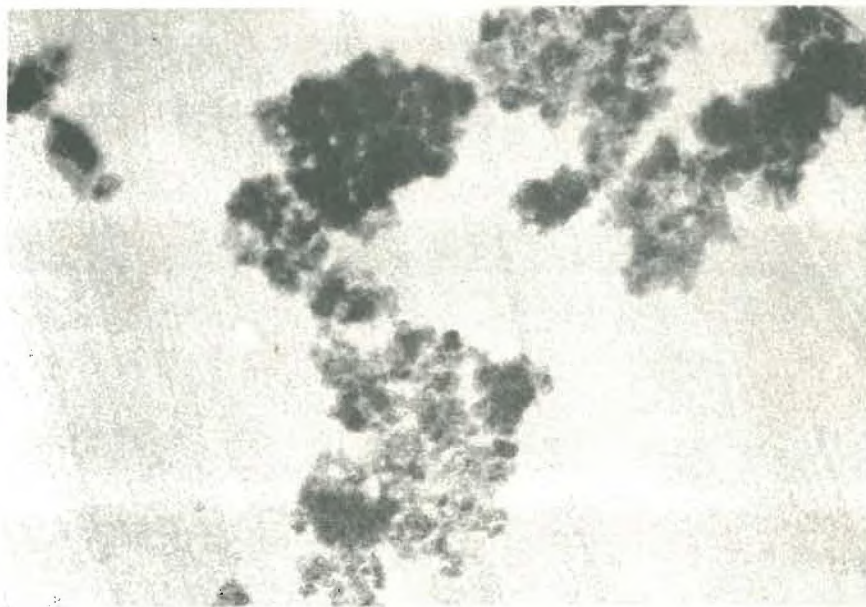
De plus, on remarque que ces produits ne méritent le qualificatif de gel que lorsqu'ils ont un rapport (Si)/(Al) compris entre 1 et 1,6.

Si je n'ai pu trouver d'explication satisfaisante pour justifier la borne supérieure, les règles de PAULING permettent de prévoir la limite inférieure. En effet, le rayon ionique de l'aluminium lui assigne soit une coordinence octaédrique, soit une coordinence tétraédrique. En présence de silicium on peut penser que c'est cette dernière qui prévaut : en d'autres termes ces gels sont des aluminosilicates et non des silicates d'aluminium. D'autre part, on sait que deux tétraèdres d'aluminium ne peuvent avoir de sommet commun car la règle de valence électrostatique ne serait plus respectée. Dans le cas des gels B où le rapport (Si)/(Al) est de 1, les tétraèdres à centre Al ne peuvent s'enchaîner qu'avec des tétraèdres à centre Si et inversement. Cette manière de voir est justifiée par le fait que les diffractogrammes des gels B présentent un maximum de diffusion relativement aigu pour une distance de 3,40 Å et celle-ci correspond d'après les données généralement admises (Si - O = 1,60 Å et Al<sup>IV</sup> - O = 1,80) (SMITH, 1954) à la longueur Si - O - Al. Toutefois, plusieurs types d'assemblages peuvent satisfaire à cette condition d'enchaînement. Par exemple, enchaînement linéaire :



Gel A<sub>3</sub>

G. x 19 100



Gel B<sub>1</sub>

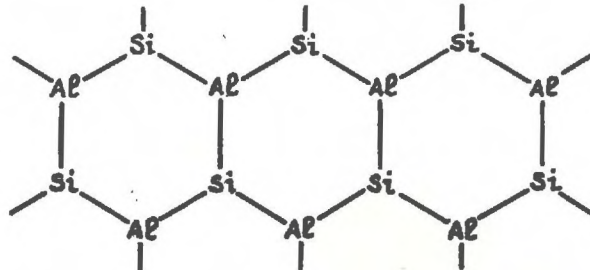
G. 39 600

Fig. 6. - Micrographies électroniques des gels de départ.





enchâffnement hexagonal plan



Et, l'on n'a pas de raison d'en préférer un plutôt qu'un autre.

Lorsque la proportion d'aluminium augmente (cas des gels C 1 et C 2), ce cation ne peut donc plus conserver la coordinence tétraédrique et l'on assiste à l'individualisation d'hydroxydes (boehmite et bayérite) dans lesquels la coordinence est octaédrique. Pour ces te-neurs en aluminium les produits obtenus (C 1 et C 2) n'ont plus tout à fait le comportement d'un gel.

Les produits mis en expérience (gels A et gels B) semblent donc être des produits inorganisés. En effet, ils ne présentent pas de réflexions de BRAGG, ils lavent difficilement, ne s'orientent pas ne présentent pas de morphologies particulières en microscopie élec-tronique. Si les propriétés montrent des analogies marquées pour une même composition chimique, ce ne peut être que le reflet d'un désordre moyen variable en fonction de celle-ci.

## ETUDE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE OBTENUS

Tout d'abord j'étudierai et je caractériserai du point de vue mi-néralogique les principaux types de produits obtenus, puis j'indique-rai sous forme de tableaux les conditions expérimentales de leur for-mation. Enfin, chaque fois que les analyses chimiques effectuées le permettront, j'établirai le bilan de la silice au cours d'un essai et ces résultats seront consignés dans un tableau.

## A.- LES DIVERS PRODUITS OBTENUS.

### a).- Les produits non organisés.

Ce sont ceux qui ont évolué en présence d'eau pure ou de solutions salines dépourvues de magnésium. Par diffraction des rayons X, ils ne donnent que des halos. Les courbes thermiques n'indiquent que des phénomènes de basse température, mais elles sont légèrement différentes de celles des produits de départ : le crochet endothermique de basse température de la courbe d'analyse thermique différentielle est parfois dédoublé tandis que la courbe thermopondérale présente un très faible aplatissement vers 300° C.

La comparaison des analyses chimiques des produits de départ et des produits obtenus montre une légère diminution du rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  de l'ordre de 3 à 4 %.

En microscopie électronique ces produits ont un aspect finement botryoïde (fig. 7) analogue à celui des gels de départ et les clichés de microdiffraction ne donnent que des halos.

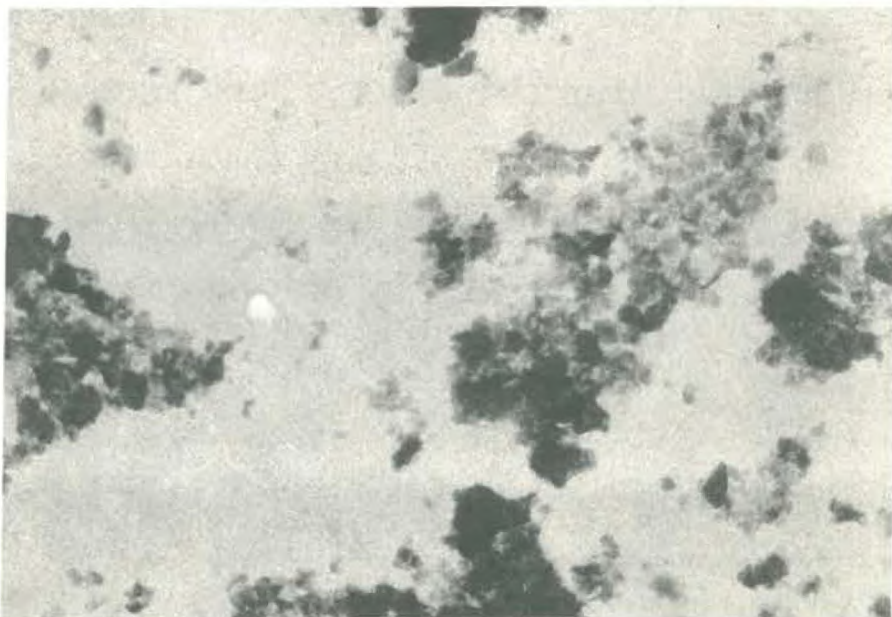


Fig. 7

G. x 19 100

Aspect finement botryoïde du produit 272



b). - Les produits organisés à deux dimensions.

Ce sont les produits qui ont évolué en présence de solutions faiblement magnésiennes.

- Sur les diagrammes de poudre, les deux séries de réflexions apparaissent très inégalement développées. Les bandes de la série hk sont constantes et intenses tandis que la périodicité suivant l'axe  $\vec{c}$  apparaît hésitante et mal définie. Elle se manifeste par un halo large situé vers 14 Å accompagné le plus souvent par une réflexion aigüe à 7 Å dont on peut observer le deuxième ordre, et qui est stable après chauffage à 400° C. Partiellement noyé dans la diffusion centrale, le halo de 14 Å s'étale lorsque l'échantillon a été chauffé à 300° C ou traité au glycérol, et de ce fait disparaît généralement en se confondant avec elle. La mesure précise de  $d_{060} = 1,53$  Å indique que cette ébauche de feuillet est trioc-taédrique.

La figure 8 montre l'importance relative des hk et de la série 00 $\ell$  par comparaison d'un de ces échantillons (produit 138) avec un échantillon (produit 139) également cristallisé dans les trois dimen-

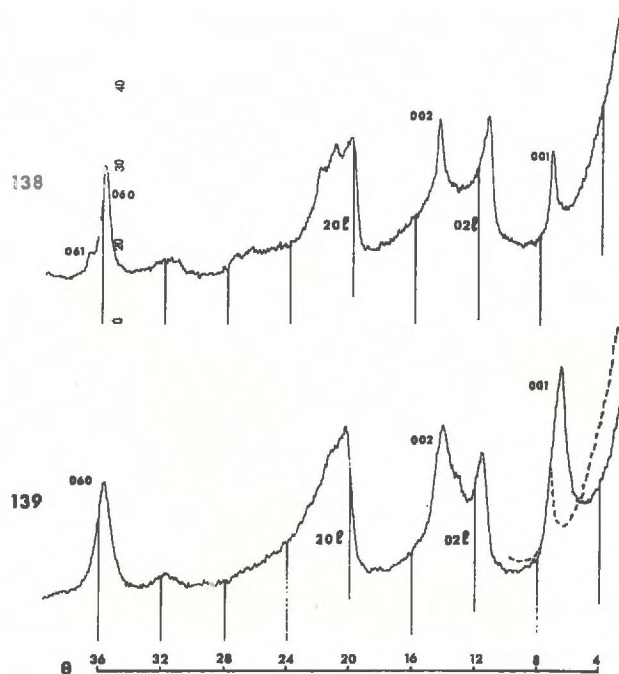


Fig. 8.- Importance relative des bandes hk et de la série 00 $\ell$   
(Le rayonnement utilisé est la radiation  $k\alpha$  du cobalt)

Ces deux produits ont été obtenus dans les mêmes conditions, seule la concentration magnésienne différait (N/10 pour 138, 2 N pour 139). Les diagrammes qui ont été enregistrés dans des conditions rigoureusement identiques montrent que les réflexions de la série hk ont des intensités comparables dans les deux produits. Pour le produit 138, l'intensité relative à la série 00 $\ell$  se répartit entre la région de 7 Å et celle de 14 Å où elle se superpose au fond continu.

- Les courbes d'analyse thermique différentielle ne présentent en général pas de phénomènes endothermiques importants. Ceux de basse température sont pratiquement inexistantes et leur intensité est inférieure à la fois à celle du gel et à celle des produits organisés. De la même façon, le départ d'eau de constitution se traduit par plusieurs ondulations endothermiques entre 400° et 700° C. Vers 800° C un crochet endothermique mieux marqué précède le pic exothermique qui indique la cristallisation de formes de haute température (fig. 9 a).

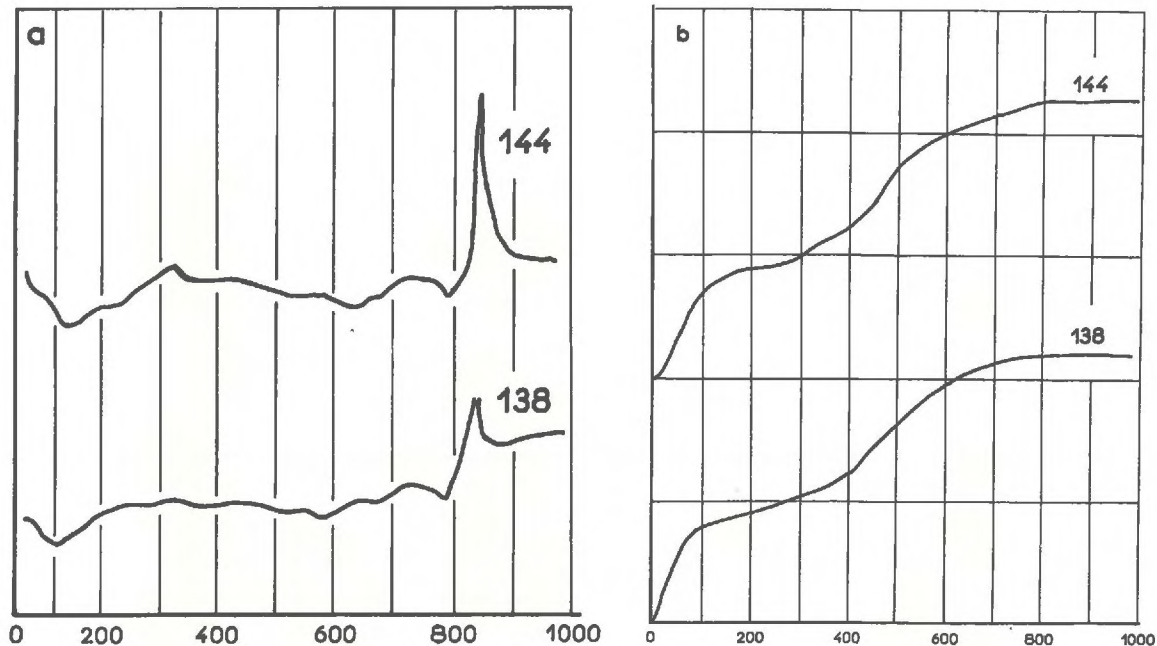


Fig. 9 a) Courbes d'analyse thermique différentielle  
b) Courbes thermogravimétriques (une division en ordonnée correspondant à une perte de poids de 10 %).





Fig. 10 a

G. x 19 100

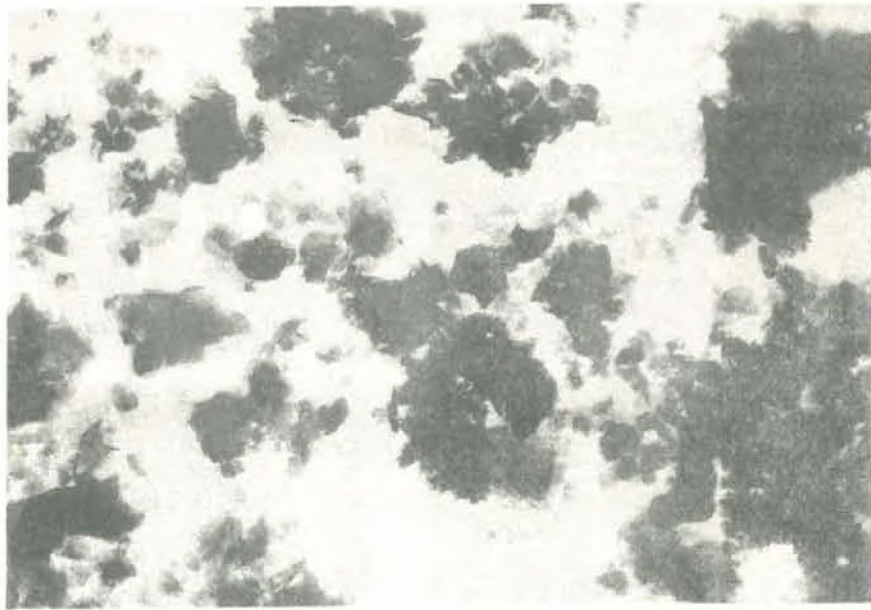


Fig. 10 b

G. x 19 100



Fig. 10 c

G. x 39 600



Fig. 10 d

Diffraction

Fig. 10

Micrographies et microdiffraction électroniques de produits obtenus en présence de faibles concentrations magnésiennes.

- a) Lames cristallines souples (Pr. 185)
- b) Habitus en "boulettes de papier" (Pr. 144)
- c) Habitus en "papier de soie finement chiffonné" (Pr. 138)
- d) Microdiffraction sur a (Pr. 185)



- Les courbes thermogravimétriques correspondantes (fig. 9 b) montrent un départ rapide d'eau faiblement liée dont la majeure partie s'effectue au-dessous de  $100^{\circ}\text{C}$ . Les pertes de poids enregistrées de  $0^{\circ}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  sont en moyenne de 9 à 10 %. La perte d'eau de constitution est étalée entre  $200$  et  $800^{\circ}\text{C}$  et certaines courbes présentent toute une série de petites inflexions peu marquées. La perte de poids totale entre ces deux températures varie de 13 à 15 %. L'allure des courbes thermogravimétriques est en bonne concordance avec celle des courbes d'analyse thermique différentielle. En effet l'étalement des pertes de poids explique bien l'absence d'accidents endothermiques nettement marqués.
- Les analyses chimiques ne permettent pas l'établissement de formule structurale car les rayons X ont montré que l'on n'avait pas à faire à un type de réseau défini ; ces formules n'auraient donc pas de sens. Les compositions de quelques produits analysés seront représentées schématiquement sur un diagramme ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ .
- Au microscope électronique ces produits se présentent sous forme de belles lames cristallines souples (fig. 10 a). En général, elles ne sont que légèrement plissées, mais parfois elles peuvent l'être de plus en plus et elles se présentent alors soit sous forme de boulettes de papier froissé (fig. 10 b), soit sous forme de papier de soie finement chiffonné (fig. 10 c). Le cliché de microdiffraction (fig. 10 d) montre que ces grandes lames sont monocristallines. Cet ensemble de caractères dénote une bonne organisation dans le plan du feuillet. En l'absence de périodicité nettement marquée sur l'axe  $\vec{c}$  ces produits seront désignés simplement dans les tableaux récapitulatifs (tableau IX à XIV) sous le nom de produits phylliteux et l'importance de la réflexion à  $7 \text{ \AA}$  sera précisée.

Toutefois, certains produits obtenus en présence de solutions faiblement magnésiennes et fortement calciques présentent une périodicité mieux définie suivant cet axe. Les diagrammes de rayons X montrent une réflexion à  $14 \text{ \AA}$  qui persiste après chauffage à  $300^{\circ}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , mais qui s'estompe au glycérolage. Les phénomènes thermiques sont mieux marqués que pour l'ensemble des produits précédents : les courbes d'analyse thermique différentielle présentent un violent phénomène endothermique de basse température suivi de quatre petits accidents endothermiques entre  $400^{\circ}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ . Le crochet de recristallisation est moins marqué que pour les autres produits. Les courbes thermopondérales indiquent une perte d'eau très



importante à basse température, de l'ordre de 20 % entre 0 et 200° C, à laquelle fait suite une perte de poids globale de 15 % entre 200° et 800° C qui se décompose en plusieurs tronçons séparés par des inflexions comme l'indique la figure 11. Le comportement général de ces produits les rapproche dans un certain sens des chlorites gonflantes.

c). - Les produits à 7 Å.

Ce sont les produits obtenus en présence des solutions magnésiennes les plus concentrées.

- A l'examen aux rayons X, ils présentent tous des bandes hk d'intensité analogue à ceux du groupe précédent, mais une périodicité voisine de 7 Å apparaît nettement (fig. 8). La valeur précise de cette équidistance basale permettra par la suite de définir ces produits dans le cadre des "propositions pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux" proposées par S. CAILLÈRE et S. HENIN (1957).
- Les courbes d'analyse thermique différentielle sont légèrement différentes suivant que les produits se sont formés en présence ou en l'absence de cations associés au magnésium. Elles présentent toutes un phénomène endothermique de basse température qui est plus nettement marqué lorsque les essais ont été effectués en présence de cations (produit 145, fig. 12). Vers 400° C, un phénomène endothermique plus ou moins amorti se manifeste généralement sous forme d'un crochet arrondi et peu intense. Il peut se réduire parfois à une simple inflexion ou au contraire se présenter sous forme d'un crochet à maximum aigu lorsque le produit contient de la brucite nettement exprimée (produit 411, fig. 12). Le départ de l'eau de constitution est marqué par un large crochet endothermique qui est assez souvent dédoublé (produit 410, fig. 12). Vers 800° C, dans les séries purement magnésiennes, un accident endothermique net précède généralement le pic aigu de recristallisation; dans les autres, le cation associé amorce plus tôt et étale cette recristallisation en jouant le rôle de minéralisateur.
- Les courbes thermogravimétriques indiquent trois pertes de poids :
  - 8 à 10 % de 0° à 200° C
  - 2 à 4 % de 200° à 400° C
  - 13 % environ de 400° à 800° C



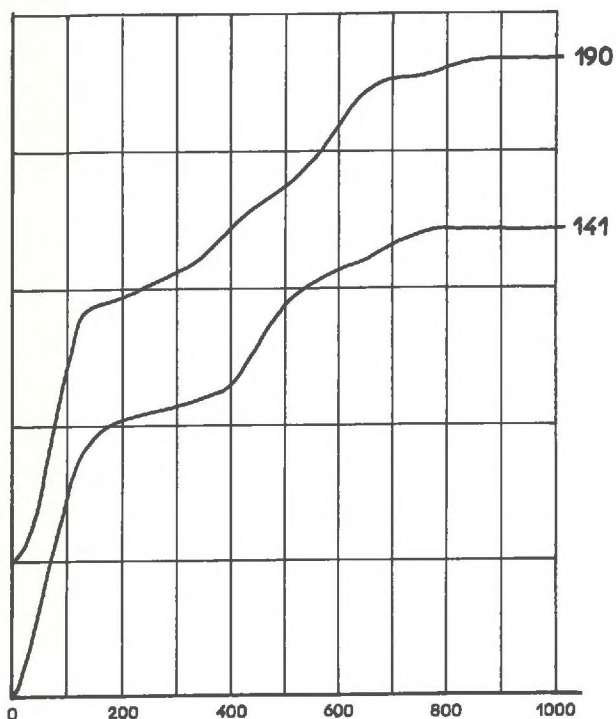


Fig. 11

Courbes d'analyses thermogravimétriques des produits obtenus en présence de fortes concentrations en calcium.

La première est rapide et s'effectue pratiquement au-dessous de  $100^{\circ}\text{C}$ . La seconde est linéaire et la troisième peut, soit se faire régulièrement, soit présenter plusieurs inflexions.

- Les analyses chimiques ont montré que ces produits contenaient de 4 à 12 % d'alumine et que leur capacité d'échange de bases était en général de 2 milli équivalents pour 100 grammes, c'est-à-dire pratiquement nulle. Elles ont permis d'établir des formules structurales de minéraux de type berthiérine accompagnés dans certains cas d'un excédent de brucite.
- Au microscope électronique (fig. 13); ces produits présentent essentiellement un habitus en petites plaquettes, sans forme particulière, empilées en amas compact. Leur dimension varie de  $1/20$  à  $1/50$  de micron environ. On pourrait les confondre avec les produits non évolués, mais par microdiffraction ils donnent des diagrammes en anneaux. On peut aussi observer des lames relativement épaisses dont les contours sont limités par de petits segments parallèles aux côtés d'un hexagone. Elles peuvent parfois prendre l'apparence d'un réseau gaufré. Un aspect plus particulier (produits 410-411) est celui "en bouquet de tulle" qui se

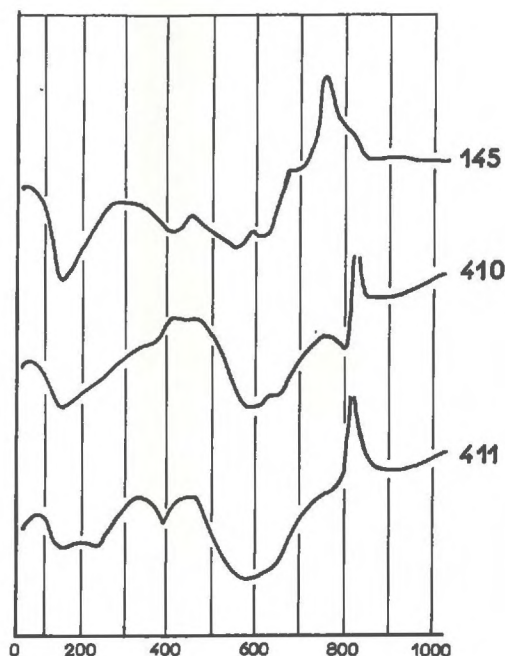


Fig. 12

Courbes d'analyse thermique différentielle

145 produit obtenu en présence de magnésium 2 N  
et de potassium 2 N

410 produit obtenu en présence de magnésium N

411 produit obtenu en présence de magnésium N  
avec addition de potasse N

manifeste lorsque le produit a pu évoluer à froid. Enfin, un habitus assez rare est celui en lames rigides et étroites dont la longueur varie de 2 à 3  $\mu$  pour une largeur de 0,2 à 0,5  $\mu$  auquel s'associent dans le produit 115 quelques rares tubes isolés.

A l'intérieur du groupe relativement homogène défini par les caractères précédents, les produits présentent de légères différences dans l'équidistance basale, tandis que les analyses chimiques effectuées montrent que la teneur en alumine est variable. Ces variations de paramètres pourraient être dues au remplacement d'un cation par un autre de taille moindre. Toutefois, les différentes données que l'on possède actuellement sur les minéraux argileux laissent penser que ce ne sont pas de simples substitutions isomorphiques, mais qu'elles peuvent avoir une influence et une signification cristallographique plus profonde.

#### Influence des substitutions.

Si l'on considère les minéraux naturels ne comportant pas de substitutions tels que la kaolinite ou l'antigorite, on constate qu'ils présentent effectivement une variation de l'équidistance basale, mais elle s'accompagne d'une variation corrélative dans le plan du feuillet (que l'on peut caractériser par le paramètre b).



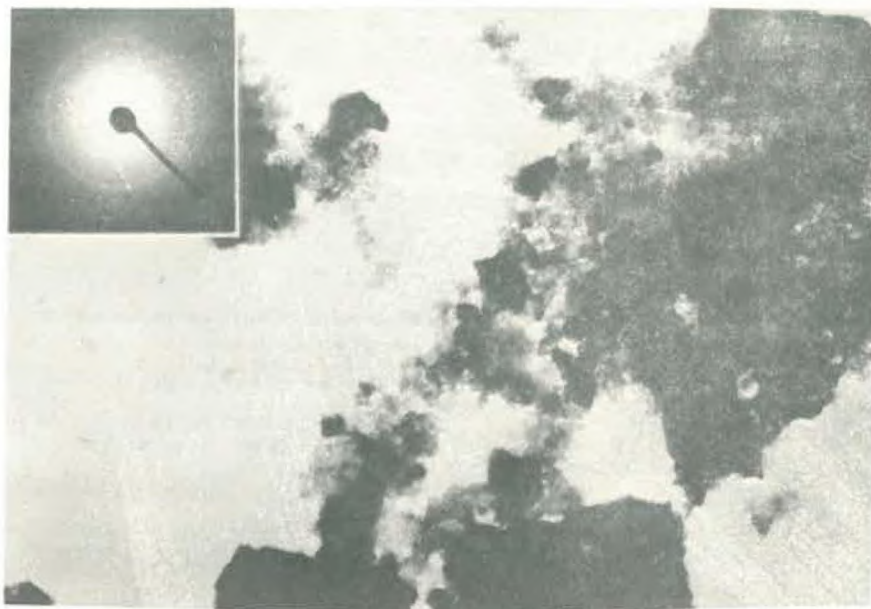


Fig. 13 a. - Aspect général en petites plaquettes (Pr. 139)

G. x 39 600

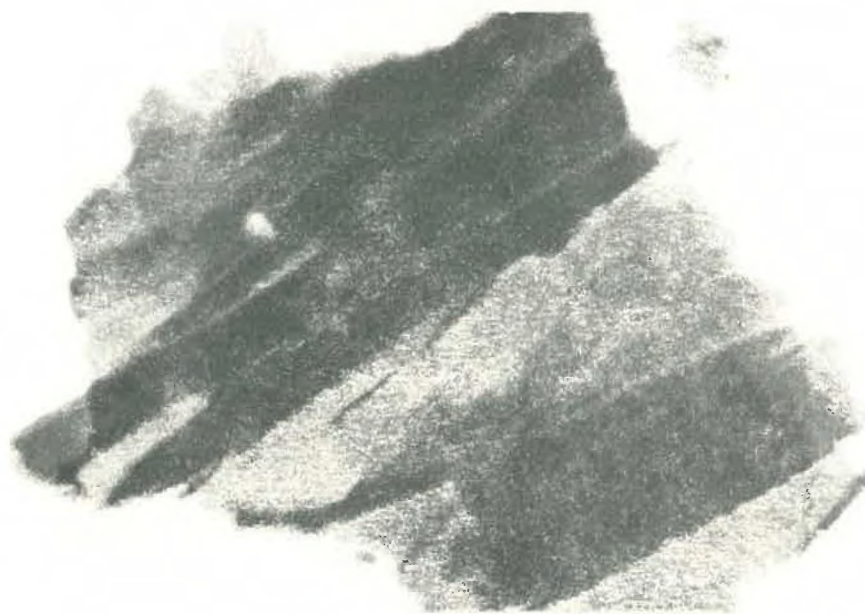


Fig. 13 b. - Lamelle épaisse avec angles de  $120^\circ$  (Pr. 139)

G. x 39 600

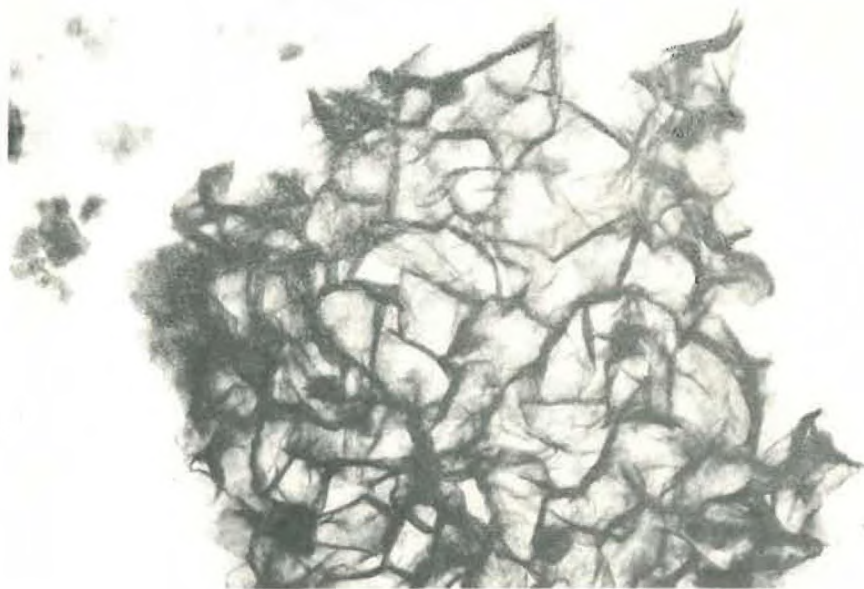


Fig. 13 c.- Habitus en réseau gaufré (Pr. 267)

G. x 19 100



Fig. 13 d.- Habitus en "bouquet de tulle" (Pr. 410)

G. x 39 600

Fig. 13.- Micrographie électroniques de produits obtenus en présence de fortes concentrations magnésiennes.



L'influence du remplacement de 3 Mg <sup>++</sup> par 2 Al <sup>+++</sup> se traduit donc par une contraction du réseau égale dans toutes les directions, mais la forme de la maille n'est pas modifiée; celle-ci peut être caractérisée par un coefficient de forme qui peut être un indice d'aplatissement  $I_A$  tel que :

$$I_A = \frac{b}{c}$$

ou  $\frac{2b}{c}$  lorsque l'équidistance basale est voisine de 14 Å.

Ceci peut aussi se représenter graphiquement en portant la longueur  $c$  (ou  $\frac{c}{2}$ ) en fonction de  $b$ . Pour les kaolinites et divers types d'antigorites, cet indice  $I_A$  est voisin de 1,25 (tableau VIII) et sur le graphique (fig. 14) les points figuratifs sont alignés sur une droite passant par l'origine ce qui montre bien la substitution a eu un effet identique dans toutes les directions.

Par contre pour des minéraux comme l'amésite, les chamosites, la greenalite et les chlorites, les substitutions ne sont pas de simples remplacements isomorphiques mais ont pour effet d'assurer la compensation des charges à l'intérieur du feuillet; ceci se traduit par une contraction préférentielle suivant l'axe  $\vec{c}$ ; les indices d'aplatissement de ces minéraux (voir tableau VIII) sont en général de l'ordre de 1,30 et leurs points figuratifs se placent au-dessous de la droite passant par l'origine et portant ceux de la kaolinite et des antigorites (fig. 14). Pour comparer les produits de synthèse obtenus à ces deux groupes de minéraux naturels, on peut utiliser soit l'indice d'aplatissement donné dans le tableau VIII, soit opérer graphiquement (fig. 15 qui est un agrandissement de la portion délimitée de la figure 14).

Sur ce graphique, les produits de synthèse se répartissent en trois groupes :

Tout d'abord, ceux obtenus en présence de solutions salines fortement concentrées qui présentent une équidistance basale anormalement élevée (7,8 Å), se situent au voisinage de minéraux tels que les métahalloysites.

D'autre part, les produits obtenus en présence de magnésium seul, se divisent en deux groupes :

- les premiers ont les équidistances normales des minéraux trioc-

<u>Minéraux naturels</u> (1) (données d'après BROWN, 1961.)		I A
1	Kaolinite (BRINDLEY et ROBINSON, 1946).....	1,25
2	Métahalloysite Missouri (BRINDLEY et ROBINSON, 1948).....	1,20
3	Métahalloysite Simla, Indes (BRINDLEY et ROBINSON, 1948).....	1,15
4	Antigorite Iles Shetland (BRINDLEY et ZUSSMAN, 1957).....	1,25
5	Antigorite moyenne de 4 échantillons (WHITTAKER et ZUSSMAN, 1956).....	1,27
6	Clino-chrysotile Zermatt (WHITTAKER et ZUSSMAN, 1956).....	1,25
7	Lizardite Cornwall (WHITTAKER et ZUSSMAN, 1956).....	1,25
8	Amésite Chester (BRINDLEY, OUGHTON et YOUELL, 1951).....	1,30
9	Chamosite Ayrshire (BRINDLEY, et YOUELL, 1953).....	1,33
10	Chamosite Northamptonshire ferreuse (BRINDLEY et YOUELL, 1953).....	1,32
11	Greenalite Mesabi (BRINDLEY in BROWN, p. 125).....	1,33
12	Penninite (BRINDLEY et ROBINSON, 1951).....	1,29
13	Leuchtenbergite (SAKAMOTO et SUDO, 1956).....	1,29
14	Chlorite (SHIROZU, 1958).....	1,33
15	Daphnite (BRINDLEY et GILLERY, 1954).....	1,32
 <u>Produits de synthèse</u>		
	Serpentine nickelifère (ROY et ROY, 1954)	1,26
	Serpentine alumineuse	1,28
 <u>Produits</u>		
	139 - 142 - 145.....	1,18
	119 - 266 - 267 - 268 - 269.....	1,25
	115 - 270 - 410.....	1,29
	409 - 411.....	1,31

Tableau VIII

Indices d'aplatissement comparés de quelques minéraux naturels et de quelques produits de synthèse.



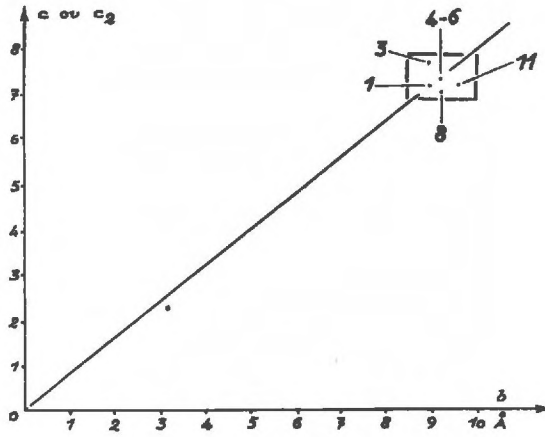


Fig. 14

Diagramme permettant d'évaluer la contraction suivant  $\bar{c}$  indépendamment de la taille du cation

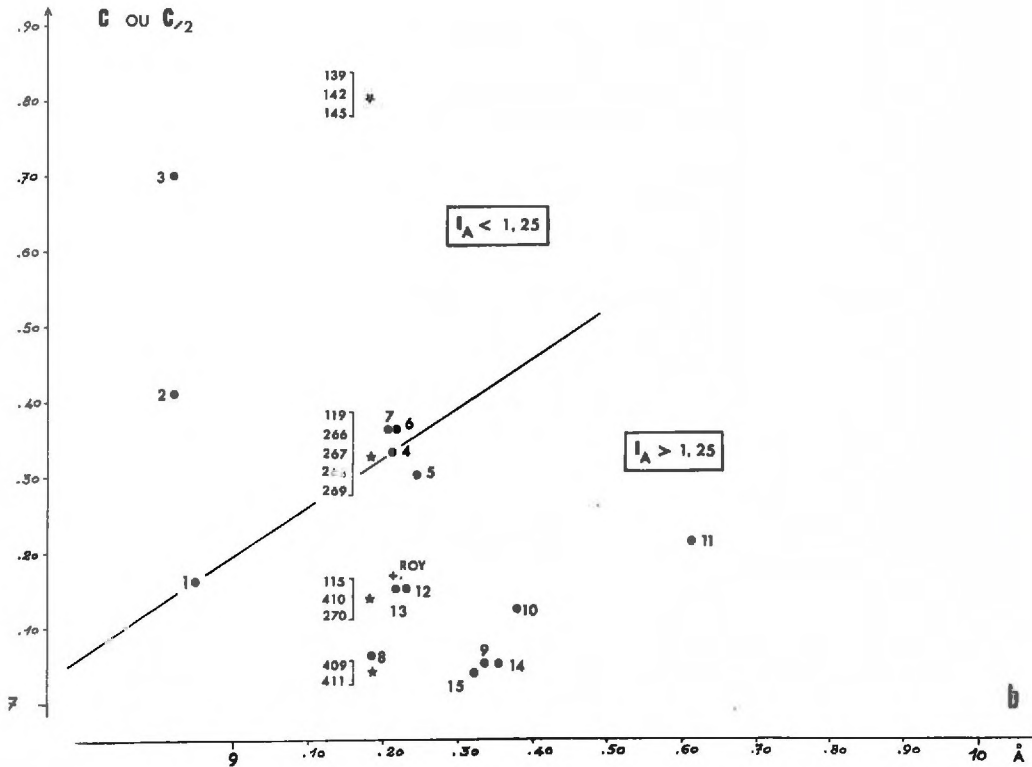


Fig. 15

Détail du domaine des phyllites 1/1  
(Agrandissement de la région encadrée sur la fig. 14)

Les produits de synthèse sont désignés par leur numéro, les minéraux naturels par leur numéro d'ordre du tableau VIII, et la serpentine aluminieuse de ROY et ROY par + ROY.

taédriques et se trouvent concentrés au voisinage des minéraux des serpentines.

- les seconds présentent une contraction du feuillet suivant l'axe c et se situent dans la zone des minéraux avec substitution; de plus les diagrammes de poudre montrent pour ces derniers une double réflexion dans la région de 1,50 Å. La plus importante est à 1,53 Å et correspond bien à la raie 060 des minéraux trioctaédriques; l'autre plus faible correspond à un écart réticulaire de 1,50 Å et elle peut être indexée 061. L'interprétation de cette raie est délicate mais je remarquerai que dans ces produits de synthèse elle ne se manifeste que lorsqu'il y a contraction du feuillet, et que dans les produits naturels, elle apparaît dans les minéraux substitués tandis qu'elle est absente dans les chrysotiles.

En ce qui concerne la nomenclature des berthiérines et des antigorites (serpentines) on peut évidemment les différencier d'après leur teneur en alumine. Seul le choix de la limite à partir de laquelle une antigorite alumineuse deviendrait une berthiérine, serait arbitraire. Toutefois, des quantités parfois non négligeables d'alumine (soit sous forme d'alumine amorphe dans le cas des produits de synthèse, soit sous forme d'impuretés dans le cas des minéraux naturels) peuvent surcharger l'analyse en exagérant le nombre des substitutions.

Aussi il semble préférable de réserver le nom de berthiérine aux minéraux pour lesquels la contraction du feuillet indique la présence d'atomes d'aluminium effectivement substitués (2 Al pour SiMg), tandis que je conserverai le terme, d'antigorite alumineuse pour les produits où l'alumine ne se manifeste que du point de vue analytique.

## B. - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Pour les six séries qui ont paru les plus démonstratives, les tableaux (IX à XIV) indiquent la nature des produits obtenus en fonction des conditions expérimentales.

Sur la figure 16, les compositions élémentaires des fractions analysées ont été portées sur un diagramme ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  ainsi que celles de quelques minéraux naturels et des gels de départ. Ce diagramme peut être considéré comme la projection sur la base anhydre des points figuratifs de ces produits dans le tétraèdre  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ .



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
A	O	traces	7,30	Ff 126 0,117 g Fg 125 0,658 g	produit non évolué avec début d'organisation produit non évolué avec début d'organisation
B	N/50	400 mg	6,80	Ff 124 0,033 g Fg 123 1,497 g	réseau phylliteux + raie à 7 Å moyenne réseau phylliteux + raie à 7 Å très faible
C	N/10	400 mg	6,60	Ff 122 0,147 g Fg 121 1,470 g	réseau phylliteux + raie à 7 Å faible réseau phylliteux + 7 Å
D	N	800 mg	6 à 7	Ftf 120 0,111 g Ff 119 1,071 g Fg 118 2,362 g Fad117 0,112 g	Antigorite alumineuse Antigorite alumineuse (Si <sub>1,83</sub> Al <sub>0,17</sub> ) (Al <sub>0,17</sub> Mg <sub>2,83</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,18 Mg(OH) <sub>2</sub> Antigorite alumineuse (Si <sub>1,75</sub> Al <sub>0,25</sub> ) (Al <sub>0,25</sub> Mg <sub>2,75</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,5 Mg(OH) <sub>2</sub> Antigorite alumineuse
E	Sat	1200 mg	5,60 à 6,80	Ftf 116 0,097 g Ff 115 1,460 g Fg 114 0,802 g	— Berthiérine (Si <sub>1,64</sub> Al <sub>0,36</sub> ) (Al <sub>0,36</sub> Mg <sub>2,64</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> Antigorite

- (1) Essais
- (2) Concentrations magnésiennes initiales
- (3) Masse totale de périclase ajoutée
- (4) pH moyen
- (5) Fractions extraites
- (6) Produits obtenus

Fad. fraction adhérente aux parois du ballon

Ff. fraction fine

Fg fraction grossière

Ftf fraction très fine

Tableau IX - DEUXIEME SERIE

1 gramme de gel A dans 2 litres de solution d'acétate de magnésium

(1)	(2)	(3)	(4)		(5)
A	O	7,70	Ft	272	produit non évolué
B	N/10	6,40	Ft	271	réseau phylliteux mal organisé
C	N	6,40	Ft	270	Berthiérine
D	2N	6,45	Ff	269	Antigorite et Berthiérine (Si <sub>1,52</sub> Al <sub>0,48</sub> ) (Al <sub>0,48</sub> Mg <sub>2,52</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,06 Mg (OH) <sub>2</sub>
			Fg	268	Antigorite alumineuse
E	Sat	6,35	Ff	267	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,58</sub> Al <sub>0,42</sub> ) (Al <sub>0,42</sub> Mg <sub>2,49</sub> ) O <sub>6,97</sub>
			Fg	266	Antigorite alumineuse

- (1) Essais
- (2) Concentrations magnésiennes initiales
- (3) pH moyen
- (4) Fractions extraites
- (5) Produits obtenus

Ft. fraction totale  
Fg. fraction grossière  
Ff. fraction fine

Tableau X - TROISIEME SERIE

1 gramme de gel B + 2 litres de solution d'acétate de magnésium  
1 mois à l'ébullition - 20 jours à froid

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)		(7)
A	2 g	O	6,30	—	Ft	406 1,550 g	produit non évolué
B	2 g	N/10	6,40 à 7,20	60	Ft	407 3,000 g	réseau phylliteux + 7 Å fort
C	10 g	N/10	6,20 à 7	75	Ft	408 9,850 g	produit non évolué + réseau phylliteux
D	2 g	N	6,10	—	Ft	409 4,700 g	Berthiérine
E	2 g	N	6,25	—	Ft	410 3,500 g	Berthiérine
F	2 g	N	6,45 à 7,45	85	Ft	411 3,650 g	Berthiérine + Brucite

- (1) Essais
- (2) Masse de gel mise en expérience
- (3) Concentrations magnésiennes initiales
- (4) pH moyen
- (5) ml de KOH. N ajoutés
- (6) Fractions extraites
- (7) Produits obtenus

Ft. fraction totale

Tableau XI - QUATRIEME SERIE

Gel B en présence de 2 litres de solution d'acétate de magnésium



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
A	O	2 N	--	--	6,60	q.s.f.p.	--	--	Ft 137 0,748	produit non évolué
B	N/10	2 N	--	--	6,35 à 7	14	--	--	Ft 138 1,502	réseau phylliteux + 7 Å moyen
C	2 N	2 N	--	--	6,50 à 6,70	20	--	--	Ft 139 5,606	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,84</sub> Al <sub>0,16</sub> ) (Al <sub>0,16</sub> Mg <sub>2,84</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,58 Mg (OH) <sub>2</sub>
D	O	--	4 N	--	6 à 7	--	q.s.f.p.	--	Ft 140 0,783	produit non évolué
E	N/10	--	4 N	--	6,20 à 6,80	--	230	--	Ft 141 1,598	"chlorite gonflante"
F	2 N	--	4 N	--	6,30 à 6,70	--	500	--	Ft 142 5,647	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,79</sub> Al <sub>0,21</sub> ) (Al <sub>0,21</sub> Mg <sub>2,79</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,47 Mg (OH) <sub>2</sub>
G	O	--	--	2 N	6,20 à 6,60	--	--	q.s.f.p.	Ft 143 0,756	produit non évolué
H	N/10	--	--	2 N	6,60	--	--	13	Ft 144 1,347	Berthiérine
I	2 N	--	--	2 N	6,60	--	--	14	Ft 145 4,718	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,74</sub> Al <sub>0,26</sub> ) (Al <sub>0,26</sub> Mg <sub>2,74</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,50 Mg (OH) <sub>2</sub>

- (1) Essais
- (2) Concentrations magnésiennes initiales
- (3) Concentration en ClNa
- (4) Concentration en Cl<sub>2</sub>Ca
- (5) Concentration en ClK
- (6) pH moyen
- (7) ml de NaOH N ajoutés
- (8) ml d'eau de chaux ajoutés
- (9) ml de KOH N ajoutés
- (10) Fractions extraites
- (11) Produits obtenus

Ft. Fraction totale

Tableau XII - CINQUIEME SERIE

1 gramme de gel A + 2 litres d'une solution d'acétate de magnésium

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
A	O	2 N	—	—	6 à 7	q.s.f.p.	—	—	Ft 184	produit non évolué
B	N/10	2 N	—	—	6,25 à 7	9	—	—	Ff 185	—
									Fad 186	
C	2 N	2 N	—	—	6,50 à 7	14	—	—	Ff 187	Antigorite alumineuse
									Fad 188	Antigorite alumineuse
D	O	—	2 N	—	6,50	—	q.s.f.p.	—	Ft 189	produit non évolué
E	N/10	—	2 N	—	6 à 7	—	220	—	Ft 190	réseau phylliteux + "Chlorite gonflante"
F	2 N	—	2 N	—	6 à 6,75	—	950	—	Ff 191	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,74</sub> Al <sub>0,26</sub> ) (Al <sub>0,26</sub> Mg <sub>2,74</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,37 Mg (OH) <sub>2</sub>
									Fad 192	Antigorite alumineuse
G n é a n t										
H	N/10	—	—	2 N	6,30	—	—	10	Fad 167	Berthiérine
									Fg 168	réseau phylliteux + Berthiérine (Si <sub>1,19</sub> Al <sub>0,81</sub> ) (Al <sub>0,81</sub> Mg <sub>2,12</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
									Ff 169	réseau phylliteux + Berthiérine (Si <sub>1,27</sub> Al <sub>0,73</sub> ) (Al <sub>0,73</sub> Mg <sub>2,21</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
I	2 N	—	—	2 N	6,50	—	—	25	Fad 170	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,58</sub> Al <sub>0,42</sub> ) (Al <sub>0,42</sub> Mg <sub>2,58</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 1,42 Mg (OH) <sub>2</sub>
									Fg 171	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,80</sub> Al <sub>0,20</sub> ) (Al <sub>0,20</sub> Mg <sub>2,80</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 1,30 Mg (OH) <sub>2</sub>
									Ff 172	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,86</sub> Al <sub>0,14</sub> ) (Al <sub>0,14</sub> Mg <sub>2,86</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,74 Mg (OH) <sub>2</sub>

- (1) Essais
- (2) Concentrations magnésiennes initiales
- (3) Concentration en ClNa
- (4) Concentration en Cl<sub>2</sub>Ca
- (5) Concentration en ClK
- (6) pH moyen
- (7) ml de NaOH ajoutés
- (8) ml d'eau de chaux ajoutés
- (9) ml de KOH ajoutés
- (10) Fractions extraites
- (11) Produits obtenus

Ft. Fraction totale  
 Fad. Fraction adhérente aux parois du ballon  
 Fg. Fraction grossière  
 Ff. Fraction fine

La perfection apparente des formules ne correspond ni aux données thermiques ni à celles des diagrammes des rayons X.

Tableau XIII - SIXIEME SERIE

1 gramme de gel B + 2 litres de solution d'acétate de magnésium



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
A	O	2 N	—	—	6	Ff 217 0,600g Fg 230	produits non évolués
B	N/10	2 N	—	—	6,10	Ft 218 0,950g	réseau phylliteux
C	2 N	2 N	—	—	6,40 à 6,70	Fg 219 1,020g Ff 220 3,950g	Antigorite alumineuse (Si <sub>1,92</sub> Al <sub>0,08</sub> ) (Al <sub>0,08</sub> Mg <sub>2,92</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,37 Mg (OH) <sub>2</sub> Antigorite alumineuse
D	O	—	2 N	—	6	Ft 221 0,770g	produit non évolué
E	N/10	—	2 N	—	6,10	Ft 222 0,870g	"Chlorite gonflante"
F	2 N	—	2 N	—	6	Fg 223 0,200g Ff 224 5,200g	Antigorite alumineuse Antigorite alumineuse (Si <sub>1,86</sub> Al <sub>0,14</sub> ) (Al <sub>0,14</sub> Mg <sub>2,86</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,16 Mg (OH) <sub>2</sub>
G	O	—	—	2 N	6	Ft 225 0,750g	produit non évolué + un peu de boehmite
H	N/10	—	—	2 N	6,35	Fg 226 0,120g Ff 227 0,850g	réseau phylliteux + 7 Å faible réseau phylliteux + 7 Å fort
I	2 N	—	—	2 N	6,30	Fg 228 0,330g Ff 229 4,800g	Antigorite alumineuse Antigorite alumineuse (Si <sub>1,59</sub> Al <sub>0,41</sub> ) (Al <sub>0,41</sub> Mg <sub>2,59</sub> ) O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 0,04 Mg (OH) <sub>2</sub>

- (1) Essais
- (2) Concentrations magnésiennes initiales
- (3) Concentration en Cl Na
- (4) Concentration en Cl<sub>2</sub> Ca
- (5) Concentration en ClK
- (6) pH moyen
- (7) Fraction extraite
- (8) Produits obtenus

Ft. Fraction totale  
Fg. Fraction grossière  
Ff. Fraction fine

Tableau XIV - SEPTIEME SERIE

1 gramme de gel A dans 2 litres de solution d'acétate de magnésium

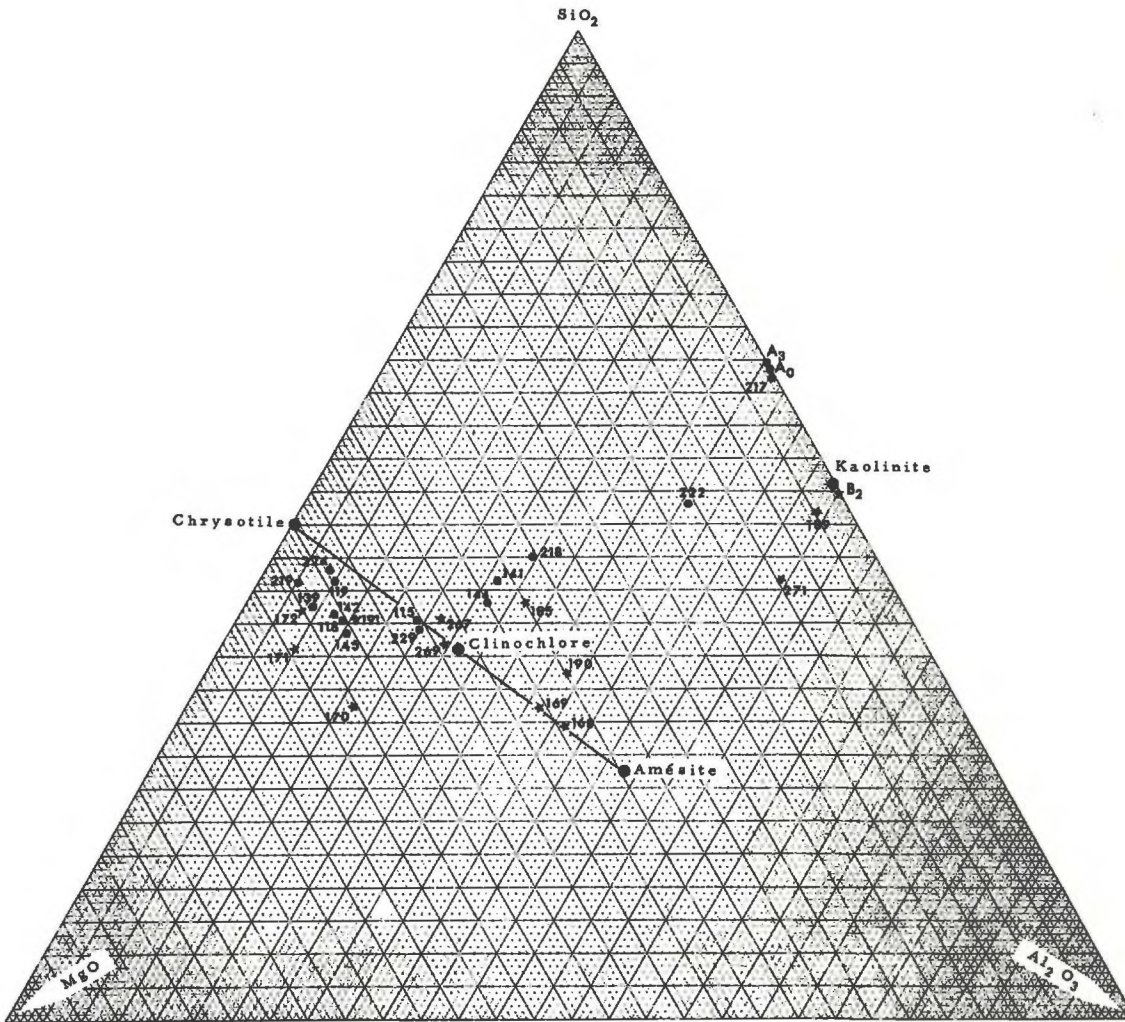


Fig. 16

Diagramme donnant les compositions de quelques produits de synthèse.  
(les coordonnées sont exprimées en % et non en nombre de moles)

- Produit obtenu à partir d'un gel A
- × Produit obtenu à partir d'un gel B



Dans le tableau XV sont consignés quelques bilans de la silice. Les données de quelques diagrammes de poudre enregistrés au diffractomètre sont insérées en annexe.

	2ème série	5ème série			7ème série
	Essai D F 118 et 119	Essai C F 139	Essai F F 142	Essai I F 145	Essai F F 224 seule
Silice recueillie	1,113	1,420	1,685	1,175	1,530
Silice apportée par le gel	0,467	0,467	0,467	0,467	0,520
Silice fournie par l'enceinte	0,646	0,953	1,218	0,708	1,010

Tableau XV

Bilans de la silice de quelques essais

## INTERPRETATION

Ces essais montrent que les gels alumino-siliciques ne subissent apparemment pas d'évolution lorsque, normalement saturés en bases, ils sont placés soit dans un milieu riche en cations non structuraux (tels que le calcium, le sodium et dans une certaine mesure, le potassium), soit dans l'eau pure. Cependant, ils sont susceptibles d'évoluer vers l'état cristallin dès qu'ils sont placés en présence d'un cation structural. Cette transformation est relativement rapide et la totalité des produits amorphes y participe pour donner des minéraux phylliteux bien cristallisés. Le cation choisi dans ces essais est le magnésium parce qu'il peut, d'une part, être employé en solution à des concentrations élevées et que, d'autre part, il joue un rôle important dans la nature.

Tous ces essais montrent qu'il joue le rôle d'un véritable "ferment structural". Lorsqu'il est absent, il ne se produit aucune évolution apparente; dès qu'il est présent sous forme utilisable on assiste à l'évolution rapide non seulement du gel mis en expérience, mais encore de l'enceinte elle-même comme le montrent les bilans de silice.

De tous les facteurs qui conditionnent la nature des produits obtenus, la concentration en magnésium est la plus importante. Le pH n'intervient que de façon secondaire, car on ne peut le faire varier que dans des limites relativement étroites. En milieu trop acide, le magnésium demeure en solution et ne peut entrer en jeu pour amorcer un édifice cristallin comme l'ont montré les essais de la première série. On ne peut pas non plus sous peine de faire précipiter des quantités importantes d'hydroxydes, atteindre un pH très élevé. Dans ces limites, les variations de celui-ci influent peu sur le comportement des autres éléments du système (silice et alumine). Aussi peut-il être considéré comme un facteur secondaire agissant seulement sur la quantité de magnésium disponible et l'influence de cette dernière est largement dominante sur celle des cations non structuraux présents en solution et celle du gel de départ.

En effet, en présence de solutions magnésiennes, les gels donnent des réseaux phylliteux qui pourraient, par nourrissage en silice, évoluer vers les saponites, mais qui sous l'effet de l'apport de magnésium constamment disponible se transforment en phyllites de type 1/1. Ce sont d'abord des berthiérines dont le nombre de substitutions (2 Al pour Si Mg) diminue au fur et à mesure de l'enrichissement en magnésium pour finalement donner de simples antigorites alumineuses.

La présence de cations associés ne modifie pas ces résultats de façon notable : elle a simplement pour effet de contrarier l'action du magnésium. En présence de ceux-ci, le domaine des réseaux phylliteux s'accroît aux dépens de celui des berthiérines tandis que pour de fortes concentrations calciques il apparaît des "chlorites gonflantes" dans une zone comprise entre celle des réseaux phylliteux et celle des berthiérines. Les produits sont en général moins bien cristallisés. Le potassium semble moins actif et ne modifie sensiblement pas les limites des divers domaines : en particulier sa présence n'a pas induit, comme l'on aurait pu s'y attendre, la formation d'argiles micacées.

Les cations associés agissent donc en quelque sorte comme des inhibiteurs ou des poisons de ce ferment d'édification des ré-



seaux phylliteux qu'est le magnésium. Très élevée pour le calcium, l'intensité de cet antagonisme décroît avec le sodium pour devenir négligeable dans le cas du potassium.

Aucune observation dans ces essais ne permet d'envisager que le gel puisse par sa nature exercer un éventuel contrôle structural sur les produits formés. Toutefois, les gels A (plus riches en silice qu'en alumine) donnent en présence de solutions faiblement magnésiennes des produits mieux cristallisés que les gels B. Sans doute faut-il attribuer la mauvaise cristallinité des produits obtenus à partir de ces derniers, à leur richesse initiale en alumine. Comme il est difficile d'obtenir des feuillets, d'une part intermédiaires entre les types di et trioctaédriques et d'autre part, fortement chargés (ROY et MERING, 1961), il semble qu'il faille attendre un enrichissement suffisant en magnésium pour qu'une structure trioctaédrique puisse se développer.

Avant d'envisager les divers mécanismes possibles de formation des minéraux phylliteux, il convient de remarquer que les bilans de silice ont montré que les récipients en cédaient des quantités non négligeables pouvant aller jusqu'à 1 gramme de  $\text{SiO}_2$  par mois pour une surface de contact de 6 à 7 dm<sup>2</sup>. En outre, la quantité de magnésium disponible était variable suivant que le pH était laissé libre ou qu'il était périodiquement ramené vers une valeur fixée par addition de bases. Enfin, l'équilibre entre le milieu et les produits formés n'était pas atteint, d'une part à cause de la température relativement basse et d'autre part, à cause de la durée forcément limitée des expériences. En effet, elles ne pouvaient se prolonger trop longtemps car l'alumine apportée par le gel se trouvait seule en quantité limitée que ce soit par rapport à la silice que pouvait fournir le ballon, ou par rapport au magnésium contenu dans la solution. Dans ces conditions, plusieurs mécanismes pouvaient jouer en même temps sans que l'un d'eux puisse prendre la prépondérance étant donnée la durée limitée des expériences et la variation des conditions de mise en jeu de certains constituants (silice et magnésium).

Quel que soit le détail des mécanismes envisagés, ces essais montrent que la formation des minéraux argileux se fait en deux temps :

- dans un premier temps, il se forme un réseau phylliteux organisé à deux dimensions.



- dans un deuxième temps, la périodicité suivant l'axe perpendiculaire s'établit en fonction des conditions du milieu.

Cette manière de voir est justifiée par le fait que les diagrammes de rayons X présentent des bandes hk normalement intenses alors que la série 00ℓ est d'intensité bien moindre et même parfois inexistante lorsque le produit est pris à un stade suffisamment précoce de son évolution. Les micrographies électroniques montrent également, dès les premiers stades, le développement de grandes lames cristallines qui donnent de très bons diagrammes de microdiffraction. Ceci prouve que ces produits sont parfaitement organisés dans le plan  $\vec{ab}$ .

Pour expliquer la formation des minéraux phylliteux, divers mécanismes ont été déjà avancés. Avant de voir dans quelle mesure ils ont pu intervenir dans ces essais et d'en proposer un autre, il faut préciser qu'ils ne doivent pas être envisagés d'une façon stricte mais comme une manière imagée d'expliquer les faits observés.

Proposé dès le début des synthèses à basse température par S. CAILLERE et S. HENIN (1961) le premier consiste à admettre qu'il précipite de la brucite sur laquelle vient s'édifier la couche tétraédrique. Une objection fréquemment faite à ce schéma est que la couche silicique ne peut se former que sur la surface brucitique et qu'ensuite la réaction se trouve bloquée. Ce mécanisme ne semble pas avoir joué un grand rôle dans ces essais car le pH était réglé de façon à éviter la précipitation de l'hydroxyde. Toutefois dans l'essai F de la quatrième série, les additions délibérées de potasse normale ont eu pour effet de précipiter des quantités notable de brucite qui a été mise en évidence sur le diagramme de rayons X (annexe) et sur la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 12). Cette brucite se présente au microscope électronique sous forme de nombreux hexagones réguliers. Un examen plus attentif montre que certains se desquament et donnent naissance à de fines lamelles qui commencent à s'enrouler et à se chiffonner. Il semble que l'on puisse suivre une évolution continue depuis l'hexagone intact jusqu'à la phyllite en bouquet de tulle (fig. 17).

Des études sur la morphologie des minéraux des serpentines ont montré qu'il existait un désaccord paramétrique important entre le paramètre b de la brucite (9,44 Å) et celui que l'on peut calculer pour une couche tétraédrique isolée (9,05 Å) (BRINDLEY, 1961). La couche tétraédrique est donc tendue sur la couche brucitique et cette tension serait en partie responsable du faciès tubulaire des chry-



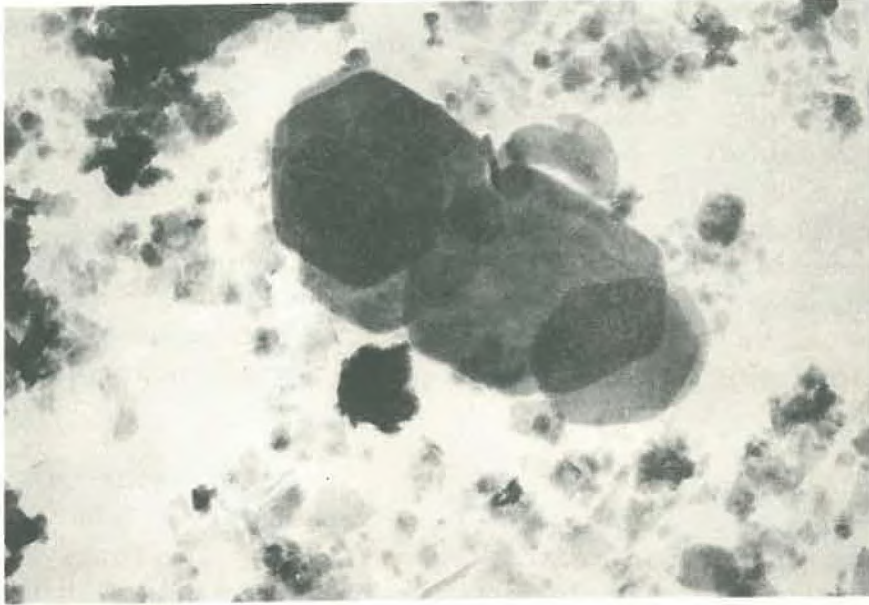


Fig. 17 a

G x 19 100

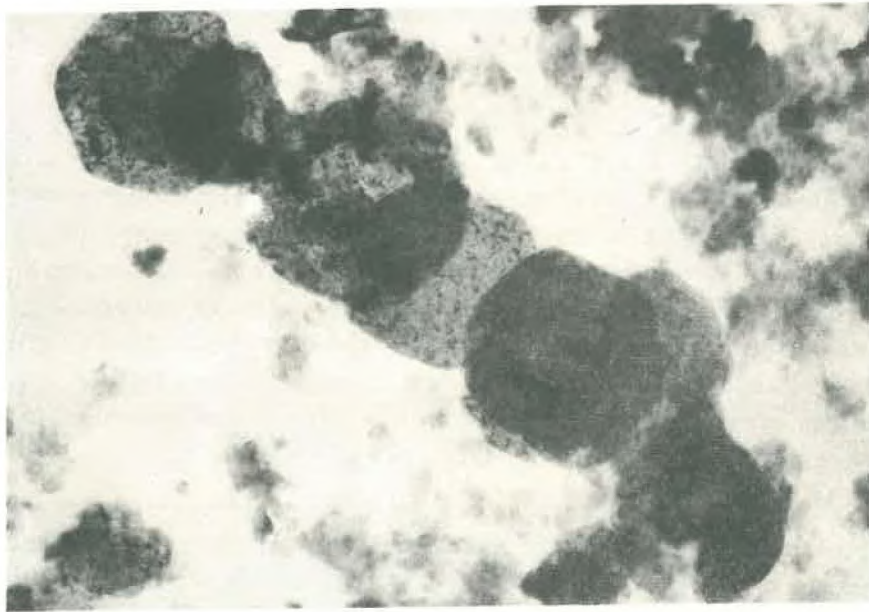


Fig. 17 b

G x 19 100

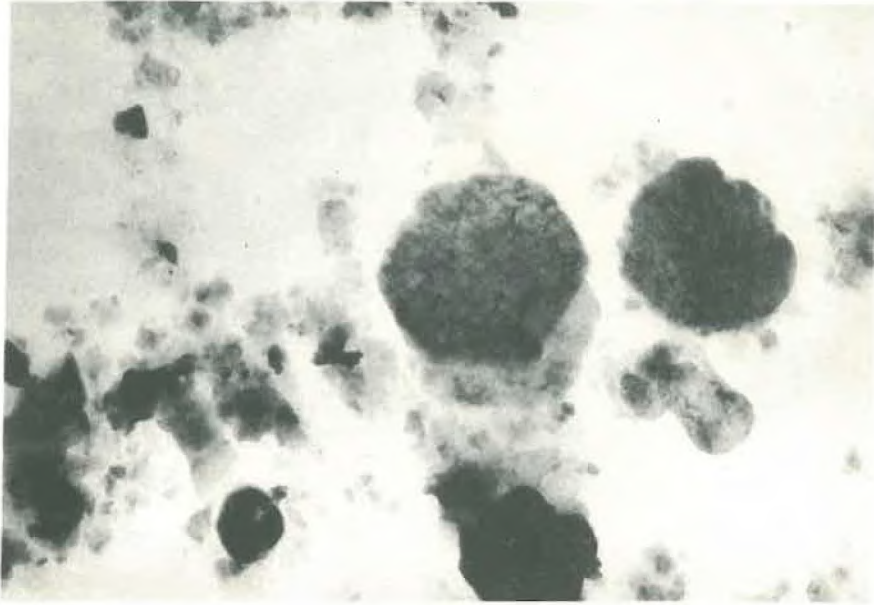


Fig. 17 c

G x 19 100

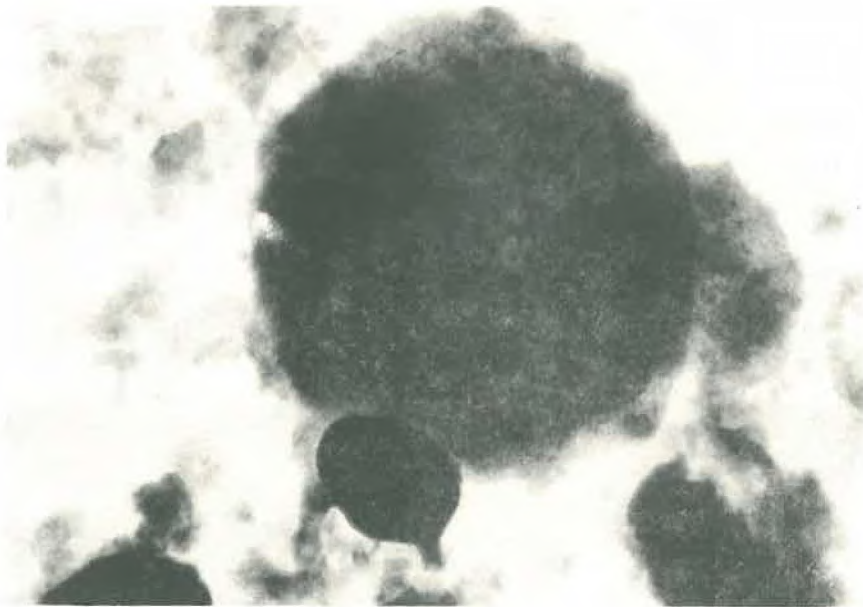


Fig. 17 d

G x 39 600





Fig. 17e

G x 39 600

Fig. 17

Passage graduel d'un hexagone de brucite à une phyllite "en bouquet de tulle"

- a.- Hexagones de brucite minces et "clairs"
- b.- Hexagones commençant à se desquamer
- c.- Au centre : deux hexagones plus altérés  
A gauche : hexagone complètement altéré et "opaque"
- d.- Masse sans forme en voie de réorganisation
- e.- Stade "bouquet de tulle"

sotiles (BATES, SAND, MINK, 1950; ROY et ROY, 1954; BATES, 1959). On peut penser qu'il en est de même ici et que les tensions résultant de l'édification d'une couche tétraédrique sur le feuillet brucitique ont tendance à l'arracher en l'enroulant : la silicification du cristallite de brucite peut donc continuer de proche en proche. Les faciès observés dans cet essai semblent infirmer l'hypothèse de l'arrêt de la réaction au feuillet superficiel. Cette objection peut être évitée en admettant que la silice vienne se fixer sur les couches brucitiques en voie d'édification jouant ainsi le rôle de cales entre ces dernières. Ainsi les couches tétraédriques peuvent se garnir ultérieurement. Cette façon de voir peut dans une certaine mesure s'appliquer à ces essais; en effet, on peut considérer que la solution magnésienne est faiblement hydrolysée et qu'il existe quelques cristallites de brucite en équilibre avec la solution. Sur ceux-ci, la silice vient se fixer pour donner des ébauches cristallines. La disparition continue des germes de brucite amène, par suite de l'hypothèse de l'équilibre d'hydrolyse, leur régénération continue et le processus peut se poursuivre. Deux faits peuvent être invoqués pour justifier cette hypothèse : d'une part la diminution du pH au début des essais, d'autre part, le fait qu'il existe des couches brucitiques incomplètement recouvertes qui ne se manifestent que d'un point de vue analytique et thermique.

L'expérience montre qu'en présence de silice et dans la gamme de pH envisagée il ne se trouve pratiquement pas d'aluminium en solution (SIFFERT, 1962). Aussi, dans le cas des berthiérines vraies qui contiennent une proportion notable d'alumine effectivement engagée dans la structure, ces processus de précipitation d'un hydroxyde phylliteux en solution ne s'appliquent plus et l'on est conduit à envisager un autre mécanisme : la réaction aurait lieu entre la solution et le gel colloïdal. Si l'on admet que l'aluminium - en partie tout au moins - se trouve au centre de tétraèdres, chacun d'eux est le siège d'un déficit de charge. Il joue donc le rôle d'un pôle attractif vis-à-vis des cations en solution qui viennent s'y fixer. Lorsqu'il se trouve du magnésium disponible en solution, il y a là un germe d'organisation et l'on assiste à un début d'organisation d'une couche phylliteuse à partir du gel et de la solution.

L'antagonisme constaté entre le magnésium et les cations associés est un argument en faveur de cette manière de voir : ils gêneraient son action en compensant le déficit de charge des tétraèdres à centre d'aluminium et cela expliquerait pourquoi les produits formés en présence de solutions fortement salines et faiblement magnésiennes ont une moins bonne cristallinité.



Quelle que soit la façon dont il entre en jeu, la présence d'un cation structural (ici le magnésium) est nécessaire à l'édification d'un réseau phylliteux qui, comme l'ont montré la diffraction des rayons X et les observations en microscopie électronique, constitue la première étape de la constitution des minéraux argileux. Dans un second temps, la périodicité suivant l'axe  $\vec{c}$  se précise en fonction des conditions du milieu. Ici aussi le magnésium joue un rôle important mais il n'est plus absolument essentiel. Pour de faibles concentrations magnésiennes, l'apport de silice l'emporte et l'on voit se former des minéraux de type saponite; cette tendance est accentuée par la présence de fortes concentrations salines, en particulier de sodium. Dans le cas du calcium, les résultats sont légèrement déviés et les produits obtenus passent de la saponite à la "chlorite gonflante" par formation de piliers brucitiques entre les feuillets. Des apports plus considérables en magnésium favorisent l'apparition des phyllites 1/1 et l'influence des cations associés se manifeste plus timidement en donnant des antigorites alumineuses dont l'équidistance basale est de 7,80 Å. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cations en saturant les déficits de charge contre-carrent la formation de berthiérines et que leur présence entre les feuillets a tendance à dilater le réseau. En présence de magnésium seul, il se forme des berthiérines vraies.

Ces essais ont abouti à la préparation d'un assez grand nombre de minéraux à 7 Å bien cristallisés qui présentent des caractères minéralogiques relativement constants dont on peut rendre compte par une "structure creuse". Pour se la représenter, il faut imaginer d'abord une succession de couches alternativement octaédriques et tétraédriques, ensuite qu'elles ne sont pas continues et ne se recouvrent que partiellement, et enfin, que l'orientation des tétraèdres de silice n'est ni uniforme comme dans le cas du chrysotile, ni régulièrement alternée comme dans le cas des chlorites vraies, mais aléatoire. De cette façon, dans un même cristallite aussi bien dans le plan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  que le long de l'axe  $\vec{c}$ , on pourra rencontrer soit des domaines "chlorite", soit des domaines "chrysotile" dirigés dans un sens ou dans l'autre, soit enfin des lacunes (fig. 18). Cette structure peut également être considérée comme une interstratification de feuillets "chlorite" et "serpentine" à couches non continues.

Ceci ne semble pas propre à ces produits de synthèse, car BRINDLEY et GILLERY (1954) en étudiant un monocristal de daphnite ont été amenés à envisager une alternance analogue (mixed-layer kaolin - chlorite structure) à la fois dans le plan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et sui-



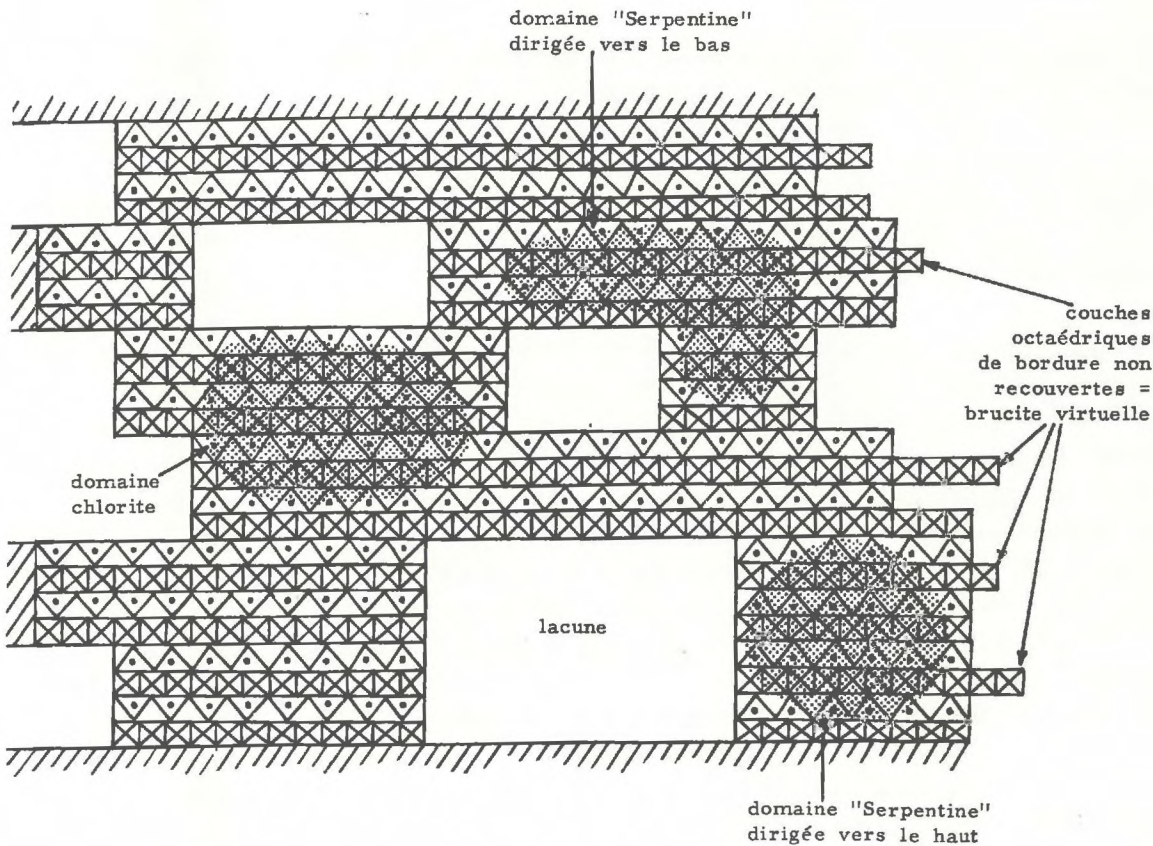


Fig. 18  
Représentation schématique de la structure "creuse".

vant l'axe  $\vec{c}$ . De même, dans des considérations générales sur les imperfections des silicates magnésiens, BRADLEY (1955) considère que la grande similitude des structures "chlorite" et "serpentine" peut conduire à leur combinaison, à la fois dans le plan du feuillet et suivant la direction perpendiculaire.

La succession parfaitement désordonnée des couches de ce modèle permet de rendre compte de l'équidistance voisine de 7 Å observée. La présence de lacunes permet d'expliquer les quantités importantes d'eau hygroscopique très faiblement liée, mises en évidence par les analyses thermiques différentielles et la thermobalance. Le dédoublement des phénomènes endothermiques de haute température peut être attribué au fait que les portions de couche octaédrique prises en sandwich à l'intérieur d'un feuillet mica ont une meilleure stabilité thermique que celles qui sont simplement entre deux feuillets mica. La thermolyse de ces feuillets donne une perte théorique de 14 % environ ce qui est en bon accord avec les per-



tes observées; les inflexions de la courbe thermopondérale ne font que traduire ces départs successifs.

Les couches octaédriques de bordure non recouvertes représentent la brucite virtuelle qu'indiquent l'analyse chimique, l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale et que ne décèle pas l'examen aux rayons X.

L'aspect plat et non tubulaire des produits obtenus peut s'expliquer par les substitutions  $2Al$  pour  $SiMg$  qui ont pour effet d'augmenter le paramètre  $b$  de la couche tétraédrique et de diminuer celui de la couche octaédrique : le désaccord paramétrique est ainsi réduit (il peut même s'annuler pour un atome d'aluminium substitué par demi-maille) (ROY et ROY, 1954, BATES, 1959). Ceci peut expliquer l'aspect en lames épaisses des berthiérines vraies. Dans notre hypothèse, cette morphologie plane peut résulter du fait que les tétraédres étant en moyenne également répartis de part et d'autre des feuillets brucitiques, les tensions se compensent. Et ceci est valable même si le produit est très peu substitué.

Enfin, il faut noter que ce modèle ne présente pas une structure polaire comme la kaolinite ou le chrysotile, mais que celle-ci est statistiquement symétrique par rapport au feuillet brucitique.

Le but principal de ces manipulations n'était pas de simuler les phénomènes naturels, mais de déterminer l'influence des différents facteurs; aussi a-t-on peu de chance de trouver dans le milieu naturel des concentrations aussi élevées que celles qui ont été utilisées. Néanmoins, on pourrait penser que dans certains bassins fermés, les solutions se concentrent par évaporation pour atteindre des valeurs semblables à celles utilisées dans ces essais. Mais en général, deux mécanismes s'opposent à ce processus : en effet, les cations solubles  $y$  sont amenés en partie grâce à l'action des acides organiques des sols et souvent en compagnie de minéraux phylliteux plus ou moins dégradés. D'une part, ces acides organiques se détruisent par oxydation : le milieu devient basique, le pH monte et l'on assiste à la précipitation de carbonates magnésiens. D'autre part, les minéraux phylliteux qui ont été "ouverts" par extraction de cations en milieu continental lessivé, tendent à les récupérer et il y a dans le cas du magnésium, formation de chlorites par aggradation, (MILLOT G. 1949 - 1964, LUCAS J. 1962).

Par contre, il est plus probable que de telles concentrations à pH voisin de la neutralité puissent être réalisées par certaines so-



lutions d'altération du sol. En effet, tous les géologues qui ont fait une étude fine de l'altération des roches basiques, ont mis en évidence la néoformation transitoire dans la zone de départ, de smectites trioctaédriques. La berthiérine magnésienne semble plus rare et n'a été signalée à ma connaissance qu'une seule fois en Corse (AVIAS J. et CAILLÈRE S., 1959). Si les serpentines sont bien connues, elles sont en général considérées comme résultant d'un autométamorphisme. Cependant, il n'est pas impensable que certaines puissent constituer les premiers stades de l'altération de roches ultra-basiques telles que les péridotites (BALL, 1964). Et ainsi la séquence (saponite - chlorite gonflante - berthiérine - antigorite alumineuse) que l'on peut établir en classant les produits obtenus en fonction de l'activité croissante du magnésium se retrouverait au contact de ces roches. Elle serait seulement inversée : l'antigorite serait le premier stade de l'altération et la saponite correspondrait à une zone déjà plus lessivée.

## CONCLUSION

Lorsqu'ils sont en présence d'un cation structural, les gels aluminosiliciques sont susceptibles d'évoluer rapidement à basse température pour donner des minéraux argileux. L'édification de ces derniers se fait en deux étapes : dans la première qui aboutit à la formation d'un réseau phylliteux bien organisé et vraisemblablement chargé, le cation structural joue un rôle essentiel. Dans la seconde durant laquelle se fixe la périodicité suivant la direction perpendiculaire, son influence est encore prépondérante à cause des fortes concentrations employées, mais elle est de même nature que celle des autres constituants du système.

Au cours de ces manipulations, le pH ne se manifeste que de façon indirecte en agissant sur les autres facteurs et en particulier sur la quantité de magnésium disponible. Les cations associés (Ca, Na, K) ne jouent qu'un rôle secondaire en gênant l'activité du magnésium.

Enfin, les gels n'exercent apparemment aucun contrôle structural. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir une quantité re-



lativement importante de produits bien cristallisés : ceux-ci sont en général du type berthiérine et leur étude a mis en évidence une contraction suivant l'axe  $\vec{c}$  qui semble résulter de l'attraction due à la compensation des charges à l'intérieur même du feuillet.

De nombreux travaux expérimentaux réalisés à basse température ont déjà montré que les minéraux argileux pouvaient soit avoir une origine résiduelle (Théorie de JACKSON), soit prendre naissance par précipitation directe à partir de solutions diluées (Théorie de CORRENS). Ce travail permet de penser que leur genèse par évolution de gels amorphes (Théorie de MATTSON) ne doit pas être exclue.

-:-

#### BIBLIOGRAPHIE

- AVIAS J. et CAILLERE S. (1959) - Sur la présence en Corse d'un fer nickelé du groupe de la josephinite.  
C. R. Acad. Sci., 248, p. 118-120.
- BALL D. F. (1964) - Saponite and lizardite veins on the island of Rhum.  
Clay Minerals Bulletin, Vol. 5, n° 32, p. 434-442.
- BATES T. F. (1959) - Morphology and crystal chemistry of 1 : 1 layer lattice silicates.  
Amer. Min., 44, p. 78-114.
- BATES T. F., SAND L. B. et MINK J. F. (1950) - Tubular crystals of chrysotile asbestos.  
Science, 111, p. 512-513.
- BEMMELEN Van (1888) - in GRIM R. E. (1953)  
Clay Mineralogy, p. 13. Mc Graw-Hill Book company.
- BRADLEY W. F. (1955) - Structural irregularities in hydrous magnesium silicates.  
Clays and Clay Minerals, p. 324-334, Pub. 395,  
Nat. Acad. Sci. Nat Res. Coun. Washington.

- BRINDLEY G. W. (1961) - Kaolin, Serpentine and kindred minerals.  
The X - ray identification and crystal structures of clay minerals (Brown ed).  
Mineralogical Society - London, p. 51-131.
- BRINDLEY G. W. et GILLERY F. H. (1954) - Mixed-layer kaolin chlorite structure.  
Clays and Clay Minerals, p. 349-357, Pub. 327.  
Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Coun, Washington.
- BROWN G. (1961) - The X - ray identification and crystal structures of clay minerals.  
Mineralogical Society - London,
- CAILLERE S. et HENIN S. (1957) - Propositions pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux.  
Bull. Gr. Fr. Argiles, nelle série, n° 4, p. 77-83.
- CAILLERE S. et HENIN S. (1961) - Vue d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux phylliteux à basse température.  
Act. Coll. Int. C.N.R.S., 105, p. 31-43.
- CAILLERE S. et HENIN S. (1963) - Minéralogie des Argiles.  
Masson (édit.) Paris, 355 p.
- CAILLERE S., HENIN S. et ESQUEVIN J. (1953) - Synthèse à basse température de phyllites ferrifères.  
C. R. Acad. Sci., 237, p. 1724-1726.
- CAILLERE S., HENIN S. et ESQUEVIN J. (1955) - Synthèse à basse température de quelques minéraux ferrifères (silicates et oxydes).  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 78, p. 227-242.
- CAILLERE S., HENIN S., ESQUEVIN J. (1956) - Etude de quelques silicates nickélifères naturels et de synthèse.  
Bull. Gr. Fr. des Argiles, 12, p. 21-31.
- CAILLERE S., HENIN S., ESQUEVIN J. (1957) - Synthèse des minéraux argileux.  
Bull. Gr. Fr. Argiles, nelle série, n° 4, p. 67-76.



- CAILLERE S., HENIN S., ESQUEVIN J. (1958) - Synthèse des argiles cobaltifères.  
Clay Min. Bull., Vol. 3, n° 19, p. 232-238.
- CAILLERE S., HENIN S. et GUENNELON R. (1949) - Transformation expérimentale du mica en divers types de minéraux argileux par séparation des feuillets.  
C. R. Acad. Sci., 220, p. 1741-1742.
- CAILLERE S., HENIN S. et MERIAUX S. (1948) - Transformation expérimentale d'une montmorillonite en une phyllite à 10 Å type illite.  
C. R. Acad. Sci., 226, p. 680-681.
- CAILLERE S., HENIN S. et MERING J. (1947) - Passage expérimental de la montmorillonite à une phyllite à équidistance stable de 14 Å.  
C. R. Acad. Sci., 224, p. 842-843.
- DUCHAUFOUR Ph. (1965) - Précis de Pédologie (2ème édition)  
Masson, Paris.
- ESQUEVIN J. (1955) - Synthèse de montmorillonites zincifères.  
C. R. Acad. Sci., 241, p. 1485-1486.
- ESQUEVIN J. (1956, a) - Synthèse de berthiérine zincifère.  
C. R. Acad. Sci., t. 242, p. 2967-2969.
- ESQUEVIN J. (1956, b) - Synthèse de phyllites zincifères.  
Bull. Gr. Fr. des Argiles, nelle série, n° 3, p. 23-27.
- ESQUEVIN J. (1957) - Sur la composition minéralogique des moresnetites et l'existence probable d'une nouvelle phyllite zincifère.  
C. R. Acad. Sci., 244, p. 215-217.
- ESQUEVIN J. (1960) - Les silicates de zinc. Etude des produits de synthèse.  
Ann. Agr. série A, vol. II, n° 5, p. 497-556.
- GASTUCHE M. C., FRIPIAT J. J., et de KIMPE C. (1961) - La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. Aspect colloïdal.  
Act. Coll. Int. C.N.R.S., n° 105, p. 59-65.

- GASTUCHE M. C. et de KIMPE C. (1961) - La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. II. Aspect cristallin. Act. Coll. Int. C.N.R.S., n° 105, p. 67-81.
- HENDRICKS S. B. et FRY W. H. (1930) - The results of X - ray and microscopical examinations of soils colloids. Soil. Sci. 29, p. 457-478.
- HENIN S. (1954) - Nouveaux travaux concernant la synthèse des minéraux argileux. Act. Cong. Int. Sci. Sol., vol. II, p. 505-508.
- HENIN S. (1957) - Essais de synthèse des minéraux argileux à partir de gels de silice. C. R. Acad. Sci., t. 244, p. 225-227.
- HENIN S. et ROBICHET O. (1953) - Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température. C. R. Acad. Sci., 236, p. 517-519.
- HENIN S. et ROBICHET O. (1954) - Nouveaux résultats concernant la préparation des minéraux argileux au laboratoire, synthèse de l'antigorite. C. R. Acad. Sci., t. 238, p. 2554-2556.
- KELLEY W. P., DORE W. H. et BROWN S. M. (1931) - The nature of the base-exchange material of bentonites, soils and zeolites as revealed by chemical and X - ray analyses. Soil Sci., 31, p. 25-45.
- LAGACHE M., WYART J. et SABATIER G. (1961) - Dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de CO<sub>2</sub> à 200° C. C. R. Acad. Sci., t. 253, p. 2019-2022.
- LAGACHE M., WYART J. et SABATIER G. (1961) - Mécanisme de la dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de CO<sub>2</sub> à 200° C. C. R. Acad. Sci., t. 253, p. 2296-2299.
- LAGACHE M., WYART J. et SABATIER G. (1963) - Sur la formation de la kaolinite par altération de l'albite à 200° C en présence de CO<sub>2</sub>. C. R. Acad. Sci., t. 256, p. 2501-2503.



- LE CHATELIER (1887) - Action de la chaleur sur les argiles.  
C. R. Acad. Sci., t. 104, p. 1443-1446.
- LUCAS J. (1962) - La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation.  
Etude sur les argiles du Trias. Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lor., 23, 202 pages.
- MACKENZIE R. C. (1957) - The differential thermal investigation of clays.  
Mineralogical Society, London.
- MATTSON S. (1938) - The constitution of the pedosphere.  
Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden. 5, p. 261-276.
- MATTSON et Al. (1929.) - The laws of soil colloidal behaviour.  
Soil Sci.
- MAUGUIN Ch. (1928) - Etude des micas au moyen des rayons X.  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 51, p. 285-332.
- MAUGUIN Ch. (1930) - La maille cristalline des chlorites.  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 53, p. 279-299.
- MERING J. (1961) - Discussion in Coll. Int. C.N.R.S. n° 105, p. 95.
- MILLOT G. (1949) - Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses.  
Thèse Sci. Nancy et Géol. Appl. Prospec. Min., 2, n° 2, 3,4, p. 1-352.
- MILLOT G. (1964) - Géologie des argiles. Masson 500 pages.
- OBERLIN A. et TCHOUBAR C. in MAGNAN (1961) - Traité de microscopie électronique.  
Hermann (édit.), Paris.
- ORCEL J. (1927) - Recherches sur la composition chimique des chlorites.  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 50, p. 75-426.
- PAULING L. (1930) - The structures of the micas and related minerals.  
Proc. Nat. Acad. Sci., 16, p. 123-129.

- PAULING L. (1930) - The structure of the chlorites.  
Proc. Nat. Acad. Sci., 16, p. 578.
- ROY R. (1961) - The preparation and properties of synthetic clay minerals.  
Coll. Int. C.N.R.S., 105, p. 85-98.
- ROY D. M. et ROY R. (1954) - Formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicates minerals.  
Amer. Min. 39, p. 957-975.
- SEDLITSKI I.D. (1937) - Genesis of minerals from soil colloids of the montmorillonite group.  
C.R. Acad. Sci., U.R.S.S., 17, p. 375-377.  
in GRIM (1953) op. cite.
- SIFFERT B. (1962) - Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles.  
Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine, n° 21, 86 pages.
- SIFFERT B. et WEY R. (1961) - Sur la synthèse de la kaolinite à température ordinaire.  
C.R. Acad. Sci., t. 253, p. 142-144.
- SIFFERT B. et WEY R. (1962) - Sur la synthèse d'une sépiolite à température ordinaire.  
C.R. Acad. Sci., t. 254, p. 1460-1462.
- SMITH J.V. (1954) - Review of Si-O and Al-O distances.  
Act. Cryst., 7, p. 479-491.
- STREMME (1911) - in GRIM R.E. (1953).  
Clay Mineralogy, p. 13.  
Mc Graw Hill Book company.
- WAY J.T. (1852) - On the power of soils to absorb manure.  
J. Roy Agr. Soc. (England), 13, p. 123-143.  
Cite in GRIM (1953), Clay Mineralogy.
- WYART J., OBERLIN A. et TCHOUBAR C. (1963) - Etude en microscopie et microdiffraction électronique de la boehmite formée lors de l'altération de l'albite.  
C.R. Acad. Sci., 256, p. 554-555.



DIAGRAMMES DE POUDRE DE PRODUITS

de la deuxième série

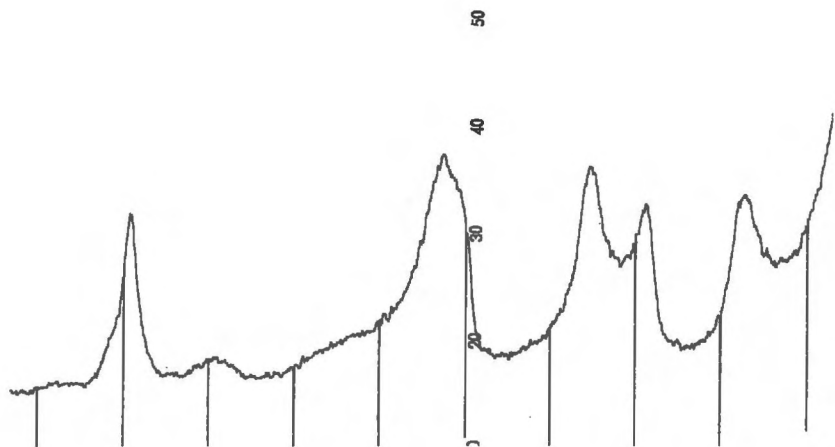
119	115	h k l
	7,8 halo m	
7,33 F	7,14 TF	001
b [ 4,56 F	b [ 4,60 TF	
s [ 4,48	s [ 4,52	02ℓ
3,67 F	3,57 <sup>⊕</sup> TF	002
b [ 2,60 F	b [ 2,62 TF	
s [ 2,49	s [ 2,48	20ℓ
	1,94 f	
1,70 h	1,71 h	
1,53 <sup>⊖</sup> F	1,53 F	060
	1,49 f	061

b : bord  
s : sommet ] de la bande de diffusion

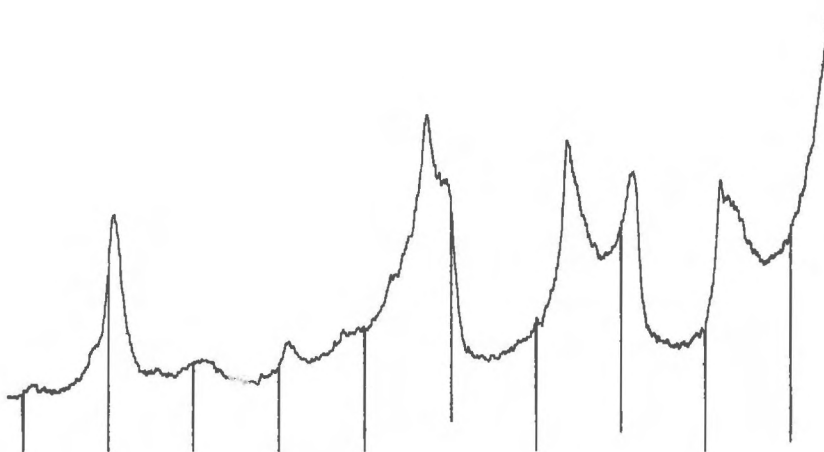
⊕ : dissymétrique du côté des petits angles de Bragg

⊖ : dissymétrique du côté des grands angles de Bragg

h : halos larges et faibles



119



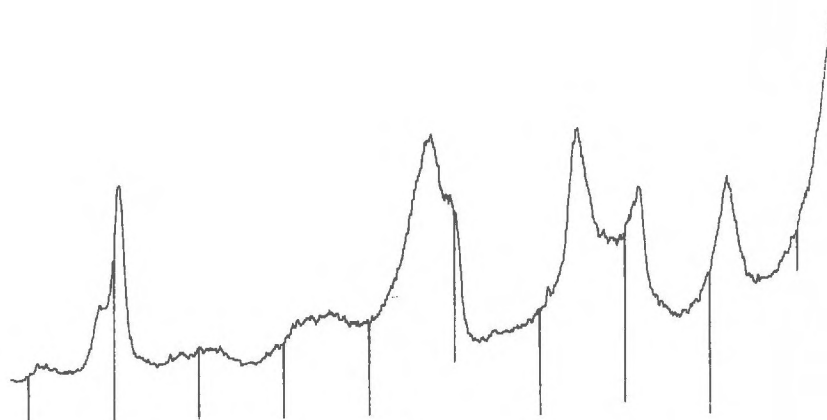
115

Diffractogrammes de produits de la deuxième série.

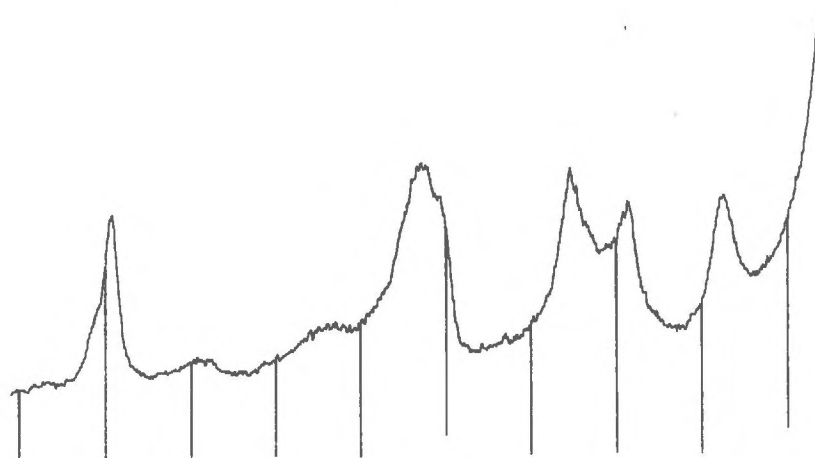
Rayonnement  $k\alpha$  du cobalt

Graduation de 4 en 4 degrés  $\theta$ .

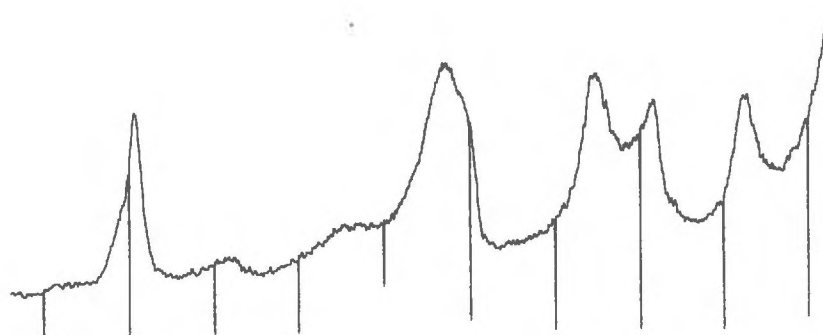




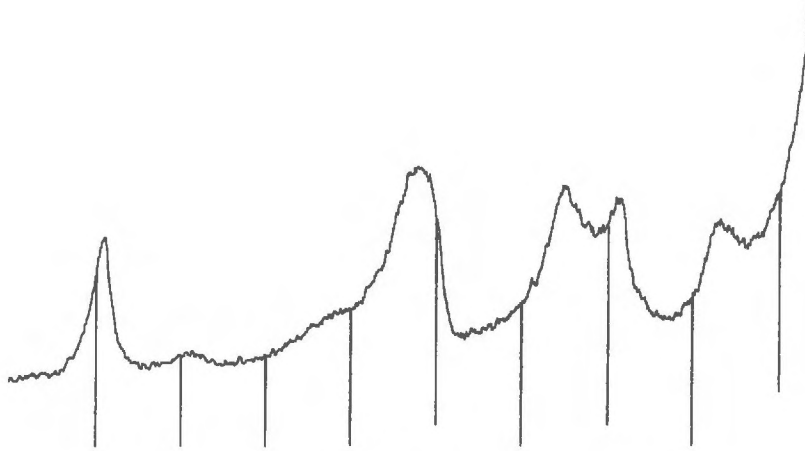
270



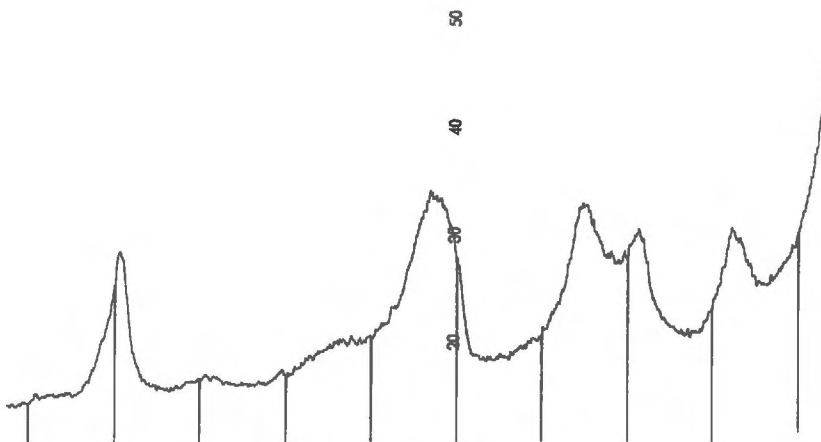
269



268



267



266

Diffractogrammes de produits de la troisième série.



DIAGRAMMES DE POUDRE DE PRODUITS

de la quatrième série

h k l	409	410	411
	12,5 hf		
001	7,03 F	7,14 mF	7,04 F
	ep 6,12 m		4,77 (B001) m
02ℓ	b [ 4,60 F	b [ 4,60 mF	b [ 4,60 m
	s [ 4,52	s [ 4,52	s [ 4,52
	4,00 F		
002	3,57 TF	3,64 F	3,62 F
20ℓ	b [ 2,63 F	b [ 2,61 F	b [ 2,63
	s [ 2,47	s [ 2,48	s [ 2,47 F
			2,36 (B101) m
	1,95 h	1,95 h	1,95 h
			1,79 (B102) f
	1,71 h	1,71 h	1,71 h
			1,57 (B110) f
060	1,53 TF	1,53 F	1,53 F
061	1,49 m	ep 1,49	(1) 1,49 (B111) m

hf : halo flou

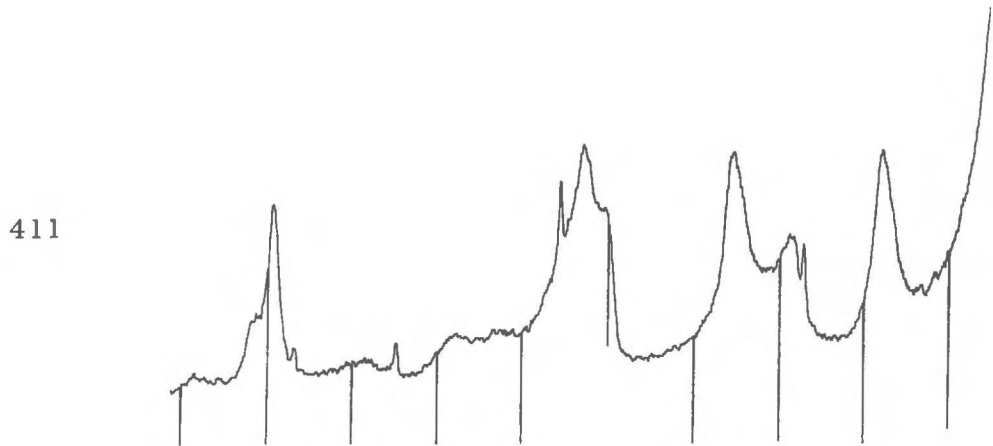
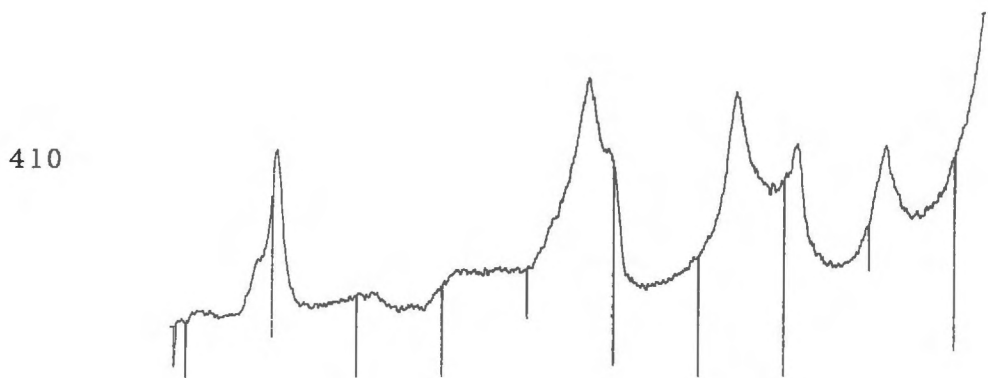
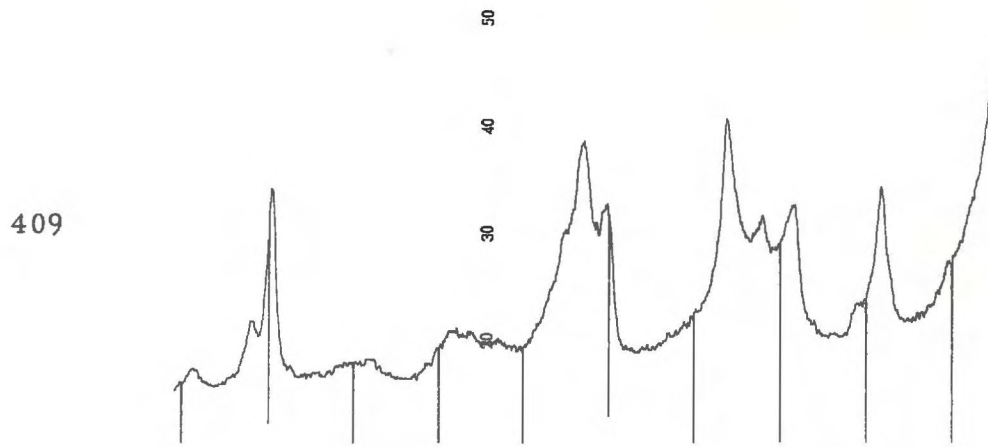
b : bord et sommet de la bande  
s :

ep : épaulement

B (h k l) réflexion (h k l) de la brucite

(1) : contribution partielle possible de la réflexion 111 de la brucite

h : halos larges et faibles



Diffractogrammes de produits de la quatrième série

Rayonnement  $k\alpha$  du cobalt

Graduation de 4 en 4 degrés  $\theta$



DIAGRAMMES DE POUDRE DE PRODUITS  
de la cinquième série

139	142	145(1)	h k ℓ
7,8 TF	7,8 TF	7,9 TF	001 <sup>⊕</sup>
b [ 4,60 s [ 4,49 mF	b [ 4,60 s [ 4,49 F	b [ 4,58 s [ 4,45 F	02ℓ
d [ 3,92 [ 3,70 F	d [ 3,97 [ 3,70 F	d [ 3,95 [ 3,70 F	002 <sup>⊕</sup>
b [ 2,61 s 2,58 F ep [ 2,47	b [ 2,61 s 2,58 F ep [ 2,47	b [ 2,61 s 2,57 F ep [ 2,47	20ℓ
1,70 h	1,70 h	1,70 h	—
1,53 F	1,53 F	1,53 F	060

b : bord  
s : sommet  
ep : épaulement ] de la bande

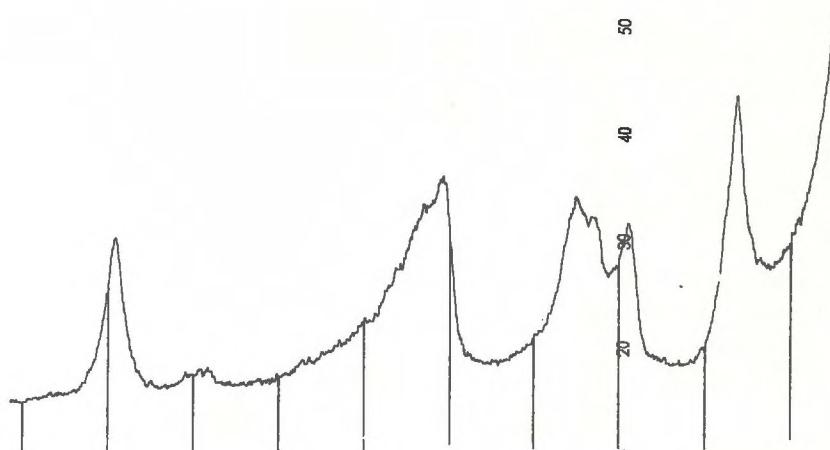
h : halo large et faible

d : doublet mal résolu

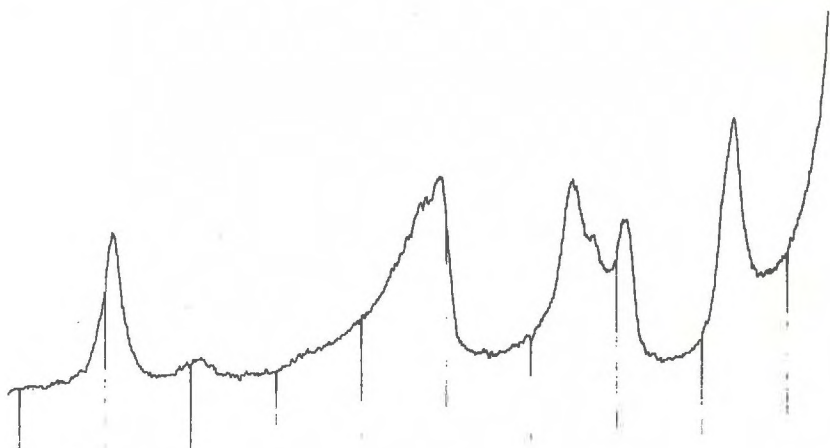
⊕ : la série 00ℓ présente des raies larges à la base

(1) : les bords et les sommets des bandes h k sont moins vifs que pour 139 et 142

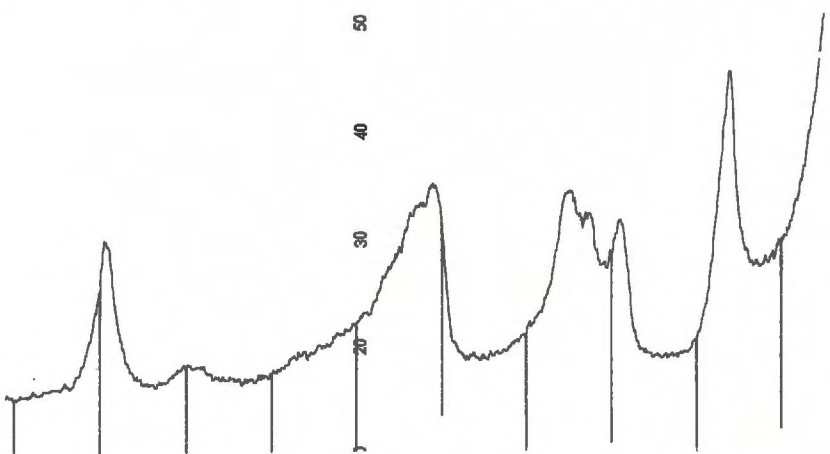
139



142



145



Diagrammes des produits de la cinquième série obtenus en présence de solutions fortement magnésiennes.

Rayonnement  $k\alpha$  du cobalt  
Graduation de 4 en 4 degrés  $\Theta$



- T A B L E D E S M A T I E R E S -

	pages
INTRODUCTION .....	1
- Evolution du concept d'argile.	
- Les trois hypothèses de la genèse des minéraux argileux.	
LES FAITS EXPERIMENTAUX .....	6
- Milieu de synthèse .....	6
- Conduite des essais .....	8
A. Le magnésium est le seul cation en solution .....	8
B. Le magnésium est associé à d'autres cations en solutions .....	9
- Les méthodes d'étude .....	11
A. Rayons X .....	12
B. Méthodes thermiques .....	14
C. Analyse chimique .....	16
D. Capacité d'échange de bases .....	16
E. Formules structurales .....	16
F. Etude par absorption infra-rouge .....	20
G. Microscopie et microdiffraction électroniques .....	20
- Etude des gels de départ .....	21
A. Préparation .....	21
B. Composition chimique .....	21
C. Etude aux rayons X .....	22
D. Etudes thermiques .....	23
E. Spectres d'absorption infra-rouge .....	25
F. Microscopie électronique .....	26
G. Conclusions sur les produits de départ .....	26
- Etude des produits de synthèse obtenus .....	28
A. Les divers produits obtenus .....	29
a) les produits non organisés .....	29
b) les produits organisés à deux dimensions .....	29
c) les produits à 7 Å .....	33
B. Résultats expérimentaux .....	41
INTERPRETATION .....	50
CONCLUSION .....	61
BIBLIOGRAPHIE .....	62

- TABLE DES FIGURES -

	pages
Fig. 1 Montage utilisé .....	13
Fig. 2 Largeur de raie et influence de la position de l'échantillon .....	15
Fig. 3 Spectres de rayons X des gels de départ .....	23
Fig. 4 Courbes d'analyse thermique différentielle des gels de départ .....	24
Fig. 5 Spectres d'absorption infra-rouge .....	25
Fig. 6 Micrographies électroniques des gels de départ .....	27
Fig. 7 Aspect finement botryoïde du produit 272 .....	29
Fig. 8 Comparaison de l'intensité des bandes hk et de celles des raies 00l .....	30
Fig. 9 Courbes thermiques du "réseau phylliteux" .....	31
Fig. 10 Micrographies et microdiffraction électronique de produits obtenus en présence de faibles concentrations magnésiennes .....	35
Fig. 11 Courbes d'analyse thermogravimétrique des produits obtenus en présence de fortes concentrations en calcium .....	36
Fig. 12 Courbes d'analyse thermique différentielle (145-410-411) .....	37
Fig. 13 Micrographies électroniques de produits obtenus en présence de fortes concentrations magnésiennes .....	39
Fig. 14 Diagramme permettant d'évaluer la contraction suivant $\bar{c}$ indépendamment de la taille du cation .....	42
Fig. 15 Détail du domaine des phyllites 1 : 1 .....	42
Fig. 16 Diagramme donnant les compositions de quelques produits de synthèse .....	49
Fig. 17 Passage graduel d'un hexagone de brucite à une phyllite "en bouquet de tulle" .....	56
Fig. 18 Représentation schématisée de la "structure creuse" .....	59



- DEUXIEME THESE -

(sujet)

INTERET DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE  
POUR L'ETUDE DES ARGILES

VU :

Le Président de la Thèse  
Y. MILON

VU :

Le Directeur de Thèse  
H. CURIEN

VU et APPROUVE

RENNES, le 28 Mai 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BOCLE

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 251/F3/AM

RENNES, le 21 Juin 1965

Le Recteur de l'Académie de RENNES

H. LE MOAL

Achévé d'imprimer

Société Géologique et Minéralogique de Bretagne

Institut de Géologie de Rennes

Octobre 1966

Dépôt légal  
1966 4ème trimestre