

50376
1965
61

50376
1965
61

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES NATURELLES
(MINERALOGIE)

ESSAIS DE DETERMINATION DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX



Président du jury: G. WATERLOT, Professeur.

Examineur: C. DELATRE, Professeur.

Examineur: J. PROUVOST, Professeur.

Présenté à LILLE par: F. GUILMAIN

le 29 MAI 1965

SCD LILLE 1



D 030 272087 6

00884
4130
61

50376
1965
61

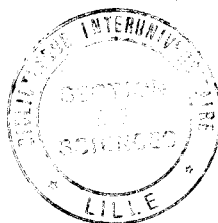
UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES NATURELLES

(MINERALOGIE)

ESSAIS DE DETERMINATION DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX



Président du jury: G.WATERLOT, Professeur.

Examineur: C.DELATRE, Professeur.

Examineur: J.PROUVOST, Professeur.

Présenté à LILLE par: F.GUILMAIN

le 29 MAI 1965

I	- Introduction
2	- <u>CHAPITRE I - Propriétés, structure et classification des minéraux argileux.</u>
2	I. <u>Propriétés des Argiles</u>
	a) Plasticité
	b) Propriétés absorbantes
	c) Comportement au chauffage
3	II. <u>Structure des Minéraux argileux</u>
	a) Constitution des Argiles
	b) Arrangement des constituants en couches
	c) Le feuillet
	d) Relation feuillets, espaces interfoliaires
6	III. <u>Classification des Minéraux phylliteux</u>
8	- <u>CHAPITRE II - Les moyens d'investigation mis à notre disposition</u>
8	I. <u>Analyse thermique différentielle</u>
	a) Principe
	b) Application de ce principe à l'étude des argiles
	c) Action de la chaleur sur les grandes familles de la classification
13	II. <u>Analyse par le rayonnement X</u>
	a) Principe
	b) Application aux minéraux argileux
	c) Description de l'appareil
	d) Application à l'étude des argiles
19	- <u>CHAPITRE III. Détermination de quelques argiles</u>
19	I. <u>Origine des échantillons</u>
	a) Argiles du Secondaire
	b) Argiles du Tertiaire
19	II. <u>Préparation des échantillons</u>
	a) Désaggrégation et dispersion
	b) Flocculation
22	III. <u>Détermination des échantillons : résultats obtenus</u>
	a) Argile wealdienne (rouge)
	b) Argile wealdienne panachée
	c) Argile du Gault
	d) Argile de Roubaix
	e) Argile de Phalempin

INTRODUCTION

Pour le géologue, l'argile est une formation sédimentaire : argile grise, argile à silex, plastique etc.... C'est une roche.

Pour le minéralogiste, la définition est beaucoup plus précise car l'argile du géologue renferme de nombreux minéraux tels que quartz, calcite, oxyde de fer etc... et des minéraux argileux qui constituent une famille de silicates.

L'objet de cette étude est de distinguer ces différents minéraux argileux dans quelques échantillons de roches argileuses.

CHAPITRE I

PROPRIETES, STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX

I. PROPRIETES DES ARGILES

a) Plasticité

L'une des propriétés fondamentales des argiles est la plasticité. A. Atterberg a montré que seuls des éléments présentant un caractère lamellaire ont cette propriété, lorsqu'ils sont humides ou imprégnés de certaines substances. Cette plasticité est due au glissement des lamelles les unes sur les autres avec l'aide d'un liquide interlamellaire.

Pourtant certains liquides comme l'acide acétique font baisser cette plasticité. Le liquide interlamellaire est donc autre chose qu'un support de glissement. On peut songer dès maintenant à des liaisons liquide-lamelles.

b) Propriétés absorbantes

Les argiles peuvent absorber, outre l'eau, d'autres substances, comme les graisses etc... et ces propriétés sont utilisées dans l'industrie: détachants, décoloration des pétroles bruts. Th. Way a montré d'autre part qu'elles étaient susceptibles de fixer ou d'échanger différents cations avec les solutions en présence (grâce à leur caractère lamellaire qui leur confère une grande surface).

c) Comportement au chauffage

L'analyse thermopondérale est basée sur la perte de poids d'un minéral argileux à des températures caractéristiques.

H. Le Chatelier en enregistrant les variations de températures dans une argile au cours d'un chauffage continu a montré la possibilité d'une reconnaissance rapide. C'est le principe de l'analyse thermique différentielle.

Comme pour la plasticité et les propriétés absorbantes, le comportement des minéraux argileux au chauffage est étroitement lié à leur structure.

Avant de commencer l'étude de quelques échantillons, il est intéressant de connaître la structure des minéraux phylliteux afin de diriger notre travail.

II. STRUCTURE DES MINÉRAUX ARGILEUX

a) Constitution des argiles

Les chimistes ne sont pas arrivés à l'établissement d'une formule moléculaire satisfaisante, malgré toutes les tentatives d'explications par les théories de la chimie moderne. C'est alors que l'on a abandonné l'idée de molécule pour les minéraux argileux. Comme presque tous les minéraux, la notion de molécule a dû être remplacée par celle de maille élémentaire. C'est la constitution de cette maille qui est caractéristique du groupe des minéraux argileux ainsi que l'arrangement de ces mailles.

Ch. Mauguin et L. Pauling par l'emploi des rayons X ont pu déterminer la structure de ces minéraux, inconnue jusqu'alors à cause de l'extrême finesse des particules (taille $< 2\mu$).

b) Arrangement des constituants en couches

L'analyse chimique des minéraux argileux, phyllosilicates hydratés, révèle la présence d'ions Si, O, OH, Al, Mg, K principalement. La grande taille des ions O et OH va déterminer la structure

- Il existe deux arrangements possibles des ions oxygène et hydroxyle. L'assemblage plan compact (planche I) où chacune des rangées d'atomes est décalée d'un rayon sur sa voisine, formant une trame de triangles équilatéraux. L'assemblage plan hexagonal, valable pour les ions O seuls, ressemble au précédent : tous les deux frangs, un atome sur deux est manquant (planche I).

- Les combinaisons de ces deux types de couches vont entraîner l'existence de deux sortes de cavités.

La superposition d'une couche hexagonale et d'une couche compacte (planche I) entraîne des cavités tétraédriques (planche I). Dans le cas de la superposition de deux couches compactes, il existe des cavités octaédriques (planche I). Les cavités octaédriques sont surtout occupées par des ions Fe^{+2} ou Mg^{+2} (couche brucitique) ou des ions Al^{+3} , Fe^{+3}

L'espace tétraédrique plus petit que l'octaédrique ne pourra contenir que de petits ions tels que Si^{+4} ($r=0,39 \text{ \AA}$) et parfois l' Al^{+3} ($0,50 \text{ \AA}$). En plus de cette notion d'encombrement, il faut tenir compte du nombre de coordinations du cation déterminé par le rapport des rayons cation/anion (1ère loi de Pauling).

vides	nombre de coordinations	rapport minimum du rayon
cubooctaèdre	12	1
octaèdre	6	0,414
tétraèdre	4	0,225



Pour qu'un tel édifice soit stable, il est de plus nécessaire qu'il soit électriquement neutre (2e loi de Pauling).

La 3e règle de Pauling relative à la stabilité des polyèdres d'anions, règle l'architecture de cette structure.

c) Le feuillet

L'empilement des couches d'O et d'OH suivant un nombre et un ordre constant constitue le feuillet argileux.

Dans ce feuillet, deux paramètres sont identiques (distance entre les oxygènes), le 3e paramètre est variable et dépend de l'empilement qui va caractériser les diverses familles argileuses; il sera donc le seul intéressant dans l'étude des argiles.

Ainsi

- trois couches d'O ou d'OH déterminent une épaisseur de $7 \text{ \AA}$: famille de la kaolinite.
- quatre, une épaisseur de $10 \text{ \AA}$: illite, montmorillonite, vermiculite. (couche dite type micas).
- six, une épaisseur de $14 \text{ \AA}$ environ : Chlorite.

Il faut y ajouter le cas des minéraux à couches discontinues : palygorskite, sépiolite et celui des interstratifiés; dans ce dernier cas, les variations d'épaisseur sont dues à la succession moins ordonnée des feuillets des différents types.

d) Relation feuillets, espaces interfoliaires.

Dans certains cas, l'association des feuillets se fait par des forces de Van der Waals, relativement faibles.

Dans les grandes familles citées, le nombre de variétés des minéraux argileux augmente par le fait des substitutions des cations dans les cavités tétraédriques ou octaédriques.

Le remplacement de cations par d'autres de charge plus élevée oblige certaines cavités à rester inoccupées pour conserver la neutralité électrique.

Contrairement, la substitution par des cations de charge inférieure entraînera un déficit de charge positive composée par l'apport des cations entre les feuillets.

Nous aurons donc des possibilités plus ou moins grandes de substitution des cations interfoliaires d'où le rôle de permutable des argiles.

Ces cations (Ca, K, Na, Mg) sont gros et s'entourent d'ions OH^- provenant des molécules dipolaires d'eau, les hydrogènes se liant aux oxygènes des surfaces.

L'importance du diamètre du cation, par l'espace qu'il occupe, et aussi par les possibilités de s'entourer de plus ou moins d'ions OH^- , entraîne un écartement variable des feuillets.

Mais la fixation de liquides peut se faire aussi par une organisation des molécules polaires suivant un champ existant entre les feuillets; les molécules dipolaires d'eau se fixant directement sur la charpente, en l'absence de cation interfoliaire (Halloysite).

Dans l'emploi du glycol portant une fonction alcool, on explique les écartements à des distances constantes par la même hypothèse.

L'action de la chaleur aura l'effet contraire d'une hydratation et se traduira parfois par un resserrement des feuillets entre eux.

III. CLASSIFICATION DES MINÉRAUX PHYLLITEUX

D'abord établie d'après les propriétés physiques, elle a pris un caractère structural.

La classification donnée par le groupe français des Argiles tient compte - du nombre et du mode de succession des couches tétraédriques et octaédriques
- de l'occupation des vides octaédriques (caractère dioctaédrique 4/6 ou trioctaédrique 6/6).

Les variétés dans un même groupe sont dues au remplacement partiel ou total des cations par d'autres suivant les conditions locales de formation.

CHAPITRE II

LES MOYENS D'INVESTIGATION MIS A NOTRE DISPOSITION

I. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'état structural des argiles laisse prévoir que l'action de la chaleur leur fera subir des transformations au cours d'une élévation de température. Ces transformations seront fonction de la structure propre de chaque minéral et lui seront spécifiques.

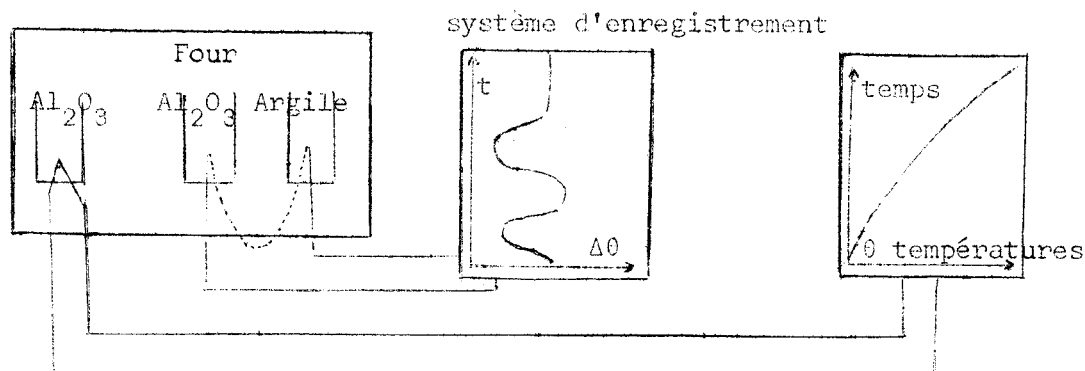
a) Principe

Tout changement d'état de la matière se fait avec absorption ou dégagement de chaleur. On utilise ce phénomène repérable, pour enregistrer les changements d'état.

La perte ou le gain de calories par la matière s'apprécie par les variations de température de l'échantillon, au cours d'un chauffage régulier. On mesure la différence de température existant entre l'échantillon et une matière inerte chauffée de façon analogue.

Il est donc important de limiter le plus possible les échanges de chaleur avec le milieu extérieur.

Les conditions expérimentales devront être rigoureusement analogues dans chaque analyse, en effet il est normal de penser que suivant le volume et la masse de l'échantillon le nombre de calories échangées sera différent.



La mesure des températures se fait grâce à des thermocouples en nickel chrome-nickel allié logés dans trois godets de silice entourés d'une masse métallique pour homogénéiser la température.

Deux thermocouples, l'un au sein du minéral étudié et l'autre placé dans un corps de référence (Al_2O_3) sont montés en opposition et reliés à un galvanomètre enregistreur, le troisième enregistra l'élévation de température du four.

b) Application de ce principe à l'étude des argiles

Il se produit un phénomène endothermique lorsqu'il y a absorption de calories par perte d'eau.

un phénomène exothermique lors d'un changement de structure;

Il est donc important de savoir quels sont les différents facteurs susceptibles d'influencer l'emplacement, l'absence ou le renforcement des pics endo ou exothermiques.

La préparation de l'échantillon aura une grande influence sur les courbes; l'argile sera finement broyée et tassée dans le godet de la même manière dans toutes les expériences.

Le premier phénomène endothermique sera du au départ de l'eau interfoliaire faiblement liée. L'argile aura été séchée de manière à éliminer l'eau d'hydratation qui produirait un phénomène endothermique simultané.

Après le départ de cette eau interfoliaire, l'eau de constitution plus fortement liée pourra se former aux dépens des OH^- des feuillets. La place de ces derniers phénomènes sera caractéristique et permettra la reconnaissance des grandes familles d'argiles.

Pourtant certains facteurs, comme la présence de substances étrangères telles que les matières organiques (fréquentes dans des formations subcontinentales) pourront modifier l'allure des courbes. Lors de l'élévation de température ces matières organiques brûlent, dégageant des calories.

Certains cations tels que le fer, le sodium et les ions alcalins inhibent les phénomènes exothermiques.

Divers traitements résumés dans le tableau ci-dessous permettront d'éliminer certains cations, d'en remplacer certains, de fixer entre les feuillets différents ions organiques ou minéraux et ainsi de modifier les courbes.

Traitements	Résultats
Al Cl ₃ solution à 10% 5 heures	Accroît les phases thermiques pour tous les minéraux argileux. Quand il existe une succession endo-exo, le crochet endothermique est souvent plus accentué. (sépélite - palygorskites)
Déferrification Méthode Deb. Caillere S., p.144	Apparition de crochets exothermiques et surtout leur renforcement dans les kaolinites
CO ₃ (NH ₄) ₂ 5% à froid	Tend à accroître le crochet à 400° de la montmorillonite
Fixation d'une dodécylamine ou pipéridine à froid jusqu'à saturation de capacité d'échange.	Réduit considérablement les crochets de départ d'eau hygroscopique des minéraux Montmorillonitiques (mont-saponite)

c) Action de la chaleur sur les grandes familles de la classification
(planche VII)

Après l'élimination de l'eau hygroscopique en maintenant les échantillons à l'étuve à 40°C, les phénomènes thermiques sont pour les :
Minéraux à 7 Å - kaolinite
Vers 550°-600°, un pic endothermique nettement défini, correspondant au départ de l'eau de constitution, donc à la destruction de l'édifice cristallin. A ce pic endothermique fait suite un pic exothermique aigu vers 850° qui s'explique par la réorganisation de la structure.

L'étude aux rayons x montrera qu'aucun rapprochement des feuillets ne se fait avant 600 °.

Halloysite

Elle présente la même courbe, avec en plus un pic endothermique vers 150°, correspondant à de l'eau interfoliaire absente dans la kaolinite.
L'équidistance des feuillets passe de 10 Å à 7 Å au cours de ce phénomène.

Minéraux à 10 Å

Parmi ces minéraux, il faut distinguer ceux à équidistance apparente constante (Illite-Muscovite) et ceux à équidistance apparente variable (Montmorillonite-Vermiculite).

Illite-Muscovite

Les courbes sont assez variables avec l'origine des échantillons, cependant on note après un premier pic endothermique vers 100°, un second vers 600° assez caractéristique (départ des OH^-), puis vers 850° un troisième suivi d'un pic exothermique; ces deux derniers ne sont pas toujours reproductibles et correspondraient à l'organisation d'une nouvelle structure.

Montmorillonite

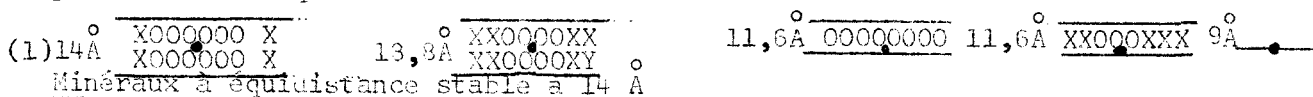
Lorsqu'elle n'a subi aucun traitement, une montmorillonite présente une équidistance de 14 Å environ suivant les cations. Un chauffage à 100°-200° fait baisser cette équidistance aux alentours de 12 Å-10 Å par perte d'eau interfoliaire. Cela se manifeste par un crochet endothermique parfois dédoublé, cette eau pouvant être différemment liée au cation interfoliaire.

Ce phénomène est réversible contrairement au départ de l'eau de constitution qui commence vers 300°, et dont le maximum se situe vers 500°; l'équidistance est alors réduite à 10 Å.

Un dernier pic endothermique suivi d'un pic exothermique vers 850° correspond à la destruction de la structure.

Verniculite

Le phénomène endothermique vers 100°-150° causé par le départ d'eau interfoliaire, illustré ci-dessous est suivi entre 750° et 850° d'une succession de pics exothermiques.



Chlorite

On constate un phénomène endothermique vers 450° à 500° qui correspond à la deshydratation du feuillet brucitique. Un second phénomène endothermique moins marqué vers 700° marquera le départ des ions OH⁻. La courbe se termine par un phénomène exothermique.

Cas des minéraux à couches discontinues

Sépiolite

Le crochet endothermique à basse température est fort. Il est suivi d'un second accident endothermique de faible importance vers 400°. Un léger phénomène endo entre 500 et 700° est plus ou moins reproductible. La courbe se termine vers 800° par la succession rapide de 2 crochets endo et exothermiques aigus.

Palygorskite

Un premier crochet endo se manifeste de 0 à 200°, puis un second moins important entre 250° et 350° correspondant peut-être à un résidu d'eau liée aux cations interfoliaires. Entre 400 et 600° un troisième pic endo large présentant lui-même parfois un pic aigu. A 900° se manifeste parfois un petit accident endo auquel fait suite vers 950 à 1000° un pic exo.

(1) . Mg²⁺, OH₂O, x site non occupé.

Cas des interstratifiés

Les courbes sont très variables, et ne présentent que l'intérêt de démontrer l'hétérogénéité de l'argile.

De l'analyse thermique différentielle, il faut surtout retenir l'allure des courbes en songeant aux phénomènes de départ d'eau, hygroscopique, zéolitique, de constitution, et aux changements de structure. Ces changements se faisant plus ou moins facilement suivant la force des liaisons.

II. L'ANALYSE PAR LE RAYONNEMENT X

a) Principe

La diffraction des rayons x a permis de préciser la constitution des minéraux argileux.

Nous avons utilisé pour notre étude, le rayonnement K_{α} du Cu.

Avant d'entreprendre l'étude proprement dite des argiles, quelle est l'action de ces rayons x sur la matière ?

Depuis Laue nous savons que les corps cristallisés ont une maille élémentaire constituée d'atomes en plans orientés dans les trois directions de l'espace.

Bragg a montré qu'un faisceau de rayons x parallèles arrivant sur une série de plans parallèles se diffractait suivant une loi :

$$2 d \sin \theta = k \lambda$$

dans laquelle d est la distance entre les feuillets

θ l'angle du faisceau de rayons X avec le plan

λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

b) Application aux minéraux argileux

Les argiles étant constituées par une succession de feuillets d'épaisseur très faible, de l'ordre de la longueur d'onde utilisée, un faisceau de rayons X arrivant sur ces feuillets va se diffracter avec une intensité maximale dans les conditions de Bragg. Nous allons ainsi pouvoir, connaissant θ calculer à l'épaisseur des feuillets en appliquant l'expression de Bragg. Notre étude commencera donc par la réalisation d'un cliché de l'argile sans traitement afin de déterminer les diverses équidistances des plans interfoliaires.

Lors de l'étude de la structure nous avons vu que ces équidistances pouvaient varier suivant les traitements et suivant les échantillons. C'est grâce à ces artifices que l'on pourra qualitativement reconnaître la nature d'un mélange argileux.

c) Description de l'appareil

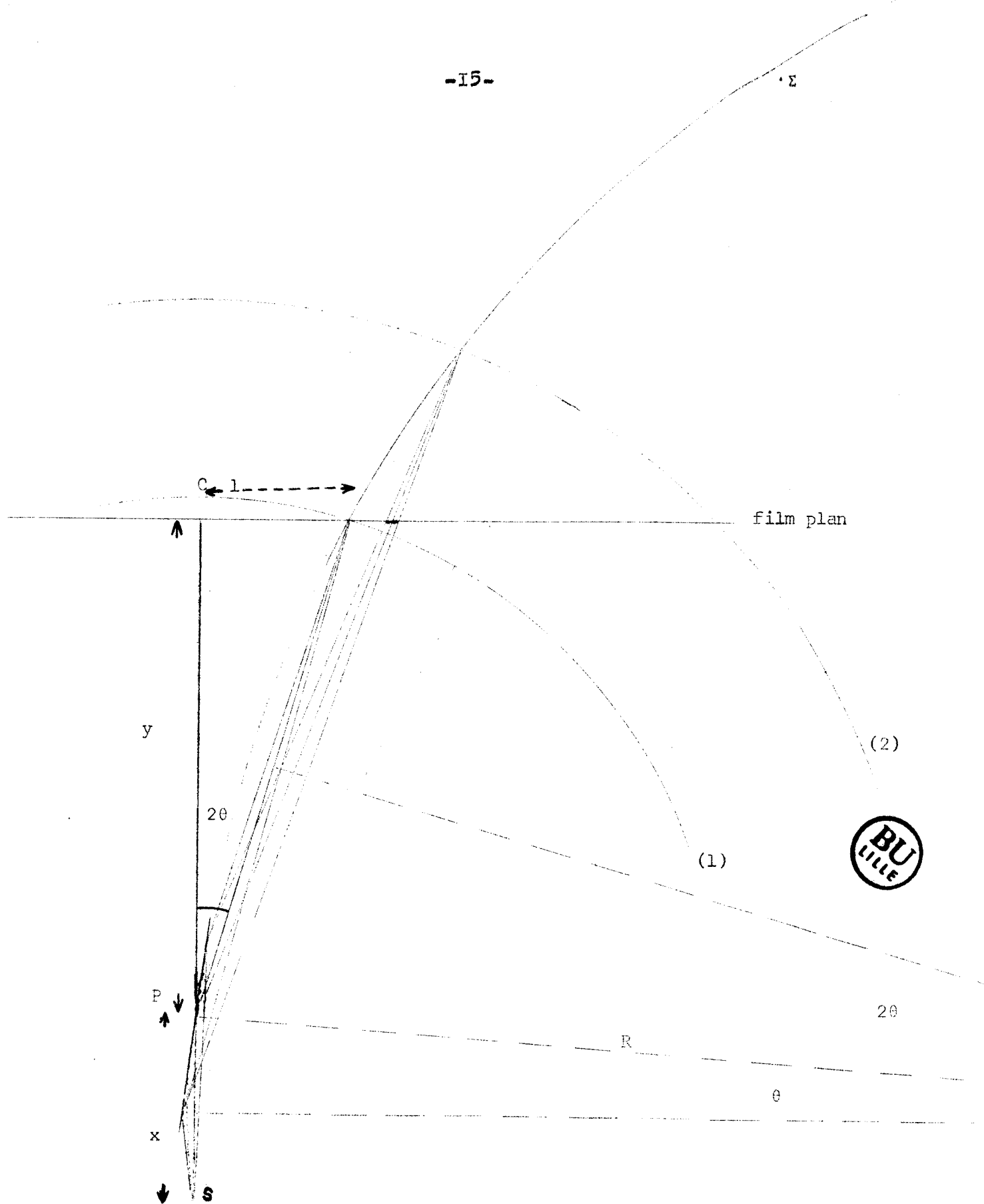
Comme le montre le schéma (p. 15), l'argile mise sous forme de plaquette diffracte un faisceau de rayons x, qu'elle reçoit tangentiellement.

Les rayons diffractés viennent impressionner une plaque photo dont la position pour obtenir les grandes équidistances $d = 17 \text{ \AA}$ et $14 \text{ \AA}$, doit être 100 et 120 mm.

En effet, la formule de Bragg nous montre que la diffraction fait avec un angle θ faible. (exemple : pour un minéral à $14 \text{ \AA}$).

$$2 d \sin \theta = N \lambda \quad \sin \theta = \frac{1,540}{2 \times 14} = 0,055$$

D'après le schéma $\frac{1}{2y} = \theta$. Il en résulte que, θ étant petit, pour avoir 1 grand il faut que y soit grand sinon les raies à $17 \text{ \AA}$ et $14 \text{ \AA}$ se trouveraient confondues avec le puits.



(1) et (2) positions successives des films pour Ravaille

Le choix d'un tel dispositif, méthode de Ravaille , a été dicté par plusieurs faits.

Les argiles a cause de leur structure, se déposent préférentiellement suivant des plans parallèles 001; 002... En utilisant la réflexion sur ces plans placés tangentielllement au faisceau incident l'intensité diffractée est plus forte.

Nous n'avons pas retenu le film cylindrique car y étant fixe (100 ou 120 mm) et θ petit, quelques raies sont bien focalisées, les autres sont floues, mais cela suffit pour caractériser la famille.

d) Application à l'étude des argiles

La distance l des raies par rapport au point C (fig.215) est fonction de l'écartement d des plans constitués par les feuillets argileux. Le tableau ci-dessous nous donne l en fonction de d pour $y = 100$ mm et 120 mm.

d en Angstroms	en radians	$l = \theta \times 2y$ $y=100\text{mm}$	$l = \theta \times 2y$ $y= 120 \text{ mm}$
17	$\frac{1,540}{2 \times 17}$	9 mm	10,8 mm
14	$\frac{1,540}{2 \times 14}$	11 mm	13,2 mm
12	$\frac{1,540}{2 \times 12}$	12,8 mm	15,4 mm
10	$\frac{1,540}{2 \times 10}$	15,4 mm	18,5 mm
7	$\frac{1,540}{2 \times 7}$	22 mm	26,4 mm

D'après la classification structurale des argiles nous pouvons considérer qu'une argile non traitée chimiquement peut présenter des équidistances caractéristiques de:

- 1°) 14 Å cas des minéraux de la famille des Chlorites ou Montmorillonites ou Vermiculites
- 2°) 12 Å cas des minéraux de la famille des Sépiolites ou Montmorillonites
- 3°) 10 Å cas des minéraux de la famille de l'Illite ou Halloysite ou Palygorskite
- 4°) 7 Å cas des minéraux de la famille de la Kaolinite, Antigorite.
- 5°) variable, cas des interstratifiés.

Un premier cliché nous permettra de savoir si nous avons à faire à l'une des familles 1, 2, 3 ou 4 mais uniquement si nous n'avons pas d'argile de type 1, une raie de 7 Å dans ce cas étant une sous-multiple d'une raie à 14 Å.

L'action des divers traitements, chaleur, action du glycol peut faire varier la distance interfoliaire par des modifications de structure de certains minéraux au sein des groupes 1, 2, 3, 4. On se servira de ces modifications pour les identifier.

Le tableau ci-dessous nous indique les divers traitements possibles pour une reconnaissance aux rayons X d'un minéral ou d'un mélange argileux.

Equidistance initiale	Après chauffage à 550°		Après traitement par glycol	
7 Å	Disparition de la raie	kaolinite antigorite	Inchangée	kaolinite antigorite
10 Å	Disparition Inchangée Halo	halloysite mica (Illite) palygorskite	Inchangée Inchangée	halloysite Mica (Illite) palygorskite
12 Å	Inchangée 10 Å	sépiolite Minéraux montmorillonitiques	Inchangée 17,5 Å	sépiolite Minéraux montmorillonitiques
14 Å	10 Å 10 Å inchangée 14 Å intensité renforcée	Montmorillonite Vermiculite Chlorite	17,5 Å 14 Å 14 Å 17 Å	Montmorillonite Vermiculite Chlorite Pseudochlorite

Il faut noter que dans le cas des interstratifiés, les reconnaissances seront plus difficiles, les déplacements se feront dans le sens du minéral dominant. On ne peut donc donner aucune méthode expérimentale; l'opérateur d'après les résultats obtenus, devra orienter sa recherche de manière à découvrir les différents constituants.

Dans le cas d'un mélange de chlorite ($14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) et kaolinite ($7 \overset{\circ}{\text{\AA}}$)
la reconnaissance est délicate. La présence de kaolinite peut alors se voir grâce à un affaiblissement de la raie à $7 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, la kaolinite étant détruite par chauffage.

On peut détruire la structure de la chlorite par une action de HCl concentré à chaud, dans ce cas la raie à $14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ disparaît et s'il y a de la kaolinite, la raie à $7 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ demeure seule.

Pourtant ces distinctions sont difficiles car elles impliquent malgré les mêmes temps de pose un réglage identique du faisceau de rayons X et surtout son action sur la même quantité de matière.

DETERMINATION DE QUELQUES ARGILES

I. ORIGINE DES ECHANTILLONS

a) Argiles du Secondaire

Période Crétacé

- 1) une argile rouge wealdienne (Valenginien)
- 2) une argile panachée du Pays de Bray (Valenginien)
- 3) une argile du Gault du Pays de Bray

b) Argiles du Tertiaire

Période Eocène

L'analyse a porté sur deux argiles yprésiennes (base du Tertiaire) mais prélevées dans deux endroits différents :

- 1) argile de Roubaix (sondage de 8m à 8,25 m à Halluin)
- 2) argile de Phalempin (briquetterie).

Ces deux argiles constituent l'argile des Flandres

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) Désagrégation et dispersion

- Les argiles ont la propriété, étant très fines, de se mettre en suspension dans l'eau, on dit qu'elles dispersent. Cette dispersion est due à une charge électrique élevée des particules qui ont tendance à se repousser.

- Avant d'arriver à cet état dispersif, il faut d'abord libérer la partie argileuse. Suivant le matériau à analyser les méthodes sont différentes.

Dans notre cas, les échantillons sont très argileux et après un court séjour dans l'eau distillée, la roche se désagrège rapidement. On peut accélérer l'opération par un mixage modéré.

Quant à la dispersion, elle est plus ou moins rapide, elle dépend de la charge des particules argileuses qui est liée aux cations saturant l'argile.

- Un procédé international de dispersion consiste à déplacer ces cations, par lavages successifs à l'acide chlorhydrique décimormal, suivant la réaction



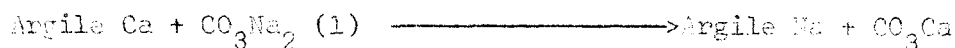
On lave plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les chlorures solubles puis on ajoute de la soude jusqu'à pH neutre.



On obtient ainsi une suspension d'argile sodique.

L'ion calcium s'oppose le plus souvent à une bonne dispersion. L'élimination du carbonate de calcium sous forme de chlorure soluble et l'échange des cations Ca dans une argile calcaïque peut se faire par l'action de l'acide chlorhydrique décimormal.

- Un autre procédé de séparation consiste à précipiter les ions calcium par action du carbonate de calcium.



L'argile sodique disperse, tandis qu'on élimine le carbonate de calcium dans le fond.

L'élimination des matières organiques se fait par l'eau oxygénée.

Il se produit un dégagement gazeux qu'on élimine en faisant bouillir au bain marie.

(1) On utilise aussi les oxalates alcalins.

La présence de fer, pyrite Fe S_2 ou d'hydroxyde (limonite, pyrite oxydée à l'air) peut empêcher la dispersion. On pourra envisager la déferrification par la méthode Deb. (page 144, Caillere S.).

Quelques gouttes d'ammoniaque pourront favoriser la dispersion; on obtiendra une argile NH_4^+ .

Ce sont les cations alcalins divalents qui donnent les suspensions les plus stables.

L'addition d'anions peut augmenter aussi la charge des particules argileuses (ex : anion oxalate).

Dans tous les cas, on s'efforcera d'altérer le moins possible les minéraux argileux par un broyage ou une attaque chimique trop poussés.

b) Floculation

Lorsqu'on a réalisé une bonne dispersion, on décante. La partie liquide contenant l'argile saturée par le cation choisi est additionnée d'un agent flocculant qui peut agir de plusieurs façons.

S'il s'agit de l'introduction sous forme d'électrolyte du cation saturant l'argile, il se produit une condensation du nuage de cations autour de l'argile d'où une diminution de charge et précipitation. On peut introduire un autre cation, qui abaisse la charge des particules, on recueille alors une argile bicationique. La fixation d'anions favorisant la dispersion, un excès de ceux-ci entraînera de la même façon la floculation. Cependant par évaporation lente on obtient le même effet de concentration des cations et des anions, de plus on aura l'avantage de n'apporter aucune modification à l'argile et d'obtenir une sédimentation préférentielle sur le fond du récipient.

L'argile floculée, séchée à l'étuve maintenue à 40°, sera détachée en lamelles à l'aide d'une spatule. Une partie sera broyée finement pour l'analyse thermique.

Quelques unes de ces lamelles seront soumises à l'analyse aux rayons X à l'état brut puis après l'action du glycol et de la chaleur.

III. DETERMINATION DES ECHANTILLONS; RESULTATS OBTENUS

L'examen des clichés de rayons X a permis d'indexer les raies récapitulées dans les tableaux ci-dessous.

Les résultats des analyses thermiques différentielles pour chacune des argiles étudiées sont résumés planche VIII et IX.

La comparaison des deux méthodes d'investigation permet d'avancer les conclusions suivantes :

a) Argile wealdienne (rouge)

Nature		Chauffée		Glycol		Minéraux de référence
I	$d\overset{\circ}{A}$	I	$d\overset{\circ}{A}$	I	$d\overset{\circ}{A}$	
Tf	14		?		14	1. Vermiculite ?
TF	9,6	F	9,6	F	9,7	2. Illite
TF	6,8		x	F	6,8	3. Kaolinite (Vermiculite ?)
F	4,8	F	4,8	F	4,7	4. Illite
f	4,6		x	MF	4,5	5. (Vermiculite ?)
F	3,2		x	F	3,2	6. Kaolinite. Illite ?
F	3	F	3	F	3	7.

La présence de vermiculite n'est pas certaine, de toute manière ce minéral se trouve en très petite quantité (raie très faible). La seconde et quatrième raie fortes qui demeurent après chauffage nous font songer à de l'Illite. L'analyse thermique différentielle semble confirmer ce résultat par les trois pics endothermiques vers 150°, 510° et 850° de la courbe⁽¹⁾. L'allure de cette courbe montre que ce minéral est dominant. Quant à la raie à 7 $\overset{\circ}{A}$, son intensité, comparée à

(1) Planche VIII

la raie de la vermiculite et sa disparition au chauffage indique un minéral de la famille de la kaolinite, pourtant peu abondant, le pic exothermique si caractéristique vers 950° étant absent à l'analyse thermique.

b) Argile wealdiennne panachée

Nature		Chauffée		Glycol		Minéraux de référence
I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	
F	9,6	F	9,7	F	9,6	Illite
F	7			F	7	Kaolinite
MF	4,8	F	4,7	F	4,8	Illite
Tf	3,9		?	Tf	4	? (Quartz)
Tf	3,7		?	Tf	3,7	?
F	3,2			F	3,2	Kaolinite - Illite
F	3	F	3	F	3	? (Quartz)
f	2,3	f	2,3	f	2,3	Illite

Les résultats sont identiques aux précédents, nous n'avons cependant pas noté de raie vers 14 Å ; (vermiculite hypothétique de l'argile wealdiennne rouge). Le pourcentage de kaolinite est sans doute supérieur ici, le pic exothermique est présent mais amoindri, tandis que l'on retrouve à peine le premier phénomène exothermique de l'illite.

Ces 2 argiles renferment d'autres minéraux, tels que du quartz visible à l'état macroscopique lors des préparations des lamelles, l'action de l'acide chlorhydrique ne donne pas d'effervescence visible, les matières organiques sont aussi très peu abondantes.

c) Argile du Gault

Nature		Chauffée		Glycol		Minéraux de référence
I	$\overset{\circ}{\text{d\AA}}$	I	$\overset{\circ}{\text{d\AA}}$	I	$\overset{\circ}{\text{d\AA}}$	
f	13	très faible	13?	TF	13?	Chlorite ?
F	9,6	F	9,6	MF	9,6	Illite
F	6,85			MF	6,8	Kaolinite
MF	4,74	F	4,66	MF	4,8	Illite
f	4,28	MF	4,28		4,28	Quartz ?
MF	4	F	4		4	
F	3,3	F	3,3	F	3,2	Kaolinite-Illite
F	3,08	F	3,08	F	3,08	

Dans cet échantillon, la raie à 13 Å faible demeure au chauffage. Il pourrait s'agir de chlorite, cette raie ne se déplaçant pas sous l'action du glycol.

L'illite avec sa raie à 10 Å est confirmée par l'examen thermique différentiel. Un premier pic endothermique à 200° correspond à un départ d'eau interfoliaire, un second vers 550° au départ des OH⁻ de constitution, les derniers OH⁻ quittent les feuillets tandis que s'organise une autre structure à 850°.

La kaolinite est détruite lors du chauffage ce qui correspond à la disparition de la raie forte vers 7 Å. Elle est moins abondante que dans l'échantillon précédent, sa présence n'influence pas la courbe d'analyse thermique différentielle. (Planche VIII).

d) Argile de Roubrix (Halluin 8m-9,25m)

Nature		Chauffée		Glycol		minéraux de référence
I	$\overset{\circ}{\text{d\AA}}$	I	$\overset{\circ}{\text{d\AA}}$	I	$\overset{\circ}{\text{d\AA}}$	
				TF	10,8	Montmorillonite
F	14					
F	9,6	F	9,6	MF	9,7	Illite
				MF	8,4	Montmorillonite
F	6,8			MF	6,6	Kaolinite
F	4,66	F	4,8	MF	5,4	Montmorillonite
TF	4,5			MF	4,8	Illite
MF	3,85				4,02	Montmorillonite
F	3,5					Montmorillonite
MF	3,2			MF	3,24	Illite-Kaolinite
MF	3,1	F	3,08			
F	2,9	F	2,9	F	halo	?

La première raie disparaît au chauffage, l'action du glycol la déplace à 16,8 Å nous pouvons songer à la Montmorillonite. La constance d'une raie à 10 Å révèle la présence d'Illite. Il est possible d'ajouter la kaolinite à ces deux minéraux par le fait que la raie vers 7 Å demeure, bien qu'affaiblie, après passage dans le glycol. La courbe d'analyse thermique peut confirmer les résultats de l'analyse par les rayons X. L'illite domine tandis que la Montmorillonite est peut être plus abondante que la kaolinite si l'on compare la courbe donnée par la Montmorillonite seule.

Le quartz, visible à la mise en suspension est abondant. La teneur en carbonate de calcium est faible; par contre les matières organiques sont importantes.

e) Argile de Phalempin

Nature		Chauffée		Glycol		Minéraux de référence
I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	
MF	14...			F	16	Montmorillonite
F	9,7	F	9,7	F	9,7.....	Montmorillonite
				MF	8.....	Illite
F	7			MF	6,8	Montmorillonite
				MF	5,2	Kaolinite
F	4,7	F	4,7	MF	4,7	Montmorillonite
f	4				4,1	Illite
f	3,5					Montmorillonite
MF	3,3	f	3,24	F	3,2	Montmorillonite
MF	3	F	3	F	3	Illite-Kaolinite

On obtient sensiblement les mêmes résultats que pour l'argile précédente. La courbe d'analyse thermique différentielle présente les mêmes pics, ils sont seulement plus accentués.

Cette roche argileuse renferme également du quartz, des matières organiques et un peu de calcite.

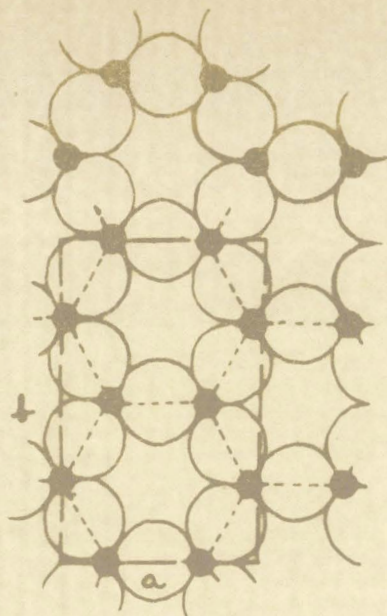
Dans le dépouillement des clichés de rayons X, nous voyons que seules les premières raies sont caractéristiques, car rapidement les raies des divers minéraux interfèrent.

Si nous comparons les résultats obtenus, il est possible d'établir des ressemblances entre les 2 argiles wauldiennes quoique présentant des légères différences entre les proportions des minéraux argileux. Il en est de même entre les argiles yprésiennes de localités différentes.

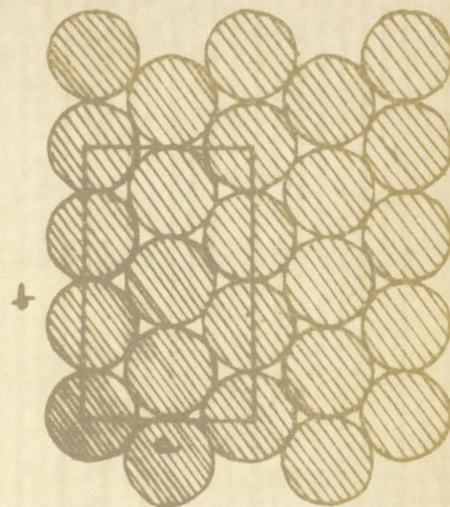
Pourtant, les échantillons étudiés et les types de mélanges trouvés ont des différences qui pourraient permettre l'identification de roches argileuses. Il faut noter la présence constante d'illite en forte proportion, c'est d'ailleurs l'un des constituants le plus fréquent avec la kaolinite dans les argiles.

PLANCHE. I

Les deux dispositions
des atomes d'oxygène
dans les couches des
feuillets des minéraux
phylliteux.



Disposition dans un
plan des atomes d'oxy-
gène suivant un assem-
blage hexagonal.

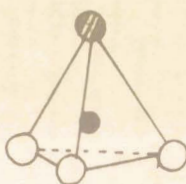


Disposition dans un
plan des atomes d'oxy-
gène suivant un assem-
blage compact.

Une couche
tétraédrique



Une couche compacte

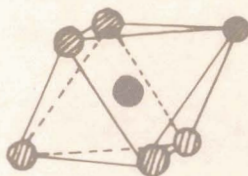


Une couche hexagonale

Une couche
octaédrique



Une couche compacte



Une couche compacte

Les deux possibilités de superposition des
couches compactes et hexagonales.



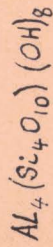
Oxygène OH



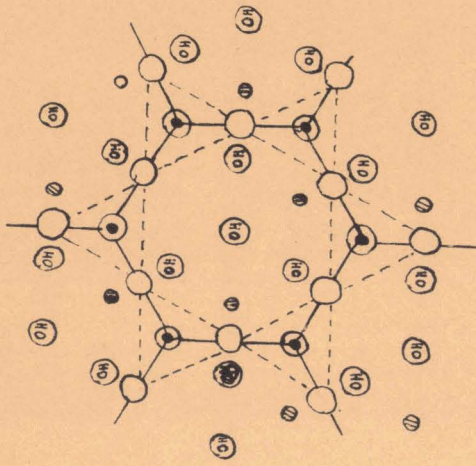
Si-AL-Mg...



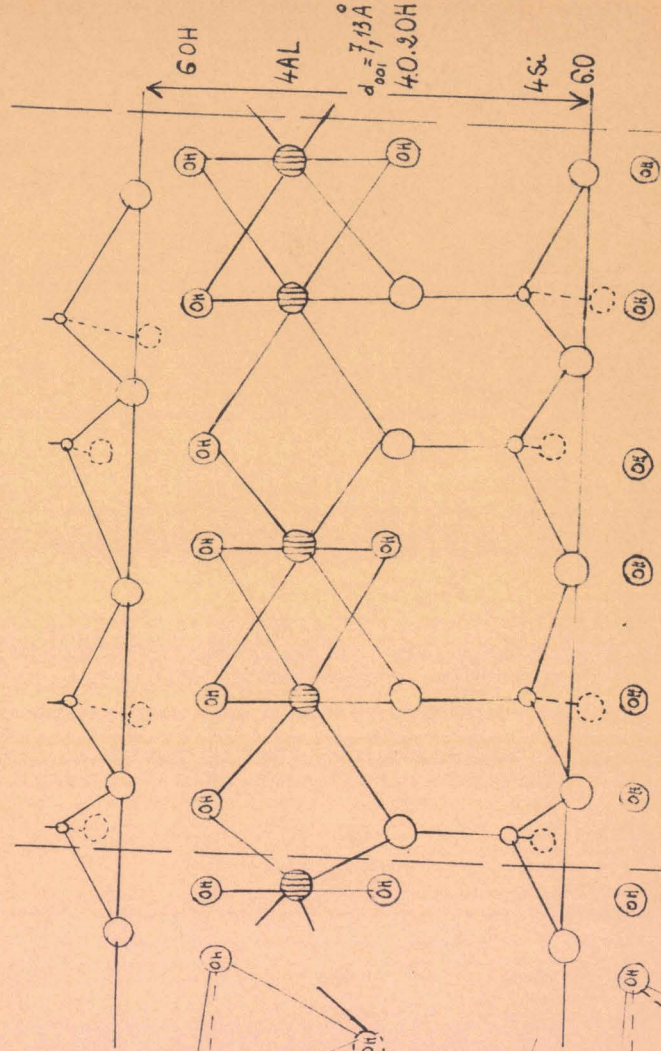
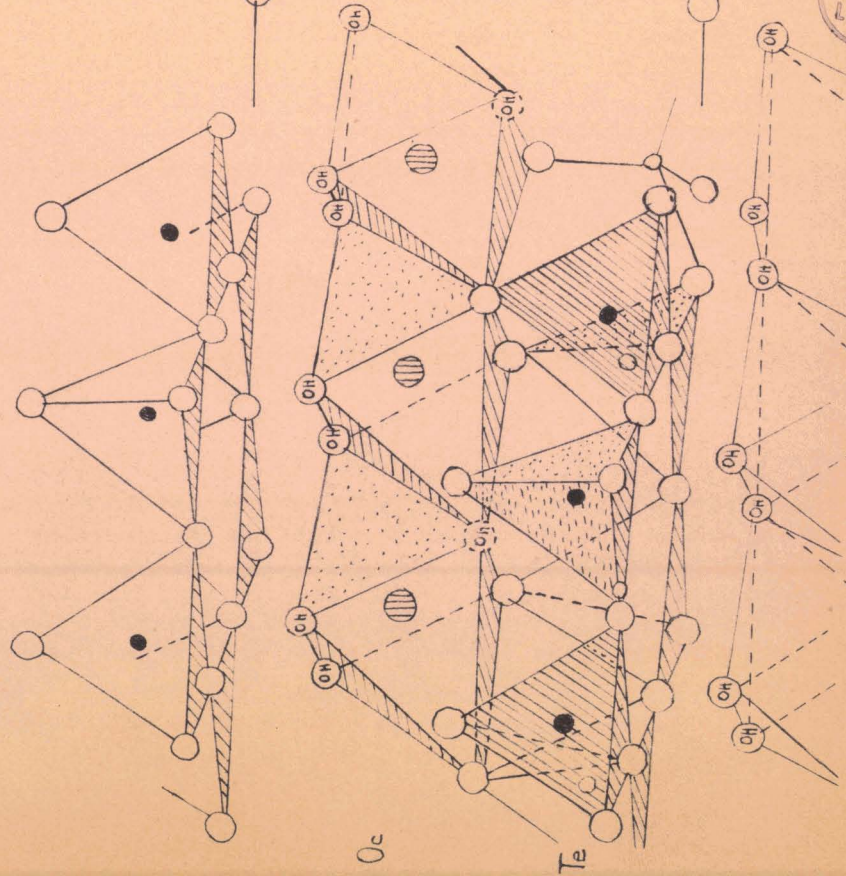
Kaolinite : Feuille type $T_e \cdot O_c (\frac{1}{4})$



○ oxygène
● AL
● Si



Projection d'un feuillet de kaolinite sur un plan (001)
(Brindley, 1924)



T_e : couche tétraédrique

O_c : couche octaédrique

Représentation structurale d'après Gruner

Brindley

Illite : $K_y Al_4 (Si_{(8-y)} Al_y) O_{30} (OH)_4$
Fevillet type $Te Oc Te (2/1)$

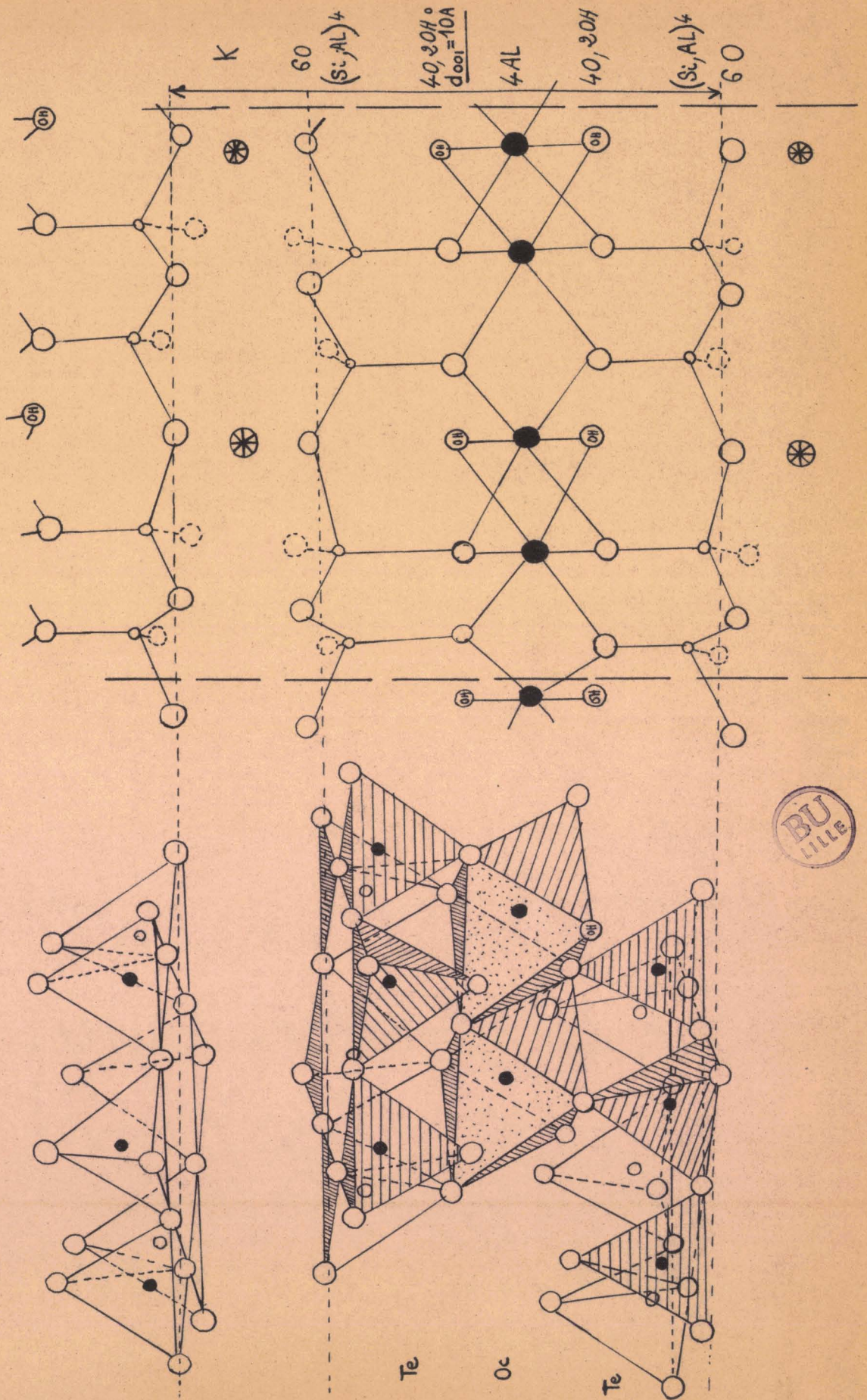


PLANCHE. IV

Montmorillonite : Représentation structurale de la montmorillonite et des éléments de la famille.
Feuille type $Te-Oc-Te$ ($\frac{2}{1}$) . $(\frac{1}{2}Ca, Na)_{0.7} (Al, Mg, Fe)_4 (Si, Al)_8 O_{20} (OH)_4 \cdot n H_2O$

Equidistance réelle 10Å, apparente 14Å

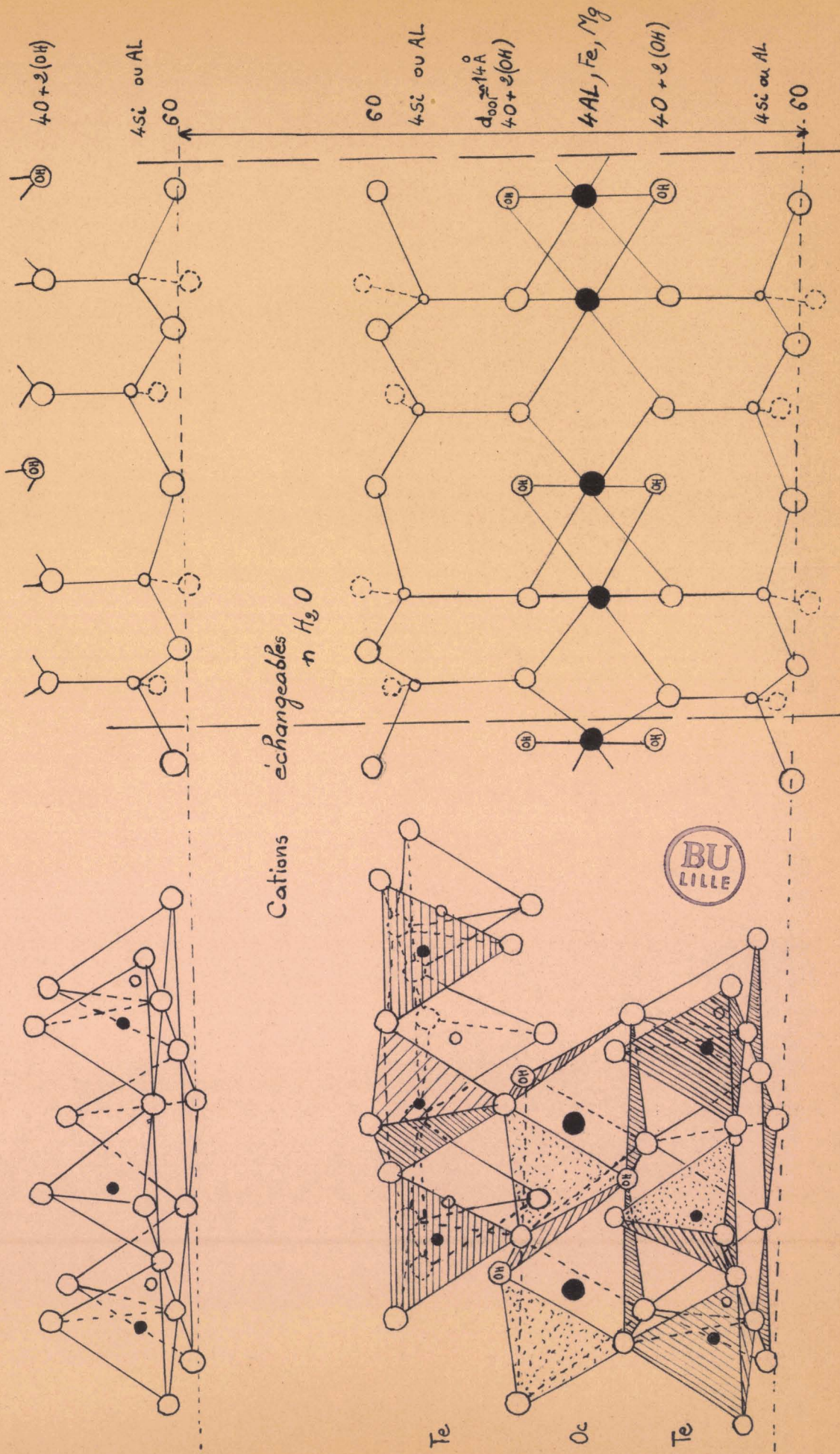
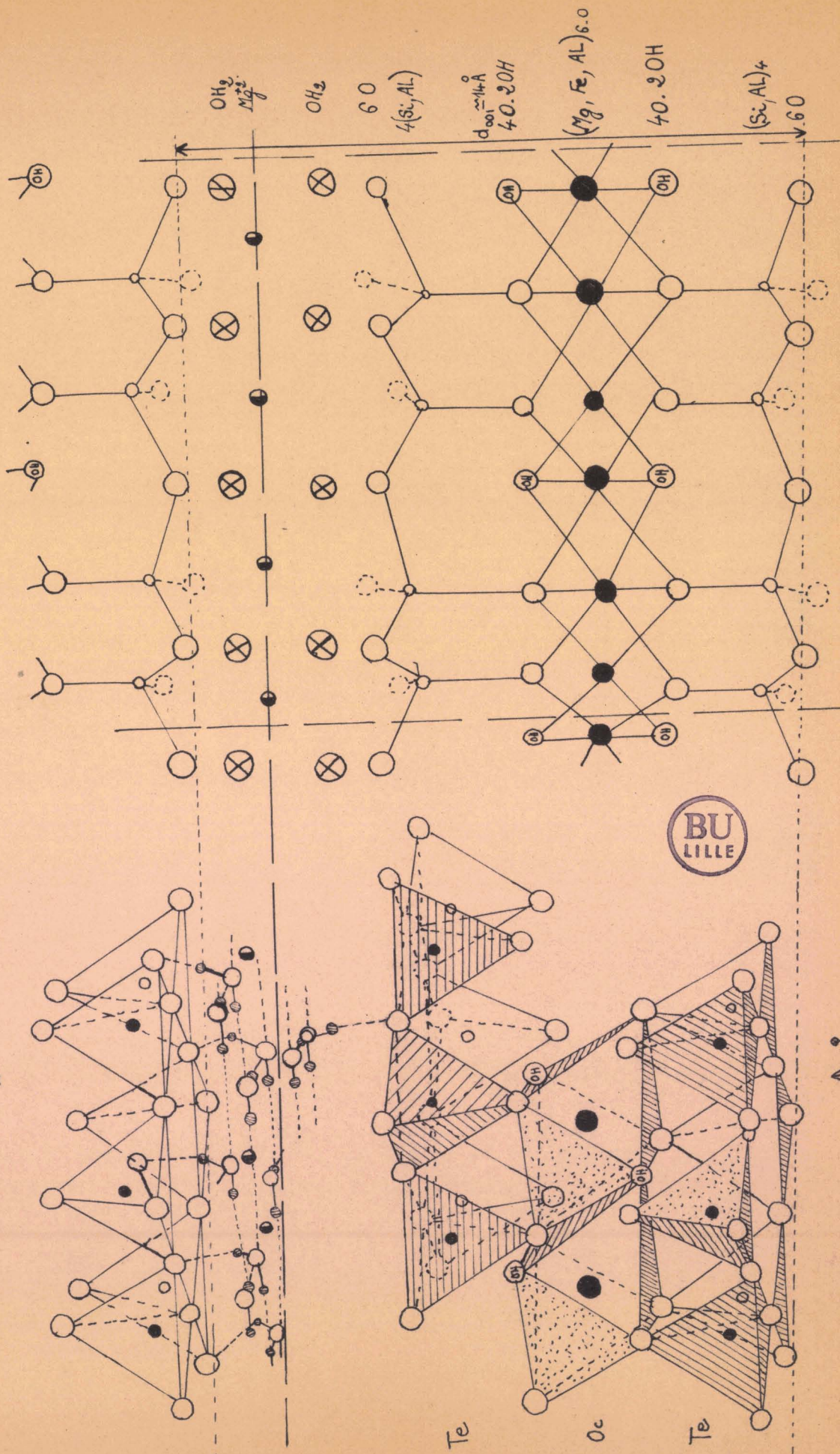


PLANCHE.V

Vermiculite $(Mg, Ca)_{0.7} (Mg, Fe^{+3}, Al)_{6.0} [(Al, Si)_{8.0} O_{20}] (OH)_{14} \cdot 8H_2O$

Feuillet Type $Te Oc Te (\frac{3}{4})$



BU
LILLE

○ : H ⊙ : Mg²⁺ ⊗ : OH₂

: association de 2 molécules d'H₂O
d'après Hendrich et Jeffery

Chlorite

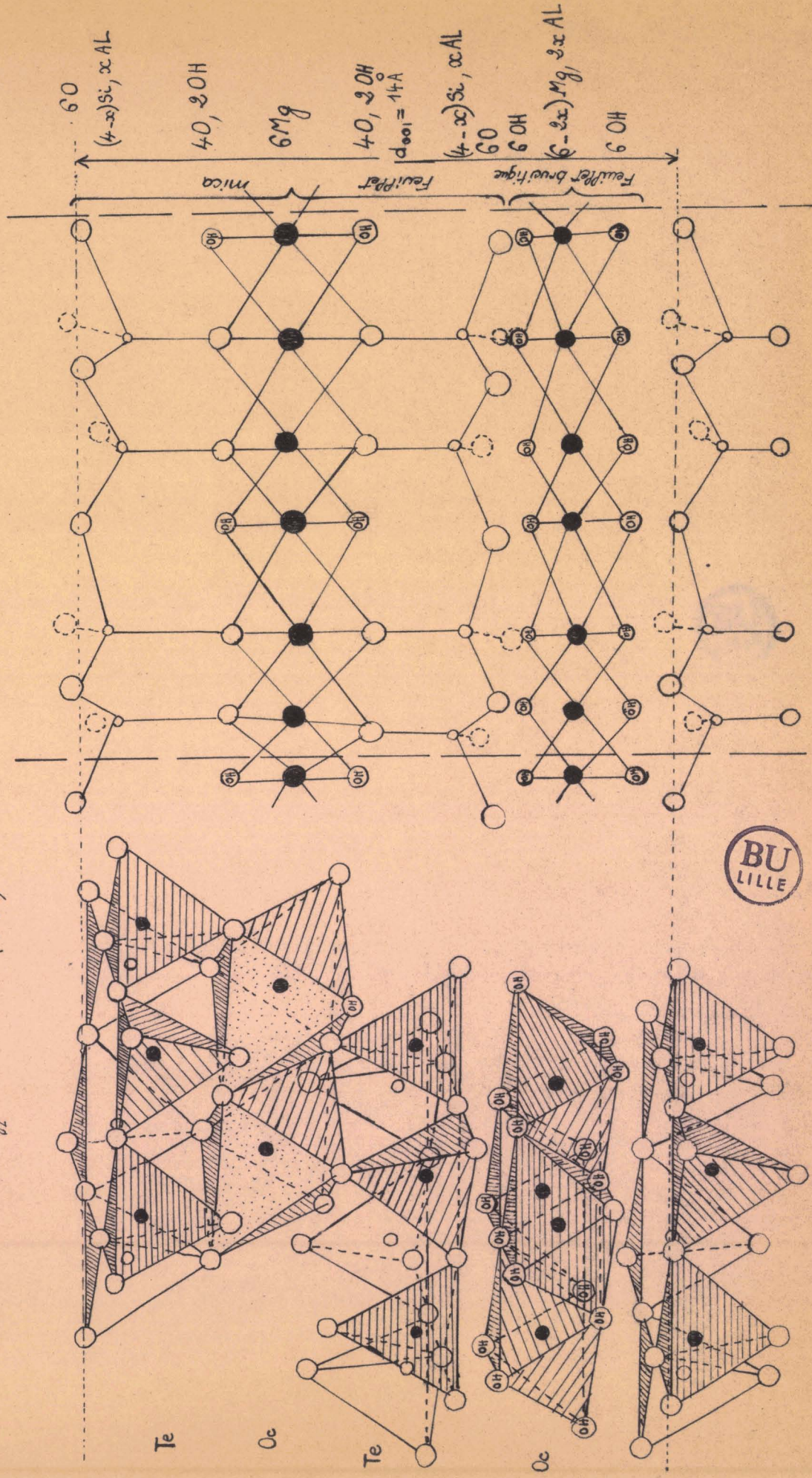
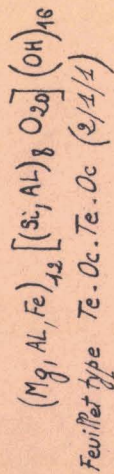


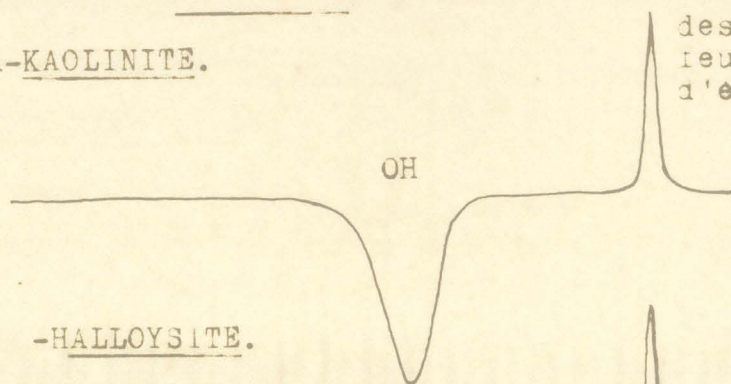
PLANCHE. VII

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Quelques exemples de courbes types.

Minéraux à 7A-KAOLINITE.

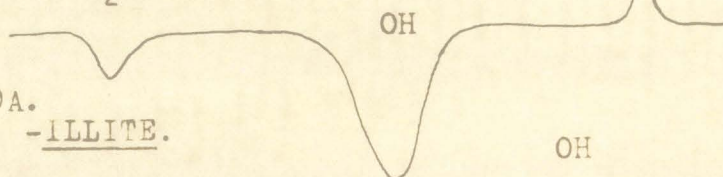
destruction de l'édifice
reconstitué, changement
d'état cristallin.



H₂O

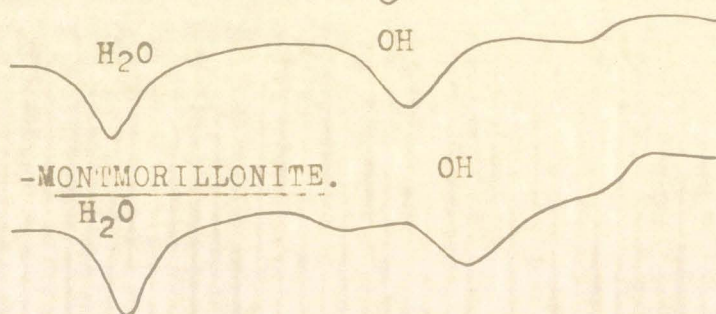
Minéraux à 10A.

-ILLITE.



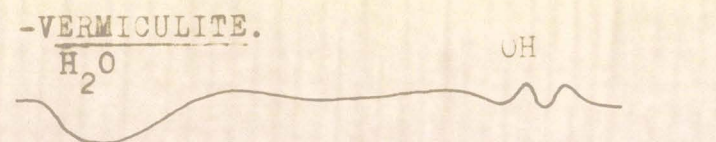
H₂O

-MONTMORILLONITE.



H₂O

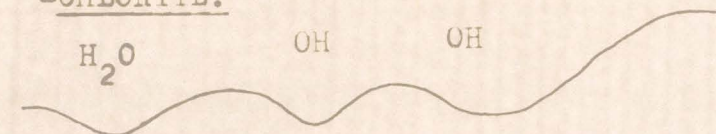
-VERMICULITE.



H₂O

Minéraux à 14A.

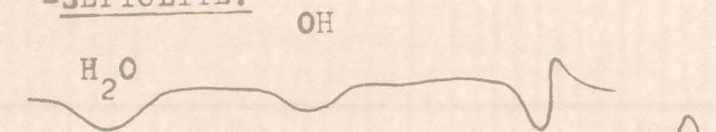
-CHLORITE.



H₂O

Minéraux à couches discontinues.

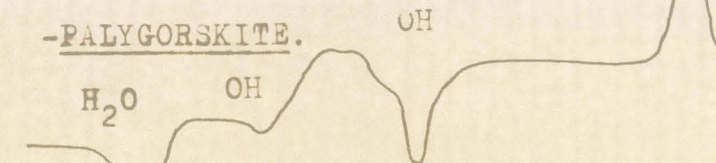
-SEPIOLITE.



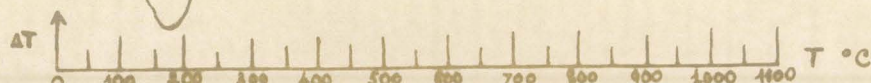
OH

H₂O

-PALYGORSKITE.



H₂O

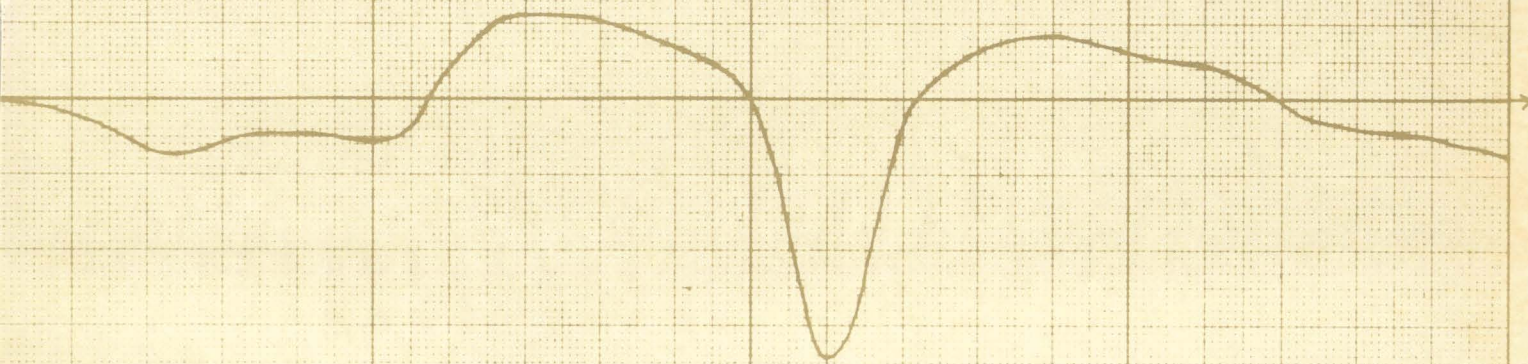


Courbes d'analyse thermique différentielle

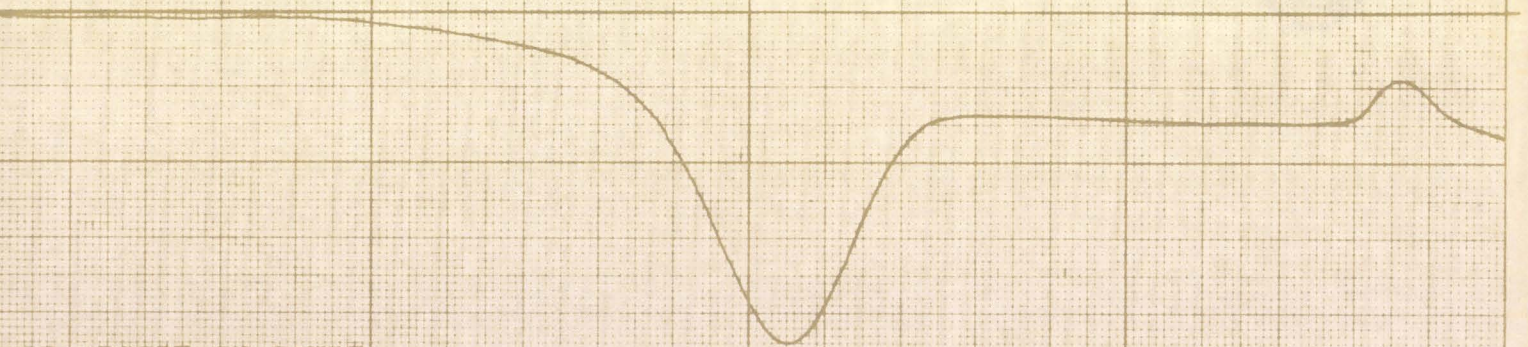
de cinq argiles

PLANCHE VIII

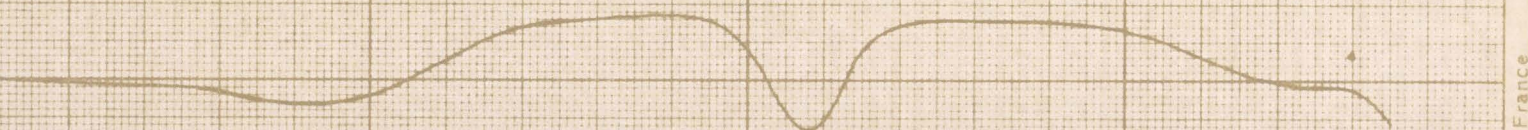
1°-ARGILE WEALDIENNE (rouge)



2°-ARGILE WEALDIENNE. (panachée)



3°-ARGILE DU GAULT

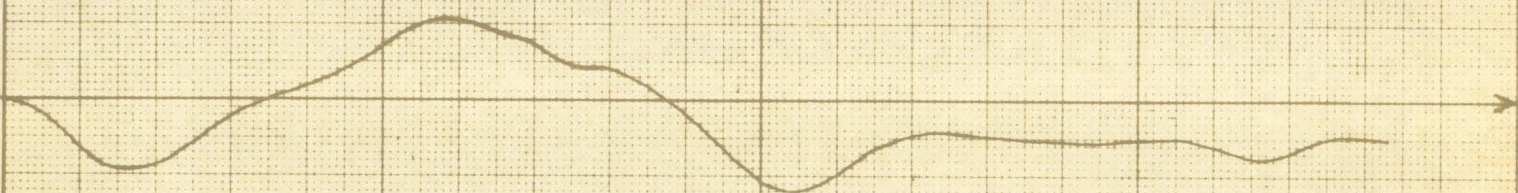


Élévation de la température du four. → t °C

100° 200° 300° 400° 500° 600° 700° 800° 900° 1000°

PLANCHE. IX

4°-ARGILE DE ROUBAIX (Halluin. sondage. 6m. 8,25m)



5°-ARGILE DE PHALEMPIN.



Élévation de la température du four. → t°C

1m° 300° 400° 500° 600° 700° 800° 900°

OUVRAGES CONSULTÉS

- BROWN G. (1961).- X Ray. Identification and Cristal structures of Clay-Mineral, Londres.
- BRINDLEY G.W. (1951).- X. Ray-identification and Cristal structures of Clay-minerals. Min. Soc. London.
- CAILLERE S. et HENIN S. (1963).- Minéralogie des argiles , Paris.
- DEER Howie-Zussman (1963).- Rock-forming minéraux, vol.3, Sheet silicates. Londres.
- GRUNER J.W. (1932).- The cristal structure of kaolinite. Zeit. Krist., vol.83, p. 75.
- HENDRICK S.B. and JEFFERSON M.E. (1942).- Lattice structure of clay minerals and some proprieties of clays. Journ. geol., vol.50, p.276.
- MAILLARD P. (1964).- Etude minéralogique de cinq argiles. Etude M. 0174/Argiles B.R.G.M./M.P.M.G.-Paris.
- RAVAILLE M. (1955).- Description d'une chambre de rayons X pour la mesure des grandes équidistances réticulaires. Application à l'étude de quelques roches et minéraux argileux. Bull. Soc. franç. Miner., 78, 553-67.



