HAL
open science

Mémoire présenté en vue de l'obtention de L'Habilitation à Diriger des Recherches

Fabrice Muller

To cite this version:

Fabrice Muller. Mémoire présenté en vue de l'obtention de L'Habilitation à Diriger des Recherches. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2004. tel-00067858

HAL Id: tel-00067858

https://theses.hal.science/tel-00067858

Submitted on 9 May 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire présenté en vue de l'obtention de
L'**H**abilitation à **D**iriger des **R**echerches

par

Fabrice Muller

Maître de Conférences à l'Université d'Orléans

Soutenue le 5 novembre 2004

Devant le jury composé de :

G.	Besson	Professeur, Université d'Orléans
A.	Bruand	Professeur, Université d'Orléans
A.	Decarreau	Professeur, Université de Poitiers
J.-F.	Lambert	Professeur, Université Paris VI
G.	Matzen	Directeur de Recherche, CRMHT, CNRS, Orléans
J.	Sanz	Profesor de Investigación, ICMM, CSIC, Madrid
V.	Šucha	Professeur, Université Comenius, Bratislava

Mémoire présenté en vue de l'obtention de
L'**H**abilitation à **D**iriger des **R**echerches

par

Fabrice Muller

Maître de Conférences à l'Université d'Orléans

Remerciements

Au moment où s'achève la rédaction de ce mémoire, il est temps de penser à tous ceux grâce auquels ce travail fut possible.

Je tiens tout d'abord à remercier les personnalités qui ont accepté de juger mon travail. Madame Maria Franca Brigatti, Messieurs Alain Decarreau et Jean François Lambert, qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Messieurs Gérard Besson, Ary Bruand, Guy Matzen, Jesus Sanz et Vladimir Šucha qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de soutenance.

La majeure partie des travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) de 1989 à 2000, puis à l'Institut de Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Je remercie Monsieur Henri Van Damme et Madame Elisabeth Vergés, les directeurs respectifs, de m'avoir accueilli dans leur établissement.

La recherche n'est pas une activité que l'on mène seul. L'aide que m'ont apporté certaines personnes a joué un rôle fondamental dans le développement des travaux présentés dans ce mémoire. Pour cela, j'ai beaucoup de reconnaissance à exprimer à Monsieur Gérard Besson qui m'a initié à la physico-chimie des argiles et à Messieurs Victor Drits et Alain Plançon qui se sont fortement impliqués dans mes thématiques.

Ce travail a été rendu possible par de nombreuses collaborations que j'ai pu nouer au cours des années passées au CRMD et à l'ISTO avec des spécialistes qui gravitent autour des thèmes qui me sont devenus chers. J'aimerais ainsi remercier Abdessalem Ben Haj Amara (cristallographe des argiles) et Jean Marie Gaite (spécialiste de RPE sur les minéraux) qui m'ont fait bénéficier de leurs connaissances sur les phyllosilicates, Jean Michel Bény (spécialiste des spectroscopies Raman et Infrarouge sur les minéraux) pour sa précieuse participation aux travaux sur la réhydroxylation des smectites. Je profite, depuis mon arrivée à l'université d'Orléans, des conseils éclairés de Charles Henri Pons dans les domaines de la diffusion des rayons X aux petits angles et de la cristallographie des argiles. Je ne saurais oublier les amicales et enrichissantes discussions scientifiques que j'ai, depuis mon intégration à l'ISTO, avec Jean Louis Robert.
Parmi mes collaborations, il y en a deux auquelles je tiens en particulier et dont je me félicite. Il s'agit des travaux que j'effectue avec deux anciens étudiants du laboratoire; Barbara Brunet – Imbault sur les études structurales de pierres mises en œuvres et Sébastien Lantenois sur les interactions métaux- argiles.
Une pensée aussi aux étudiants qui m'ont fait confiance en acceptant de travailler avec moi dans le cadre d'un stage, d'un DEA et en thèse.

J'aimerais remercier les techniciens et ingénieurs avec qui j'ai travaillé ou avec qui je travaille actuellement : Patrick Baillif, Bountoum Cam, Patrick Lecomte, Laurent Peilleron, Guy Pesnel. Leur rôle fût primordial dans la réalisation de travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit.

Mes remerciements vont également aux collègues des autres laboratoires du campus orléanais que j'ai souvent dérangé pour une "manip" que je ne pouvais pas effectuer dans mon laboratoire. Je pense en particulier à Laurent Duclaux, Michel Crespin, Alain Pineau, du

CRMD et Patrick Echegut du CRMHT, ils ont toujours su se rendre disponibles et me faire profiter de leur expérience.
J'associe à ces remerciements tout le personnel du Département de Physique de la Faculté des Sciences d'Orléans. Cette collaboration efficace au niveau de l'enseignement a contribué au bon déroulement de ce travail de recherche.

Je n'oublie pas tous les collègues que je côtoie quotidiennement et qui rendent la vie au laboratoire bien agréable : Caroline, Clairette, Didier, Jean Michel, Laurent, Laurent, Lydie, Marie-Noëlle, Nathalie, Olivier, Patricia, Rémy, Sébastien, Sébastien, Stéphane, … et les deux petits nouveaux, Priscille et Mathieu, … et les autres.

Il y a maintenant ceux qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans la préparation de mon habilitation. Abdess, Jean Marie, Jean Louis, merci beaucoup pour votre soutien, vos encouragements et votre aide. Isabelle, merci pour ton amitié. Sans vous ce mémoire n'aurait sans doute pas vu le jour.

Sommaire

Introduction 7

Rappel sur la structure des phyllosilicates 2 :1 9

Résumé des travaux de recherche 11

I. Organisation atomique des couches octaédriques de phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques……..……. 13

I.1. Etude d'une smectite (montmorillonite) Organisation en "cluster"……..…… 14
I.2. Contribution à l'étude de micas (glauconite, céladonite et illite ferreuse) Organisation en domaines ……...…. 17
I.3. Synthèse des résultats……..….. 20

II. Déshydroxylation et réhydroxylation des phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques……..... 21

II.1. Phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium…….. 23
II.1.1. *Contribution à l'étude de la déshydroxylation*…… 23
II.1.2. *Réhydroxylation*…….…….. 25
II.2. Phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer et magnésium……... 27
II.2.1. *Déshydroxylation*…… …… 27
II.2.2. *Réhydroxylation*…….…… 32
II.3. Synthèse des résultats sur les modèles de transformation structurale…... 34
II.4. Mode d'empilement des micas riches en fer (cas d'une céladonite)……... 36
II.5. Migration cationique dans une céladonite traitée thermiquement……. 38

III. Propriétés d'hydratation des smectites traitées par un cycle de déshydroxylation – réhydroxylation…….……..……..…. 41

Autre travaux 43

Etude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)
Etudes structurales de pierres mises en œuvre
Développements instrumentaux et analytiques

Travaux en cours, perspectives et projets 47

I. Smectites traitées par un cycle de déshydroxylation–réhydroxylation. Organisation de l'espace interfoliaire et propriétés d'hydratation…..... 49

II. Interactions argiles – molécules organiques. Applications environnementales…….. 52

III. Organisation structurale et texturale de matériaux naturels et de synthèse. 56

III.1. Application de la méthode Rietveld à la caractérisation de distributions ioniques intersites dans les phases polysites……..……... 56
III.2. Quantification et évolution des phases dans la zone de patine de pierres massives……. 57

Encadrements scientifiques 59

Liste des publications 63

Bibliographie 67

Introduction

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis des millénaires par la plupart des civilisations. En France, les quantités utilisées annuellement par l'industrie sont de l'ordre du million de tonnes.

Les argiles sont, par exemple, la matière première des céramiques formant avec l'eau une pâte plastique aisément façonnable, qui, après cuisson, devient résistante. Fondues avec du calcaire, elles forment des ciments. Avec du sable, elles servent de revêtements réfractaires.

A l'état brut ou transformé, les propriétés colloïdales des argiles sont largement utilisées dans l'industrie (papeterie, cosmétiques,…). Les propriétés adsorbantes des argiles jouent un rôle très important dans l'agriculture (adsorption et échanges d'ions minéraux) et l'industrie (décoloration, dégraissage, clarification des eaux, …). Les argiles sont aussi exploitées pour leurs propriétés catalytiques: la surface étendue que forme leurs microcristaux accélère les réactions chimiques de cracking, d'oxydation et de synthèse.

Dans le milieu naturel, l'intérêt des argiles concerne aussi bien la fertilité des sols, la rétention de polluants (pesticides par exemple), l'emploi des argiles comme barrières géochimiques dans le stockage des déchets, les propriétés rhéologiques des boues de forage, que les phénomènes d'altération des pierres mises en œuvres dans lesquelles de microconstituants argileux peuvent jouer un rôle majeur. Les matériaux argileux sont également des traceurs pétro-géochimiques : produits d'altération hydrothermale, indicateurs de diagenèse, tamis ionique et moléculaire,…).

L'optimisation du choix des argiles en fonction des propriétés requises pour les différentes applications, nécessite une analyse multiéchelle de leurs caractéristiques, depuis l'échelle locale (organisation structurale interne du feuillet, interaction cation - feuillet), semi-locale (nature des empilements, taille et forme des particules primaires), jusqu'à l'échelle microtexturale (connectivité entre particules, taille et forme de la porosité).

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans cette optique. Ils concernent principalement l'étude structurale des minéraux argileux de la famille des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques. L'objectif commun à toutes ces études est d'apporter une meilleure compréhension des relations entre l'organisation structurale et les propriétés recherchées dans les applications.

Les méthodes d'investigation utilisées sont l'absorption X (EXAFS) et l'absorption infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microdiffraction électronique sur aire sélectionnée (SAED), la diffusion des rayons X aux petits angles (DPAX) et les spectroscopies de résonance paramagnétique électronique (RPE) et, dans un proche avenir, résonance magnétique nucléaire (RMN), ainsi que les méthodes de modélisation qui sont propres aux systèmes lamellaires plus ou moins désordonnés.

Les travaux résumés dans la première partie de ce mémoire constituent mon activité de recherche principale et s'intéressent essentiellement aux échelles locale et semi-locale. Durant ma période de rattachement au **C**entre de **R**echerche sur la **M**atière **D**ivisée (CRMD), jusqu'en 1999, deux thèmes ont été développés. Le premier était centré sur les relations d'ordre-désordre dans l'organisation cationique des couches des feuillets d'argiles naturelles. Ces travaux sont présentés dans le premier chapitre. Le second thème concernait l'étude des

transformations structurales des feuillets de phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques soumis à des traitements thermiques (déshydroxylation) et hydrothermaux (réhydroxylation). Ils sont résumés dans le second chapitre. Depuis mon intégration à l'ISTO, en 2000, je m'intéresse à l'organisation structurale de l'espace interfoliaire, en lien avec les propriétés d'hydratation, dans des smectites traitées par un cycle de déshydroxylation-réhydroxylation. Les résultats obtenus sur ce thème sont décrits dans le troisième chapitre.

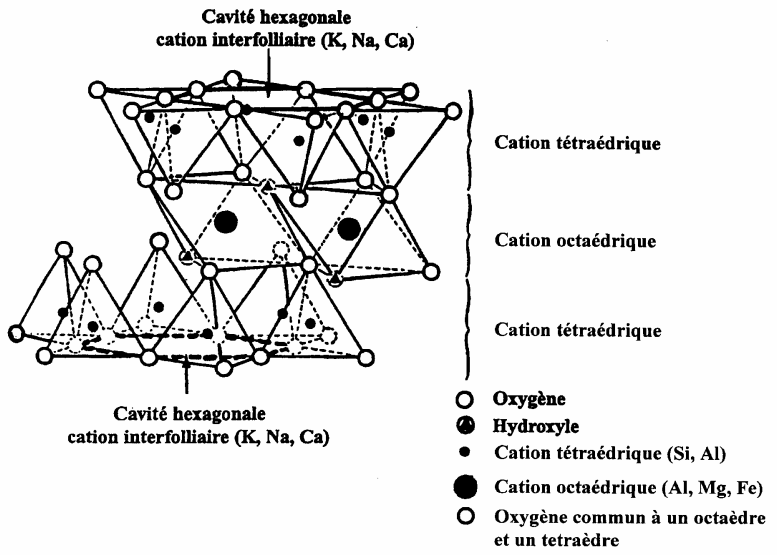
Quelques travaux n'entrant pas dans ma thématique principale sont ensuite présentés dans la deuxième partie de ce document.

Mes axes de recherche actuels sont exposés en dernière partie, ils s'orientent dans les trois directions suivantes :

- la continuité de mon activité sur les argiles traitées thermiquement et hydrothermalement.
- les interactions argiles - molécules organiques et leurs applications environnementales.
- l'analyse Rietveld et la quantification de phases dans des géomatériaux.

Rappel sur la structure des phyllosilicates 2:1

Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques sont constitués d'empilements de feuillets dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Les feuillets sont les motifs structuraux de base. Ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices appelés particules qui s'assemblent eux mêmes en agrégats. Chaque feuillet est constitué de deux couches de tétraèdres $(Si,Al)O_4$ encadrant une couche d'octaèdres du type $MO_4(OH)_2$. Dans ces dernières couches, un site sur trois est inoccupé.



La plupart des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques sont affectés par des substitutions isomorphiques en couches tétraédriques et/ou octaédriques. L'aluminium Al^{3+} peut se substituer au silicium Si^{4+} des tétraèdres. Dans les octaèdres, l'aluminium peut être substitué par plusieurs éléments (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},...). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé par la présence dans l'espace interfoliaire de cations dits "compensateurs de charges" (K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}, ...).

La nature du feuillet, la localisation des déficits de charges dans le feuillet, les relations d'ordre cationique, les équilibres locaux de charges et les caractéristiques du cation interfoliaire (taille, charge) influencent fortement les propriétés du minéral.

Résumé des travaux de recherche

Résumé des travaux de recherche

I. Organisation atomique des couches octaédriques de phyllosilicates 2:1 dioctaédriques

Trois critères essentiels interviennent dans l'organisation atomique des couches octaédriques.

- La composition atomique : la grande variété de composition chimique des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques est une de leur caractéristique.

- L'organisation structurale des feuillets : Dans les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, la maille plane centrée ($\vec{a}$,$\vec{b}$) peut, a priori, appartenir à deux groupes de symétrie différents suivant la position des cations octaédriques par rapport aux groupes OH^-. La figure I.1 représente schématiquement, dans un plan (*a*, *b*), la couche octaédrique d'un phyllosilicate 2:1. Les cavités vacantes sont entourées par six octaèdres occupés par des cations. Ces octaèdres sont séparés par une arête de longueur plus courte que celle séparant un octaèdre occupé d'un octaèdre vide (écrantage de la répulsion entre cations octaédriques). Pour cette raison, les cavités occupées sont de dimensions plus petites que celles des cavités vides. Si les deux cations sont de part et d'autre du groupe hydroxyle (figure I.1.a), ils sont en configuration "*cis*" et la cavité vide est en configuration "*trans*". La maille est dite "*trans*-vacante" (*tv*) et appartient au groupe d'espace C12/m(1). Au contraire, si la cavité vide est en *cis*1 ou *cis*2 (figure I.1.b), alors l'un des deux cations est en configuration "*cis*" et l'autre en configuration "*trans*": la maille est "*cis*-vacante" (*cv*) et appartient au groupe C12(1).

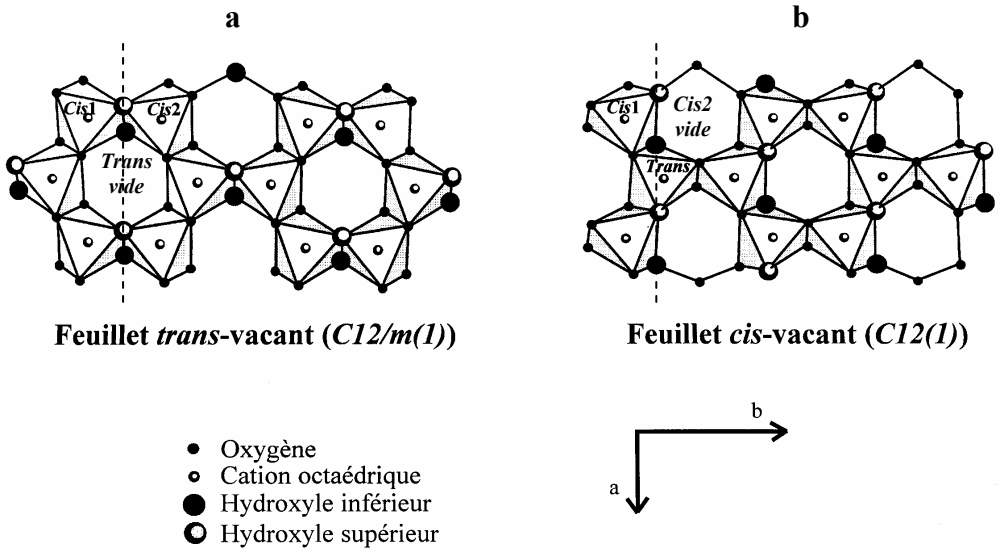


Figure I.1.: Représentation schématique de la couche octaédrique d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique dans le cas d'un feuillet "*trans*-vacant" (a) et d'un feuillet "*cis*-vacant" (b).

On trouve ainsi dans la nature des minéraux argileux dont les feuillets sont de structure *cv* , *tv* et interstratifiés *cv*/*tv*.

- La distribution des cations : outre la position des cations dans la maille (stucture *cv* ou *tv*), l'ordre à courte ou longue distance dans la distribution des cations de nature différente à l'intérieur du feuillet et notamment dans la couche octaédrique peut varier pour un même minéral.

La détermination de l'organisation atomique des couches octaédriques des smectites et des micas demande de combiner les informations obtenues par différentes techniques. Elle nécessite une détermination précise de la structure des feuillets (Diffraction des Rayons X, DRX) et une caractérisation à l'échelle locale du matériau qui s'obtient par des techniques spectroscopiques telles que l'absorption des rayons X (EXAFS), l'absorption infrarouge (IR) ou encore la spectroscopie Mössbauer pour les phyllosilicates riches en fer.

I.1. Etude d'une smectite (montmorillonite) - Organisation en "cluster"

F.Muller, G.Besson, V.-A.Drits and A.Manceau, *Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux,* 1997, Phys.Chem.Minerals, **24**, 159-166.

L'organisation cationique de la couche octaédrique d'un phyllosilicate dioctaédrique du type smectite (montmorillonite de Camp – Bertaux (Maroc), $M^{+}_{0,34}(Al_{1,45}Fe^{3+}_{0,23}Mg_{0,32})(Si_{3,99}Al_{0,01})O_{10}(OH)_2$) a été déterminée en combinant la spectroscopie d'absorption X (EXAFS) à des mesures d'absorption infrarouge et de diffraction des rayons X.

Ce matériau dont les feuillets sont de structure *cv,* a été échangé au nickel et chauffé à une température de 250°C afin de provoquer la migration, par effet Hofmann - Klemen, du nickel interfoliaire vers les cavités octaédriques *cis* inoccupées, le nickel servant ainsi d'atome sonde dans la couche octaédrique.

L'insertion du nickel dans les feuillets a été vérifiée expérimentalement par diffraction X. Les paramètres de mailles *a* et *b* augmentent depuis la température ambiante jusqu'à 250 °C puis gardent une valeur constante (b = 9,000 Å, $a = b/\sqrt{3}$ = 5,196 Å). A 250 °C, le matériau perd ses propriétés de gonflement ($d(001)$ = 9,53 *Å* après saturation à l'éthylène glycol), comportement caractéristique d'un phyllosilicate 2:1 constitué par un empilement de feuillets électriquement neutres. Ceci indique que le nickel, en site octaédrique, compense totalement le déficit de charges. De plus, compte tenu de la formule structurale de l'échantillon (0,65 Mg^{2+} et 0,34 Ni^{2+} par maille), Ni a une forte probabilité d'être associé à 2 cations Mg^{2+}.

Les enregistrements "EXAFS" ont été effectués au LURE, au seuil K du nickel. La fonction de distribution radiale qui a été obtenue avec l'échantillon chauffé à 250 °C est représentée sur la figure I.2. Un des maxima de cette fonction, situé à environ 3 Å, correspond à la distance entre l'atome de nickel et ses seconds voisins, qui sont les cations occupant les sites octaédriques voisins (Fe, Al, Mg). Une simulation du signal EXAFS partiel, obtenu après Transformée de Fourier de ce pic, a permis de déterminer le type et le nombre de ces cations et de montrer que les configurations Ni - Fe^{3+} ne sont pas distribuées de façon aléatoire. Dans la couche octaédrique un atome de nickel en configuration *cis* est entouré par 2 cations Fe^{3+} et quatre cations plus légers (Al^{3+} ou Mg^{2+}). Etant donné que deux de ces quatre derniers cations sont Mg^{2+}, le voisinage d'un atome de nickel est donc constitué par 2 atomes de fer, 2 atomes de magnésium et 2 atomes d'aluminium.

Il n'a pas été possible d'aller plus loin à partir de l'exploitation des signaux "EXAFS". C'est l'analyse des spectres d'absorption IR qui a permis de préciser les sites occupés par les cations octaédriques voisins de Ni.

L'absorption IR a mis en évidence la présence de configurations du type Fe^{3+} - OH - Fe^{3+}. Deux octaèdres contenant Fe^{3+} ont donc une arête O - OH commune (figure I.3.a et b, les atomes Ni ont été placés arbitrairement en configuration *cis*2). Ces mesures ont montré également qu'il n'existe pas de configurations du type Mg^{2+} - OH - Mg^{2+} ou Mg^{2+} - OH - Fe^{3+}. Les cations Mg^{2+} ne peuvent donc se placer qu'en configuration *trans* ou *cis*1, si l'on choisit de placer arbitrairement Ni en *cis2* (figure I.3).

Compte tenu de l'abondance des divers cations constituant la couche octaédrique, le modèle de distribution représenté sur la figure I.4 est alors compatible avec tous les résultats expérimentaux. Dans ce modèle les paires de cations Fe^{3+} forment deux types de regroupement avec les cations Mg^{2+}.

La distribution des cations octaédriques est donc hétérogène dans cette montmorillonite. La couche octaédrique est constituées de domaines électriquement neutres (uniquement Al) parsemés de "clusters" composés par les cations fer et magnésium.

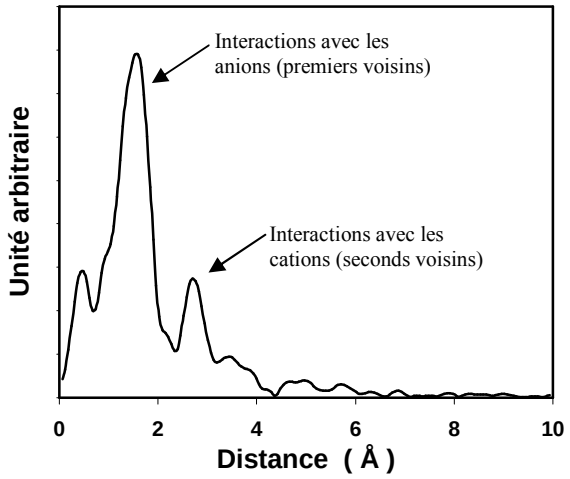


Figure I.2. Fonction de distribution radiale pour l'échantillon chauffé à 250 °C. Le maximum le plus intense correspond à la distance entre l'atome de nickel et ses premiers voisins (anions O^{2-} et OH^{-}). Le maximum situé à environ 3 Å est attribué aux interactions entre Ni est les cations octaédriques et tétraédriques (seconds voisins, Manceau & Calas, 1986).

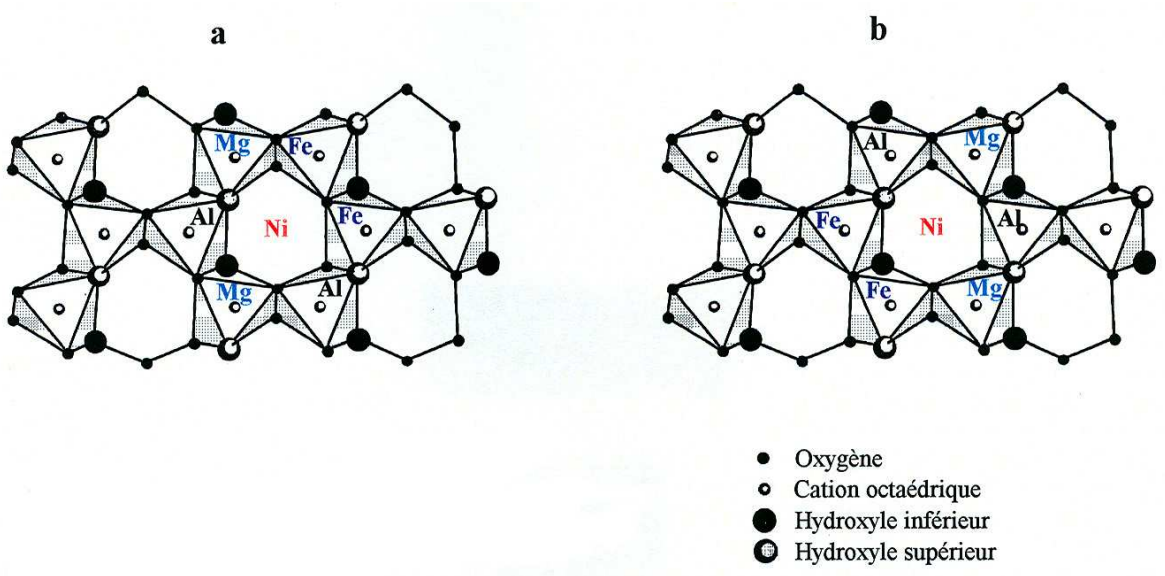


Figure I.3. Environnement atomique du Nickel en site octaédrique. (a) Les deux cations Mg^{2+} sont en position *trans*. (b) Les deux cations Mg^{2+} sont en position *cis1*.

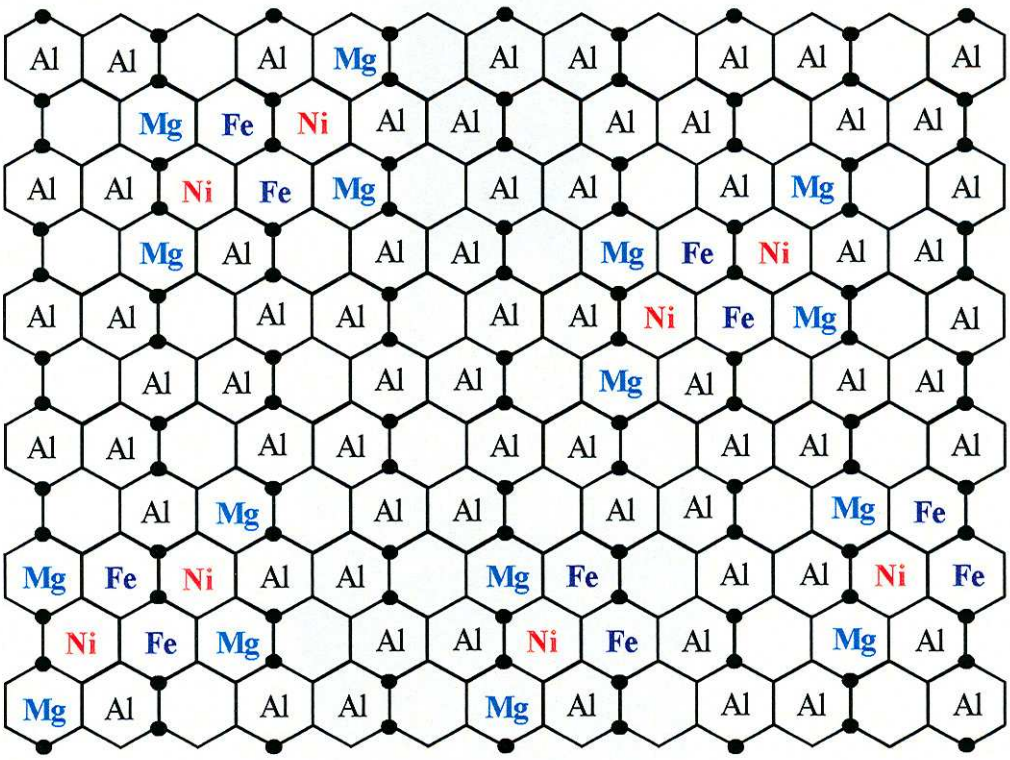


Figure I.4. Modèle de distribution cationique dans la couche octaédrique de la montmorillonite de Camp – Bertaux (●: OH).

I.2. Contribution à l'étude de micas (glauconite, céladonite et illite ferreuse) - Organisation en domaines.

V.-A. Drits, L. G. Dainyak, **F. Muller**, G. Besson and A. Manceau, *Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies,* 1997, Clays Minerals, **32**, 153-179.

Une combinaison de plusieurs techniques spectroscopiques a été appliquée à des phyllosilicates dioctaédriques 2:1 riches en Fe^{3+} de composition variée (micas de type céladonites, glauconites et illites riche en fer) afin de déterminer la distribution cationique en couches octaédriques.

Une détermination complète des paramètres de maille a été obtenue par DRX et a confirmé la nature *tv* des feuillets de ces minéraux. Contrairement aux cas des matériaux riches en aluminium, l'utilisation d'un atome sonde introduit dans les feuillets par effet Hofmann - Klemen, n'était pas utile dans la mesure où les expériences d'absorption X ont pu être effectuées au seuil K du fer. Des simulations des signaux EXAFS partiels obtenus à partir des seconds pics (≅ 3 Å) des fonctions de distribution radiale ont permis d'obtenir des informations sur l'environnement cationique de Fe^{3+}. Les résultats sont plus difficiles à analyser que pour la montmorillonite du Wyoming (§ I.1). En effet, le nombre moyen de cations d'une espèce donnée, voisins de Fe^{3+}, n'est pas entier et le nombre moyen de contributions Fe^{3+} - Fe^{3+} n'est pas proportionnel à la concentration en Fe^{3+}. Par ailleurs, la spectroscopie d'absorption IR a révélé, dans la plupart des échantillons, une grande diversité dans la distribution des environnements cationiques autour des anions OH^-. La complexité des résultats obtenus par ces deux techniques n'a pas permis d'accéder directement à la connaissance de l'organisation des cations à l'intérieur des couches octaédriques. Pour atteindre cet objectif, il a fallu mettre en œuvre des moyens complémentaires d'analyse.

- La spectroscopie Mössbauer a permis d'obtenir des informations locales autour des noyaux des atomes de fer par l'intermédiaire de l'analyse des interactions hyperfines entre le noyau et son environnement. La mesure de l'écart Δ entre les deux raies provenant du couplage entre le moment quadrupolaire du noyau et le champ électrique crée par les charges de cations voisins donne des informations sur le voisinage d'un ion fer dans la couche octaédrique. Cette technique a été développée par Dainyak & Drits (1987) dans le cas des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer. La méthode consiste à décomposer le spectre Mössbauer d'un échantillon en une série de doublets correspondant aux diverses configurations locales, chaque configuration est associée à une valeur de Δ calculée à partir d'un modèle semi-empirique. La sensibilité de cette méthode a permis de distinguer, pour ces échantillons, quatre valeurs de Δ_{exp} pour Fe^{3+}, chaque valeur correspond à un groupe de configurations locales, noté A, B, C et D.

- Des simulations de la distribution cationique ont été effectuées à partir des résultats des mesures d'absorption IR par la méthode élaborée par Dainyak *et al.* (1992). Les paramètres entrant en jeu dans ce programme sont les probabilités W_{ij} (i, j = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} et Al^{3+}) d'avoir les configurations i - OH - j. Elles s'obtiennent à partir des densités optiques intégrées, proportionnelles à la somme (W_{ij} + W_{ji}), déterminées par déconvolution des spectres IR Les probabilités d'occupation des sites *cis*1 et *cis*2 calculées par ce programme étant compatibles avec un grand nombre de distributions cationiques, seules les distributions correspondantes à une situation physique réaliste (distribution homogène des substitutions de charges, ségrégation de Fe^{3+} et Al^{3+}) ont été envisagées dans un premier temps. Dans un second temps, elles ont été comparées aux résultats obtenus par spectroscopies EXAFS et Mössbauer afin de déterminer celle qui devait être conservée.

Exemple de la démarche employée dans le cas de l'échantillon de céladonite (Zavalia):

le traitement du spectre EXAFS a conduit à un nombre moyen de paires Fe - Fe (N_{Fe}) égal à 1,52. Les modèles de distribution cationique pour lesquels la valeur de N_{Fe} était voisine de 1,52 ont alors été analysés. Les probabilités d'existence (W_{cal}) des groupes de configurations locales A, B, C et D ont été déterminées a partir des distributions modélisées. Grâce aux valeurs de Δ connues pour chaque configuration locale, un Δ_{cal} associé à chaque groupe a été calculé. Les valeurs W_{cal} et Δ_{cal} obtenues pour chaque modèle ont été ensuite comparées aux résultats de la spectroscopie Mössbauer. La table I.1 présente le modèle de distribution obtenu avec l'échantillon de céladonite "Zavalia" $[(K_{0,89}Ca_{0,10})(Al_{0,05}Fe^{3+}_{0,96}Fe^{2+}_{0,26}Mg_{0,73})(Si_{3,96}Al_{0,04})O_{10}(OH)_2]$ et compare les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux.

Table I.1. Comparaison des résultats du modèle de distribution cationique de la céladonite "Zavalia" avec ceux obtenus par spectroscopie Mössbauer.

Groupe de configurations locales	Proportion dans le modèle (%)	Δ_{cal} (mm/s)	Aire relative du doublet (%)	Δ_{exp} (mm/s)
A	14	0,15	8,4	0,18
B	55	0,35	54,4	0,37
C	26	0,63	25,3	0,59
D	5	0,92	11,9	1,15

Un fragment de la couche octaédrique montrant la distribution cationique correspondante est représenté figure I.5.a. Au sein de cette couche, il existe des domaines où la distribution de cations n'est pas aléatoire. On peut distinguer de grands domaines dans lesquels les charges sont distribuées de façon homogène (zone colorée en vert, chaque cation R^{3+} est entouré par trois cations R^{2+} et vice versa) et d'autres, de dimension plus faible, constitués uniquement par Fe^{3+} (zone colorée en brun). Avec une telle distribution de cations, la composition moyenne des sites *cis* est non équivalente au regard des proportions en charges +2 et +3. Le modèle de distribution a permis de connaître ces compositions (*cis*1: $Mg^{2+}_{0,67}$ $Fe^{2+}_{0,16}$ $Fe^{3+}_{0,16}$ $Al^{3+}_{0,01}$ et *cis*2: $Mg^{2+}_{0,06}$ $Fe^{2+}_{0,10}$ $Fe^{3+}_{0,80}$ $Al^{3+}_{0,04}$).

Ces travaux ont montré que contrairement au cas de la smectite étudiée en I.1., la combinaison de l'EXAFS et de l'absorption IR s'avère insuffisante dans le cas de ces micas. Ceci est une conséquence de la plus grande variété de composition et de substitution de charges des micas. Pour ces argiles, la cartographie de la couche octaédrique correspond à des domaines d'organisation cationique variable. L'ensemble des échantillons étudiés a montré que certains domaines sont constitués essentiellement par Fe^{3+} ou Al^{3+}, dans d'autres, de composition mixte, la tendance est à l'homogénéisation de la distribution de charges. La taille des domaines peut varier de quelques atomes à quelques mailles. La figure I.5.b représente le modèle de distribution obtenu avec une glauconite (échantillon 68/69, 27,5% de Al^{3+} dans la couche octaédrique). Dans ce cas, il apparaît des domaines dominés par Al^{3+}.

Cette organisation en domaines des couches octaédriques est une caractéristique des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer. Ceci implique des conditions de formation spécifiques qui intéressent les géologues et les minéralogistes.

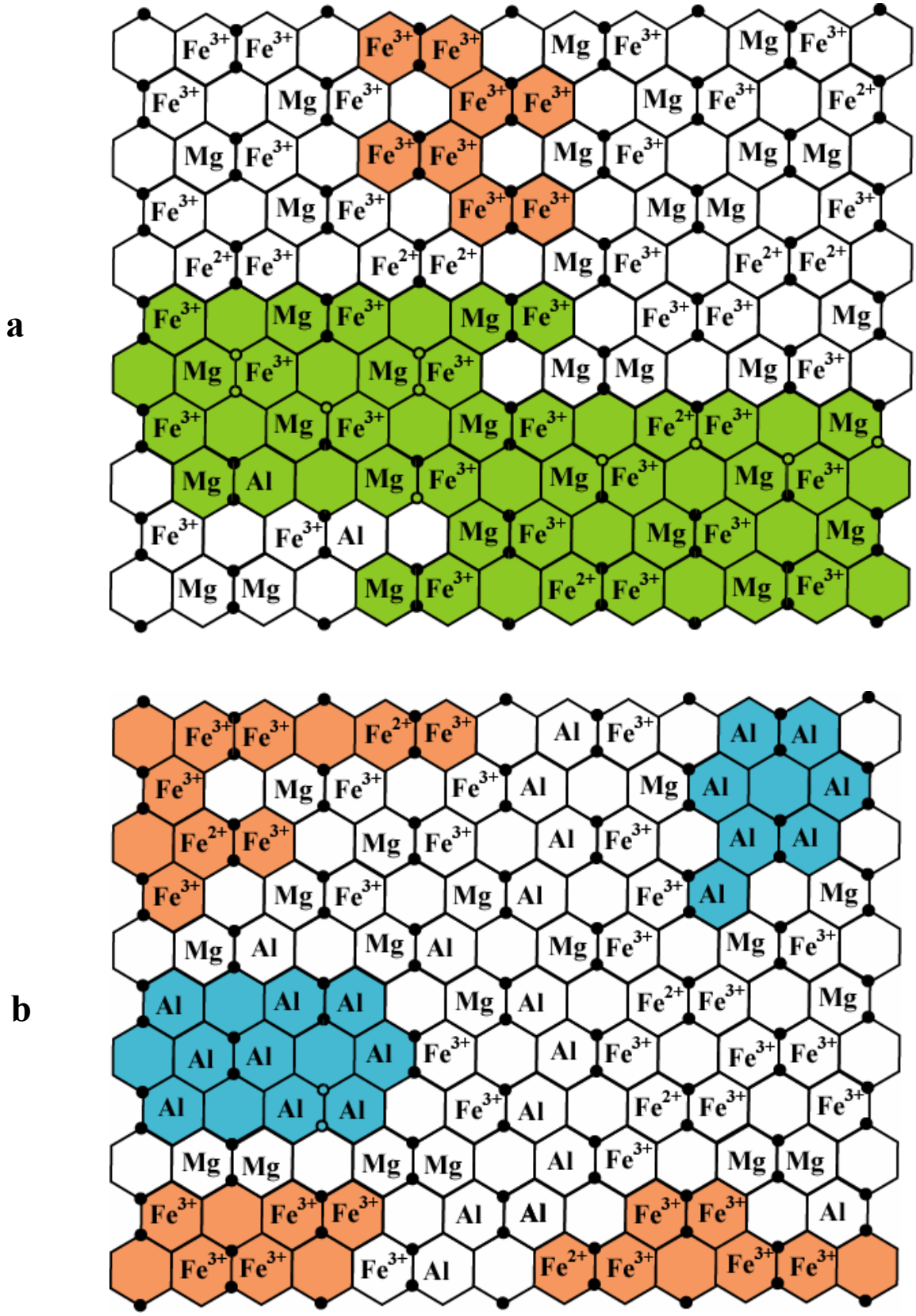


Figure I.5. Modèle de distribution cationique dans la couche octaédrique de (a) la céladonite de Zavalia et (b) la glauconite 68/69 (●: OH).

I.3. Synthèse des résultats

Les résultats obtenus sur l'échantillon de smectite (§I.1) et sur les micas (§ I.2) peuvent être résumés dans la table I.2 qui décrit la distribution cationique en domaines de différents phyllosilicates 2:1 dioctaédriques en fonction de la composition de la couche octaédrique.

Table I.2. Distribution cationique dans la couche octaédrique pour différents phyllosilicates 2:1 dioctaédriques.

Caractéristiques de l'argile			**Distribution cationique en domaines**		
$Al^{[6]}/(Al^{[6]}+ Fe^{[6]})$	**Charge par maille**	**Exemple**	**Al**	**Mixte**	**Fe**
1	0	Pyrophyllite	+		
0,8-1	0,5 - 1	Montmorillonite	+		
2/3	2	Illite ferreuse	+	+	
1/3	2	Glauconite	+	+	+
0	2	Céladonite		+	+

Dans les deux premiers cas Al^{3+} constitue la totalité (pyrophyllite) ou la presque totalité des cations octaédriques (illites alumineuses et montmorillonites). La présence de domaines de composition cationique mixte, homogénéisant les déficits de charges apparaît pour des charges par maille importantes (micas). Les domaines Fe n'existent que lorsque la concentration en fer devient prépondérante.

Cette distribution atomique en domaines a nécessairement des conséquences sur les propriétés et l'on peut s'attendre à des réponses non homogènes de ces minéraux face à des traitements qui touchent les couches octaédriques. Ce trait de caractère sera pris en compte dans les transformations structurales induites par des traitements thermiques et hydrothermaux, qui font l'objet du chapitre suivant.

II. Déshydroxylation et réhydroxylation des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques

L'objectif de ces travaux était d'établir les modèles de transformations stucturales des feuillets de phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques soumis à des traitements thermiques, conduisant à la déshydroxylation, et hydrothermaux, permettant la réhydroxylation.

Un phyllosilicate 2 :1 dioctaédrique chauffé au-dessus d'une certaine température (entre 500°C et 800°C) "s'altère" en perdant ses groupements OH^-, et voit la structure de ses feuillets se modifier. Il s'agit d'une réaction de déshydroxylation. Par maille, 4 groupes hydroxyles OH^- quittent le feuillet (saut de protons d'un groupe OH^- vers un groupe voisin) pour former 2 molécules d'eau et laisser place à 2 oxygènes dits oxygènes résiduels, O_r^{2-}, selon la réaction: $4OH^- \rightarrow 2H_2O\uparrow + 2O_r^{2-}$.

Dans le cas des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium, le mécanisme de déshydroxylation des feuillets *trans*-vacant a été étudié pour la pyrophyllite par Wardle & Brindley (1972) et pour la muscovite par Udagawa *et al*. (1974). Lors de la déshydroxylation, les deux anions OH^- communs à deux octaèdres contenant un cation octaédrique (Al^{3+}, figure II.1.a) sont remplacés par un oxygène résiduel O_r^{2-} qui se place à mi-distance des positions initiales des deux anions OH^- et à la même cote z que les cations octaédriques (figure II.1.b). Dans cette nouvelle configuration, les cations Al^{3+} sont dans des polyèdres pentagonaux (leur coordinence est [5]). La transformation structurale du matériaux déshydroxylé ne se limite pas au déplacement de O_r^{2-} car dans ce cas la distance Al^{3+} - O_r^{2-}, égale à $b/6$, serait trop courte pour Al^{3+} en coordination [5]. Guggenheim *et al.*(1987) mesurent, par exemple, $b/6$ = 1,50-1,52 Å pour des muscovites déshydroxylées. Pour stabiliser la structure, les cations Al^{3+} se déplacent afin d'augmenter la longueur de liaison Al^{3+} - O_r^{2-}. Ceci s'accompagne d'une extension des dimensions des cavités et s'observe expérimentalement par une augmentation des paramètres *a* et *b* après déshydroxylation. Par exemple, pour un échantillon de muscovite de Panasquiera (Portugal), Guggenheim *et al.* (1987) mesurent b = 8.950 Å à température ambiante et b = 9.004 Å après déshydroxylation à 650°C. Dans l'état déshydroxylé, les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium tels que la pyrophyllite et la muscovite gardent leur caractère *tv* (figure II.1).

Diverses expériences [Mackenzie (1957), Grim (1968), Emmerich *et al.*(1999)] ont montré qu'après un traitement thermique conduisant à une déshydroxylation, suivi d'un séjour à l'humidité sous des conditions de température et de pression variées, un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique retrouve ses OH^-. Il s'agit de la réhydroxylation ($2\ H_2O + 2\ O_r^{2-} \rightarrow 4\ OH^-$ pour une maille).

Les traitements thermiques et hydrothermaux, du type déshydroxylation et/ou réhydroxylation induisent des réorganisations atomiques autour des sites associés aux hydroxyles. Le caractère (*tv*, *cv*) de leur environnement joue par conséquent un rôle dans les mécanismes de transformation. Une étude de ces mécanismes commence donc par une détermination de la structure des feuillets. Pour cela, deux méthodes expérimentales sont intéressantes.

- L'analyse thermique gravimétrique : la différence essentielle entre une structure *cv* et une structure *tv* est la distance OH - OH qui est plus grande dans un feuillet de structure *cv* (≅ 2.45 Å pour un feuillet *tv* riche en Al et ≅ 2.86 Å dans le cas où il est *cv*). La probabilité de saut de l'hydrogène sur le groupe OH^- voisin dépend fortement de cette distance et l'énergie thermique nécessaire pour ce saut est donc plus importante dans une structure *cv*. On observe en effet, par analyses thermiques gravimétriques, que les températures de déshydroxylation

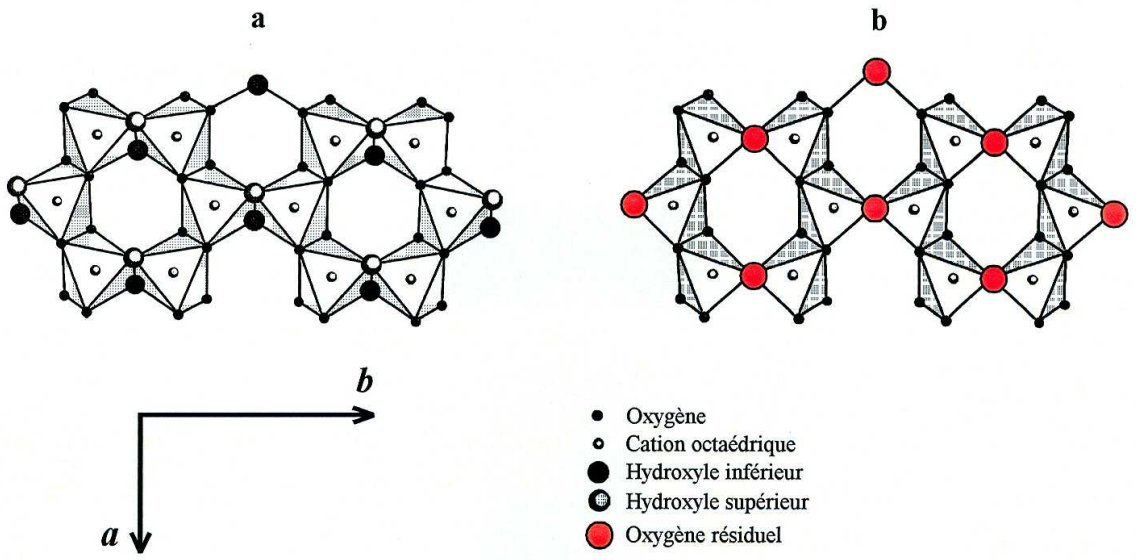


Figure II.1 Représentation schématique de la couche octaédrique d'un feuillet de structure *tv* dans l'état initial (a) et après déshydroxylation (b).

des illites *cv* sont supérieures de 150°C à 250°C à celles des muscovites (*tv*). On sait, également, que la température de déshydroxylation d'une montmorillonite est environ 200°C plus faible après qu'elle ait subi un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation (Mackenzie, 1957).

- La diffraction des rayons X : l'allure des diagrammes diffère entre une structure *tv* (figure II.2.a, C12/m(1)) et *cv* (figure II.2.b, C12(1)) qui ont des règles de sélection différentes. La méthode permet d'évaluer $t = c/a \cos\beta$. Ce paramètre, qui caractérise le déplacement relatif entre deux feuillets consécutifs, peut varier jusqu'à 25% entre une structure *tv* et *cv* pour le même minéral. D'une manière générale (Drits & McCarty, 1996), si $|t| > 1/3$, le minéral est principalement constitué de feuillets dont la structure est *tv*. Les feuillets *cv* dominent si $|t| < 1/3$. Dans le cas d'un interstratifié *tv*/*cv*, l'évaluation de *t* permet de connaître la proportion de chaque type de feuillet dans le minéral.

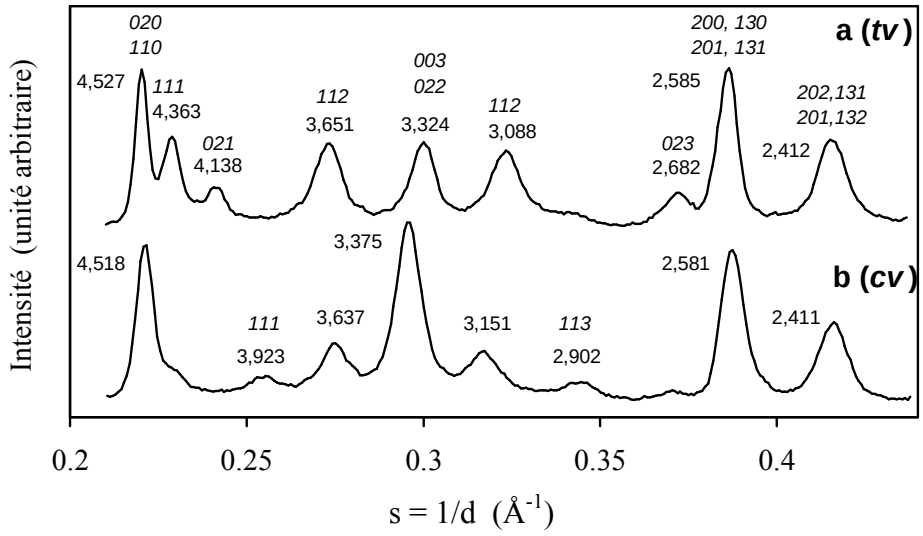


Figure II.2. Diagrammes de diffraction X de poudre d'un mica *tv* (a) et *cv* (b). Les valeurs de *d* et les indices des réflexions sont indiqués au dessus des raies correspondantes.

II.1. Phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium

II.1.1. *Contribution à l'étude de la déshydroxylation*

V.-A. Drits, G. Besson and **F. Muller**, *A improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates,* 1995, Clays Clay Miner., **43**, 718-731.

De nombreux minéraux argileux ont une structure en feuillets de type *cv* ou sont des interstratifiés *cv*/*tv* à forte dominante *cv*. C'est notamment le cas des illites, des illites - smectites et des smectites que nous avons étudiées. Leur maximum de déshydroxylation se situe autour de 700°C. Elles ont été chauffées à 750°C pendant une heure pour être déshydroxylées. L'empilement de feuillets, suffisamment ordonné, a permis des études par diffraction X de poudres. L'allure des diagrammes, enregistrés pour les échantillons naturels et traités thermiquement, a confirmé la nature *cv* ou la prédominance des feuillets *cv* à l'état naturel et a montré que les feuillets étaient *tv* après déshydroxylation. L'analyse des diagrammes (détermination des paramètres a, b, c, β et $t = c/a \cos\beta$) a permis d'élaborer un modèle de transformation fondé sur celui d'Udagawa *et al* (1974).

La figure II.3.a représente un fragment de feuillet *cv* en projection perpendiculairement à $\vec{c}\,*$. La figure II.3.b montre ce même fragment après la réaction de déshydroxylation (les deux OH^- adjacents sont remplacés par un oxygène "résiduel"). Comme dans le modèle d'Udagawa *et al*, les oxygènes "résiduels" sont situés à la même cote que les cations octaédriques et à une distance médiane entre les positions des OH^- initiaux. Le cation en configuration *trans* (Al_1) est en coordination [6], mais l'octaèdre qui le contient est fortement déformé. La distance Al_1 - O_r vaut $a/2$ = 2,50 Å. Cette distance est irréaliste dans un tel matériau. Pour évaluer la stabilité relative de la structure déshydroxylée, les règles de compensation locale des charges (Pauling, 1960) ont été appliquées. D'après ces règles, les oxygènes O_1, O_2, O_3 et O_4 sont sursaturés alors que l'anion O_r est fortement soussaturé. Un anion O_i (i = 1 à 4) est lié à un silicium de la couche tétraédrique et à 2 cations Al^{3+} de la couche octaédrique (Al_1 en coordination [6] et Al_2 en coordination [5]), son degré de saturation vaut (1 + 3/5 +3/6) = 2.1 u.v. (u.v. = unité de valence). L'anion résiduel est lui lié uniquement aux 2 cations Al^{3+} de la couche octaédrique, son degré de saturation vaut (3/5 + 3/6) = 1.1 u.v.. Son niveau de saturation pourrait être augmenté par une diminution de la longueur de liaison Al_1 - O_r, provenant d'un rapprochement de Al_1 et Or. Mais ceci conduirait à augmenter le niveau de saturation de O_1. D'autre part, O_1 et O_r forment une arête commune aux deux octaèdres contenant Al_1 et Al_2, si la distance Al_1 - O_r diminue, la distance O_1 - O_r doit elle aussi diminuer pour écranter la répulsion entre Al_1 et Al_2. Ceci va également dans le sens d'une augmentation du niveau de saturation de O_1. En fait, il n'y a pas la possibilité d'équilibrer les niveaux de saturation des anions sans une migration de Al_1 des cavités *trans* vers les cavités *cis* inoccupées. La structure du feuillet déshydroxylé est alors *tv* (figure II.3.c). Les cations Al^{3+} sont en coordination [5]. On retrouve une structure stable de feuillets riches en aluminium, déshydroxylés, identique à celle déterminée par Wardle & Brindley (1972) et Udagawa *et al* (1974).

Le cas des smectites riches en aluminium est plus particulier. La désorganisation de l'empilement des feuillets rend les diagrammes de diffraction X pauvres en information, ils ne permettent pas de déterminer la nature du feuillet. L'évolution du paramètre b en fonction de la température confirme cependant le modèle (figure II.4). On observe pour une montmorillonite du Wyoming (feuillets *cv*), un décroissement de b à partir de 400°C jusqu'à un minimum pour une température voisine de celle correspondant au maximum de déshydroxylation (700°C). Au-delà de cette température b croît fortement. Après

déshydroxylation, le rapprochement de Al_1 et O_r pour tenter de stabiliser la structure conduit à une diminution de la longueur de l'arête O_1 -O_r (figure II.3.b). Cette déformation de l'octaèdre est nécessairement accompagnée d'une rotation des tétraèdres qui doivent s'adapter aux nouvelles dimensions de la couche octaédrique. Cette première étape de réorganisation est visible dans une montmorillonite car le cation interfoliaire (sodium) n'est que partiellement introduit dans les cavités hexagonales et n'interdit pas une rotation de celles ci (ce n'est pas le cas des illites qui contiennent du potassium entre les feuillets). On comprend alors la diminution du paramètre de maille *b,* observé autour de la température de déshydroxylation lorsque Al_1 et O_r se rapprochent pour tenter d'équilibrer les degrés de saturation des anions.

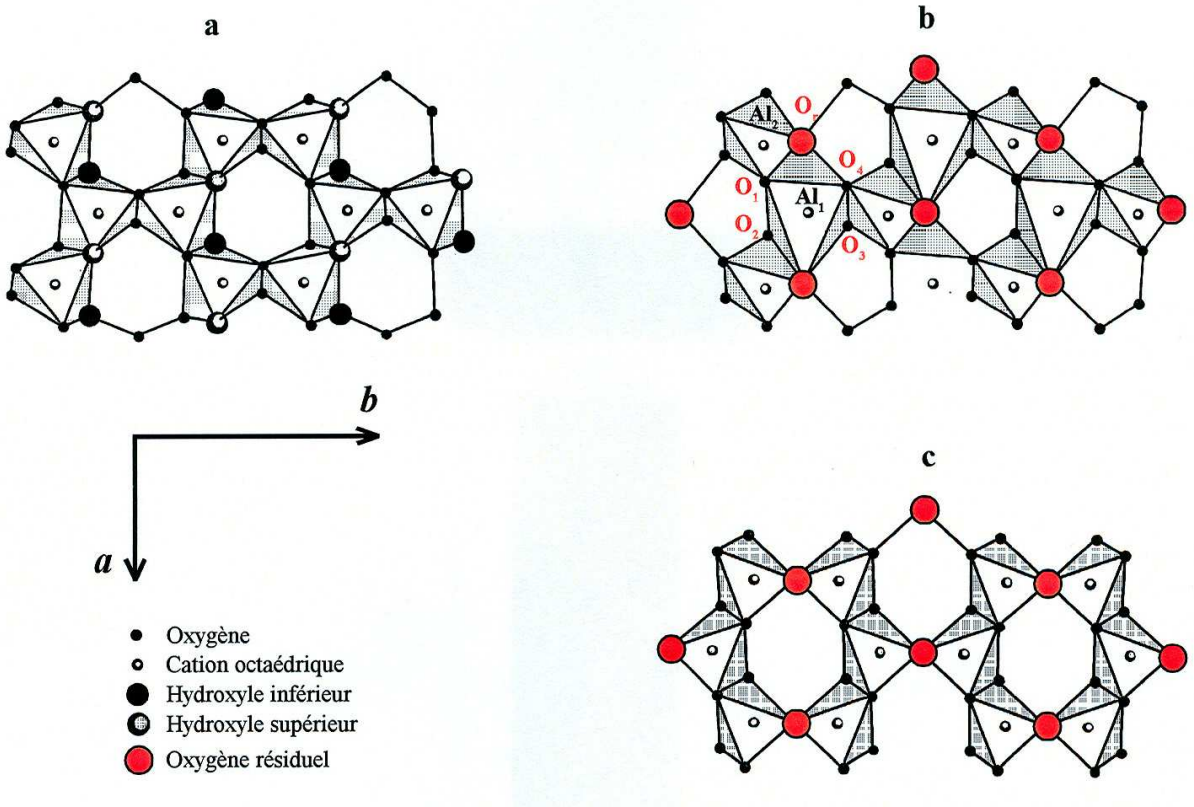


Figure II.3. Les différentes étapes du processus de déshydroxylation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique riche en aluminium dont les feuillets sont initialement de structure *cv*. (a) Feuillet *cv* initiale. (b) Feuillet *cv* après la réaction de déshydroxylation. (c) Feuillet déshydroxylé *tv* après la migration des cations octaédriques.

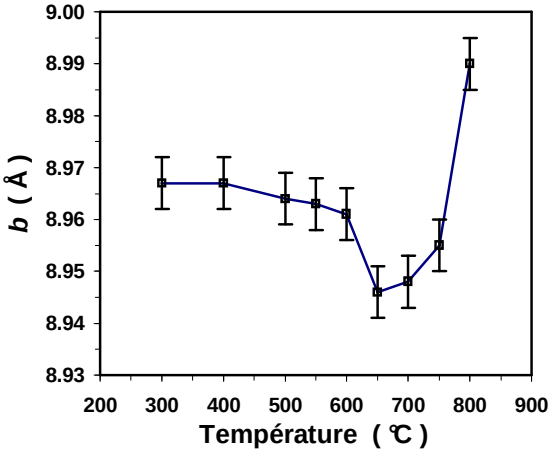


Figure II.4. Evolution de *b* avec la température dans le cas de la montmorillonite de Wyoming.

Ces travaux ont montré que dans un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique riche en aluminium la structure déshydroxylée stable correspond à des feuillets *tv* et ceci quelque soit la structure initiale des feuillets. Qu'ils soient *tv* (muscovite, pyrophyllite), partiellement *cv* (illite, illite - smectite) ou *cv* (illite, montmorillonite).

II.1.2. *Réhydroxylation*

F. Muller, A. Plançon, V.-A. Drits and J.-L. Robert, *Structural transformation of 2 :1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions,* 2000, Clays Clay Miner., **48**, 572-585.

Le paragraphe II.1.1 a montré que quelque soit la nature initiale des feuillets d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique riche en aluminium, leur structure devenait *tv* après la déshydroxylation du minéral. Par un traitement en autoclave, consistant en un chauffage à 400 °C pendant dix jours sous une pression d'eau de 100 MPa, des argiles (illite *tv*, illite *cv/tv* et montmorillonite), préalablement déshydroxylées ont été réhydroxylées.

Une analyse structurale des illites a été effectuée par DRX après que le matériau ait subi le cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. Les diagrammes de diffraction X de poudres ont montré que les argiles conservaient cette nature *tv* après réhydroxylation. La réaction de réhydroxylation ($H_2O + O_r \rightarrow 2(OH)$) reconstruisait la coordinence [6] naturelle des Al en couche octaédrique, à partir d'un feuillet *tv* déshydroxylé. Ce résultat s'observait également en ATG (Analyse Thermique Gravimétrique) par un déplacement vers les basses températures du maximum de déshydroxylation, dans le cas du matériau traité en comparaison à l'échantillon naturel (plus petite distance OH - OH dans un feuillet *tv*).

Toujours pour les mêmes raisons de désorganisation dans l'empilement, seule l'ATG permet d'étudier le cas des montmorillonites. La figure II.5 montre les courbes d'analyse thermique gravimétrique qui ont été obtenues avec la montmorillonite de Wyoming. Le maximum de déshydroxylation qui se situe à 690 °C dans l'état naturel, apparaît à 550 °C dans l'état réhydroxylé, justifiant ainsi une transformation *cv* → *tv*.

La figure II.6 représente schématiquement, pour les deux natures de feuillets, l'évolution structurale de la couche octaédrique des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium, durant un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. Dans le cas d'un interstratifié *cv*/tv, chaque type de feuillet aura sa propre évolution. Quelque soit la structure initiale des feuillets, ces minéraux ont une structure *tv* après le cycle.

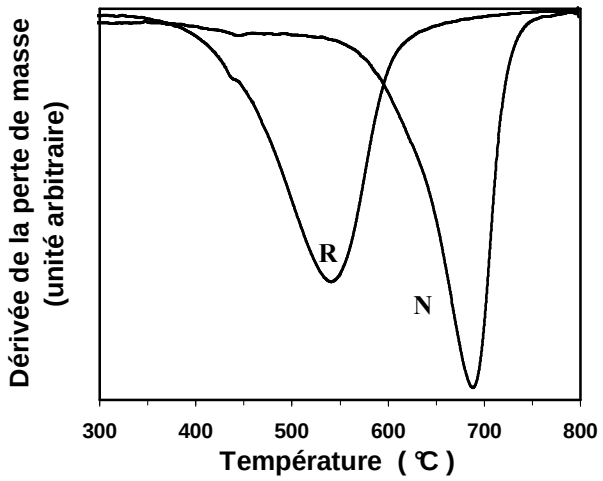


Figure II.5: Dérivées des courbes d'analyse thermique gravimétrique de l'échantillon de montmorillonite de Wyoming dans l'état naturel (N) et dans l'état réhydroxylé (R).

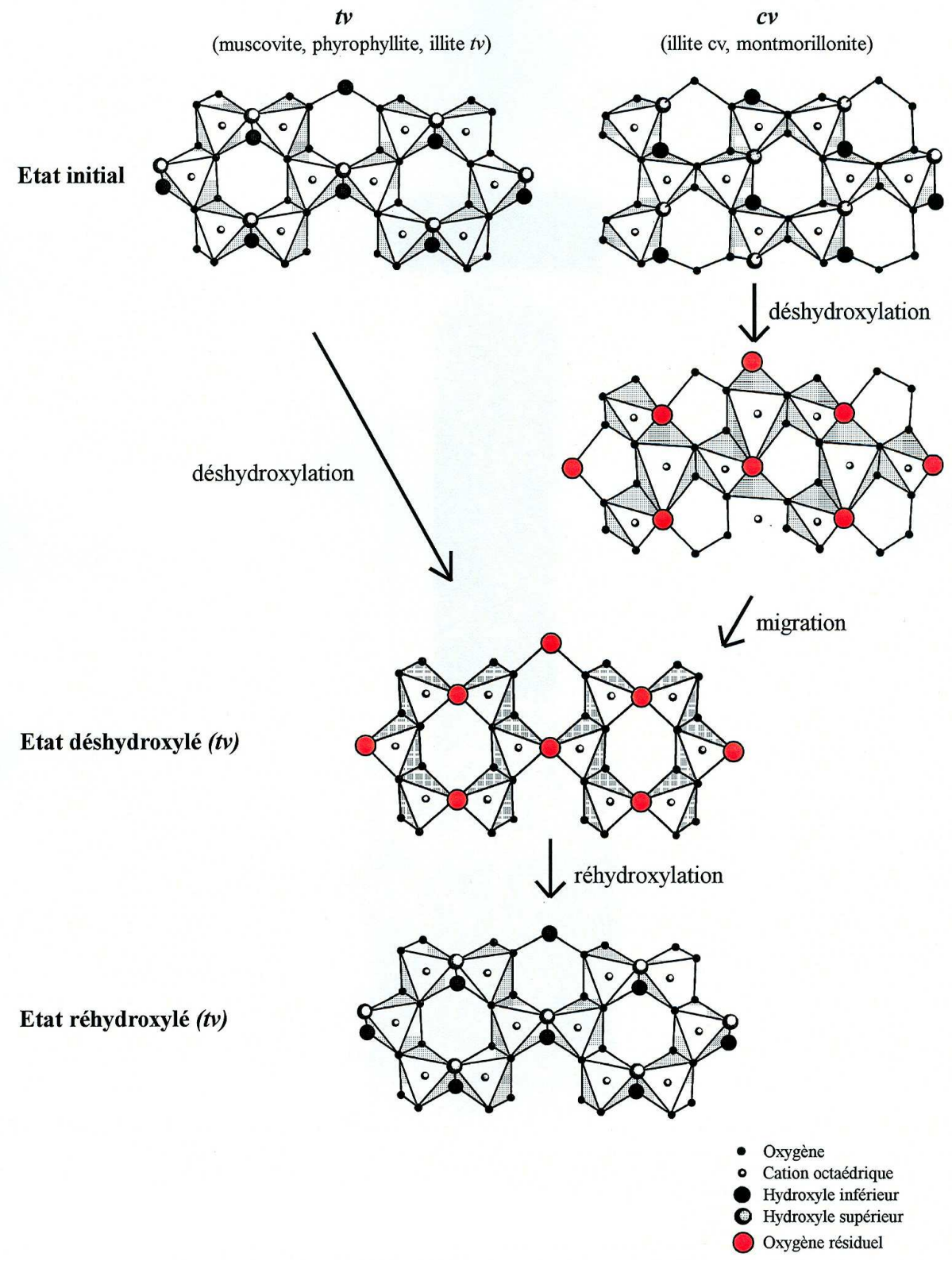


Figure II.6. Les différentes étapes du cycle de déshydroxylation – réhydroxylation des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium.

II.2. Phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer et magnésium

II.2.1. *Déshydroxylation*

F. Muller, A Plançon, V.-A. Drits and G. Besson, *Modelisation of X-ray powder diffraction patterns for the study of heat-treated Fe-rich dioctahedral 2:1 layer silicates,* 1998, J.Phys. IV, **8**, Pr5-91.
F. Muller, V.-A. Drits, A. Plançon and G. Besson, *Structural transformation of heat-treated Fe^{3+}-rich dioctahedral micas. Part I : Structural transformation,* 2000, Clay Minerals., **35**, 491-504.
F. Muller, V.-A. Drits, A. Plançon and S. I. Tsipursky, *Structural transformation of heat-treated Fe^{3+}-rich dioctahedral micas. Part II : Cation migration*, 2000, Clay Minerals., **35**, 505-514.

Les micas riches en fer et magnésium (céladonites, glauconites et illites ferreuses) ont en général des feuillets de structure *tv* contrairement au cas de nombreux micas riches en aluminium. Ces matériaux perdent leurs OH structuraux à une température voisine de 550°C. L'allure et l'analyse des diagrammes de diffraction X ont mis en évidence leur caractère *tv* et ont montré que, contrairement aux cas des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium, les feuillets avaient une structure *cv* après déshydroxylation (chauffage à 650 °C pendant une heure). Quel est le processus de transformation structurale lors de la déshydroxylation des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer et magnésium ? Pourquoi le comportement des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, lors d'un traitement thermique, est différent suivant l'espèce cationique dominante ? Pour répondre à ces questions la simulation des diagrammes de diffraction X de poudres et la diffraction électronique sur aire sélectionnée (SAED) ont été mis en œuvre.

<u>Simulation des diagrammes de diffraction X de poudres</u>

La méthode consiste à ajuster l'intensité diffractée modélisée, avec le diagramme expérimental. Pour cela, il faut connaître les valeurs de départ pour les paramètres et les positions des différents atomes de la maille ainsi que pour les caractéristiques de l'empilement des feuillets (types, abondances et probabilités de succession des fautes d'empilement). Puis faire varier, parmi ces différents paramètres, ceux dont la valeur initiale n'est qu'approchée afin de reproduire théoriquement les diagrammes de diffraction X de poudres.

Les valeurs initiales des paramètres de maille ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux. Les coordonnées des atomes dans la maille *tv* initiale ont été calculées à partir de l'analyse chimique, des paramètres de mailles et des caractéristiques structurales du feuillet (longueur de liaison, longueur des arêtes, épaisseur des couches, …) grâce aux relations établies par Smoliar - Zviagina (1993). Pour construire un modèle de départ de la structure déshydroxylée, une maille *cv* a été déterminée, par des considérations de symétrie, à partir de la maille *tv* initiale. Les fautes d'empilement (rotation de n×60°) et les lois d'empilement ont été pris en compte sur la base des travaux de Sakharov *et al* (1990). Les calculs ont été effectués sur les réflexions 02ℓ, 11ℓ, 20ℓ et 13ℓ dont les largeurs et positions angulaires sont très sensibles à l'occupation des sites octaédriques mais également à l'empilement des feuillets. Les valeurs expérimentales de a et β, déterminées à partir des réflexions $11\overline{2}$ et 112, ont été, par conséquent, considérées comme des paramètres variables dans l'ajustement.

Plusieurs modèles ont été calculés, dans l'état déshydroxylé, en faisant varier l'occupation des sites, les paramètres a et β, les lois d'empilement, la dimension du domaine de cohérence et les positions atomiques.

Des simulations ont permis d'écarter deux hypothèses :

- La première consistait à considérer, comme pour les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium, que l'oxygène "résiduel" est positionné dans le même plan que les cations octaédriques et à une position médiane entre celles des deux hydroxyles initiaux. Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée sur les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en aluminium (§ II.1.1). En effet, la structure *cv* déshydroxylée est instable car dans ce cas l'oxygène "résiduel" est fortement soussaturé.

- Une seconde série d'essais a conduit à supprimer l'hypothèse dans laquelle les oxygènes "résiduels" seraient placés, avec une probabilité de 0.5, sur les positions occupées initialement par les groupes OH^-.

Finalement un modèle de couche octaédrique dans laquelle les oxygènes "résiduels" sont distribués sur les positions des OH^- initiaux avec une probabilité voisine de 0.5, mais dans laquelle les deux sites *cis* (*cis*1 et *cis*2) sont partiellement vacants, a donné un bon accord expérience - théorie. Dans ce modèle, les cations migrent avec la même probabilité à partir des sites *cis*1 ou *cis*2 vers les sites *trans* vacants. Cela signifie que dans une maille déshydroxylée moyenne, les sites *cis*1 et *cis*2 occupés sont caractérisés par la même composition cationique et les mêmes longueurs de liaison avec les oxygènes du squelette.

Plusieurs configurations avec des distributions de cations dans les sites *cis* et d'oxygène sur les positions OH^- différentes peuvent conduire à cette maille moyenne. La structure la plus réaliste est représentée (figure II.7). Elle correspond à une répartition à l'intérieur d'un même feuillet de deux types de zones, dans l'une ce sont les sites *cis*1 qui sont vacants, dans l'autre les sites *cis*2. Ces fragments sont caractérisés par une maille *a*, *b* primitive.

Les résultats de la modélisation montrent également que la migration cationique est sélective. Les "gros" cations divalents (Mg^{2+}) ont une potentialité plus importante à la migration et quittent tous les sites *cis* alors que les cations Fe^{3+} ne migrent que partiellement.

Modèle de transformation structurale

A partir du modèle de transformation structurale des phyllosilicates 2:1 riches en aluminium de structure *tv* (Wardle & Brindley, 1972; Udagawa *et al.*, 1974; §II), on peut comprendre aisément pourquoi une structure *tv*, dans laquelle les oxygènes "résiduels" sont dans le même plan que les cations octaédriques, ne convient pas lorsque ces cations sont le fer ou le magnésium. Les longueurs de liaison cations octaédriques - O_r, trop courtes en coordination [5], nécessitent une adaptation des dimensions latérales de la couche tétraédrique. Si cette adaptation est possible dans le cas du cations Al^{3+}, on peut penser que pour Fe^{3+} ou Mg^{2+}, de plus grand rayon ionique, elle ne l'est plus. La migration des cations vers les cavités *trans* vacantes n'est pas envisageable non plus à cause de la soussaturation des O_r dans un feuillet *cv* déshydroxylé (§II.1.1). Dans le cas où O_r n'est plus dans le plan des cations octaédriques mais en une des deux positions correspondantes à celles des hydroxyles initiaux, le problème lié à la trop courte longueur de liaison cation octaédrique - O_r disparaît. Mais dans une telle situation, les oxygènes résiduels ne peuvent pas être distribués de façon aléatoire, ceci correspondrait à une situation non réaliste dans laquelle certains cations seraient en coordination [4], d'autres en coordination [5] ou [6]. Les O_r s'ordonnent suivant *a* pour former une distribution régulière (figure II.8.b). Dans cette configuration, tous les cations octaédriques sont en coordination [5].

Par contre, d'après les règles de compensation des charges (Pauling, 1960), les anions oxygènes sont sursaturés, leur degré de saturation vaut (1 + 2*3/5) = 2,2 u.v. et les oxygènes résiduels sont fortement soussaturés (2*3/5 = 1,2 u.v.). Les flèches représentées sur la figure II.8.b indiquent le sens dans lequel devrait se déplacer les cations pour équilibrer les niveaux de saturation. Ce déplacement conduit à une augmentation de la répulsion entre cations qui ne peut pas être écrantée par un seul anion O_r. Les cations octaédriques en configuration *cis* vont

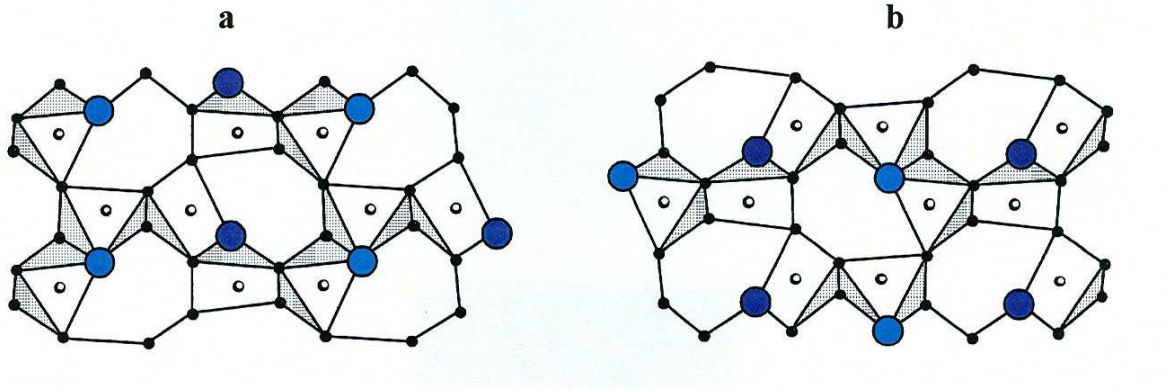


Figure II.7: Les deux types de fragment du feuillet déshydroxylé d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique riche en fer et magnésium. (a) Feuillet *cv* dans lequel les sites *cis2* sont vacants. (b) Feuillets *cv* dans lequel les sites *cis1* sont vacants.

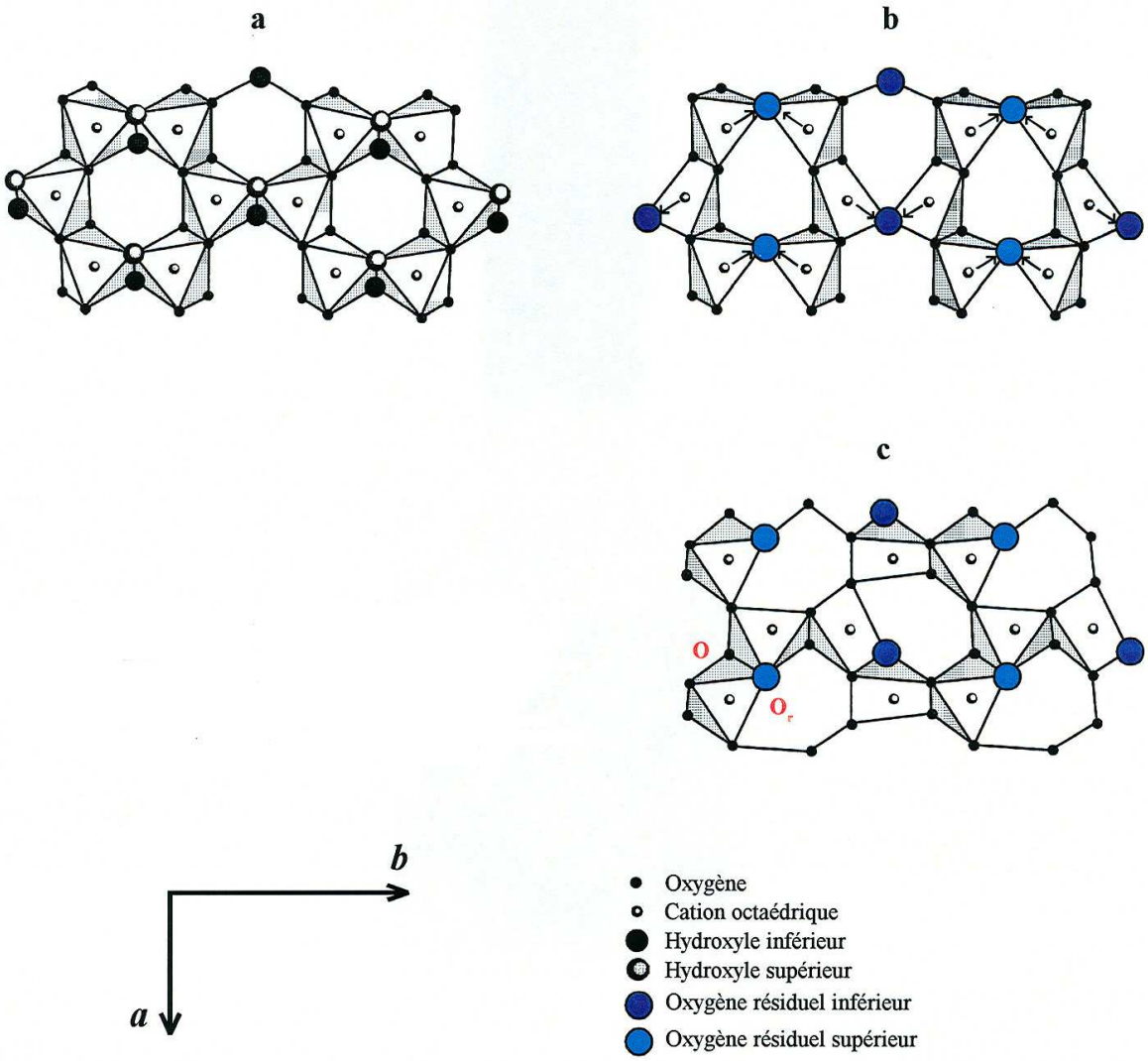


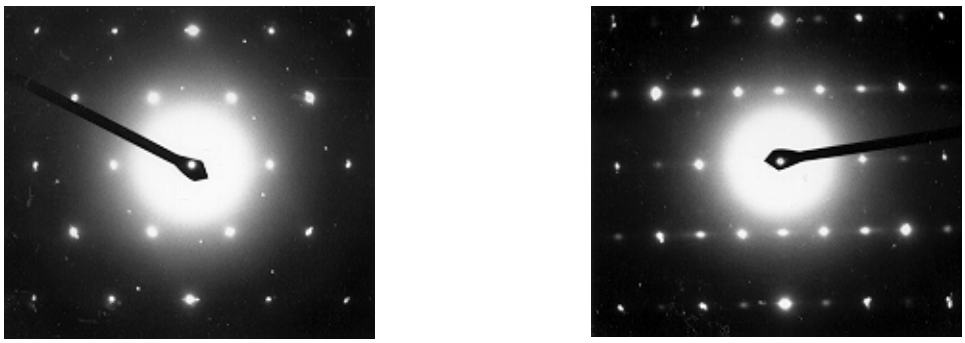
Figure II.8 Les différentes étapes du processus de déshydroxylation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique riche en fer et magnésium. (a) Feuillet *tv* initiale. (b) Feuillet *tv* après la réaction de déshydroxylation. (c) Feuillet déshydroxylé *cv* après la migration des cations octaédriques.

alors migrer vers les sites *trans*-vacants. Dans le feuillet *cv* déshydroxylé (représenté figure II.8.c), le rapprochement des cations octaédriques est écranté, comme dans un phyllosilicate naturel, par le rapprochement des deux oxygènes (O et O_r, figure II.8.c) qui forment une arête commune aux deux polyèdres. La structure finale du feuillet *cv* déshydroxylé correspond à une maille primitive.

Processus de migration

La diffraction des rayons X ne donnent qu'une information moyenne au niveau de l'occupation des sites dans les couches octaédriques (grand nombre de cristaux diffractants, recouvrement de certaines réflexions, manque de sensibilité pour l'ordre local). Pour connaître l'occupation exacte des sites ainsi que le processus de migration, des analyses ont été effectuées, sur un seul monocristal, par SAED. Les intensités observées sur une préparation orientée (I(*hk*0)) ont été ensuite comparées à celles calculées à partir du facteur de structure (F^2(*hk*0)). La figure II.9 montre les diagrammes qui ont été obtenus à température ambiante et à 650°C sur la céladonite de Zavalia de formule structurale:

$$(K_{0,89}Ca_{0,10})(Al_{0,05}Fe^{3+}_{0,96}\ Fe^{2+}_{0,26}\ Mg_{0,73})\ (Si_{3,96}\ Al_{0,04})O_{10}(OH)_2$$



a **b**

Figure II.9. Diagrammes SAED de l'échantillon de céladonite. (a) Température ambiante. (b) 650 °C.

Les réflexions *hk*0 du diagramme dans l'état naturel (figure II.9.a) ont une répartition hexagonale et correspondent à une maille centrée de paramètres a = 5,23 Å, b = 9,06 Å et γ = 90°. Ils correspondent à ceux obtenus par DRX et sont associés à la distribution cationique moyenne de la couche octaédrique originale, soit: 0,05 Al, 0,73 Mg et 1,22 Fe par demi maille. Dans les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer et magnésium, la distribution cationique dans la couche octaédrique n'est en général pas aléatoire (§ I.2.). Les occupations des sites *cis*1 et c*is*2 ont été déterminées par la méthode décrite au paragraphe I.2, elles sont respectivement, ($Mg_{0,67}$ $Fe_{0,32}$) et ($Mg_{0,06}$ $Fe_{0,90}$). Cette distribution est représentée schématiquement sur la figure II.10.a..

A 650 °C (figure II.9.b), il apparaît des réflexions supplémentaires, caractérisées par $h + k$ = 2n+1. Les réflexions visibles sur le diagramme décrivent une maille non centrée. Un bon accord entre les intensités observées et calculées a été obtenu pour les réflexions $h + k$ = 2n +1 avec, respectivement, 0,9 Mg et (0,56 Mg + 0,20 Fe) dans chacun des deux sites *trans* indépendants, initialement vacants. La figure II.10.b représente la distribution cationique dans la maille primitive déshydroxylée après migration des cations Mg^{2+} et Fe^{3+} des sites *cis* vers les sites *trans*.

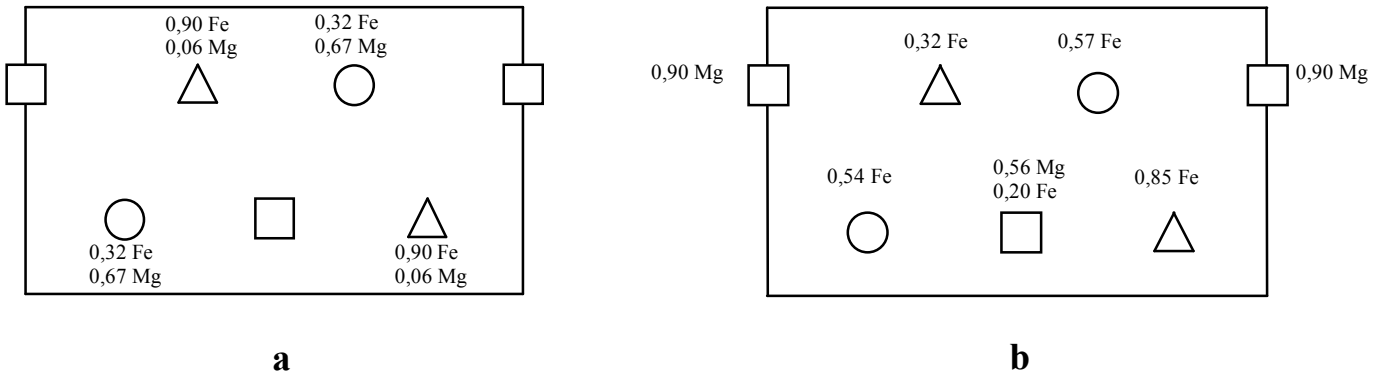


Figure II.10. Représentation schématique de la maille centrée initiale (a) et de la maille primitive dans l'état déshydroxylé (b). Les symboles O, Δ et □ correspondent respectivement aux sites *cis*1, *cis*2 et *trans.*

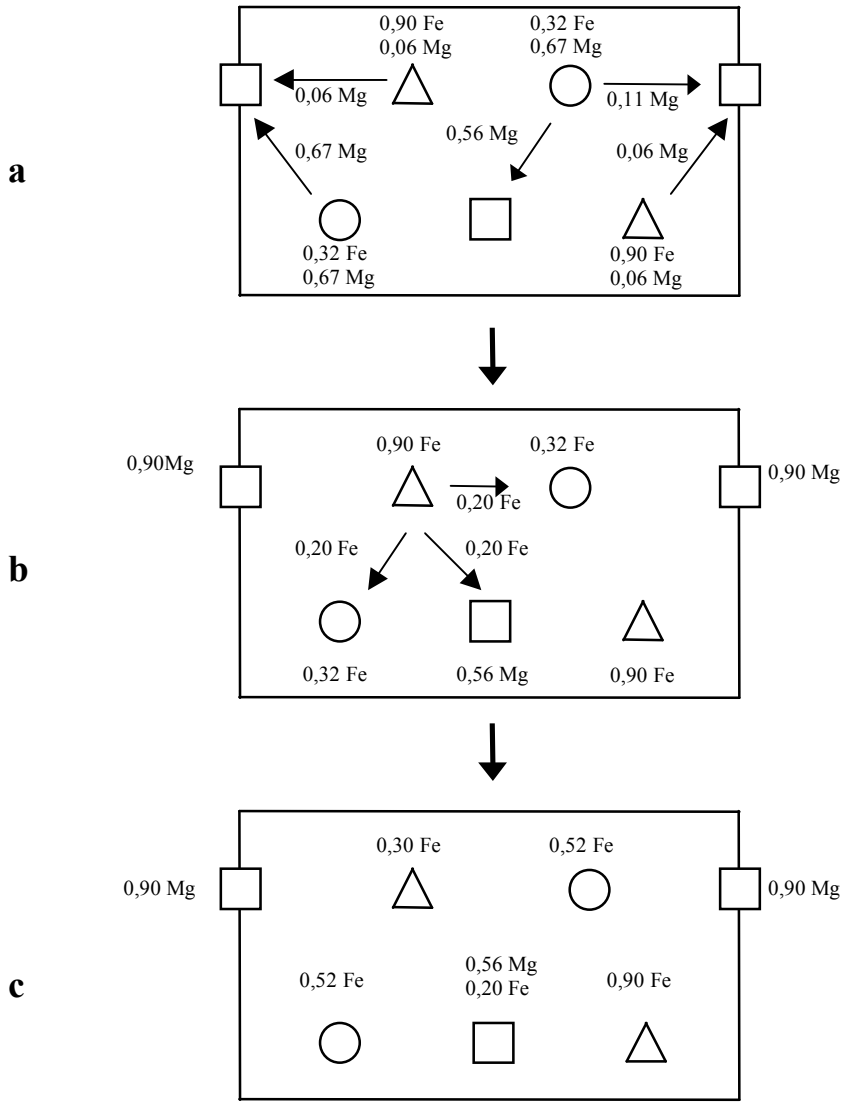


Figure II.11. Représentation schématique de la formation de la maille primitive. (a) Maille initiale base centrée et migration des cations Mg. (b) Migration des cations Fe. (c) Distribution dans la maille primitive finale. Les symboles O, Δ et □ correspondent respectivement aux sites *cis*1, *cis*2 et *trans*.

La migration cationique n'est pas un phénomène aléatoire mais se fait de façon organisée. Pour reproduire le chemin suivi par les cations lors de la déshydroxylation, on peut décrire séparément celui des cations Mg^{2+} et celui des cations Fe^{3+}. La migration (complète d'après les simulations des diagrammes de diffraction) des cations Mg^{2+}, à partir de la distribution initiale, est schématisée sur la figure II.11.a. La distribution finale, représentée sur la figure II.11.c, s'obtient après la migration (partielle) des cations Fe^{3+} (figure II.11.b). Elle est très proche de celle déterminée par SAED (figure II.10.b).

II.2.2. *Réhydroxylation*

F. Muller, A. Plançon, V.-A. Drits and J.-L. Robert, *Structural transformation of 2 :1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions,* 2000, Clays & Clay Minerals.

Une analyse de la structure de phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer et magnésium (céladonite, glauconite) a été effectuée après un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. L'étape de déshydroxylation a imposé aux cations octaédriques une migration des sites *cis* vers les sites *trans* et a donné aux feuillets une nature *cv* (§ II.2.1). Les résultats obtenus par DRX et ATG après le traitement de réhydroxylation ont montré que la structure du feuillet réhydroxylé dépendait de la composition atomique de la couche octaédrique et notamment de la concentration en aluminium.

<u>Cas d'une céladonite</u> $(K_{0,83}Ca_{0,03}Na_{0,01})(Al_{0,05}Fe^{3+}_{1,15}Fe^{2+}_{0,36}Mg_{0,41})(Si_{3,94}Al_{0,06})O_{10}(OH)_2$

Après avoir réhydroxylé l'échantillon, le diagramme de diffraction X de poudres a les caractéristiques d'une argile à dominante *cv*, une proportion d'environ 25% des feuillets a cependant une structure *tv*. Les courbes d'ATG ont confirmé ceci, deux maxima de déshydroxylation apparaissent après le cycle. Le premier à une température voisine de 450°C (associé aux feuillets *tv*) et l'autre à environ 700°C (feuillets *cv*).

Le processus de réhydroxylation des céladonites (très peu de $^{[6]}Al$) préserve globalement le caractère *cv* acquis après déshydroxylation. Les étapes du processus complet de déshydroxylation - réhydroxylation sont présentées schématiquement sur la figure II.12. Certains cations ont cependant migré en sens inverse pour retourner des sites *trans* vers les sites *cis*.

<u>Cas d'une glauconite</u> $K_{0,80}(Al_{0,55}Fe^{3+}_{0,89}Fe^{2+}_{0,18}Mg_{0,39})(Si_{3,78}Al_{0,22})O_{10}(OH)_2$

Pour une glauconite (concentration en $^{[6]}Al$ significative), les diagrammes de diffraction sont comparables dans l'état initial et après le cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. Environ 75% des feuillets ont retrouvé un structure *tv* après le traitement. Les courbes d'ATG ont confirmé ce résultat. Elles ont mis en évidence un décalage du maximum de déshydroxylation d'environ 100°C vers les hautes températures dans l'état réhydroxylé, par comparaison avec l'état naturel. Dans le cas de cette argile, contenant une forte proportion d'aluminium, la plupart des cations octaédriques ont migré en sens inverse après l'étape de réhydroxylation.

Le comportement de ces minéraux lors d'un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation est moins simple que celui de ceux qui contiennent majoritairement de l'aluminium dans la couche octaédrique. Une transformation plus complexe a lieu et conduit à la formation d'interstratifiés *cv*/*tv*. Cet effet est corrélé à la composition cationique des feuillets (structure en domaines Al, Fe et mixte, § I.2, figure I.5). Dans l'état déshydroxylé, la localisation des oxygènes résiduels sur les sites des OH^- initiaux et la migration cationique de

Mg et Fe des sites *cis* vers les sites *trans*, créent une structure stable de feuillets à caractère *cv*. La comparaison des formules structurales des deux échantillons montre que le taux d'interstratification est lié à la proportion d'aluminium. Durant la réhydroxylation, c'est donc dans les feuillets à forte proportion d'aluminium que se produit une migration inverse.

II.3. Synthèse des résultats sur les modèles de transformation structurale

La distribution et la structure de la couche octaédrique de différents phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, dans l'état naturel, déshydroxylé et réhydroxylé, sont reportés dans la table II.1.

Table II.1. Distribution cationique et structure de la couche octaédrique de différents phyllosilicates 2:1 dioctaédriques dans l'état naturel (N), déshydroxylé (D) et réhydroxylé (R).

Type de domaine			Structure du feuillet			Exemple d'argile
Al	**Mixte**	**Fe**	**N**	**D**	**R**	
+			*tv*	*tv*	*tv*	Pyrophyllite
+			*tv/cv*	*tv*	*tv*	Illite alumineuse
+	+		*tv*	*tv*	*tv*	Illite ferreuse
+	+	+	*tv*	*cv*	*tv/cv*	Glauconite
	+	+	*tv*	*cv*	*cv*	Céladonite

Dans l'état naturel, les argiles composées essentiellement d'aluminium en couche octaédrique (pyrophyllite, illite alumineuse, montmorillonite) ne sont pas caractérisées par une structure particulière (il existe des illites *tv* et des illites *cv*). Par contre, après un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation, la nature des feuillets est toujours *tv* (§ II.1.2., figure II.6). Cette transformation caractérise les domaines alumineux des micas. La présence de grands domaines de ce type dans l'illite féreuse lui donne un caractère *tv* après le traitement.

Lorsque dans les couches octaédriques des phyllosilicates riches en fer et magnésium, les domaines de composition cationique mixte sont nettement majoritaires (céladonite), l'évolution de la structure des feuillets suit le modèle décrit figure II. 12 (*cv* dans les états déshydroxylé et réhydroxylé). Cette transformation caractérise les domaines de composition cationique mixte des micas.

Le cas de la glauconite est plus particulier. Cette argile est composée des trois types de domaines. La cartographie de la couche octaédrique (figure I.5.b.) montre que les domaines de composition mixte sont plus étendus que les domaines alumineux. Pourtant, 75% des feuillets ont un caractère *tv* après le cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. Ce sont les domaines Fe (en proportion comparable à celle des domaines alumineux) qui peuvent expliquer ce phénomène. Des travaux par spectroscopie Mössbauer (Townsend *et al.*, 1987) ont montré, qu'afin d'optimiser leur répulsion mutuelle, les cations Fe^{3+} ne peuvent occuper que les sites *cis* dans une argile riche en fer. La déshydroxylation provoque la migration du fer des sites *cis* vers les sites *trans,* mais également l'oxydation de Fe^{2+} ($Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O_r^{2-} + H^+$). Dans l'état déshydroxylé les domaines Fe sont donc constitués par des cations Fe^{3+} en sites *cis* et *trans.* La réhydroxylation va alors provoquer une migration cationique inverse dans ces domaines afin de reconstruire une structure argileuse favorable à l'équilibre local des charges. Après le cycle, les feuillets dans lesquels la proportion de domaines Al et Fe est majoritaire vont avoir un caractère *tv.*

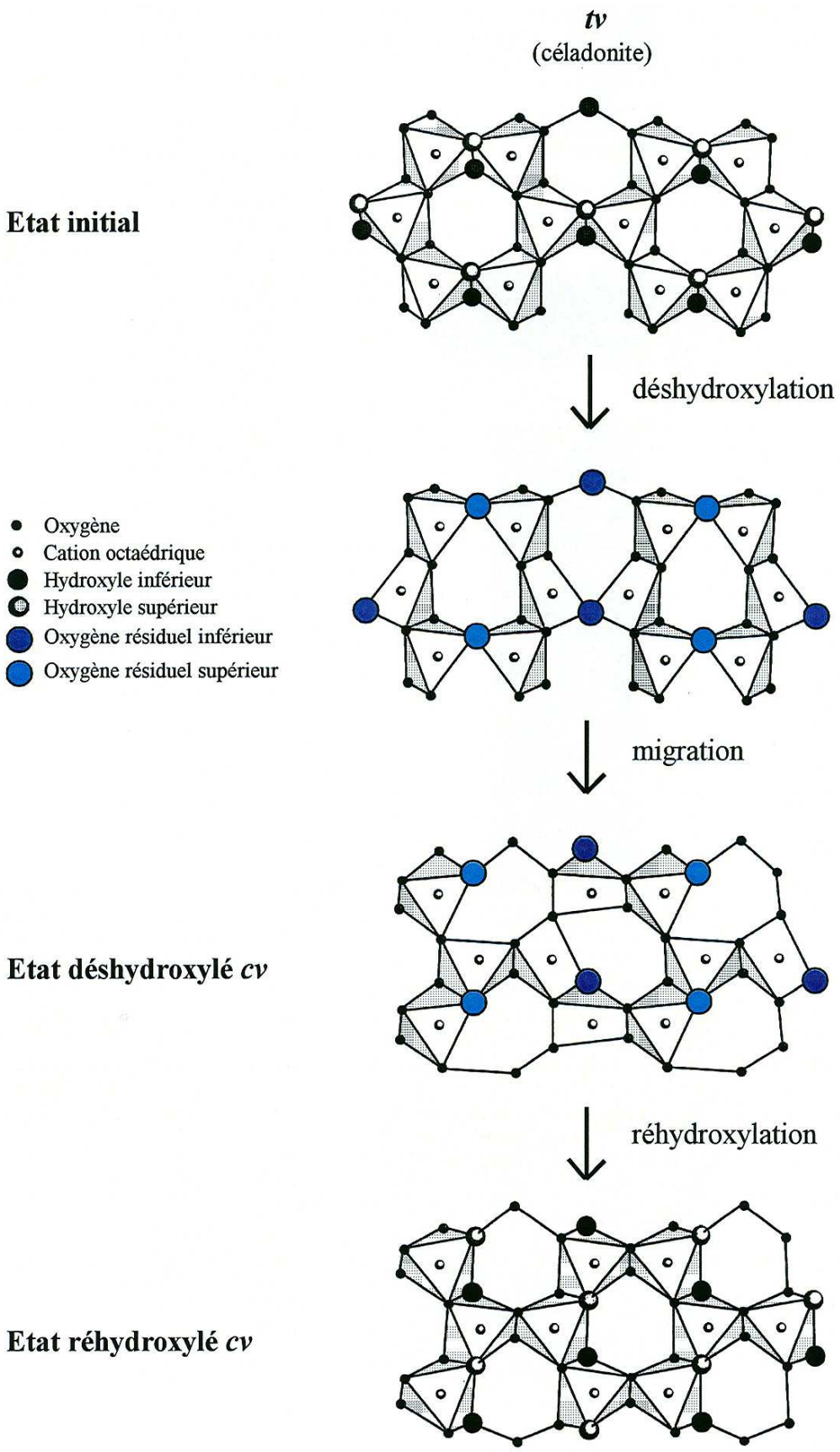


Figure II.12. Les différentes étapes du cycle de déshydroxylation – réhydroxylation des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques riches en fer et magnésium.

II.4. Mode d'empilement des micas riches en fer (cas d'une céladonite)

F. Muller, A. Plançon, G. Besson and V.-A. Drits, *Nature, proportion and distribution of stacking faults in celadonite minerals,* 1999, Mater. Struct., **6**, 129-134.

L'empilement des feuillets dans un phyllosilicate n'est jamais parfait. Des fautes dans cet empilement sont responsables d'une augmentation du fond continu et d'un élargissement des raies dans les diagrammes de diffraction. Pour ces raisons, la diffraction des rayons X n'est pas toujours suffisamment sensible pour donner des informations sur la distribution et la proportion des fautes d'empilement dans ces matériaux. Ceci est toujours vrai pour les smectites (empilement désordonné des feuillets) et pour certains micas.

Dans le cas des céladonites, les feuillets se succèdent avec des rotations de n × 60° (n = 0 à 5). Deux modèles d'empilement diffèrent par la portée des interactions entre feuillets.

- Dans le cas d'un empilement aléatoire : l'orientation d'un feuillet est indépendante de l'orientation de celui qui le précède mais une des six orientations possibles l'emporte (R = 0). Cette distribution est représentée schématiquement figure II.13.a.
- Pour un empilement non aléatoire (R = 1) : le feuillet s'oriente préférentiellement comme celui qui le précède avec un certain degré de ségrégation (figure II.13.b).

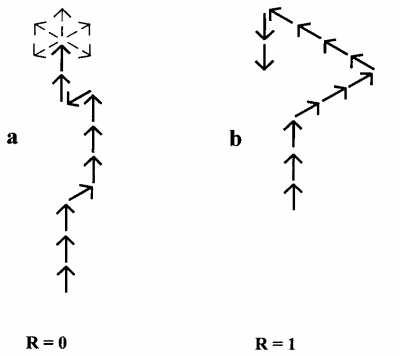


Figure II.13. Représentation schématique des fautes d'empilement par rotation n × 60°. (a) R = 0, (b) R = 1.

Nous nous sommes intéressé à la céladonite Zavalia, $(K_{0,89}Ca_{0,10})(Al_{0,05}Fe^{3+}_{0,96}Fe^{2+}_{0,26}Mg_{0,73})(Si_{3,96}Al_{0,04})O_{10}(OH)_2$. Les deux modèles d'empilement ont donné les mêmes accords théorie - expérience, lors des simulations des diagrammes de diffraction X. Dans le cas R = 0 avec une orientation préférentielle d'abondance $W_0 = 0,85$ ($W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 0,15/5 = 0,03$). Pour R = 1 avec une probabilité 0,25 d'avoir un défaut de rotation entre deux feuillets adjacents ($W_0 = W_{60} = W_{120} = W_{180} = W_{240} = W_{300} = 1/6$).

Dans un mica, le phénomène de déshydroxylation n'affecte que très peu les couches tétraédriques des feuillets (potassium interfoliaire, pas de déformation des tétraèdres) qui elles, par contre, jouent un rôle fondamental dans l'empilement. Le diagramme de diffraction électronique à 650°C a alors été utilisé pour étudier le mode d'empilement. A cette température, la maille décrivant la structure bidimensionnelle des feuillets est non centrée (§II.2.1). Si c'était le mode d'empilement R = 1 qui convenait, pour un cristal suffisamment épais (les cristaux analysés ont des épaisseurs supérieures à 25 feuillets), six orientations contribueraient au diagramme et 3 mailles primitives (une rotation de 180° conduit à la même maille) auraient dû apparaître. Par contre, la situation R = 0 est en accord avec le diagramme SAED (figure II.9.b). Dans ce cas, 88% des feuillets contribuent à l'intensité de la maille prédominante ($W_0 = 0,85$, $W_{180} = 0,03$). Les autres orientations ont une probabilité 15 fois plus faible ($W_{60} + W_{240} = W_{120} + W_{300} = 0,06$), soit un facteur 200 sur l'intensité.

Le diagramme SAED enregistré sur une céladonite déshydroxylée a donc montré sans ambiguïté que dans l'empilement des feuillets une orientation prédomine avec une abondance de défauts d'orientation entre feuillets égale à 0,15.

II. 5. Migration cationique dans une céladonite traitée thermiquement

F. Muller, V.-A. Drits, A. Plancon and S. I. Tsipursky, *Structural transformation of heat-treated Fe^{3+}-rich dioctahedral micas. Part II : Cation migration*, 2000, Clay Minerals, 505-514.

Lorsqu'on chauffe une céladonite à une température de 750°C, on déshydroxyle le matériaux, mais les diagrammes de SAED mettent en évidence des structures qui sont différentes de celle chauffée à 650 °C seulement. On observe, en particulier, la formation d'une surstructures et de domaines ordonnés.

Formation d'une sur-structure

La distribution des réflexions obtenues sur un monocristal chauffé à 750°C correspondait à celle d'une surstructure décrite par une maille centrée de paramètres $A \cong 3a$ et $B \cong b$ où a et b sont les paramètres de maille de l'échantillon naturel. Celle ci est le résultat de migrations cationiques, à partir des sites *cis* initiaux, mais avec des cheminements différents de ceux qui conduisent à la maille primitive obtenue à 650 °C. La comparaison des intensités des réflexions observées et calculées, pour différentes occupations des sites, a permis de retrouver la distribution cationique dans cette surstructure (figure II.14) ainsi que ses étapes de formation.

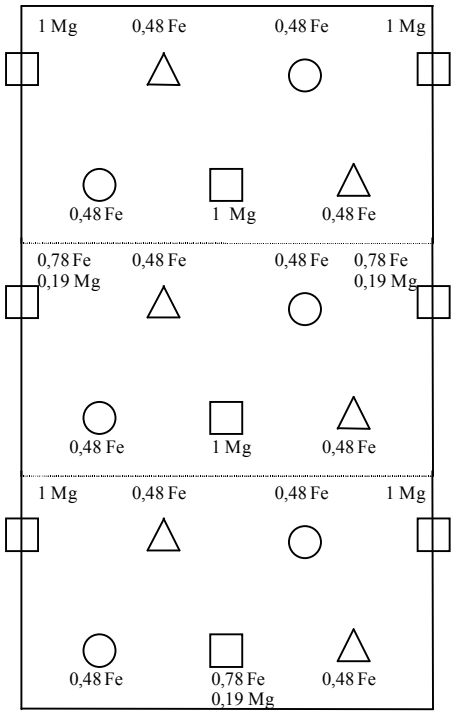


Figure II.14. Représentation schématique de la distribution cationique dans la maille centrée *A*, *B* d'une céladonite chauffé à 750°C. Les symboles O, Δ et □ correspondent respectivement aux sites *cis*1, *cis*2 et *trans*.

Comme pour la maille primitive, tous les cations Mg ont migré des sites *cis* vers les sites *trans*. Par contre, le nombre de sites *trans* occupés est plus important qu'à 650 °C et tous les sites *cis* ont ici la même composition, soit (0,48 Fe + 0,02 Al).

Formation de domaines ordonnés

On observe également à 750°C, sur un autre monocristal, la superposition de la surstructure précédente avec la maille primitive observée à 650 °C. Mais, à cette température, les réflexions caractérisées par $h + k = 2n + 1$ de la maille primitive sont entourées de

réflexions satellites localisées à ± $b^*/3$. Le diagramme de diffraction électronique observé dans ce cas est représenté schématiquement sur la figure II.15.

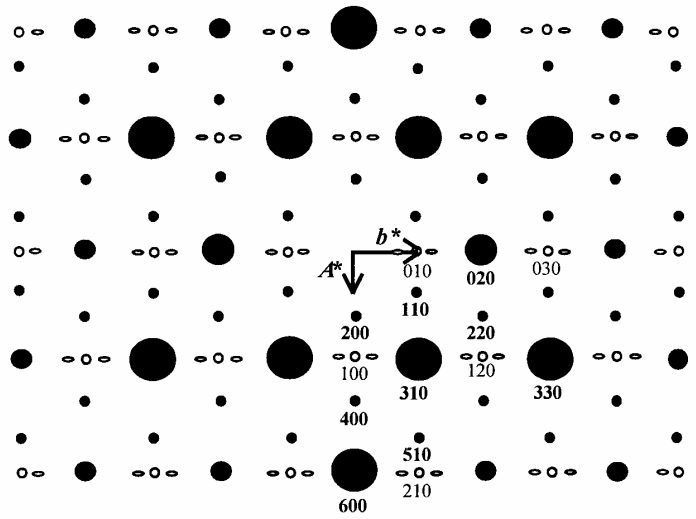


Figure II.15. Représentation schématique d'un diagramme SAED obtenu à 750 °C. Les cercles pleins de grande et moyenne dimension représentent les réflexions de la maille centrée *a*, *b*. Les indices des super réflexions (petits cercles pleins) sont donnés dans la maille *A*, *B*. Les indices des réflexions primitives (petits cercles vides) sont donnés dans la maille primitive *a*, *b*. Ces réflexions sont entourées par des satellites (ellipses vides) à ± $b^*/3$.

Pour observer des réflexions satellites autour de celle de la maille primitive, il faut que l'association de plusieurs de ces mailles permette de définir des domaines ordonnés, espacés de façon périodique, qui vont former une maille de dimension supérieure. Ces satellites étant distants de ± $b^*/3$ par rapport aux réflexions de la maille primitive, la super période est de 3*b*. Ce sont à nouveau des migrations cationiques qui vont conduire à une distribution des sites décrivant cette superpériode. La figure II.16 représente la maille *a*, 3*b* composée par l'association de 3 mailles primitives, elle a été obtenue à partir de la maille primitive de l'échantillon chauffé à 650 °C par une redistribution des cations.

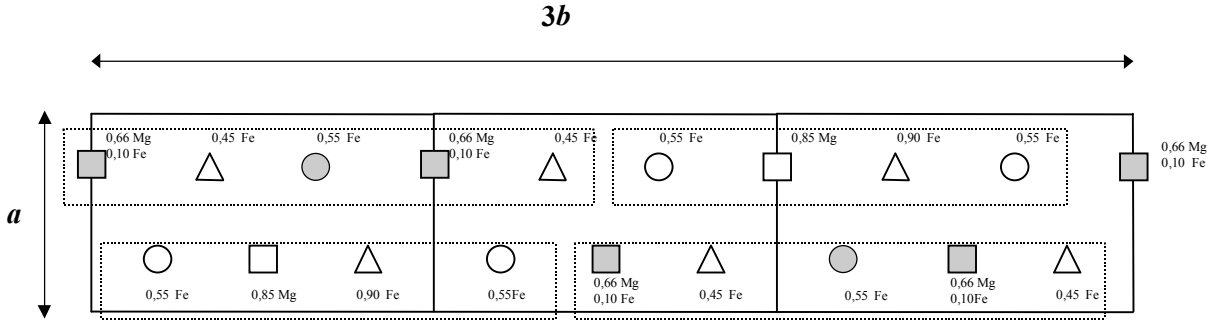


Figure II.16. Distribution des cations expliquant l'origine des satellites. Les domaines ordonnés sont encadrés par un trait pointillé. Les symboles O, Δ et □ correspondent respectivement aux sites *cis*1, *cis*2 et *trans*.

Les domaines ordonnés ont une dimension 3*b*/2 suivant *b* et sont décalés de *a*/2. Tous les sites translatés de (*a* + *b*)/2 ont en moyenne sur les trois mailles la même occupation cationique, donc le même facteur de diffusion. Ceci est bien en accord avec le fait que les satellites sont caractérisés par $h + k = 2n + 1$.

Ces travaux ont montré que la surstructure *A*, *B* qui apparaît à 750 °C ne correspond pas à l'évolution structurale qui suit l'étape de formation de la maille primitive à 650 °C. Les

migrations cationiques provoquées par le traitement thermique peuvent donc suivre au moins deux cheminements différents. A l'issu du processus de déshydroxylation, la distribution cationique de la maille non centrée *a*, *b*, continue à évoluer par migration cationique (essentiellement entre les sites *cis*2 et *trans*) et conduit à la formation de domaines ordonnés.

III. Propriétés d'hydratation des smectites traitées par un cycle de déshydroxylation – réhydroxylation

F. Muller, A. Plançon, V.-A. Drits, *Studies of the dehydroxylated-rehydroxylated montmorillonite: structure of the layers and intercalation of water molecules*. 2000, J.Phys. IV, **10**, 481-487.
F. Muller, C-H. Pons & A. Papin, *Study of dehydroxylated-rehydroxylated smectites by SAXS.* 2002, J.Phys. IV, **12**, 17-23.

Les smectites naturelles sont généralement des argiles à faible déficit de charges. A cause des faibles liaisons ioniques (par l'intermédiaire des cations interfoliaires) entre les feuillets, elles ont la propriété de pouvoir accueillir des molécules dans leur espace interfoliaire, et lorsqu'il s'agit de molécules d'eau, ont la particularité de "gonfler". Après un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation, la distribution des cations octaédriques et la position relative des hydroxyles dans le feuillet (transformation *cv* → *tv*) ont changé (§II.1.2). L'interaction cation interfoliaire - feuillet va être modifiée. Ceci peut avoir des conséquences sur l'empilement des feuillets et l'interaction cations interfoliaires - molécules d'eau, qui influencent fondamentalement les propriétés d'hydratation du matériau.

L'étude de la position et de la forme des raies de diffraction permet d'avoir accès à des informations sur le mode d'empilement des feuillets et sur l'espacement interfoliaire (réflexions 00ℓ). Des diagrammes DRX de poudres ont été effectués sur la montmorillonite de Wyoming sodique [formule structurale : $Na_{0,29}(Al_{1,58}Fe^{3+}_{0,18}Mg_{0,26})(Si_{3,96}Al_{0,04})O_{10}(OH)_2$]. Les enregistrements sur des poudres non orientées n'ont pas mis en évidence des différences significatives (allure, fond continu et largeur de raie) dans l'état naturel et après le cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. Le traitement (et la transformation *cv* → *tv*) n'a donc pas d'influence significative sur l'empilement des feuillets. Des mesures d'espacements interfoliaires apparent [d_{ap}(001)] ont été effectuées sur des poudres orientées dans l'état hydraté naturel, déshydroxylé et après réhydroxylation. Dans l'état naturel, les anions OH^- entourés par les cations octaédriques Al^{3+} et Mg^{2+} sont soussaturés (3/6 + 2/6 = 0,83 u.v). Cette soussaturation est compensée par Na^+. Ceci conduit à un espacement interfoliaire apparent de 12,4 Å pour la montmorillonite de Wyoming hydratée. Dans l'état déshydroxylé, les cations Al^{3+} ont migré des sites *trans* vers les sites *cis* et sont en coordination [5], la soussaturation de l'oxygène résiduel, O_r, est importante (3/5 +2/5 = 1 u.v.). Na se rapproche alors de O_r pour compenser cette soussaturation, la mesure de d_{ap}(001) donne 9,7 Å, valeur proche de l'espacement basal d'un mica contenant Na dans l'espace interfoliaire [paragonite, d_{ap}(001) = 9,67 Å]. Après la réhydroxylation de l'échantillon déshydroxylé, la nouvelle distribution des cations octaédriques (*tv*) n'a pas modifié l'environnement des OH^- et le degré de soussaturation des hydroxyles vaut à nouveau 0,83 u.v., comme dans l'état naturel. Le matériau s'hydratait à nouveau à l'air, la mesure de d_{ap}(001) a donné 12,0 Å, signe d'une légère diminution du nombre de feuillets hydratés dans le matériau traité.

Afin de déterminer précisément le contenu en molécules d'eau de l'espace interfoliaire, des mesures ont été effectuées sur des poudres par Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX). Les diagrammes expérimentaux montrent que la réflexion *001* est plus large dans l'état réhydroxylé que dans l'état naturel (figure III.1). Une méthode de simulation de l'intensité diffusée a été utilisée. Le modèle est fondé sur la notion de particules (empilement de M feuillets parallèles) constituée de plusieurs phases gonflantes (à 0, 1 ou 2 couches d'eau) dans lesquelles l'espacement interfoliaire peut varier (interstratification à différentes couches d'eau). Dans la table III.1 sont reportés les principaux paramètres obtenus après modélisation, pour la montmorillonite de Wyoming sodique dans l'état naturel (N) et après le cycle de désydroxylation - réhydroxylation (R). Les abondances des feuillets à différentes couches

d'eau (w_{0C} , w_{1C} , w_{2C}) changent après le traitement, on constate en particulier que le nombre de feuillets à zéro couche d'eau augmente dans l'état réhydroxylé. Dans le modèle, l'ordre dans la distribution des feuillets à différentes couches d'eau est caractérisé par un paramètre (appelé paramètre de désordre) qui est d'autant plus faible que la distribution est ordonnée. Comme le laisse penser l'accroissement de la largeur de la réflexion *001* (figure III.1), la modélisation confirme que le désordre augmente après traitement.

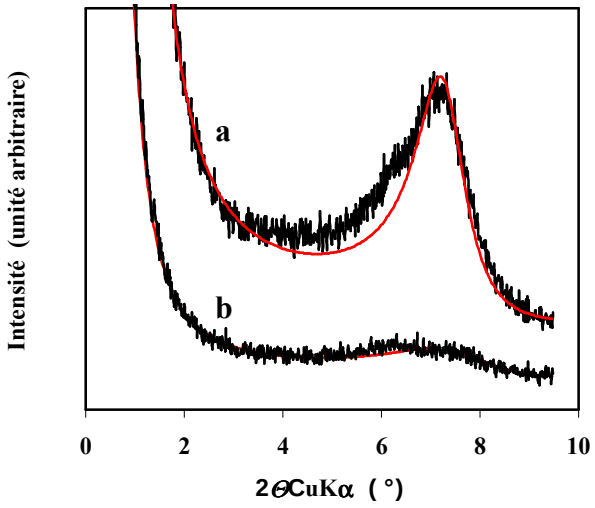


Figure III.1: Diagrammes DPAX expérimentaux et calculés (courbe en rouge) obtenus sur la montmorillonite de Wyoming dans l'état naturel (a) et dans état réhydroxylé (b).

Table III.1. Proportion du déficit de charges tétraédriques par rapport au déficit total de charge du feuillet et paramètres obtenus par modélisation des diagrammes DPAX dans plusieurs échantillons de smectite sodique dans l'état naturel (N) et après traitement par un cycle de déshydroxylation-réhydroxylation (R).

Echantillons		Proportion du déficit de charges tétraédriques	Abondances des feuillets			Paramètre de désordre
			w_{0C}	w_{1C}	w_{2C}	
Wyoming-Na	N	0,14	0,35	0,49	0,16	0,024
Wyoming-Na	R	0,14	0,55	0,18	0,27	0,040
Camp Bertaux-Na	N	0,03	0,47	0,24	0,29	0,034
Camp Bertaux-Na	R	0,03	0,48	0,13	0,39	0,039
Unterrupsroth-Na	N	0,37	0,17	0,71	0,12	0,014
Unterrupsroth-Na	R	0,37	0,28	0,58	0,14	0,020

Des études par DPAX ont été effectuées sur d'autres smectites sodiques. Tous les échantillons se comportent comme la montmorillonite Wyoming-Na, soit une augmentation du désordre dans la distribution des distances interfoliaires (0, 1 et 2 couches d'eau).

Ces résultats montrent également que l'effet du traitement sur les propriétés d'hydratation est connecté à la localisation du déficit de charges. Lorsque le déficit est localisé essentiellement en sites octaédriques (montmorillonite de Camp - Bertaux, 97 % du déficit de charge est localisé dans la couche octaédriques), le nombre de feuillet à zéro couche d'eau n'évolue pratiquement pas (Table III.1), ce qui n'est pas le cas pour les échantillons du Wyoming et d'Unterrupsroth.

Autres travaux

Autres travaux

Dans cette partie je présente des travaux n'entrant pas dans ma thématique de recherche principale. Il s'agit principalement de travaux publiés mais également d'un travail de thèse que j'ai co-encadré.

Etudes par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

- *Résonance Paramagnétique Electronique sous champs magnétiques intenses* :

Mon activité de recherche doctorale, effectué au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble, a consisté, en partie, à étudier par spectrométrie RPE à haut champ magnétique des matériaux semi-conducteurs (Phosphure de Gallium dopé au Soufre et Silicium dopé au Phosphore) [Pr1, Pc2]. Après ma thèse, j'ai travaillé avec la même technique sur des radicaux nitroxyde en phase liquide [Pr3].

- *Influence du désordre sur la mesure par RPE de la concentration en fer substitué dans une kaolinite (en collaboration avec J.-M. Gaite de l'ISTO et S. Jemai de l'Université de Bizerte, Tunisie).*

Dans le cas des kaolinites, le spectre RPE expérimental de Fe^{3+} substitué à Al^{3+} est constitué de plusieurs raies qui se recouvrent sauf une, de faible intensité situé à g = 9 (transition $|1/2> \rightarrow |-1/2>$). La largeur de cette raie est dépendante du désordre de champ cristallin. Pour une même concentration en Fe^{3+} elle augmente avec le désordre. Il s'agissait, dans ce travail d'évaluer l'influence de ce désordre sur la détermination de la concentration en fer de substitution. Les concentrations ont d'abord été déterminées, pour plusieurs échantillons, à partir de la simulation des spectres expérimentaux, sans tenir compte de l'effet du désordre sur la forme et la largeur de la raie à g = 9. Le désordre de champ cristallin a été ensuite pris en compte par l'intermédiaire d'une fonction de distribution Gaussienne du paramètre de rhombicité $\lambda=B_2^2/B_2^0$, où B_2^0 et B_2^2 sont les constantes réduites d'ordre 2 de structure fine, respectivement d'ordre zéro et deux. Les résultats montrent que pour des raies relativement fines (de largeur inférieure à 10 mT), les corrections dues au désordre sont du même ordre de grandeur que la précision de la mesure. Dans le cas d'échantillons fortement désordonnés, les largeurs des raies sont telles que la raie n'est plus mesurable et par conséquent inutilisable pour déterminer la concentration en fer de substitution [Pr19].

Etudes structurales de pierres mises en œuvre

- *Co-encadrement d'une thèse* (*Caractérisation par diffraction des rayons X de l'altération de pierres calcaires mises en œuvre, thèse de B. Brunet - Imbault soutenue le 5 novembre 1999).*

Il s'agissait de caractériser par diffraction des rayons X la zone superficielle de pierres calcaires monumentales où des transformations dûes à l'air et à l'eau ont lieu. L'étude a été réalisée sur des échantillons massifs, analysés par zones de quelques dizaines de microns, de la surface vers le cœur de la pierre sans destruction de celle-ci. Le principe consistait à considérer l'échantillon massif, polycristallin et polyphasé, comme une poudre, pour déterminer ses différentes phases. Du fait de la granulométrie et de l'inhomogénéité des pierres, une quantification des phases n'a pu être effectuée. Il a été mis en évidence, sur les

pierres en environnement urbain, un enrichissement en gypse et un appauvrissement en calcite dans la zone superficielle [Pr11]. La présence de gypse s'explique par l'exposition de la pierre à une atmosphère soufrée dûe à la pollution urbaine. Pour certains échantillons en milieu rural on observait aussi un appauvrissement en calcite à la surface. Ce sont des phénomènes de dissolution-recristallisation dûs à des cycles d'hydratation-déshydratation (exposition aux pluies) qui expliquent cet appauvrissement.

Il a ainsi été défini une épaisseur de patine (déterminée par la diffraction des rayons X), c'est-à-dire l'épaisseur sur laquelle les espèces minéralogiques sont modifiées par rapport à la pierre de cœur. Ces informations ont été recoupées avec celles obtenues par d'autres techniques, en particulier celles portant sur le réseau poreux.

Développements instrumentaux et analytiques

- Participation au développement d'un laser dans l'infra-rouge lointain pompé optiquement par un laser CO_2 [Pc1].

- Mise au point d'un spectromètre RPE à haut champ magnétique utilisant comme source excitatrice un laser infrarouge lointain (travail de thèse, [Pr2]).

- Développement d'un four adapté à un dispositif de diffraction X de poudres en capillaire par transmission pour analyser in situ des transformations structurales induites thermiquement [Pr8].

- Optimisation du traitement des diagrammes et de la résolution du détecteur installé sur un dispositif expérimental de diffraction de poudres en transmission (recherche d'étalons adaptés aux matériaux étudiés, choix de la méthode de calibration et d'ajustement, minimisation des phénomènes parasites de diffusion,…, [Pr10]).

Travaux en cours, perspectives et projets

Travaux en cours, perspectives et projets

Dans cette partie sont présentées mes directions de recherche actuelles. Elles s'orientent dans trois directions principales. La première est la continuité de mon travail sur l'évolution structurale des matériaux argileux traités thermiquement et hydrothermalement. La seconde est centrée sur les interactions matière organique - argile, elle est fortement axée sur les propriétés et les applications environnementales. Mon troisième thème de recherche concerne l'étude cristallographique, par la méthode Rietveld, et la quantification des phases de matériaux naturels et de synthèse.

I. Smectites traitées par un cycle de déshydroxylation-réhydroxylation - Organisation structurale de l'espace interfoliaire et propriétés d'hydratation (travaux en cours, en collaboration J.-M. Bény, C.-H. Pons & J.-L. Robert, ISTO)

Dans les smectites, les cations compensateurs créent de faibles liaisons entre les feuillets et sont en général échangeables en solution avec d'autres cations. Ces minéraux argileux possèdent par cette faculté d'échange cationique une réactivité particulière vis-à-vis de l'eau et ont la propriété de gonflement. Lors d'un cycle de déshydroxylation-réhydroxylation, les couches octaédriques se réorganisent par migrations cationiques et les propriétés d'hydratation sont modifiées (§ III, chapitre I).

Des mesures de capacité d'échange (CEC) sur une montmorillonite sodique du Wyoming $Na_{0,29}(Al_{1,53}Fe^{3+}_{0,18}Mg_{0,27})(Si_{3,96}Al_{0,04})O_{10}(OH)_2$ montrent une chute considérable de celle-ci après un cycle de déhydroxylation-réhydroxylation. La CEC passe de 101meq/100g dans l'état naturel à 62 meq/100g après traitement. Ce comportement qui a déjà été observé par Emmerich *et al* (1999), est le signe d'une plus grande difficulté à l'échange cationique pour certains feuillets après le cycle. L'interprétation envisagée est la suivante : le cation interfoliaire qui descend profondément dans la cavité hexagonale lors de la déshydroxylation pour compenser le déficit local de charge trouve, lors de l'étape de réhydroxylation, une position d'équilibre stable différente de celle qu'il occupait dans l'état naturel et qui le lie plus fortement au feuillet.

D'autres résultats expérimentaux ont tendance à confirmer cette interprétation.

1) <u>Etude du matériau à fort état d'hydratation</u>. Pour étudier l'argile à fort état d'hydratation, le matériau a été mis en suspension dans l'eau (1gramme d'eau par gramme d'argile). Des enregistrements en Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (DPAX, figure I.1) ont été effectués. Dans l'état naturel, le diagramme présente une modulation importante dont le maximum correspond à un espacement interfoliaire moyen voisin de 50Å. Ce diagramme est caractéristique d'une suspension de type gel constitué par une phase principale gonflante.
Comme pour les poudres (figure III.1, chapitre I), la modulation est moins prononcée et beaucoup plus large après le cycle de déshydroxylation-réhydroxylation (figure I.1). La distribution des distances interfoliaires à différentes couches d'eau est donc moins ordonnée. Cette modulation se situe à une position moyenne correspondant à $d \cong 19$ Å (figure I.1). Les propriétés d'hydratation du matériau sont donc inhibées par le traitement. Les particules sont

dans un état de solide hydraté: l'eau a pénétré entre les feuillets, mais le gonflement n'a pas eu lieu pour tous les feuillets. Ceci est en accord avec une perte de capacité d'échange dont l'origine peut être une nouvelle localisation du cation interfoliaire.

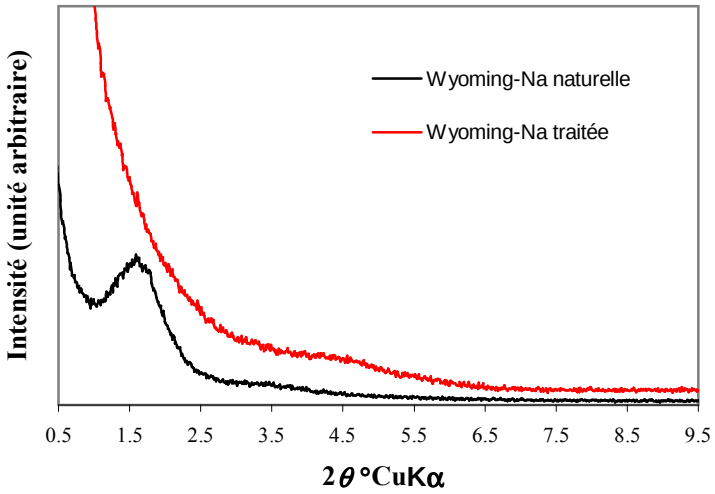


Figure I.1 : Diagrammes DPAX obtenus sur la montmorillonite de Wyoming fortement hydratée (1gramme d'eau / gramme d'argile) dans l'état naturel et après un cycle de déshydroxylation-réhydroxylation.

2) <u>Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge</u>. Les spectres montrent qu'entre l'état naturel et l'état réhydroxylé il existe un déplacement vers les nombres d'onde croissant (≅ 30 cm^{-1}, figure I.2) de la bande de vibration du groupement OH^-. Ce déplacement peut avoir plusieurs explications : il peut s'agir de la nouvelle distribution des sites occupés dans la couche octaédrique avec passage d'une symétrie *cis* à une symétrie *trans*, mais une nouvelle localisation du cation interfoliaire pourrait également expliquer un décalage de la bande de vibration. Ceci demande à être vérifié.

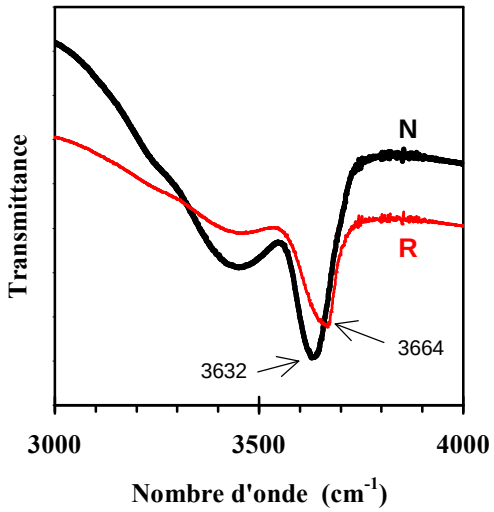


Figure I.2 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge montrant les bandes de vibration du groupement OH^- dans la région spectrale 3000 - 4000 cm^{-1} pour l'échantillon du Wyoming de montmorillonite-Na dans l'état naturel (N) et après un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation (R).

Le but des travaux en cours est de comprendre les effets de réorganisation structurale de l'espace interfoliaire lors d'un cycle de déshydroxylation - réhydroxylation. Il s'agit notamment de savoir si la diminution des propriétés d'hydratation est liée à une nouvelle localisation du cation dans l'espace interfoliaire. Dans une telle étude, un paramètre prépondérant est la localisation du déficit de charge dans le feuillet (couche octaédrique ou tétraédrique). On mesure, en effet, pour une beidellite d'Unterrupsroth (proportion de charges tétraédriques = 0.37) une perte de CEC qui n'est que de l'ordre de 15 % alors qu'elle était de 40 % pour la montmorillonite de Wyoming (proportion de charges tétraédriques = 0.14). Le type de cations interfoliaires assurant la compensation de la charge (encombrement stérique, valence) est également un paramètre intéressant car il intervient directement dans les processus d'échange cationique. Nous envisageons d'étudier par DPAX (forts états d'hydratation) et spectroscopie d'absorption infrarouge (bande de vibration du groupement OH^-) une série d'échantillons de composition variable. Des mesures d'absorption dans l'infrarouge lointain sont également envisagées afin d'étudier les liaisons cations interfoliaires - OH^-. Pour cela, nous nous proposons de synthétiser, par voie hydrothermale, des smectites dioctaédriques, dont la charge est générée soit par des substitutions octaédriques hétérovalentes (montmorillonites), soit par des remplacements tétraédriques (beidellites).
Dans une première étape, nous travaillerons dans le système sodique, les smectites ainsi obtenues pouvant ensuite être aisément modifiées par remplacement du cation Na^+ interfoliaire par un autre cation monovalent, ou par un cation divalent, dans la proportion 2 /1.

Formules structurales des smectites dioctaédriques, le long des joints de compositions visés :

Montmorillonites : $Na_x(M^{3+}_{2-x}M^{2+}_x\square)Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, avec M^{3+} = Al ou Fe^{3+}, et M^{2+} = Mg ou Fe^{2+}, et $0,33 \leq x < 1$.

Beidellites : $Na_y(M^{3+}_2\square)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_2.nH_2O$, avec M^{3+} = Al ou Fe^{3+}, et M^{2+} = Mg ou Fe^{2+}, et $0,33 \leq y < 1$.

II. Interactions argiles - molécules organiques. Applications environnementales (projet en cours, en collaboration avec A. Ben Haj Amara, Université de Bizerte (Tunisie) & J.-L. Robert, ISTO)

Les espaces interfoliaires des smectites s'ouvrent aisément, contrairement aux illites dont la charge interfoliaire est plus importante ou aux kaolinites dépourvues de cation interfoliaire et dont les espaces interfoliaires sont fermés. De nombreux cations (Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+},…, cations lourds), des molécules d'eau et des composés organiques peuvent être fixés par des processus d'échange ou d'intercalation. Pour cette raison, les smectites interviennent, avec d'autres minéraux argileux, et des phases de type oxy-hydroxydes de fer, aluminium et manganèse, dans des problématiques environnementales en contrôlant partiellement la qualité des sols et des eaux. Dans certaines situations, les propriétés de rétention sont volontairement utilisées pour piéger des éléments polluants. C'est le cas, par exemple, des barrières géochimiques ouvragées destinées au confinement des zones de stockage de déchets.

Les composés organiques forment une famille très répandue de polluants (pesticides, rejets industriels, lixiviats de décharge, …). Les relations entre la matière organique et les constituants argileux des sols font actuellement l'objet d'études multiples, et à toutes échelles. Comme pour les relations entre argiles et cations lourds, abondamment étudiées depuis des décennies, ce sont les propriétés physico-chimiques à l'échelle nanométrique qui gouvernent les caractéristiques macroscopiques. Ces approchent émergent, comme le montrent les récentes sessions consacrées aux applications environnementales des propriétés des argiles dans les grands congrès internationaux, par exemple Euroclay (2003).

Des recherches sur les interactions argiles - matière organique sont développées actuellement à l'ISTO. Elles visent essentiellement à comprendre le rôle des argiles dans la préservation de la matière organique pétroligène. D'autres études, plus appliquées, cherchent à optimiser les propriétés des argiles, de type smectite, utilisées comme charges minérales dans les composites argiles - polymères. Ces travaux s'appuient sur les capacités de l'ISTO à produire des argiles de synthèse de composition et de pureté garanties, et en quantités suffisantes pour mener l'ensemble des études projetées. Je me propose d'aborder le problème des interactions argiles - polluants organiques, principalement dans le cadre de la pérennisation des sites de stockage. Les études à entreprendre doivent associer plusieurs compétences : préparation, caractérisation et modification éventuelle des minéraux argileux, de leurs propriétés de surface et de leurs capacités d'intercalation, équilibres argiles - solutions, et comportement de la matière organique à l'interface. Ma contribution, concernera surtout les aspects structuraux, et plus particulièrement l'organisation de l'espace interfoliaire lors de la fixation de molécules ou d'ions organiques et au rôle joué par ceux-ci sur l'organisation micro-texturale de la phase argileuse (taille des particules et connectivité). En effet, ce sont les caractéristiques de l'espace interfoliaire (origine et distribution de la charge du feuillet, aspects stériques, interaction cation interfoliaire-feuillet) qui gouvernent les propriétés de rétention, et donc de relargage des molécules organiques par les argiles. Les remaniements structuraux et micro-texturaux dues aux interactions argile-lixiviat peuvent avoir pour conséquence une dégradation des propriétés d'étanchéité des barrières géochimiques.

- Travaux en cours

Les smectites ont des structures très désordonnées. Pour mieux cerner les phénomènes d'interaction et d'intercalation nous avons choisi de commencer l'étude sur des argiles mieux

cristallisées. Un travail est avancé sur la nacrite, phyllosilicate 1:1 polymorphe de la kaolinite, connu pour sa bonne cristallinité (collaboration franco-tunisienne). Les résultats montrent que l'intercalation conduit à des structures ordonnées avec le n-méthylacétamide (NMA), ou le diméthylsulfoxide (DMSO). Les diffractogrammes X sur poudres, enregistrés en fonction de la température, montrent que la désintercalation de NMA et de DMSO s'effectue de façon progressive. La figure II. 4 représente les diagrammes de DRX en réflexion obtenus à 50°C (minéral entièrement intercalé), 200°C (minéral partiellement désintercalé) et 300°C (minéral pratiquement désintercalé) dans le cas de la nacrite traitée par du DMSO. Ils peuvent être modélisés par une somme pondérée de plusieurs contributions. Dans l'exemple décrit Table II.1 elles sont au nombre de cinq et notées A, B, C, D et E. Chaque contribution correspond à une phase interstratifiée désordonnée particulière constituée des deux phases à taux d'intercalation extrêmes (intercalation totale et désintercalation complète), en proportion variable. Le nombre et la pondération des contributions dépend de la température. A titre d'exemple, la figure II.5 représente l'accord entre les diagrammes expérimental et simulé dans le cas d'une nacrite intercalée par DMSO puis chauffée à 300 °C. Pour obtenir un bon accord entre la théorie et l'expérience, il a fallu utiliser un modèle d'empilement de feuillets, dont les proportions sont données dans la table II.1.

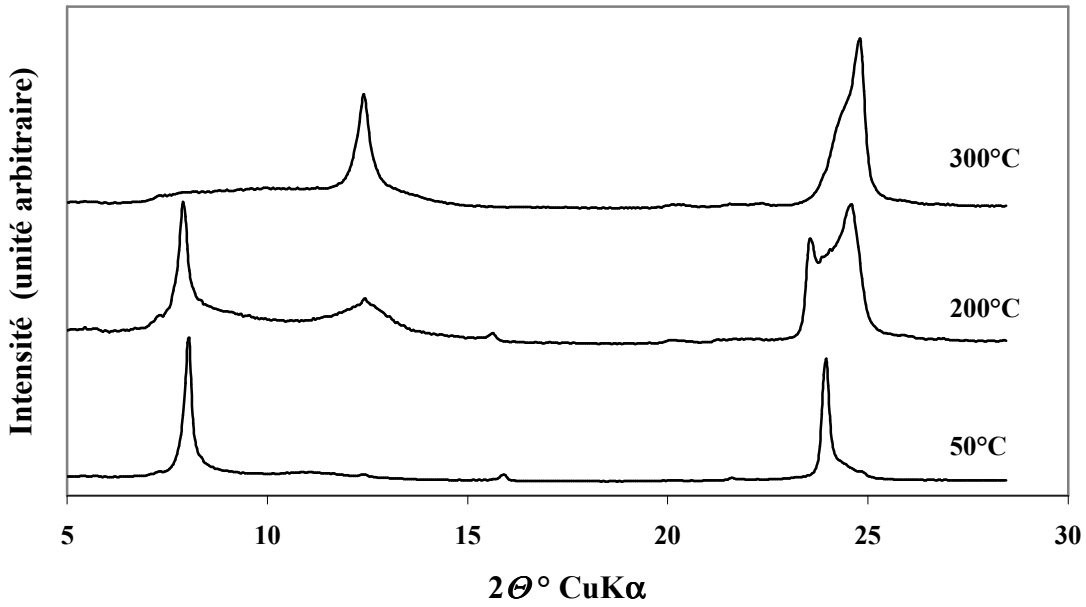


Figure II.4 : Diagrammes DRX d'un échantillon de nacrite intercalé DMSO chauffés à 50°C, 200°C et 300 °C.

Table II.1 : Contributions utilisées pour l'ajustement du diagramme expérimental de la nacrite intercalée puis chauffée "in situ" à 300°C.

Contribution	Constitution de la contribution		Pondération de la contribution
	Phase intercalée (%)	Phase désintercalée (%)	
A	100	0	39 % A
B	90	10	19 % B
C	80	20	27 % C
D	70	30	7 % D
E	60	40	8 % E

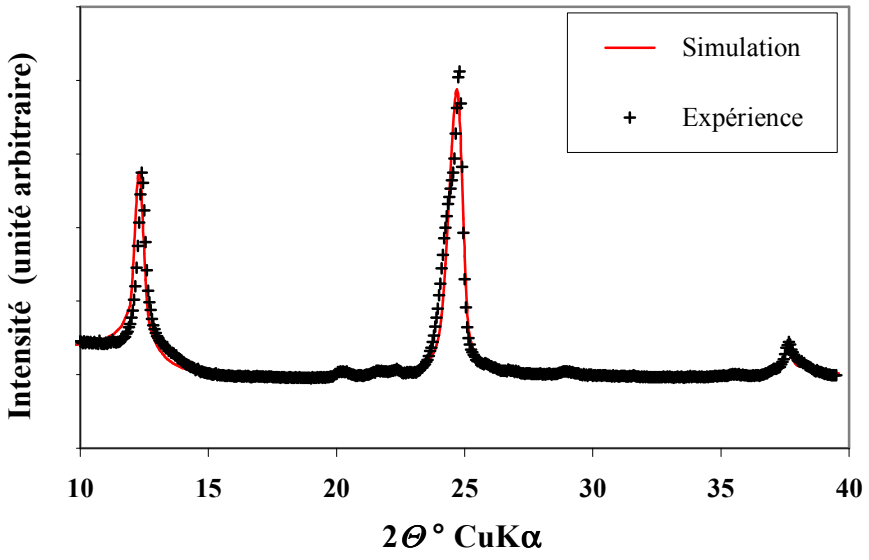


Figure II.5 : Diagrammes DRX expérimental et simulé d'un échantillon de nacrite intercalé DMSO chauffé à 300°C.

- Projet

Le projet consiste à étudier, dans un premier temps, des smectites modèles (naturelles ou synthétisés). Dans un second temps, des argiles issues du milieu naturel, choisies en fonction de leur utilisation potentielle dans des problématiques environnementales, seront étudiées. Il s'agit de pouvoir disposer d'une série de smectites de charge foliaire variable (origine et distribution). Ces argiles seront initialement échangées avec des cations couramment présents dans le milieu naturel (Na^+ ou Ca^{2+}). L'étude quantitative de la fixation et du relargage de molécules organiques par la structure de l'argile se fera en étudiant séparément les phénomènes d'échange, par mise en contact avec une solution saline, et d'intercalations (molécule dans un solvant).
Les expériences de mise en contact des échantillons seront réalisées par mise en suspension de l'argile dans des solutions en excès de molécules organiques et aussi par infiltration à l'aide d'un oedomètre. Ces deux procédés permettent de reproduire les deux voies naturelles d'interaction. Les paramètres temps et température devront être considérés pour tenir compte des conditions réelles de mise en contact. Les échantillons ainsi traités seront analysés par DRX sur poudres. La modélisation des réflexions *00l* doit apporter des informations sur la localisation des molécules organiques dans les espaces interfoliaires (détermination des positions atomiques suivant la normale au feuillet et proportion des entités intercalées). La modélisation des bandes *hkl* permettra de connaître les coordonnées (x, y) des molécules dans le plan (*a*, *b*) et le mode d'empilement des feuillets. L'ensemble des deux étapes permet de remonter à la structure. Les interactions entre les ions organiques échangés ou les molécules intercalées et le feuillet seront également analysées par absorption infrarouge afin de compléter les résultats de DRX.
Les relargages seront effectués par lavage des échantillons, en les plaçant en suspension dans l'eau ou par infiltration. Des études sur le remplacement des entités fixées par d'autres éléments organiques seront également effectuées. Après ce traitement, les matériaux seront à nouveau caractérisés par les méthodes expérimentales décrites ci-dessus. Il sera intéressant d'étudier les cinétiques de relargage en fonction du temps et de la température. Pour cela, des mesures par diffraction X et absorption dans l'infrarouge en fonction de la température sont

envisagées. Il faudra notamment contrôler la non destruction des molécules intercalées avant le relargage.
Pour accéder à l'échelle supérieure d'organisation, des enregistrement de DPAX, couplées à des analyses par Microscopie Electronique à Balayage, seront effectués pour obtenir des informations sur la taille des particules et l'évolution de la microporosité après l'échange ou l'intercalation. Une étude de l'évolution micro-texturale des échantillons pendant l'infiltration et lors du relargage est envisagée par DPAX. Celle-ci demandera l'utilisation du rayonnement synchrotron et le développement d'un dispositif expérimental adapté (cellule d'infiltration chauffante, projet sur SOLEIL financé par la Région Centre).

Le choix des molécules organiques sera guidé par les observations des lixiviats naturels, simplifiés selon des critères d'encombrement, et par la nature des groupements fonctionnels. Tout d'abord, un composé simple, modèle, tel que l'acide acétique (CH_3COOH) sera utilisé pour valider les protocoles expérimentaux. La présence systématique d'ammonium dans les lixiviats, conduit à envisager l'étude de l'influence de l'ion NH_4^+. Son rôle a été étudié à l'échelle des interactions entre feuillets mais, très peu, à l'échelle de la taille des particules. L'influence des perturbations structurales induites par l'incorporation de l'ammonium sur l'intercalation des molécules organiques sera étudiée.

Des cas particuliers de polluants pourront ensuite être étudiés. Nous envisageons notamment l'étude de l'intercalation du MTBE (méthyl-ter-butyl-éther). Il s'agit d'un additif synthétique utilisé comme antidétonant dans l'essence. Sa consommation globale atteint 20 millions de tonnes par an, et il s'avère être au même titre que les solvants chlorés, un danger pour les eaux souterraines.

III. Organisation structurale et texturale de matériaux naturels et de synthèse

Les méthodes de diffraction X en Sciences de la Terre sont surtout utilisées à des fins d'identification des phases minérales. La complexité des phases naturelles, tant au niveau de la structure (distribution intersite de cations, par exemple) que de la texture (polyphasage), rend difficile leur quantification Il est nécessaire de maîtriser toutes les étapes de l'analyse; l'éventuelle synthèse, la préparation des échantillons, les conditions expérimentales et les moyens d'analyse, donc, d'adapter la méthodologie à chaque problème. Dans cette optique, je m'intéresse à deux sujets à des échelles différentes. D'une part, à l'organisation des substitutions cationiques dans des amphiboles de synthèse par analyse Rietveld des diagrammes de diffraction. D'autre part, à la quantification des phases dans des pierres calcaires.

III.1. Application de la méthode Rietveld à la caractérisation des distributions ioniques intersites dans les phases polysites *(travaux en cours, en collaboration avec J.-L. Robert (ISTO), F. Archaimbault et A. Pineau (CRMD))*

L'intérêt de ce projet est la mise en œuvre de la méthode de Rietveld pour la caractérisation d'ordre cationiques et anioniques à courte distance dans des matériaux polycristallins élaborés par synthèse hydrothermale. On s'intéressera aux grandes familles de silicates ferromagnésiens hydroxylés polysites, les amphiboles, inosilicates (silicates en doubles chaînes), et les tourmalines, cyclosilicates. Ces minéraux ubiquistes, et les distributions ioniques qu'ils présentent, sont de bons indicateurs des conditions de genèse et d'évolution des roches-hôtes.

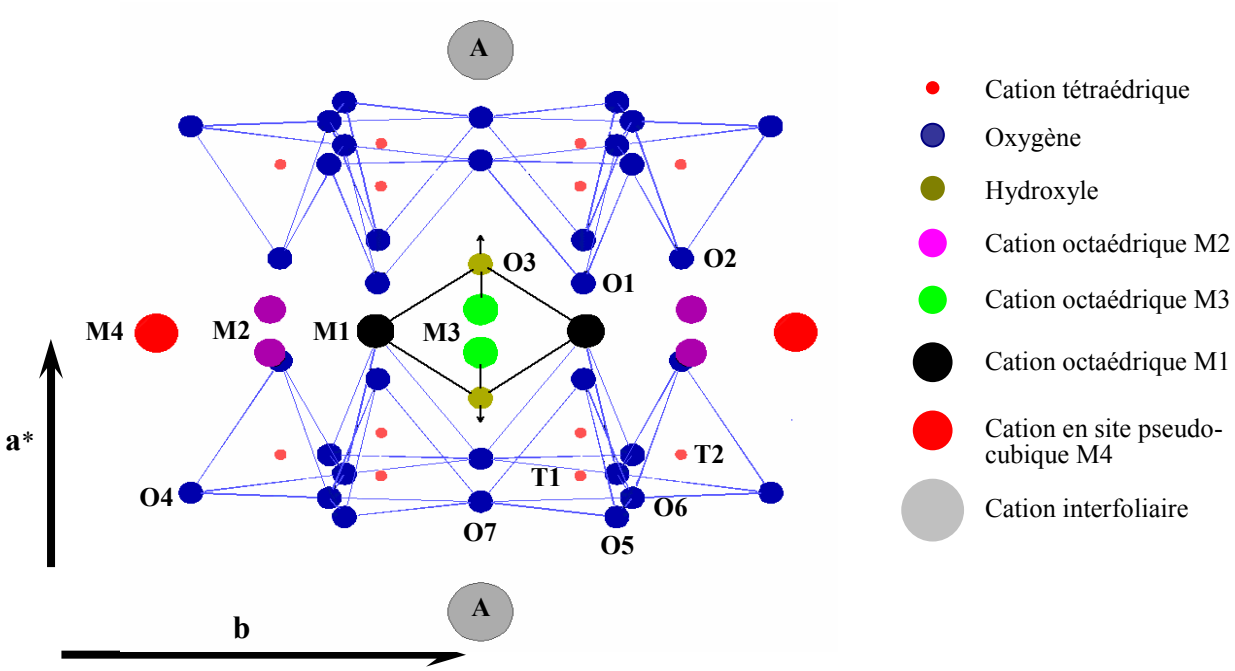


Figure III.3 : Représentation schématique d'un feuillet d'amphibole.

Les amphiboles sont constitués de doubles chaînes de tétraèdres SiO_4 ou plus rarement $(Si,Al)O_4$. Les tétraèdres de ces doubles chaînes sont orientés comme ceux des phyllosilicates 2 :1, et séparés par un ruban d'octaèdres (sites M), composé de 5 sites, répartis en 3 groupes

(figure III.3); M_1, M_2 et M_3. Les modules ainsi constitués sont liés les uns aux autres par de grands sites antiprismatiques pseudo-cubiques, les sites M4, et, le long de la direction de l'empilement, par des sites à coordinence [12], les sites A, analogues aux sites des cations compensateurs des phyllosilicates.
L'objectif de l'étude est d'analyser les distributions de Mg, Al et des éléments de transition du groupe du fer, sous leurs différents états de valence (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) entre les sites octaédriques M et particulièrement entre les sites M2 (sans OH) et les sites M1, M3 (hydroxylés). Les amphiboles intéressantes pour cette étude seront celles du groupe des hornblendes [(famille des richtérites $Na(NaCa)M^{2+}{}_5Si_8O_{22}(OH,F)_2$ avec $M^{2+} = Mg^{2+}$ ou Fe^{2+}, et des pargasites $NaCa_2(Mg_4M^{3+})(Si_6Al_2)O_{22}(OH,F)_2$ avec $M^{3+} = Al^{3+}$ ou Fe^{3+}] préparées par synthèse hydrothermale, en conditions de température, pression d'eau et fugacité d'oxygène contrôlées. On s'intéressera également au couplages des distributions cationiques et anioniques, et en particulier aux relations d'ordre local autour du fluor.

Une étude comparative sera également réalisée avec des données de spectrométrie infrarouge déjà disponibles.

III.2. Quantification et évolution des phases dans la zone de patine de pierres massives

(travaux en cours, en collaboration avec B. Brunet - Imbault, entreprise Thomann - Hanry et I. Rannou, CRMD).

La dégradation des pierres monumentales (climat, pollution,…) est une préoccupation majeure pour la préservation de notre patrimoine. La Thèse de B. Brunet-Imbault (financée par la Région Centre) a permis de montrer que cette dégradation est associée à une évolution des phases minérales constitutives de la pierre. Dans ce travail a été développée une méthode d'analyse par diffraction des rayons X en transmission sur des lamelles de pierres massives de façon à caractériser la zone de surface (patine) des pierres mises en œuvre. L'objectif étant d'appliquer une méthode de caractérisation diffractométrique sur poudre à des pierres massives. Cette étude a permis de suivre l'évolution minéralogique du matériau en fonction de la profondeur de la zone de patine.

Pour décrire les processus de dégradation, générés par des phénomènes de dissolution-recristallisation de sels, il faut pouvoir quantifier l'évolution des phases minérales. Le projet en cours consiste à étudier une pierre calcaire simple (pierre d'Apremont) constituée essentiellement de calcite et de quartz. Des échantillons modèles, sous forme de mélange de poudres, de composition et de granulométrie différentes ont été étudiés afin de reproduire les diagrammes de diffraction du matériau. A partir de poudres calibrées, les granulométries moyennes à utiliser ont été évaluées. En effet, dans la pierre, au sein d'une même espèce, différentes distributions de tailles de grains coexistent. Il est nécessaire d'envisager au moins deux distributions par espèce minérale, chacune devant être considérée comme une phase différente.

L'objectif est de pouvoir analyser des pierres plus complexes par la variété des espèces minérales (amorphes ou bien cristallisées) et/ou modifiées en zone de surface par la mise en œuvre ou par le traitement de protection. La faisabilité d'utilisation de l'analyse Rietveld sur ce type d'assemblage est également envisagée.

Dans le processus de dégradation de pierres, l'approche cristallographique n'est pas suffisante. Les phénomènes de dissolution - recristallisation sont provoqués par la circulation de fluides dans le réseau poreux. Celui ci sera étudié par des mesures de porosité, de perméabilité et d'imbibition par capillarité qui compléteront l'analyse structurale.

Encadrements scientifiques

Encadrements scientifiques

Maîtrise

- W. Brugot, Maîtrise de Physique (mai à juin 1996). *Diffraction X de poudres en température: Etude "in situ" des changements de symétrie d'un phyllosilicate dioctaédrique, la glauconite.*
- J.-M. Benoit, Maîtrise de Physique (mai à juin 1997, co-encadrement). *Optimisation de la résolution d'un diffractomètre X de poudres*.
- S. Fraval, 3ème année d'I.U.P. Chimie (Mai 1998). *Etude de la réhydroxylation d'une argile: La kaolinite E3G.*
- L. Jolivet, Maîtrise de Physique (mai à juin 1999, co-encadrement). *Apport de la diffraction X dans la conservation du patrimoine: Influence des tailles de grains dans la quantification des phases de pierres monumentales.*
- C. Burgevin, Maîtrise de Physique (mai à juillet 2002, co-encadrement). *Caractérisation et propriétés d'argiles utilisées comme barrière géochimique de surface.*
- A. Wilson-Bahun, Maîtrise de Physique (mai à juin 2004). *Etude des propriétés structurales et de transfert de fluides de pierres calcaires « patinées », hydrofugées et reminéralisées*

D.E.A.

- M. Pioffet, D.E.A. « Structure et propriétés multiéchelles des matériaux » (mars à juillet 1998). *Dispositif experimental pour la réhydroxylation de phyllosilicates 2:1 dioctaédriques. Etude de quelques matériaux.*
- J.-M. Auvray, D.E.A. « Structure et propriétés multiéchelles des matériaux » (mars à juillet 1999). *Modification des propriétés d'hydratation et d'échange d'une montmorillonite traitée thermiquement*.
- S. Lantenois, D.E.A. « Structure et propriétés multiéchelles des matériaux » (mars à juin 2000, co-encadrement). *Caractérisation cristallochimique des matériaux utilisés comme barrières argileuses pour le stockage des déchets nucléaires.*

Doctorat

- B. Brunet Imbault (co-encadrement). *Etude de pierres calcaires mises en œuvre en région Centre. Caractérisation de l'évolution de la minéralogie et du milieu poreux. Effets comparés de différents nettoyages.* Thèse en Sciences des matériaux, soutenue le 5 novembre 1999.
- N. Jozja (participation à l'encadrement). *Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité.* Thèse en Science de la Terre et de l'Univers, soutenue le 26 juin 2003.
- S. Lantenois (participation à l'encadrement). *Interaction fer-argile. Application au stockage des déchets radioactifs en site profond*. Thèse en Sciences des Matériaux, soutenue le 17 décembre 2003.
- S. Nasri (participation à l'encadrement). *Etude de la transformation d'une kaolinite et d'une métakaolinite par attaques acide et basique.* Soutenance prévue en 2005

Liste des publications

Liste des publications

(les publications marquées d'une étoile font partie de ce mémoire)

Publications avec référés

Pr1. Muller F., Brunel L.-C., Grynberg M., Blinowsky J. and Martinez G. (1989) High magnetic EPR study of GaP:S. *Europhys. Lett.*, **8**, 291-296.

Pr2. Muller F., Hopkins M.-A., Brunel L.-C., Corron N., Grynberg M. and Martinez G. (1989) A high magnetic field E.P.R. spectrometer. *Rev. Sci. Instr.*, **60** (12), 3681-3684.

Pr3. Barra A.-L., Brunel L.-C., Muller F. and Robert J.-B., (1990) Very high field E.P.R. spectroscopy. *Bull. of Magn. Reson.*, **12** , 55.

***Pr4.** Drits V.-A., Besson G. and Muller F. (1995) A improved model for structural transformations of heat-treted aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 718-731.

***Pr5.** Muller F., Besson G., Drits V.-A. and Manceau A. (1997) Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux. *Phys. Chem. Minerals*, **24**, 159-166.

***Pr6.** Drits V.-A., Dainyak L.-G., Muller F., Besson G. and Manceau A. (1997) Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals*, **32**, 153-179.

Pr7. Drits V.-A., Besson G. and Muller F. (1996) X-ray diffraction study of structural transformation of aluminous 2:1 layer silicates during dehydroxylation. *J.Phys. IV*, **6**, 91-102.

Pr8. Muller F., Rannou I., Duclaux L. and Guet J.-M. (1997) High temperature furnace for INEL CPS 120. *J. Appl. Cryst.*, **30**, 557-558.

***Pr9.** Muller F., Plancon A., Drits V.-A. and Besson G. (1998) Modelisation of X-ray powder diffraction patterns for the study of heat-treated Fe-rich dioctahedral 2:1 layer silicates. *J.Phys. IV*, **8**, 91-98.

Pr10. Rannou I. and Muller F. (1998) Calibration accurancy for transmission geometry and molybdenum wavelength : a study on NAC. *J.Phys. IV*, **8**, 459- 463.

Pr11. Imbault B., Rannou I., Muller F. and Rautureau M. (1998) Application of X-ray powder diffraction for the study of limestone patina. *J.Phys. IV*, **8**, 525-530.

***Pr12.** Muller F., Plançon A., Besson G. and Drits V.-A. (1999) Nature, proportion and distribution of stacking faults in celadonite minerals. *Mater. Struct.*, **6**, 129-134.

***Pr13.** Muller F., Drits V.-A., Plancon A. and Besson G. (2000) Structural transformation of heat-treated Fe^{3+}-rich dioctahedral micas. Part I : Structural transformation. *Clay Minerals*, **35**, 491-504.

***Pr14.** Muller F., Drits V.-A., Plancon A. and Tsipursky S.-I. (2000) Structural transformation of heat-treated Fe^{3+}-rich dioctahedral micas. Part II : Cation migration. *Clay Minerals*, **35**, 505-514.

***Pr15.** Muller F., Plançon A., Drits V.-A. and Robert J.-L. (2000) Structural transformation of 2 :1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation - rehydroxylation reactions. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 572-585.

***Pr16.** Muller F., Plançon A. and Drits V.-A. (2000) Studies of the dehydroxylated-rehydroxylated montmorillonite: structure of the layers and intercalation of water. *J.Phys. IV*, **10**, 481-487.

Pr17. Guineau B., Lorblanchet M., Gratuze B., Dulin L., Roger P., Akrich R. and Muller F. (2001) Manganese black pigments in prehistoric paintings: The case of the black frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, **43**, 211-225.

***Pr18.** Muller F., Pons C.-H. and Papin A. (2002) Study of dehydroxylated-rehydroxylated smectites by SAXS. *J.Phys*. IV, **12**, 17-23.

Pr19. Gaite J.-M., Muller F. and Jemai S. (2003) Measurements of iron concentration in kaolinites considering disorder broedering of EPR lines. *Phys. Chem. Minerals*, **30**, 366-372.

Pr20. Jozja N., Baillif P., Pons C.-H., Touray J.-C., Muller F. and Burgevin C. (2003) Impacts "multi-échelle" d'un échange (Mg, Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *C.R. Geoscience,* **335**, 729-736.

Pr21. Brunet-Imbault B., Rannou I. and Muller F. (2004) X-ray characterization of bulk stones from the patina to the depth stone. *J.Phys. IV,* **118**, 295-300.

Pr22. Brunet-Imbault B., Rannou I., Muller F. and Rautureau M. Characterization of monumental limestone patinas by X-ray diffraction and microcomputed tomography. *Soumis a Studies in Conservation.*

Autre publications

Pc1. Muller F., Huant S., Karrai K., Dampne G., Grynberg M., Martinez G and Brunel L.-C. (1987) Magneto-optical studies of semiconductors with an optically pumped far infrared laser. *J. Phys*.,**48** , 717- 719.

Pc2. Muller F., Brunel L.-C., Grynberg M., Blinowsky J. and Martinez G. (1988) E.P.R. study of Sulfur doped Gallium Phosphide under high magnetic field. *The Physics of semiconductors, Edit. W. Zawadsky (Polish Academy of Sciences), I.C.P.S., Varsovie, Pologne,* 1293.

Pc3. Muller F. and Rannou I. (1998) In-situ heat treatment structural studies with curved detector. *Materials Science Forum*, Vols. 278-281, 264-269.

Pc4. Brunet-Imbault B., Muller F., Rannou I. and Rautureau M. (1999) Mineralogical phase analyses of monumental Tuffeau limestone by X-ray powder diffraction. *Materials Science Forum*, Vols. 321-324, 1010-1015.

Pc5. Touret J.-C., Beqiraj E., Muller F., Sinojmeri A. and Deda T. (2004) Mineralogical study of zeolites from Munella region, Albania. *Procceedings of the 5th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology*, Vol. 3, 1457-1460.

Bibliographie

Bibliographie

Dainyak L.-G. and Drits V.-A. (1987) Interpretation of the Mössbauer spectra of nontronite, celadonite and glauconite. *Clays Clay Minerals*, **35**, 363-372.

Dainyak L.-G., Drits V.-A. and Heifits L.-M. (1992) Computer simulation of cation distribution in dioctahedral 2:1 layer silicates using IR-data : Application to Mössbauer spectroscopy of a glauconite sample. *Clays Clay Minerals*, **40**, 470-7-479.

Drits V.-A. and McCarty D.-K. (1996) the nature of diffraction effect from illite-smectite consisting of interstratified *trans*-vacant and *cis*-vacant 2:1 layers : A semiquantitatve technique for determination of layer-type content. *Amer. Mineral*., **81**, 852-863.

Emmerich K., Thule Madsen F. and Kahr G. (1999) Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic *cis*-vacant montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 591-604.

Grim R.-E. (1968) *Clay Mineralogy : International Series in the Earth and Planetary Sciences*. F. Press, ed. New York : McGraw-Hill Book Compagny, 596pp.

Guggenheim S., Chang H.-Y. and Koster van Groos A.-F. (1987) Muscovite dehydroxylation : High-temperature studies. *Amer. Mineral*., **72**, 537-550.

Mackenzie R.-C. (1957) *The Differential Thermal Investigation of Clays*. London : Mineralogical Society, 456pp.

Manceau A. and Calas G., 1986, Nickel-bearing clays minerals : II. Intracrystalline distribution of nickel : an X-ray absorption study. *Clay Minerals*, **21**, 341-360.

Pauling L. (1960) *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : A Introduction to Modern Structural Chemistry*. 3th edition, Cornell University Press, ed. Ithaca, New York, 636pp.

Sakharov B.-A., Besson G., Drits V.-A., Kameneva M.-Yu., Salyn A.-N. and Smoliar B.-B. (1990) X-ray study of the nature of stacking faults in the structure of glauconites. *Clay Minerals*, **25**, 419-435.

Smoliar-Zviagina B.-B. (1993) Relationships between structural parameters and chemical composition of micas. *Clay Minerals*, **28**, 603-624.

Townsend M.-G., Longworth G., Ross C.-A. and Provenchez R. (1987) Ferromagnetic and antiferromagnetic Fe III spin configurations in shet silicates. *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 64-70.

Udagawa S., Urabe K. and Hasu H. (1974) The cristal structure of muscovite dehydroxylate. *Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econom. Geol*., **69**, 381-389.

Wardle R. and Brindley G.-W. (1972) The cristal structures of pyrophyllite 1Tc and of its dehydroxylate. *Amer. Mineral*., **57**, 732-750.

Résumé : L'étude des propriétés des minéraux argileux et en particulier des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques nécessite une analyse à différentes échelles de leurs caractéristiques.

Les travaux présentés concernent l'échelle locale (organisation structurale interne du feuillet, interaction cation - feuillet) et semi-locale (nature des empilements). Les principales méthodes d'investigation utilisées sont l'absorption X (EXAFS) et infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X et la microdiffraction électronique sur aire sélectionnée, la diffusion des rayons X aux petits angles ainsi que les méthodes de modélisation qui sont propres aux systèmes lamellaires plus ou moins désordonnés.

Dans un premier temps sont présentés des travaux centrés sur les relations d'ordre-désordre dans l'organisation des cations octaédriques majeurs (Al, Fe, Mg). La distribution des cations n'est pas aléatoire mais structurée en domaines qui peuvent être monocationiques (Fe ou Al) ou de composition cationique mixte. Dans ce dernier cas, la tendance est à l'homogénéisation des déficits de charges.

Dans un second temps sont étudiées des transformations structurales induites par des traitements thermiques (déshydroxylation) et hydrothermaux (réhydroxylation). Des modèles de migration cationique à l'intérieur des couches octaédriques sont proposés pour expliquer les évolutions de structure. La composition et la distribution cationique des couches octaédriques jouent un rôle primordial dans les processus. Les traitements sont responsables, dans le cas des smectites, d'une augmentation du désordre dans la distribution des feuillets à différentes couches d'eau et d'une diminution des propriétés d'hydratation pour certains feuillets.

Les projets en cours, sur les interactions molécules organiques – argiles, sont présentés dans une dernière partie. Les aspects structuraux sont principalement développés (organisation de l'espace interfoliaire, rôle sur l'organisation micro-texturale de la phase argileuse).