



HAL
open science

Étude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique

Frédéric Villieras

► **To cite this version:**

Frédéric Villieras. Étude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993. Français. NNT : 1993INPL027N . tel-01751261

HAL Id: tel-01751261

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751261v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Nationale Supérieure de
Géologie Appliquée et de
Prospection Minière

Laboratoire "Environnement et
Minéralurgie"
URA 235 du CNRS

Thèse

[M] 1993 VILLIERAS, F. 1

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l' I.N.P.L.

Géosciences - Matières Premières

par

Frédéric VILLIERAS
Ingénieur ENSG



**Etudes des Modifications des
Propriétés du Talc et de la Chlorite
par Traitement Thermique**

Soutenue publiquement le 5 mars 1993 devant la commission d'examen

M. J.M. CASES

Président

M. G. CALAS
M. E. PAPIRER

Rapporteurs

M. J. P. FORTUNE
M. Y. GRILLET
M. J. YVON
Mme H. SUQUET
M. R. BAEZA

Examineurs

Invités

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier la société des Talcs de Luzenac à l'origine du sujet et d'une partie du financement de cette thèse. Je tiens à remercier tout le personnel, et tout particulièrement R. Baeza, J. Ferret et F. Clauss, pour l'accueil qu'il m'ont toujours réservé lors de mes différents séjours dans la société.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement M. J. M. Cases, Directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a dirigé ce travail. Ses qualités, tant humaines que scientifiques, ont été autant d'atouts pour mener à bien les recherches entreprises dans le cadre de ce travail.

Je remercie vivement J. Yvon, avec qui j'ai agréablement partagé le bureau pendant quatre ans. Ses connaissances encyclopédiques sur les charges minérales, et particulièrement sur les substances talco-chloriteuses, ainsi que sa disponibilité ont fait de lui un guide précieux tout au long de ce parcours.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury qui me font l'honneur d'examiner les résultats de mon travail :

Mme H. Suquet, Maître de Conférences à l'université de Paris V

M G. Calas, Professeur à l'université de Paris V

M. J. P. Fortuné, Professeur à l'université de Toulouse III

M. Y. Grillet, Directeur de Recherches au CNRS

M. E. Papirer, Directeur de Recherches au CNRS

Une telle étude n'aurait pu être entreprise sans le concours de collaborations extérieures au laboratoire avec des personnalités qu'il m'est agréable de citer : F. Lhote et J. P. Uriot (CRPG) pour les analyses radiocristallographiques, J. L. Zimmermann (CRPG) pour l'analyse des gaz de thermolyse par spectrométrie de masse, Y. Grillet

(CTM) pour les ATVTC, J. M. Gaité (CRMD, Orléans) pour les analyses RPE, D. Canet et P. Tekely (Université de Nancy I) et J. F. Lambert (Université de Paris V) pour les analyses RMN du solide.

Enfin, je voudrais remercier tous mes collègues et amis du laboratoire pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, les conseils qu'ils m'ont donnés et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans bien des domaines. A ce titre, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Michèle François avec qui j'ai réalisé les expériences d'adsorption de gaz. C'est avec un réel plaisir que j'ai réalisé avec elle toute l'étude de la texture des chlorites calcinées.

Je terminerai ces quelques mots en dédiant ce mémoire à Danielle qui a eu la patience de supporter un époux maintes fois absent et qui a eu le courage de relire ce manuscrit.

Ce travail a en outre bénéficié du soutien financier du CNRS (bourse cofinancée) et de la CEE (programme Raw Materials, contrat MAMM CT 900036).

INTRODUCTION	1
1. ORIENTATION DE L'ETUDE	4
2. MINERALOGIE DES PHASES MAJEURES.....	7
2.1. Minéralogie des phases initiales	8
2.1.1. Généralités sur les phyllosilicates.....	8
2.1.2. Le talc	10
2.1.3. La chlorite	12
2.2. Mineralogie des phases hautes températures.....	15
2.2.1. L'enstatite (famille des pyroxènes).....	15
2.2.1.1. Structure des pyroxènes	15
2.2.1.2. Les Polymorphes de MgSiO ₃	16
2.2.1.2.1 L'enstatite (symétrie Pbc _a ou P21c _a).....	17
2.2.1.2.2 La Protoenstatite (symétrie Pcbn).....	18
2.2.1.2.3. La clinoenstatite	18
2.2.1.3. Domaines de stabilité des polymorphes de MgSiO ₃	18
2.2.2. La forstérite (famille des péridots).....	20
2.2.3. Le spinelle (famille des Spinelles).....	22
3. COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHYLLOSILICATES.....	25
3.1. Généralités sur les réactions chimiques des minéraux argileux.....	26
3.1.1. Introduction	26
3.1.2. Principes gouvernant les réarrangements internes	27
3.2. Transformations thermiques des phyllosilicates.....	28
3.2.1. Déshydratation	29
3.2.2. Déshydroxylation.....	30
3.2.2.1. La Déshydroxylation s.s.....	30
3.2.2.2. La libération de l'eau.....	32
3.2.2.3. Les phases de déshydroxylation.....	33
3.2.3. Recristallisations.....	33
3.3. Comportement thermique du talc.....	34
3.4. Comportement thermique de la chlorite.....	38
3.4.1. Généralités.....	38
3.4.2. Déshydroxylation du feuillet hydroxyde.....	39
3.4.3. Déshydroxylation du feuillet mica et recristallisation.....	40
3.4.4. Le comportement du fer.....	41

4. THEORIES et METHODES.....	43
4.1. Les analyses thermiques.....	44
4.1.1. Analyses thermogravimétriques et thermique différentielle.....	45
4.1.1.1. L'analyse thermogravimétrique.....	45
4.1.1.2. L'analyse thermique différentielle.....	46
4.1.1.3. Méthode expérimentale.....	49
4.1.1.4. ATG et ATD du talc et de la chlorite.....	49
4.1.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée.....	50
4.1.3. L'analyse thermique par spectroscopie de masse.....	50
4.1.4. Exploitation cinétique des analyses thermiques.....	54
4.1.4.1. Considérations générales.....	54
4.1.4.2. Détermination des constantes cinétiques par transformation isotherme.....	56
4.1.4.2.1. Formalisme classique.....	56
4.1.4.2.2. Formalisme d'Avrami.....	57
4.1.4.2.3. La méthode de Burke.....	57
4.1.4.3. Détermination des constantes cinétiques par gradient de température.....	58
4.1.4.3.1. Méthodes thermogravimétriques.....	58
4.1.4.3.2. La méthode dite du recuit linéaire.....	59
4.1.4.3.3. Méthodes thermodifférentielles.....	59
4.1.4.4. Conclusions.....	60
4.2. Analyse des propriétés structurales.....	61
4.2.1. Diffraction des Rayons X.....	62
4.2.1.1. Conditions de diffraction.....	62
4.2.1.2. Simulation de spectres expérimentaux.....	62
4.2.1.3. Spectres des phases de référence.....	64
4.2.1.3.1. Le talc et la chlorite.....	64
4.2.1.3.2. Les phases de recristallisation.....	66
4.2.1.4. Méthode expérimentale.....	67
4.2.2. Spectroscopie InfraRouge.....	68
4.2.2.1. Spectres d'interférométrie InfraRouge des minéraux de référence.....	68
4.2.2.1.1. Le talc et la chlorite.....	68
a) Le talc :.....	68
b) La chlorite :.....	69
4.2.2.1.2. Les phases hautes températures.....	71
4.2.2.2. Méthodes expérimentales.....	71
4.2.2.2.1. Analyses par transmission.....	71

III

4.2.2.2.2. Analyses par réflexion diffuse.....	71
4.2.3. Spectroscopie UV-Visible-Proche IR	72
4.2.3.1. Transitions des électrons d.....	72
4.2.3.2. Les transferts de charge électronique.....	73
4.2.3.3. Méthodes d'analyse	74
4.2.4. Résonance Paramagnétique Electronique	74
4.2.5. Résonance Magnétique Nucléaire.....	77
4.2.5.1. Principe.....	77
4.2.5.2. Application de la RMN (MAS) de ²⁹ Si aux silicates	81
4.2.5.3. Application de la RMN (MAS) de ²⁷ Al aux minéraux	82
4.2.5.4. Procédure expérimentale.....	82
4.3. Analyse des propriétés optiques, morphologiques et superficielles.....	84
4.3.1. Propriétés optiques des poudres	84
4.3.1.1. Analyse de la couleur des poudres minérales	85
4.3.1.1.1. Normes de calcul	85
4.3.1.1.2. Procédure analytique	87
4.3.1.2. Analyse de l'opacité.....	87
4.3.2. Analyse morphologique, texturale et énergétique superficielle	89
4.3.2.1. Granulométrie.....	90
4.3.2.2. Microscopie Electronique.....	91
4.3.2.3. Adsorption de gaz.....	92
4.3.2.3.1. Introduction.....	92
4.3.2.3.2. Aperçus théoriques	93
a) Les isothermes d'adsorption sur surface hétérogène	93
b) Les isothermes d'adsorption sur surface homogène	94
4.3.2.3.3. Méthodes d'analyse des isothermes expérimentales.....	98
a) Les méthodes classiques	100
i) Caractérisation du volume V _m	100
ii) Détection et évaluation du volume microporeux	101
iii) Analyse de la mésoporosité.....	103
iiii) Mesure de la surface spécifique par la méthode de Harkins et Jura.....	104
b) Méthodes d'analyse de l'hétérogénéité énergétique et texturale des solides.....	105

IV

4.3.2.3.4. Techniques expérimentales	106
a) Les techniques volumétriques	107
b) Les techniques gravimétriques	108
c) Les techniques calorimétriques	108
4.3.3. Comportement en solution.....	109
4.3.3.1. Immersion prolongée	109
4.3.3.2. Electrophorèse.....	109
4.4. Méthodes complémentaires.....	109
4.4.1. Analyses chimiques	109
4.4.2. Déferrification.....	110
5.MATERIAUX	111
5.1. Le gisement de talc de Trimouns.....	112
5.1.1. Généralités sur les gisements de talc	112
5.1.2. Le gisement de Trimouns.....	112
5.2. Caractéristiques des matériaux utilisés.....	113
5.2.1. Origine et nomenclature des matériaux bruts	113
5.2.2. Géochimie et minéralogie.....	114
5.2.3. Minéralogie des échantillons chloriteux.....	119
5.2.3.1. La chlorite verte.....	119
5.2.3.2. La chlorite noire	122
5.3. Préparation et nomenclature des échantillons.....	126
6. ETUDE DYNAMIQUE DE LA CALCINATION, Caractérisation	
et mécanismes	133
6.1. ATG ET ATD DES MELANGES TALCO-CHLORITEUX	
.....	135
6.1.1. Caractérisation	135
6.1.2 Influence de la vitesse de chauffe.....	139
6.1.3. Influence de l'atmosphère	145
6.1.4. Influence de la quantité d'échantillon employée.....	147
6.1.5. Influence de la granulométrie.....	147
6.1.5.1. Chlorite :.....	147
6.1.5.2. Séries Dyno	151
6.1.5.2.1. Caractérisation.....	151
6.1.5.2.2. Analyse statistique	158
6.1.6. Conclusions.....	163
6.2. ATVTC DU TALC ET DE LA CHLORITE	164
6.2.1. Le talc 6123 180S	164
6.2.2. La chlorite 6123 180S.....	165
6.2.3. La chlorite noire.....	165

6.2.4. Conclusions sur l'ATVTC.....	166
6.3. Spectrométrie de masse.....	168
6.3.1. Analyses par paliers de températures.....	168
6.3.1.1. Le talc (tableau 6.13).....	168
6.3.1.2. La chlorite verte (tableau 6.14)	169
6.3.1.3. La chlorite noire (tableau 6.15).....	169
6.3.1.4. Conclusions :	171
6.3.2. Analyses en continu	172
6.3.2.1. Le talc :	172
6.3.2.2. La chlorite verte :	175
6.3.2.3. Chlorite noire :	176
6.3.2.4. Conclusions sur les analyses en continu.....	179
6.3.3. Conclusions sur l'analyse par spectrométrie de masse.....	181
6.4. Etude cinétique de la transformation thermique des mélanges talco-chloriteux	182
6.4.1. Cinétique par paliers de températures	182
6.4.1.1. Analyse cinétique de la déshydroxylation de la chlorite verte.....	182
6.4.1.2. Analyse cinétique de déshydroxylation de la chlorite noire	186
6.4.2. Energies d'activation par la méthode du recuit linéaire.....	188
6.4.3. Détermination des constantes thermodynamiques de réaction sous montée en température	190
6.4.3.1. Hypothèse du premier ordre	190
6.4.3.2. Méthode par moindres carrés	191
6.4.3.2.1. Formalisme.....	191
6.4.3.2.2. Résultats	193
6.4.3.3. Décomposition des courbes thermopondérales	193
6.4.4. Cinétique et ATD	197
6.4.5. Conclusions sur l'étude cinétique.....	197
7. ETUDE DES MODIFICATIONS DU TALC par traitement THERMIQUE.....	199
7.1. Transformations structurales.....	200
7.1.1. Transformations à l'échelle de la maille.....	201
7.1.1.1. La déshydroxylation du talc.....	201
7.1.1.2. La recristallisation en enstatite.	201
7.1.1.4. Conclusions.....	204
7.1.2. Spectroscopie InfraRouge	207
7.1.2.1. Réflexion diffuse	208

VI

7.1.2.1. Transmission.....	209
7.1.2.3. Analyse des hydroxyles résiduels.....	210
7.1.2.5. Conclusions.....	214
7.1.3. Transformations à l'échelle élémentaire des échantillons calcinés.....	214
7.1.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	214
7.1.3.3. Résonance magnétique nucléaire.....	218
7.1.3.3.1. Déshydroxylation du talc.....	218
7.1.3.3.2. Les phases haute température.....	220
7.1.3.3.3. Conclusions.....	221
7.1.4. Conclusions sur les transformations structurales du talc.....	221
7.2. Transformations physicochimiques.....	223
7.2.1. Coloration et opacité des poudres de talc calciné.....	223
7.2.2. Propriétés texturales du talc calciné.....	225
7.2.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	225
7.2.2.2. Granulométrie.....	228
7.2.2.2.1. Analyse par sédimentation libre.....	228
7.2.2.2.2. Analyse par diffraction laser.....	231
7.2.2.2.3. Conclusions sur l'analyse granulométrique.....	236
7.2.2.3. Analyse texturale et énergétique superficielle par adsorption d'azote et d'argon à 77K.....	236
7.2.2.3.1. Volumétrie d'adsorption et de désorption d'azote à 77K.....	236
7.2.2.3.2. Volumétrie continue d'adsorption d'argon à 77K	239
7.2.2.3.3. Conclusions sur les résultats d'adsorption de gaz	242
7.2.2.4 Conclusions sur la texture du talc calciné.....	242
7.2.3. Comportement des suspensions de talc calciné.....	244
7.2.3.1. Stabilité en milieu confiné.....	244
7.2.3.2. Potentiels électrocinétiques.....	245
7.2.4. Conclusions sur les modifications physicochimiques du talc calciné.....	247
7.3. Conclusions sur les transformation du talc sous l'effet de la température.....	247
8. ETUDE DES MODIFICATIONS DE LA CHLORITE par traitement THERMIQUE.....	249

VII

8.1. Modifications cristallochimiques de la chlorite calcinée	250
.....	
8.1.1. Diffraction des rayons X.....	252
8.1.1.1. Déshydroxylation du feuillet hydroxyde.....	252
8.1.1.1.1. Les poudres sorties du four.....	252
8.1.1.1.2. Calcination et observation in situ de la transformation de la chlorite noire.....	260
8.1.1.1.3. Esquilles de chlorite verte.....	267
8.1.1.2. Déshydroxylation du feuillet mica.....	270
8.1.1.2.1. Calcination sous forme de poudres	270
8.1.1.2.2. Calcination sous forme d'esquilles	275
8.1.1.3. Conclusions sur les résultats de diffraction X	278
8.1.2. Spectroscopie InfraRouge.....	279
8.1.2.1. Déshydroxylation du feuillet hydroxyde.....	279
8.1.2.1.1. Transmission.....	279
8.1.2.1.2. Réflexion diffuse.....	282
8.1.2.1.3. Apport de la microscopie infrarouge.....	285
8.1.2.1.4. Calcination et mesure in situ.....	285
8.1.2.1.5 Conclusions	289
8.1.2.2. Déshydroxylation du feuillet 2:1 et recristallisation	289
8.1.2.3. Conclusions sur les résultats de spectroscopie infrarouge	291
8.1.3. Analyse à l'échelle locale des échantillons calcinés.....	292
8.1.3.1. Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si	292
8.1.3.1.1. Résultats	292
8.1.3.1.2. Interprétations	298
8.1.3.2. Résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al	300
8.1.3.3. Le statut du fer.....	304
8.1.3.3.1. Résonance paramagnétique électronique	304
8.1.3.3.2. Spectroscopie UV-Visible	308
8.1.3.3.3. Conclusions sur le statut du fer	315
8.1.3.4. Conclusions sur l'analyse structurale à l'échelle atomique.....	316
8.1.4. Conclusions sur les transformations structurales et cristallochimiques des chlorites magnésiennes calcinées entre 500 et 1100°C.	318
8.2 Etude des propriétés texturales et énergétiques superficielles.....	320
8.2.1. Propriétés texturales des poudres calcinées jusqu'à 750°C et interaction avec la vapeur d'eau.....	320

VIII

8.2.1.1. Nature, origine et quantité des gaz piégés	321
8.2.1.2. Dynamique d'adsorption de la vapeur d'eau	325
8.2.1.2.1. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau	327
a) Echantillons déshydroxylés sous vide	327
b) Echantillons préalablement calcinés	330
c) Conclusions sur l'adsorption de vapeur d'eau	335
8.2.1.2.2. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau	336
a) Enthalpie d'immersion à recouvrement nul	337
b) Enthalpie d'immersion sous précouvrement d'eau	338
8.2.1.2.3. Conclusions sur l'interaction chlorite déshydroxylée - vapeur d'eau	340
8.2.1.3. Distribution de la taille et du volume des micropores.	340
8.2.1.3.1. Préliminaires	340
8.2.1.3.2. Résultats	341
c) Comparaison avec les données de thermogravimétrie et d'adsorption de vapeur d'eau	349
8.2.1.4. Analyses complémentaires	349
8.2.1.5. Conclusions sur l'ultramicroporosité développée lors de la déshydroxylation de la chlorite entre 500 et 750°C	352
8.2.2. Evolution texturale et énergétique superficielle de la chlorite calcinée entre 750 et 1100°C	354
8.2.2.1. Adsorption de vapeur d'eau	354
8.2.2.2. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau	357
8.2.2.3. Volumétrie d'adsorption et de désorption d'azote	357
8.2.2.4. Volumétrie d'adsorption basse pression relative	365
8.2.2.5 Conclusions sur la texture de la chlorite calcinée entre 750 et 1100°C	367
8.2.3. Conclusions sur l'analyse des propriétés texturales et énergétiques superficielles de la chlorite calcinée entre 500 et 1100°C Conclusions sur l'analyse des propriétés texturales et énergétiques superficielles de la chlorite calcinée entre 500 et 1100°C	369
8.3. Propriétés physicochimiques des chlorites calcinées	371
8.3.1. Couleur et opacité des poudres de chlorite calcinée	371
8.3.2. Granulométrie des poudres de chlorite calcinée	371
8.3.3. Comportement en suspension des poudres de chlorite calcinée	375

IX

8.3.3.1. Stabilité en milieu confiné.....	376
8.3.3.2. Potentiels électrocinétiques.....	379
8.3.3.3. Attaque acide des chlorites calcinées.....	379
8.3.3.3.1. Lixiviation acide de chlorite noire calcinée à 750°C.....	382
8.3.3.3.2. Lixiviation acide de la chlorite noire calcinée à 550°C.....	388
8.3.3.4. Tentatives de déferrification.....	391
8.3.4. Conclusions sur les propriétés des chlorites calcinées.....	393
8.4. Conclusions et mécanismes de déshydroxylation et de recristallisation de la chlorite sous l'effet de la température	394
8.4.1. La déshydroxylation du feuillet hydroxyde.....	394
8.4.2. La déshydroxylation du feuillet 2:1 et la recristallisation.....	398
8.4.3. Conclusions.....	400
9. COMPORTEMENT DES SYSTEMES MULTIPHASES.....	401
9.1. Les mélanges talc - chlorite.....	402
9.1.1. Observations préliminaires : le mélange 00C.....	402
9.1.2. Comportement thermique du mélange 50% 0083 + 50% CN	405
9.1.2.1. Introduction.....	405
9.1.2.2. Spectroscopie InfraRouge.....	406
9.1.2.3. Diffraction des rayons X.....	406
9.1.2.4. Spectroscopie UV-Visible.....	406
9.1.3. Conclusions.....	406
9.2. Les mélanges talc - chlorite - dolomie.....	415
9.2.1. L'interaction chlorite - dolomie.....	415
9.2.1.1. Comportement de la dolomie.....	417
9.2.1.2. Application au mélange chlorite-carbonate.....	419
9.2.1.3. Conclusions.....	421
9.2.2. L'interaction talc - dolomie.....	421
9.3. Influence des promoteurs de cuisson.....	423
9.3.1. Analyses thermiques.....	424
9.3.2. Diffraction des rayons X.....	431
9.3.3. Spectroscopies InfraRouge et UV-Visible.....	433
9.3.4. Conséquences.....	443
9.3.4.1. Le frittage.....	443
9.3.4.2. La couleur.....	444
9.3.5. Conclusions sur les fondants.....	444

9.4. Les réactions talc - MgO.....	447
CONCLUSION GENERALE	457
Calcination des substances talco-chloriteuses :	458
transformations et conséquences	458
Perspectives.....	461
ANNEXE 1 : INTERFAÇAGE DE L'ANALYSEUR THERMIQUE	
ATG-ATD B70 (SETARAM)	463
A.1-1. Configuration matérielle	464
A.1-1.1. Signaux de sortie	464
A.1-1.2. Le pilotage.....	465
A.1-2. Le programme de pilotage et d'acquisition.....	466
A.1-3. Conclusions.....	467
ANNEXE 2 : ANALYSE TEXTURALE PAR VOLUMETRIE	
D'ADSORPTION DE QUASI-EQUILIBRE.....	469
A.2-1. Généralités.....	470
A.2-1.1. Principe.....	470
A.2-1.2. Exploitation des isothermes	472
A.2-2. Etalonnage du volume de référence	472
A.2-3. Réalisation d'une isotherme	473
A.2-3.1. Le dégazage	473
A.2-3.2. Réalisation de l'isotherme	473
A.2-3.3. Les mesures complémentaires.....	474
A.2-4. Calculs	474
A.2-4.1. Calcul des volumes morts	474
A.2-4.2. Calcul de la quantité adsorbée.....	475
A.2-5. Le logiciel d'acquisition et d'exploitation des	
isothermes.....	476
A.2-5.1. L'acquisition	476
A.2-5.2. Le calcul des isothermes	477
A.2.5.3. Exploitation des isothermes	478
A.2-6. Performances	478
ANNEXE 3 : INSTRUMENT DE MESURE DE L'OPACITE DES	
POUDRES	479
A.3-1. Le montage.....	480
4.3-2. Mise au point.....	480
4.3-3. Conclusions	482

A.4. ANNEXE 4 : ACQUISITION, MODELISATION ET SIMULATION : ETUDE DES PHENOMENES SUPERPOSES.....	485
A.4-1. Algorithme général.....	486
A.4-2. Analyse d'une distribution granulométrique.....	489
A.4-3. Adsorption de gaz, hétérogénéité superficielle et texture des phyllosilicates.....	493
A.4-4 Analyse thermogravimétrique.....	504
A.4-5 Conclusions.....	509
ANNEXE 5 : Détermination directe des fonctions de distributions énergétique superficielle et texturale à partir des isothermes d'adsorption d'argon à 77K.....	511
A-5.1. Analyse directe de la distribution des micropores.....	513
A-5-2. Analyse directe de la distribution énergétique superficielle des surfaces externes.....	516
BIBLIOGRAPHIE.....	523
Liste des figures.....	541
Liste des tableaux.....	559
Liste des photos.....	567

INTRODUCTION

Les charges minérales, peuvent être classées en deux familles : les minéraux de dilution et les minéraux à usage spécifique.

Les minéraux de dilutions ont pour fonction de réduire le coût de formulation de produits onéreux en remplaçant une partie de son volume par un produit bon marché. Ils entrent dans la composition de substances d'enduction (peintures, vernis, mastics...), de composites à matrice organique (papiers, élastomères, plastomères), d'adjuvants de manipulation (antimottants, antidétonants...) sans exiger toutefois de propriétés spéciales. Les volumes consommés sont donc importants, d'où un qualificatif de "**minéraux industriels à grands volumes**", et il est aisé de les trouver en abondance, et donc à faible coût. Inversement, des minéraux de charges ne trouveront des débouchés de dilution que dans la mesure où l'environnement industriel susceptible de les employer est proche de leur lieu de production.

Les développements techniques, en particulier des matériaux polyphasés, ont progressivement exigé des **produits de caractéristiques de plus en plus spécifiques** (charge de surface, facteur de forme, surface spécifique, opacité...) **et/ou de haut degré de transformation**. Les techniques de transformation sont nombreuses : **greffage de molécules organiques** (modification de surface), **broyages spéciaux** (modification de la taille et/ou de la forme), **activation par divers rayonnements ou par traitement thermique** (modification de la minéralogie, des groupements superficiels et/ou de la texture). Les matériaux naturels, généralement complexes, peuvent présenter de grandes variabilités à l'échelle même d'un gisement. L'élaboration de charges fortement transformées nécessite donc une bonne connaissance de la cristallogénie des produits initiaux et de ses variations observables au sein du gisement. L'analyse, par des méthodes statistiques, des propriétés physicochimiques des produits transformés et de leurs comportements lors de la mise en œuvre permettent en général de déterminer un optimum de transformation vis à vis de l'application. De plus, la connaissance des mécanismes physicochimiques mis en jeu lors des processus de transformations permettent en général de réels progrès concernant les procédés de transformation ou de mise en œuvre.

Ces charges "techniques", bien souvent spécifiques du procédé pour lequel elles ont été élaborées, sont difficiles à remplacer. Comme le coût de fabrication de telles substances est souvent élevé (il peut dépasser celui de la matrice dans laquelle elles sont incorporées) leur utilisation, et donc leur existence, ne sera effective que si un gain technique sur le matériau final compense les surcoûts d'obtention et de mise en œuvre. La valeur plus élevée des minéraux transformés permet leur transport sur de longues distances. Ils sont cependant employés en faibles quantités par rapport aux minéraux de dilution. Un producteur recherche donc ces

usages nobles car ils offrent la possibilité de marges élevées tout en augmentant le temps de vie du gisement par limitation des volumes extraits.

L'activation thermique est un procédé employé dans de nombreuses technologies : minéralurgie, cimenterie, céramique, modifications de charges minérales. Dans les matériaux composites, les principaux minéraux utilisés à ce titre sont les phyllosilicates, les carbonates et les hydroxydes de fer, de magnésium et d'aluminium. La transformation thermique implique l'élimination des éléments structuraux volatils, à savoir l'eau (déshydroxylation) et le dioxyde de carbone (décarbonatation). Ces transformations peuvent se réaliser en plusieurs étapes vis à vis de la déshydroxylation comme de la décarbonatation et de la recristallisation. A chaque étape, il y a modifications chimiques et/ou cristallographiques des phases initiales et donc de leurs propriétés physicochimiques.

A titre d'exemple, 446 000 tonnes de kaolin calciné ont été vendues en 1988 (Kline, 1988) aux Etats-Unis. Le kaolin calciné, métakaolin ou phases de haute température, entre dans de nombreuses applications en tant qu'adjuvant de bétons, extender pigmentaires dans les papiers et la peinture, charge de masse et de couchage du papier, renfort de matrices polymères. La métakaolinite est aussi un précurseur de synthèse hydrothermale de différentes zéolites (Murat et al., 1992). Souvent, la calcination du kaolin est suivie d'un traitement de surface afin d'améliorer les propriétés d'adhésion ou de mouillabilité. La substitution des noirs de carbone, charge de renforcement des caoutchoucs naturels, peut être obtenue par traitement thermique de la kaolinite en métakaolinite suivi d'un greffage d'agents de couplage. Si ce produit de substitution a largement été employé à la suite des deux premiers chocs pétroliers, la chute des cours du pétrole brut en 1981 et sa stabilisation en ont momentanément arrêté l'usage. Cependant, le traitement par les alkoxy-silanes reste un mode de greffage des métakaolins destinés au renforcement des thermoplastiques.

L'incorporation de **talc calciné** dans des matrices polymères telles que le polypropylène améliore considérablement le module de résistance à la flexion tandis que le module de résistance au choc a légèrement diminué. Le gain technique obtenu à partir de ces produits a permis à la Société Talc de Luzenac de vendre ses premières tonnes de produits calcinés. Cependant, des améliorations doivent être apportées au procédé de calcination afin d'améliorer le module de résistance au choc. La déshydroxylation du talc étant obtenue vers 1000°C, la calcination est réalisée vers 1100°C et est donc très consommatrice d'énergie, l'abaissement de la température de déshydroxylation par l'introduction de minéralisateurs permettrait un gain énergétique considérable. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître l'évolution des propriétés de la charge lors de la calcination.

1. ORIENTATION DE L'ETUDE

Dans la mesure où le **talc** est considéré comme un minéral modèle de la famille des phyllosilicates 2:1, de nombreuses informations à caractère bibliographique existent sur les mécanismes de la déshydroxylation et de la recristallisation. Elles montrent que des nuances doivent souvent être apportées à ce modèle en fonction de l'origine du talc étudié. De plus, l'évolution de caractères physicochimiques comme la dureté, la forme, la surface spécifique, l'hydrophobie, l'opacité ... des substances talqueuses calcinées restent à définir. Ces caractéristiques sont importantes dans l'évolution des potentialités du talc calciné à entrer dans chaque formule de composite.

Le comportement de la **chlorite**, autre minéral majeur associé au talc dans le gisement de Trimouns, vis à vis d'une activation thermique, est là aussi à définir. L'information bibliographique concernant les mécanismes de transformation est beaucoup plus succincte. Les transformations thermiques de la chlorite sont réalisées en deux étapes bien séparées et à des températures inférieures à celles du talc. La chlorite est donc un minéral intéressant tant du point de vue de la consommation énergétique que de la diversité des produits pouvant être élaborés par calcination.

L'objet de ce travail est de déterminer les mécanismes de transformation thermique du talc et de la chlorite du gisement de Trimouns, de mesurer l'évolution des propriétés physicochimiques en fonction de la température de calcination et de modifier les températures de transformation par adjonction de substances minéralisatrices afin d'évaluer les potentialités des produits calcinés à entrer dans la formulation de matériaux composites et éventuellement de proposer de nouvelles voies d'applications.

Les phases de haute température issues de la transformation du talc sont l'enstatite et la silice ; celles obtenues à partir de la chlorite sont l'enstatite, la forstérite et le spinelle. La compréhension de l'évolution des systèmes talc-chlorite sous l'effet de la température nécessite une bonne connaissance cristalochimique des phases initiales et finales. Cela fera l'objet du chapitre 2. Le chapitre suivant, consacré aux réactions à l'état solide, envisagera la transformation thermique des phyllosilicates d'un point de vue général et proposera un bilan des connaissances concernant spécifiquement le talc et la chlorite. Dans le chapitre 4, on exposera les méthodes nécessaires à la réalisation de cette étude, on donnera les informations bibliographiques sur leur application à l'analyse de la calcination et les clés d'interprétation utiles pour la suite.

A la suite de la caractérisation des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude (chapitre 5), les résultats expérimentaux concernant le comportement du talc et de la chlorite seront exposés :

- au chapitre 6, lorsque ces minéraux sont soumis à des régimes dynamiques de température : ce sont les analyses thermiques telles que analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles, l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée, la spectrométrie de masse ;

- aux chapitres 7 pour le talc et 8 pour la chlorite, lorsqu'ils ont subi des transformations en régime isotherme. Dans ces deux parties, on décrira les transformations d'ordre structural et leurs incidences sur les modifications physicochimiques des systèmes étudiés.

Finalement, le comportement des mélanges sera étudié : influence de la chlorite sur le talc (ou inversement) ; influence de l'adjonction de substances minéralisatrices telles que des hydroxydes, des fluorures, des phosphates, des silicates ou des carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Pendant la durée de ces travaux, des méthodes d'analyse et/ou de traitement de données ont été développées ou améliorées. Contrairement à ce qui se fait habituellement, les chapitres concernant ces méthodes ont été portés en annexes (Annexes 1 à 5) afin de les différencier des chapitres sur la traitement thermique proprement dit.

Cette recherche a été entreprise avec la collaboration de la société Talc de Luzenac. Elle a reçu, en outre, des aides du CNRS (Bourse BDI cofinancée pendant 3 ans) et des Communautés Européennes dans le cadre des programmes Raw Materials, contrats N° MA1M/0035C et MA2M/CT90.0036.

2. MINERALOGIE DES PHASES MAJEURES

2.1. Mineralogie des phases initiales

2.1.1. Généralités sur les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont formés de réseaux tétraédriques de formule T_2O_5 avec $T = Si, Al, Fe^{3+}$ et plus rarement Be^{2+} et B^{3+} . Chaque tétraèdre est lié par trois de ses sommets aux autres tétraèdres dans un même plan, le plan basal noté (001). Les sommets libres des tétraèdres pointent tous dans la même direction perpendiculaire au plan (001) et prennent part à la constitution d'un réseau octaédrique. L'arrangement des tétraèdres forme un réseau hexagonal au centre duquel se trouve, à la même cote que les oxygènes apicaux, un groupement OH^- , F^- ou Cl^- . Les cations octaédriques sont généralement Mg, Al, Fe^{2+} et Fe^{3+} et parfois $Li, Ti, V, Cr, Mn \dots$ Suivant le nombre et la nature des cations occupant les loges octaédriques, on distingue deux types de phyllosilicates (Bailey, 1988a) :

- les phyllosilicates trioctaédriques tels que le talc et l'antigorite où les cations possèdent deux charges positives et occupent trois emplacements octaédriques sur trois ;
- les phyllosilicates dioctaédriques tels que la pyrophyllite et le kaolin où les cations possèdent trois charges positives et occupent deux emplacements octaédriques sur trois.

Suivant le mode de succession des plans octaédriques et tétraédriques, on distingue trois types de feuillets élémentaires notés 1:1, 2:1 et 2:2 (ou 2:1:1) ou TO, TOT, TOTO (voir classification tableau 2.1 et représentation Figure 2.1). Les feuillets de type 2:1 peuvent présenter une charge structurale négative due :

- au remplacement de Si par des cations R^{3+} ou R^{2+} au sein des plans tétraédriques ;
- au remplacement des cations R^{2+} et R^{3+} par R^+ et R^{2+} au sein des plans octaédriques ;
- à des vacances au sein des plans octaédriques.

Ces défauts de charges positives sont compensés par la présence de cations compensateurs entre les feuillets 2:1 ou par la substitution de cations R^{2+} par R^{3+} dans le feuillet octaédrique intercalé entre les feuillets 2:1 (édifices de type 2:1:1).

Pour que les différents plans soient compatibles entre eux, les extensions latérales des tétraèdres et des octaèdres doivent être les mêmes. Dans le cas contraire, il y aurait des contraintes au sein de l'édifice entraînant des déformations du réseau idéal tendant à minimiser l'ensemble de ces contraintes. L'intensité des déformations a des conséquences sur la morphologie, la taille et la structure des cristaux. Pour un réseau tétraédrique parfaitement hexagonal :

$$\begin{array}{ll} Si - O = 1,62 \pm 0,1 \text{ \AA} & \text{et} \quad b = 9,15 \text{ \AA} \\ Al - O = 1,75 \pm 0,1 \text{ \AA} & \text{et} \quad b = 9,89 \text{ \AA} \end{array}$$

Plus généralement, on pose la relation suivante $b_{(Si(1-x) Alx)} = 9,15 + 0,74 x \text{ \AA}$, qui cependant reste très approximative. L'extension latérale de l'hydroxyde de magnésium, que l'on peut prendre comme référence pour les phyllosilicates trioctaédriques, est $b = 9,43 \text{ \AA}$.

L'ajustement entre les deux réseaux est alors réalisé par une distorsion du plan tétraédrique (rotation des tétraèdres les uns par rapport aux autres) qui entraîne une augmentation de la distance entre les oxygènes apicaux et une chute de symétrie : l'axe 6 de la symétrie hexagonale est souvent réduit à 3 déterminant 3 axes *a* équivalents. Le taux et la direction des rotations sont fonction des cations octaédriques (nombre, nature, substitutions) mais aussi des OH voisins ou des molécules d'eau proches de la surface du feuillet, des cations octaédriques de l'interfeuillet. L'importance de la rotation peut être évaluée par la formule suivante :

$$\cos \alpha = b(\text{obs}) / b(\text{idéal})$$

où α est l'angle de rotation. Cette relation reste cependant approximative car il est souvent difficile d'estimer $b(\text{idéal})$.

L'ajustement entre les plans peut aussi être réalisé par l'augmentation de la taille des tétraèdres et la diminution de la taille des octaèdres. En fait, on ne mesure pas directement la taille du tétraèdre mais l'angle formé par l'oxygène apical, le cation tétracoordonné et un oxygène basal, angle que l'on compare à celui du tétraèdre parfait qui est de $109^{\circ}28'$. De même, la taille de l'octaèdre est définie par l'angle entre la verticale et la diagonale qui est de $54^{\circ}44'$ dans l'octaèdre parfait. Cet angle augmente quand la taille de l'octaèdre diminue.

type de feuillet	nature de l'espace interfoliaire	groupe et charge (x)	sous-groupes	loc. (1) charge	exemples
1:1	vide ou H ₂ O	Antigorites-kaolins $x \approx 0$	Serpentines (trioctaédrique) Kandites (dioctaédrique)		Chrysotile, lizzardite... Kaolinite, dickite...
2:1	vide	Talcs-pyrophyllites $x \approx 0$	Talcs (trioctaédrique) Pyrophyllites (diocta.)		Talc, willemseite Pyrophyllite
	cations échangeables hydratés	Smectites $x \approx 0,2 - 0,6$	Trioctaédriques Dioctaédriques	IV ou VI IV ou VI	Saponite, stevensite ... Beidellite, montmoril. ...
	cations échangeables hydratés	Vermiculites	vermiculites di et trioctaédriques	IV et VI	vermiculites di et trioctaédriques
	cations anhydres	Micas s.s. $x \approx 0,5 - 1,0$	Micas trioctaédriques Micas dioctaédriques	IV IV	Phlogopite, Biotite... Muscovite, illite...
	cations anhydres	Micas durs $x \approx 2,0$	Micas dioctaédriques Micas trioctaédriques	IV IV	Clinotite... Margarite...
	(2:1:1)	feuillet hydroxyde	Chlorites x variable	Chlorites dioctaédriques Chlorites di-trioctaédriques	IV et Feu. Hyd (2)

Tableau 2.1. : Classification des phyllosilicates (principalement Bailey, 1988a). x représente la charge du feuillet par unité structurale. (1) localisation du défaut de charge : IV = tétraédrique ; VI = octaédrique. (2) charge en excès dans le feuillet hydroxyde.

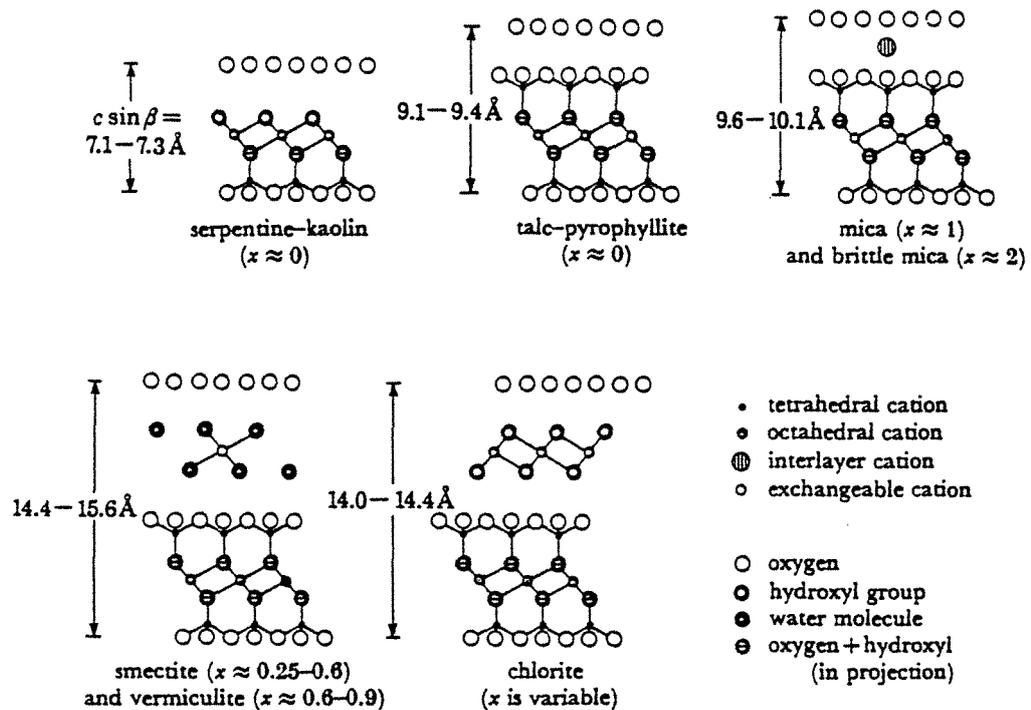


Figure 2.1 : Représentation schématique des différentes structures cristallines des phyllosilicates (Bailey, 1980). L'argile gonflante est représentée ici sous sa forme hydratée à 1-2 couches d'eau interfoliaires.

2.1.2. Le talc

Le talc est un phyllosilicate 2:1 (figure 2.1.) trioctaédrique de formule structurale approchée $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Idéalement, il n'y a pas de cations interfoliaires, chaque structure étant électriquement neutre. La cohésion entre les feuillets est assurée par des forces faibles de type Van der Waals (Giese, 1975). Ce sont ces faibles forces de cohésion qui confèrent au talc ses propriétés de très faible dureté et de délamination aisée.

La composition des talcs naturels (Evans et Guggenheim, 1988) est le plus souvent très proche de la formule idéale. Cependant, le talc peut contenir Fe et Ni comme éléments majeurs, Al et F comme éléments mineurs et Mn, Ti, Cr, Ni, Ca et K comme éléments en traces. Les substitutions, aussi faibles soient-elles, entraînent l'augmentation des forces de cohésions interfoliaires. Il existe aussi des représentants contenant de l'eau moléculaire interfoliaire tels que la kérolite : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ avec $n=0,8$ à $1,2$ et qui possèdent des propriétés de gonflement à l'eau.

La substitution du silicium par l'aluminium est estimée au maximum, d'après les essais de synthèse de talc, à 4% en poids d'aluminium.

Structure cristalline :

Les contraintes d'empilement des feuillets selon l'axe c ne peuvent être attribuées à la présence de cations interfoliaires ni à l'existence de liaisons hydrogènes. Le facteur majeur organisant l'empilement semble être la minimisation des forces répulsives $\text{Si}^{4+} - \text{Si}^{4+}$ entre deux feuillets de talc (Zvyagin et al., 1969). Dans ces conditions, les cations Si^{4+} ne se superposent pas comme pour les micas où le cation interfoliaire entraîne la superposition des loges hexagonales des feuillets (Bailey, 1984). Deux feuillets adjacents sont décalés approximativement de $0,3a$ selon un des trois pseudo axes x (figure 2.2.). Quatre des six oxygènes internes de l'anneau hexagonal d'un feuillet se projettent au milieu d'un côté de tétraèdre de l'anneau hexagonal du feuillet voisin. Une conséquence importante de cet arrangement est qu'il n'existe pas de site de coordinence 6 ou 12 entre les feuillets. Les six oxygènes les plus proches d'un point de coordonnées $0,25 - 0,25 - 0,5$ qui est localisé dans l'interfeuillet entre deux anneaux hexagonaux sont situés à $2,281 \text{ \AA}$ (x2) , $2,278 \text{ \AA}$ (x2) et $2,934 \text{ \AA}$ (x2). Le talc n'est donc pas un analogue des micas sans cations interfoliaires. Un mica de synthèse, ayant du talc comme précurseur, conserve cette propriété du talc (Drits, 1987).

Les calculs ont montré que l'on peut, à partir de la structure du talc, obtenir 10 polytypes théoriques non équivalents mais qui présentent les mêmes profils et intensités par diffraction des rayons X (Weiss et al., 1984). Cependant, sur les spectres de poudres, sept formes différentes ont pu être distinguées expérimentalement.

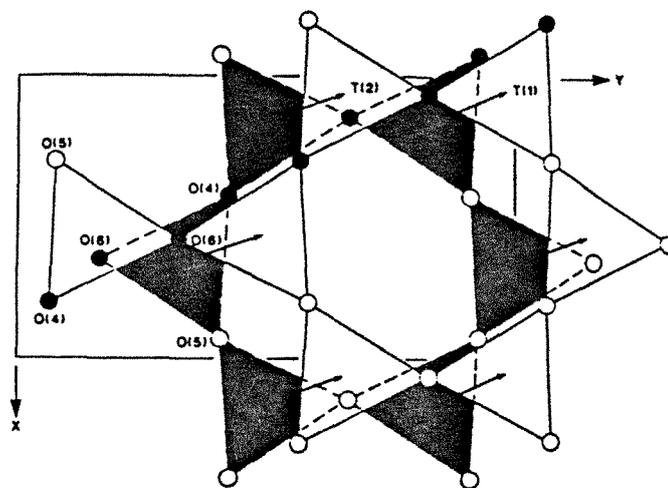


Figure 2.2. : Structure du talc projetée parallèlement à l'axe z, déplacement des plans tétraédriques de deux unités structurales adjacentes (Evans et Guggenheim, 1988).

La détermination de la structure cristalline du talc (Rayner et Brown, 1973 ; Zvyagin et al., 1969) montre que la symétrie est de type monoclinique avec un miroir plan selon la direction [001], miroir interrompu par les déplacements interfeuillet. Le proton est localisé de manière identique par détermination fixe en diffraction des rayons X sur monocristal et par calcul à l'aide des techniques de minimisation électrostatique. Les liaisons interatomiques montrent que les sites octaédriques M1 (centrés à l'origine du réseau et qui sont vacants dans la structure du minéral dioctaédrique pyrophyllite) et M2 sont équivalents. L'angle formé entre une diagonale de l'octaèdre et la verticale est de $61,5^\circ$ pour les deux sites, ce qui montre que l'octaèdre est plus petit que l'octaèdre idéal qui présente un angle de $54^\circ 44'$. Si la réduction de la taille de l'octaèdre s'impose pour réaliser le partage des oxygènes et des hydroxyles avec les tétraèdres, elle reste encore trop faible pour être compatible à 100% avec le plan tétraédrique idéal. Il y a donc une rotation de $\alpha=3,6^\circ$ des tétraèdres les uns par rapport aux autres, réduisant la symétrie de l'hexagone de 6 à 3 (Perdikatsis et Burzlaff, 1981). Le fait que α soit faible et que la taille des octaèdres soit petite par rapport aux autres phyllosilicates réduit la possibilité de substitution du magnésium du talc par des cations plus larges.

2.1.3. La chlorite

La chlorite est un phyllosilicate hydraté à deux plans octaédriques (figure 2.1.). Le premier, situé entre deux plans tétraédriques, forme un feuillet 2:1 analogue à celui du talc et le second joue le rôle de feuillet interfoliaire (Bailey, 1988b). Les cations octaédriques, de taille moyenne, sont principalement Mg, Al et Fe mais aussi Cr, Mn, V, Cu, Zn et Li. Il existe une solution solide continue entre les pôles Fe et Mg. La plupart des chlorites sont trioctaédriques et appartiennent à la série Fe-Mg. Le silicium est substitué par l'aluminium à raison de 0,4 à 1,8 Al pour quatre tétraèdres. Fe^{3+} , B^{3+} , Zn^{2+} et Be^{2+} peuvent aussi se substituer à Si.

Les chlorites sont des minéraux de symétrie rhomboédrique à hexagonale mais la symétrie vraie du cristal est généralement triclinique et parfois monoclinique. Il existe un clivage basal (001) parfait ; les plaquettes sont flexibles mais non élastiques.

Nomenclature : en raison des nombreuses possibilités de substitutions, un grand nombre de classifications des chlorites ont été proposées. Nous ne présenterons que celle recommandée par l'AIPEA (Bailey, 1980) qui classe les chlorites en quatre grandes familles : chlorites trioctaédriques, dioctaédriques, di-trioctaédriques et tri-dioctaédriques ; le premier préfixe correspond au plan octaédrique 2:1 et le deuxième au plan octaédrique du feuillet interfoliaire.

Les noms des chlorites trioctaédriques sont attribués en fonction du cation divalent prédominant (Bayliss, 1975) : **clinochlore pour Mg**, **chamosite pour Fe**, **pennantite pour Mn...**

Structure cristalline :

L'épaisseur de l'unité structurale est de l'ordre de 14 Å. Le feuillet 2:1 du clinochlore est appelé par abus de langage feuillet talc (la seule différence est la substitution d'un Si par un Al en moyenne) et le feuillet interfoliaire, feuillet hydroxyde (plus généralement et par abus de langage, feuillet brucitique). Les formules chimiques structurales générales et celle du clinochlore (pôle magnésien utilisé dans cette étude) sont les suivantes :

	<u>Formule générale</u>	<u>clinochlore idéal</u>
feuillet 2:1	$(R^{2+}, R^{3+})_3[Si_{4-x}Al_xO_{10}](OH)_2$	$Mg_3 [Si_3 Al O_{10}] (OH)_2$
feuillet hydroxyde :	$(R^{2+}, R^{3+})_3(OH)_6$	$Mg_2 Al (OH)_6$

Le réseau tétraédrique du feuillet 2:1 porte une charge négative x due à la substitution du silicium par l'aluminium ou par d'autres cations de valence 2 ou 3. Sauf exception, l'interfeuillet est chargé positivement par la substitution des cations R^{2+} par des cations R^{3+} . En général, il est difficile de déterminer si la charge négative du réseau tétraédrique est neutralisée uniquement par la charge positive de l'interfeuillet ou s'il existe des substitutions au sein du plan octaédrique du feuillet 2:1. D'après Rule et Radke (1988), il semblerait que, si la charge due au défaut de charge tétraédrique est supérieure à 1 en valeur absolue, une compensation de charge aurait lieu au sein de la couche octaédrique 2:1 afin de porter la charge globale du feuillet 2:1 à -1. Cela reste cependant à confirmer.

Foster (1962) a montré que le nombre d'aluminium en substitution tétraédrique n'est jamais égal au nombre d'aluminium en substitution octaédrique de l'interfeuillet car il existe d'autres cations tels que Fe^{3+} qui participent à la compensation de charge. Si le nombre de cations trivalents en position octaédrique est supérieur au nombre d'aluminiums tétraédriques, l'occupation octaédrique totale sera inférieure à six cations, le défaut correspondant est alors égal à la moitié du nombre de cations trivalents en excès et réalise une vacance dans les sites octaédriques.

D'après la formule structurale théorique, les chlorites contiennent huit hydroxyles. Foster (1964) a montré que 42% des chlorites contiennent la quantité d'hydroxyles théorique ($8 \pm 0,2$ OH), 44% présentent une déficience (moins de 7,8 hydroxyles) et 14% un excès d'hydroxyles (plus de 8,2 OH). Les chlorites "normales" voient leur quantité d'hydroxyles diminuer avec l'augmentation de la quantité de fer ; les chlorites déficientes sont généralement riches en fer mais l'existence de feuillets anhydres interstratifiés n'est pas à exclure.

Le nombre de silicium pour quatre sites tétraédriques varie de 2,30 à 3,45 (Foster, 1962), la moyenne étant évaluée à 2,69 (Brown et Bailey, 1962). Le rapport $Fe / (Fe + Mg)$ varie de 0,01 à 0,96. L'augmentation de la quantité d'aluminium tétraédrique est généralement accompagnée d'une augmentation du fer en position octaédrique des chlorites les plus communes (IIb).

L'arrangement feuillet - interfeuillet ; le polytypisme des chlorites : (figure 2.3.)

Au sein du feuillet 2:1, on définit deux orientations des octaèdres (notées I et II) par rapport à l'origine du plan (b,c). Quelle que soit l'orientation, cela entraîne un décalage de $\pm a/3$ entre les deux plans tétraédriques du feuillet. De même, les octaèdres de l'interfeuillet peuvent prendre chacune de ces deux orientations.

La disposition relative de chaque feuillet élémentaire est la conséquence de deux effets : neutralisation des charges électrostatiques de chaque feuillet et maintien des liaisons hydrogènes longues entre les OH des feuillets hydroxydes et les oxygènes basaux des tétraèdres. De ce fait, il existe plusieurs positionnements possibles.

Par rapport au motif hexagonal du réseau tétraédrique, le réseau octaédrique de l'interfeuillet peut se positionner de deux manières différentes notées a et b, le motif b correspondant à un décalage de $a/3$ entre les motifs des feuillets 2:1 et hydroxydes. En tenant compte des orientations possibles I et II de l'interfeuillet, il y a donc quatre polytypes possibles : Ia, Ib, IIa, IIb, le dernier étant le polytype naturel le plus courant.

La superposition de deux ensembles 2:2 peut être réalisée de six manières différentes (1 à 10) qui ont été regroupées en deux classes : paires et impaires.

A ce stade, la description des différents polytypes ne sera pas traitée. On peut cependant noter que ces possibilités d'arrangements, typiques des chlorites, ont conduit à l'élaboration de la notion d'empilement semi-aléatoire (Bailey et Brown, 1962).

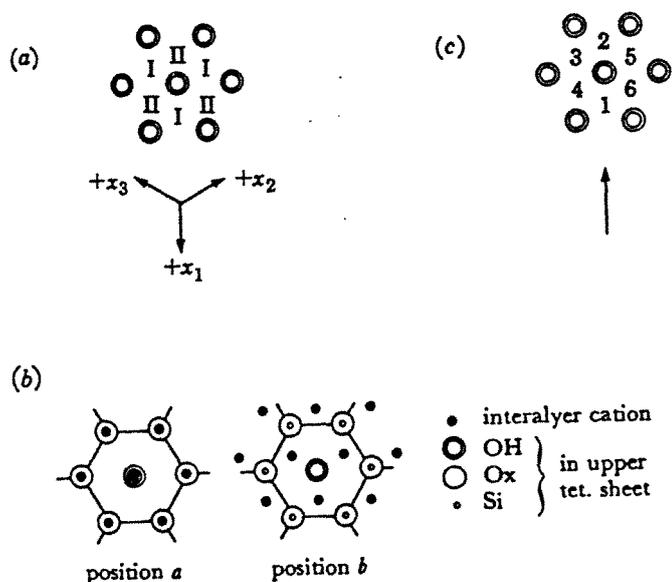


Figure 2.3. : Définition des différents arrangements entre plans octédriques et tétraédriques. (d'après Bailey, 1980).

2.2. Minéralogie des phases hautes températures

2.2.1. L'enstatite (famille des pyroxènes)

Les pyroxènes sont des silicates de formule générale $M_1M_2Si_2O_6$ qui cristallisent suivant les systèmes orthorhombique (= orthopyroxènes, ex : $(Fe,Mg)SiO_3$) ou monoclinique (= clinopyroxènes, les plus variés). Ils sont divisés, par leur composition chimique, en trois grandes familles (Prewitt, 1980 ; Cameron et Papike 1980 ; Deer, Howie et Zussman, 1978a et b) :

- les pyroxènes ferro-magnésiens qui contiennent plus de 90% de Fe-Mg dans les sites M1 et M2 ; série ferrosilite - enstatite ;
- les pyroxènes calciques qui contiennent au moins 2/3 de calcium en site M2 ;
- les pyroxènes sodiques qui contiennent Na en site M2 et Al en site M1.

Il existe, en plus, quelques pyroxènes plus exotiques tels que $LiAlSi_2O_6$ (spodumène).

Les différents sites cationiques présentent une large variété de substitutions :

- le silicium peut être substitué par Al voire Fe^{3+} ;
- le site M1 peut contenir Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr et Ti ;
- le site M2 peut contenir Na, Ca, Mg, Fe^{3+} et Li.

2.2.1.1. Structure des pyroxènes

Les pyroxènes sont constitués d'une alternance de plans tétraédriques et octaédriques (figure 2.4.). Les plans tétraédriques sont divisés en chaînes de composition $(SiO_3)_n$ allongées suivant l'axe c du minéral. Chaque tétraèdre partage deux sommets avec deux tétraèdres voisins. Les oxygènes partagés entre deux tétraèdres sont notés O3. Les bases de tous les tétraèdres d'une même chaîne sont orientées suivant un même plan.

Deux oxygènes par tétraèdre ne sont donc pas saturés en charge et participent à la constitution des plans octaédriques. Ces derniers sont divisés en deux types : octaèdres situés entre les sommets de deux chaînes tétraédriques : sites M1 et octaèdres situés entre les bases de deux chaînes tétraédriques : sites M2. Les octaèdres de type M1 sont relativement réguliers : les six distances M1-O sont pratiquement égales, tandis que les octaèdres de type M2 sont irréguliers, avec deux distances M2-O plus grandes que les quatre autres, et peuvent incorporer de plus gros cations que dans M1.

Les chaînes tétraédriques n'ont pas une forme tout à fait rectiligne afin de compenser les différences de tailles entre octaèdres et tétraèdres. Ainsi, l'angle O3-O3-O3 est inférieur à 180° et est fonction des cations localisés dans les sites M1 et M2. Ces variations d'angles peuvent être analysées en termes de rotations par rapport aux polyèdres M. Le concept de rotation fut

introduit par Thompson (1970) qui introduit deux types de rotations en sens opposés notées S et O. A l'exception du spodumène, tous les pyroxènes de symétrie C2/c présentent des chaînes à rotation O.

Dans le cas des pyroxènes ferro-magnésiens qui possèdent des cations relativement petits, les chaînes tétraédriques peuvent présenter des symétries et des tailles différentes au sein d'un même cristallite : chaînes A et B dont les rotations sont respectivement S et O. Les tétraèdres des chaînes A sont plus petits que ceux des chaînes B.

Ainsi, dans la série MgSiO₃-FeSiO₃, il existe différents polymorphes en fonction des types de symétries et des chaînes présentes (figure 2.5.) :

- polymorphe monoclinique de symétrie P2₁/c (A et B) et C2/c (A=B) ;
- polymorphes orthorhombiques de symétries Pbca ou P2₁ca (A et B) et Pbcn (A=B).

2.2.1.2. Les Polymorphes de MgSiO₃

Les polymorphes de MgSiO₃ sont appelés clinoenstatite, orthoenstatite ou enstatite s.s. et protoenstatite. Les polymorphes naturels sont l'enstatite (roches basiques et ultrabasiques) et la clinoenstatite (roches lunaires et météorites).

Les paramètres de mailles des enstatites sont, à température ambiante :

$$\begin{aligned} a \text{ (ortho)} &\approx 2a \sin\beta \text{ (clino)} && \approx 18,2\text{\AA} \\ b \text{ (ortho)} &\approx b \text{ (clino)} && \approx 8,9\text{\AA} \\ c \text{ (ortho)} &\approx c \text{ (clino)} && \approx 5,2\text{\AA} \end{aligned}$$

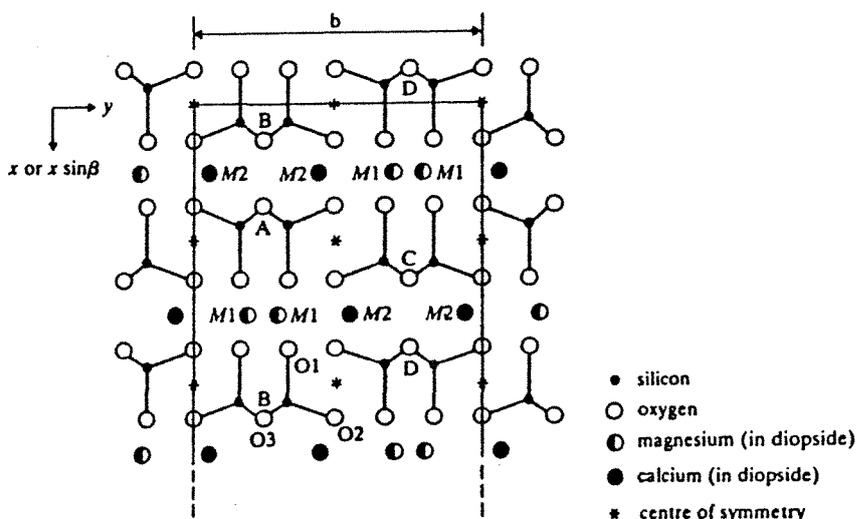


Figure 2.4. : Projection de la structure idéalisée des pyroxènes selon l'axe z, montrant la différence entre les cations M1 et M2. Pour les pyroxènes du groupe C2/c et Pbcn, les chaînes Si-O A, B, C et D sont équivalentes. Pour les groupes de symétrie P2₁/c et Pbca, A=C et B=D et sont non équivalentes (Deer, Howie et Zussman, 1978a).

2.2.1.2.1 L'enstatite (symétrie $Pbca$ ou $P2_1ca$)

L'enstatite contient les deux types de chaînes tétraédriques A et B. Lors du chauffage, les distances Si-O diminuent alors que les distances M1-O et M2-O augmentent. L'adaptation entre tétraèdres et octaèdres est alors réalisée par une diminution de la distorsion au sein des chaînes tétraédriques :

chaînes A : O3-O3-O3 passe de $167^{\circ}2'$ (ambiante) à $172^{\circ}1'$ à 1000°C

chaînes B : O3-O3-O3 passe de $144^{\circ}5'$ (ambiante) à $159^{\circ}3'$ à 1000°C

La coordination du site M2 passe de 2+4 à 3+4 ; la moyenne des quatre distances les plus courtes reste constante tandis que la moyenne des sept distances montre une large augmentation.

Le fer est localisé de préférence dans les sites M2 mais à partir de 500°C il se crée un désordre dans la distribution cationique. Ce désordre sera d'autant plus conservé que le refroidissement sera rapide sinon l'échange cationique est suffisamment rapide pour réobtenir une partition du fer entre les sites M1 et M2.

Les paramètres de maille cristalline varient avec le taux de substitution Fe/Mg. Une augmentation du rapport Fe/Mg entraîne l'augmentation de a et b et des abaques ont été dressés dans ce sens. Il faut cependant rester prudent car la distribution du fer, fonction de l'histoire thermique de l'échantillon, peut induire quelques décalages.

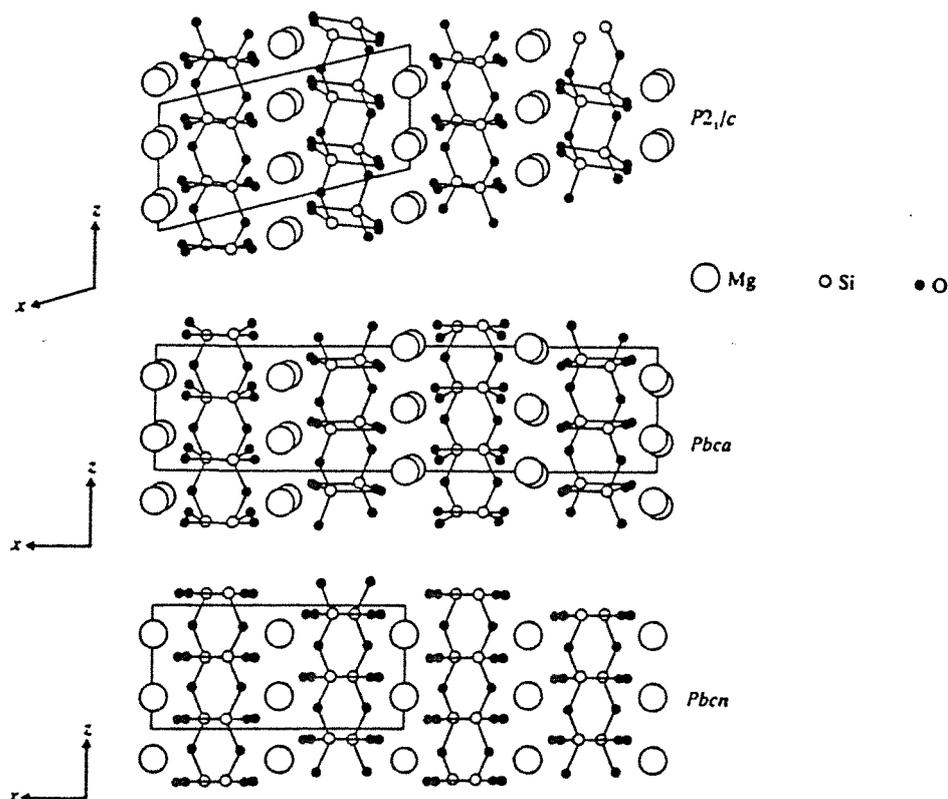


Figure 2.5. : Illustration schématique de la projection selon l'axe y de la clinoenstatite basse température, de l'orthoénstatite et de la protoénstatite (d'après Zussman, 1968).

2.2.1.2.2 La Protoenstatite (symétrie *Pcbn*)

La protoenstatite a été décrite sous le nom de mésoenstatite par Thilo et Rogge (1937) comme étant une forme haute température (>1000°C) de MgSiO₃. Elle peut être conservée à de plus faibles températures où elle reste sous forme métastable. La structure de la protoenstatite a été prédite par Atlas (1952) puis démontrée comme étant correcte par Smith (1959). Les chaînes tétraédriques de la protoenstatite sont complètement déployées et équivalentes. Elles présentent une rotation de type O. M1 est régulier et M2 reste irrégulier. La structure de la protoenstatite n'est cependant pas considérée comme étant parfaitement élucidée car les données restent trop peu nombreuses.

A température ambiante $a = 9,252$; $b = 8,740$ et $c = 5,316$ Å.

2.2.1.2.3. La clinoenstatite

Il existe deux polymorphes monocliniques de MgSiO₃ appelés clinoenstatite basse température (symétrie *P2₁/c*) et clinoenstatite haute température (symétrie *C2/c*) qui serait stable au dessus de 1000°C. Dans ces deux phases, M1 et M2 sont hexacoordonnés, ce qui entraîne la distorsion du réseau tétraédrique en deux chaînes A et B de rotations respectives S et O pour la clinoenstatite basse température mais qui deviennent équivalentes pour le polymorphe haute température.

Les paramètres de maille sont, à température ambiante, pour la clinoenstatite basse température : $a=9,6065$; $b=8,8146$; $c=5,1688$ Å et $\beta=108,335^\circ$ et pour la clinoenstatite haute température : $a=9,864$; $b=8,954$; $c=5,333$ et $\beta=110,03^\circ$ à 1100°C.

La transition entre les deux phases est une transition du 1^{er} ordre marquée par une discontinuité des paramètres de maille entre 720 et 760°C, discontinuité correspondant à un changement brutal de la configuration des chaînes Si-O. La coordination des sites M2 n'est pas modifiée avec la température mais leur taille augmente ; les chaînes A et B deviennent équivalentes, de type A, avec une inversion du sens de rotation des tétraèdres. L'angle O3-O3-O3 des chaînes B passe de 145 à 166,4°.

2.2.1.3. Domaines de stabilité des polymorphes de MgSiO₃

Les champs de stabilité comme les températures de transitions sont, pour les polymorphes de MgSiO₃, relativement bien connus. Ils peuvent être présentés de la manière suivante (Figure 2.6), bien qu'il existe de nombreuses divergences entre les auteurs, divergences qui ont souvent pour origine les méthodes et les matériaux utilisés.

La fusion de l'enstatite a lieu à 1557°C et a un caractère incongruent, c'est à dire qu'elle donne lieu à la formation d'un liquide de composition SiO₂ et d'un solide : forstérite. Smyth (1974) a montré que la protoenstatite est stable de 1000°C à 1557°C. Cependant, Koltermann (1964) et Kuno (1966) ont observé la transformation de la protoenstatite en clinoenstatite haute température à partir de 1400°C. Si de la clinoenstatite haute température est mise en évidence

entre 1000°C et 1400°C, il faut la considérer comme métastable. Sous 1000°C, l'orthoénstatite est stable jusqu'à 600°C et peut-être jusqu'à température ambiante. Les transitions de phases ortho - proto et proto - ortho sont considérées comme des phénomènes relativement lents alors que les transitions clino - proto et proto - clino sont plus rapides. Ainsi, le passage de l'orthoénstatite à la protoénstatite à 1000°C n'est pratiquement jamais observé ; il faudrait attendre plusieurs semaines pour réaliser la transformation. Cette transition est observée après chauffage à 1275°C pendant cinq heures, 1300°C pendant deux heures (Foster, 1951). L'utilisation de promoteurs de fusions tels que le fluorure de lithium permet de réaliser la transformation à 1000°C (Atlas, 1952).

Sous 600°C, la clinoénstatite basse température devrait être la forme stable de MgSiO₃. Si le refroidissement de la protoénstatite est rapide (quelques secondes), il se forme de la clinoénstatite ; s'il est lent, les deux polymorphes ortho et clino-énstatite cristallisent. Il est possible qu'un refroidissement très lent permette la recristallisation de la protoénstatite en

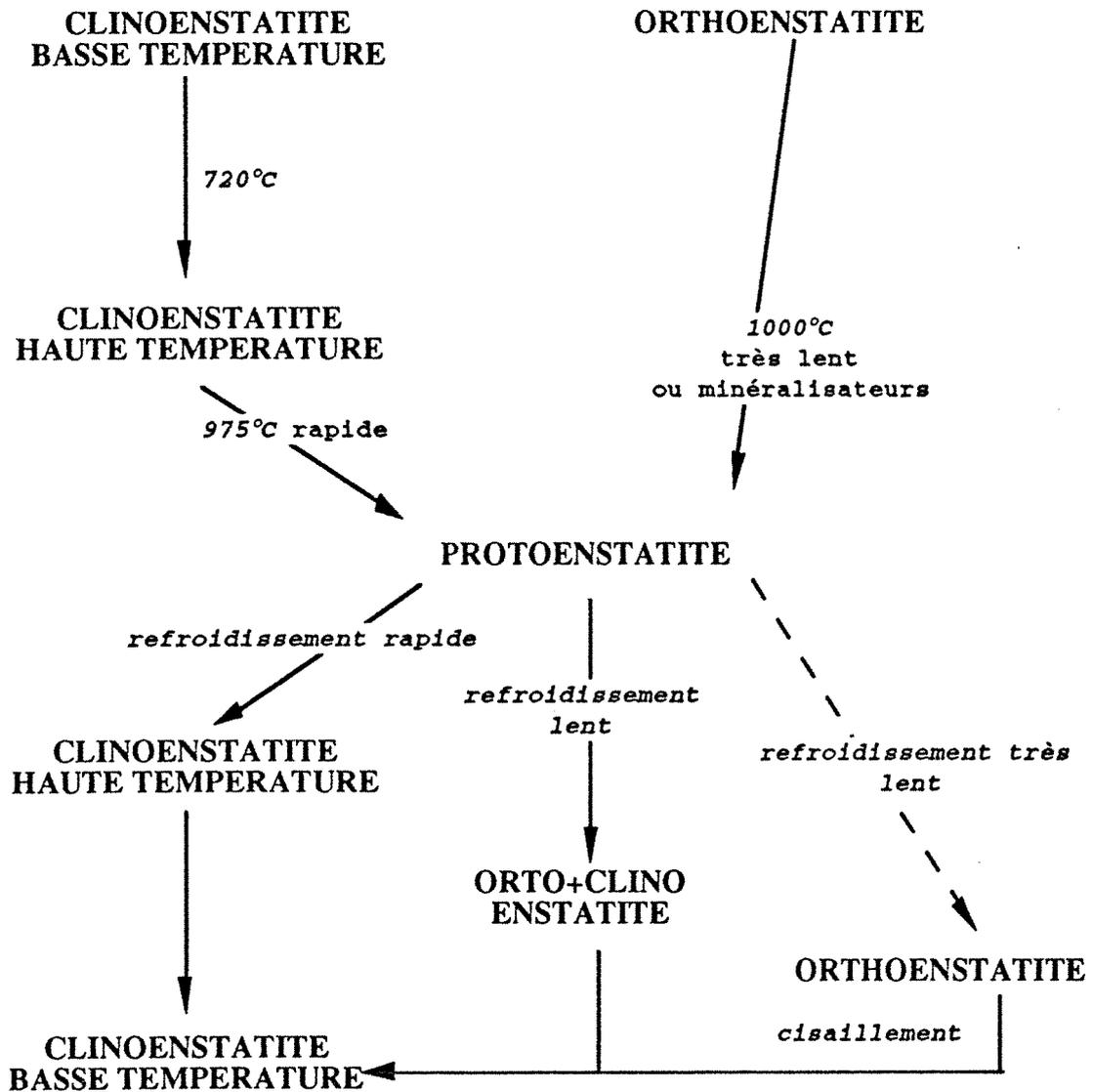


Figure 2.6. : Stabilité et relations entre les différents polymorphes de MgSiO₃.

orthoestatite très bien ordonnée. La transformation ortho-clino peut alors être initialisée par des contraintes de cisaillement. Si la forme proto est conservée à température ambiante, celle-ci se transforme en clinoestatite sous l'effet du temps ou d'un broyage modéré.

Divers auteurs ont tenté d'expliquer la transformation entre les différents polymorphes en évoquant des mécanismes tels que le glissement de chaînes Si-O, la rupture de liaisons M-O (mais pas de liaisons Si-O) et le mouvement des cations M1 et M2 qui deviennent interchangeable.

Dans les formations naturelles "terrestres" pour lesquelles le refroidissement des formations magmatiques et plutoniques est lent, voire très lent, c'est la forme ortho qui est conservée mais deviendrait alors métastable à température ambiante. Il faut de plus considérer le rôle non négligeable de la pression lors des phénomènes de cristallisation ou de recristallisation.

2.2.2. La forstérite (famille des péridots)

Les péridots, ou olivines, sont des minéraux qui cristallisent suivant le système de symétrie orthorhombique (Deer, Howie et Zussman, 1982). Les tétraèdres sont libres et reliés entre eux par des cations M^{2+} en coordinance six (figure 2.7.). La formule chimique générale est M_2SiO_4 . Il n'y a pas de substitution du silicium par l'aluminium et très peu de Fe^{3+} et Al^{3+} sont observés dans les sites M^{2+} . Les olivines ferro-magnésiennes naturelles forment une série continue entre les deux pôles Mg_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 dénommés forstérite et fayalite. Ces minéraux sont communs dans les roches basiques et ultrabasiques. Les autres membres de cette famille de minéraux sont relativement rares. Les olivines s'altèrent très facilement en serpentine, talc, carbonates et oxy-hydroxydes de fer.

Paramètres de maille :

Forstérite : Mg_2SiO_4

$$a = 4,7540$$

$$b = 10,1971$$

$$c = 5,9806$$

fayalite : Fe_2SiO_4

$$a = 4,8211$$

$$b = 10,4779$$

$$c = 6,0889$$

Structure : la structure des olivines a été déterminée par Bragg et Brown en 1926 sur un minéral de composition $Fe_{90}Fa_{10}$. Elle consiste en tétraèdres SiO_4^{4-} reliés les uns aux autres par des atomes Mg^{2+} ou Fe^{2+} ayant six oxygènes comme premiers voisins. Les tétraèdres pointent alternativement selon les directions x et y. Un emplacement octaédrique sur deux et un emplacement tétraédrique sur huit sont occupés. Les sites octaédriques occupés dans un même plan forment une chaîne brisée.

Un M^{2+} sur deux, appelé M1, est localisé aux centres de symétrie de l'arrangement tandis que les autres, appelés M2, sont localisés sur les plans de symétrie.

Chaque oxygène est lié à un Si et trois M^{2+} . Les oxygènes sont localisés dans des plans pratiquement parallèles au plan (100) et leur disposition est proche de l'arrangement hexagonal compact :

Si - O ₁ (apical)	1,614 Å
Si - O ₂ (basal)	1,654 Å
Si - O _(3,3') (basal)	1,635 Å
M ₁ - O	2,103 Å
M ₂ - O	2,135 Å

L'octaèdre M1 est régulier alors que M2 l'est beaucoup moins. La taille des liaisons M-O augmente avec la température alors que les distances Si-O ne sont que peu affectées jusqu'à 900°C (Smyth et Hazen, 1973).

Influence du fer :

Quand l'olivine est ordonnée, le fer se place paradoxalement dans le site le plus petit M1. Différents auteurs ont tenté de relier les paramètres de maille, déterminés à partir de la diffraction des rayons X, à la composition chimique des olivines, c'est à dire au rapport Fe/Mg

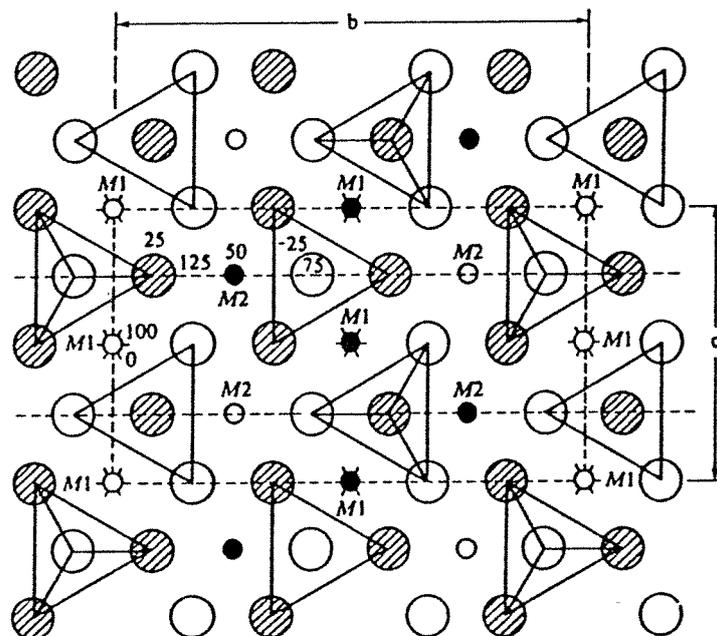


Figure 2.7. : Structure idéalisée de l'olivine parallèlement au plan (100). Les atomes de silicium, au centre des tétraèdres, ne sont pas représentés. Petits cercles blancs : Mg à $x=0$, petits cercles noirs : Mg à $x=1/2$ (d'après Bragg et Brown, 1926).

(voir chapitre § 4.2.1.3.2.). Le fractionnement du fer dans les différents sites M1 et M2 est fonction, comme pour l'enstatite, de l'origine de l'échantillon mais aussi de son histoire thermique. Au delà de 800°C, le pôle ferrifère est instable et se transforme en enstatite (pour la partie magnésienne) et silice plus magnétite (pour la partie ferrifère) (Koltermann, 1962).

2.2.3. Le spinelle (famille des Spinelles)

Les spinelles sont des minéraux cubiques de formule chimique générale : $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ avec $M^{2+} = Mg, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$ et $M^{3+} = Al, Fe^{3+}, Ti^{4+}$ et Cr^{3+} . La famille des spinelles est divisée en trois séries continues (Deer, Howie et Zussman, 1962) : Spinelles s.s. (Al), Magnétites (Fe^{3+}) et Chromites (Cr^{3+}). Les membres de la série des spinelles s.s. sont des minéraux accessoires fréquents dans les roches ignées et métamorphiques.

La structure des spinelles fut déterminée en 1915, et de manière indépendante, par Bragg et Nashikawa qui montrèrent qu'ils sont formés de 32 oxygènes et 24 cations (figure 2.8.). Huit de ces cations sont en position tétraédrique (notée A) et les 16 autres en position octaédrique (notée B). Les plans oxygène alternent successivement avec des plans contenant des cations B et des plans constitués de cations A et B suivant les proportions 2A pour 1B.

Barth et Posnjak (1931) ont montré que pour le *spinelle*, $MgAl_2O_4$, les Al^{3+} sont considérablement plus petits que les Mg^{2+} et sont situés dans les sites de plus forte coordination. Par la suite, 1932, ils proposèrent deux types structuraux, dénommés normaux et

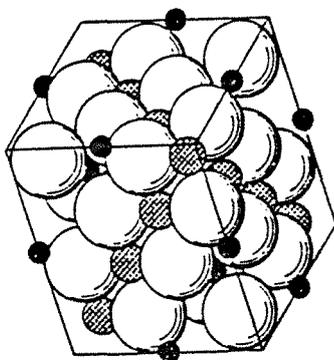


Figure 2.8. : Vue en perspective de la structure des spinelles. Sphères blanches : oxygène, sphères noires : cations en coordinance IV (A) et sphères hachurées : cations en coordinance VI (B) (d'après Verwey et Heilmann, 1947).

inverses, définis :

Normal : 1 M ²⁺ en A	2 M ³⁺ en B	ex MgAl ₂ O ₄
Inverse : 1 M ³⁺ en A	1 M ²⁺ + 1 M ³⁺ en B	ex FeAl ₂ O ₄

Une particularité des spinelles est de pouvoir former des solutions solides avec les oxydes Al₂O₃ et Fe₂O₃. Les termes extrêmes γ Al₂O₃ et γ Fe₂O₃ sont considérés (Hägg, 1935, Verwey, 1935) comme étant des spinelles inverses déficitaires en cations, avec un arrangement régulier de la vacance dans le réseau (Haul et Schoon, 1939).

Dans la mesure où il n'y a pas de lacune de miscibilité entre les termes extrêmes de chaque série, il est possible de réaliser des formules générales reliant des paramètres physiques telles que les paramètres de maille aux divers taux de substitution (voir chapitre § 4.2.1.3.2.).

Dans la nature, les pôles purs sont des minéraux rares. De nombreux spinelles, à composition spécifique, ont été synthétisés. Les spinelles de composition proche de celle des espèces naturelles peuvent être obtenus à partir du procédé Verneuil ou par procédés thermiques à partir de la décomposition de la montmorillonite, de l'illite ou de la chlorite à haute température : ces spinelles se forment vers 850°C et la taille des cristallites augmente jusque vers 1100 à 1200°C. Les spinelles sont dissous dans les verres alcalins à partir de 1300°C (Grim et Bradley, 1940). Les minéraux communs d'altération des spinelles sont le talc, la chlorite et l'hydrotalcite.

3. COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHYLLOSILICATES

Cet exposé mentionne les différents phénomènes que l'on peut observer lors du traitement thermique des phyllosilicates. La première partie énonce quelques généralités sur le mode de réaction de ces minéraux (Stoch, 1989). Le cas des transformations par traitement thermique est ensuite exploré en détail (Brindley et Lemaitre, 1987).

3.1. Généralités sur les réactions chimiques des minéraux argileux

3.1.1. Introduction

Les minéraux argileux doivent à leur finesse une forte réactivité que ce soit à l'état solide ou lors d'interactions solide - liquide ou solide - gaz. Les réactions et leurs cinétiques sont fonction principalement de la géométrie du réseau cristallin, de sa composition chimique, de la nature et de la direction des liaisons interatomiques et de la morphologie des particules.

On distingue deux types de réactions suivant qu'elles concernent la surface ou la structure :

- les réactions topochemiques à l'origine du développement de nouvelles phases à la surface de la phase mère, créant une interface entre les deux produits.

- les réactions internes ou intracristallines : changement de polytype et transitions état désordonné - état ordonné qui sont des réactions à composition constante; recristallisations contemporaines ou postérieures à une évolution chimique au sein du minéral (changement de cations interfoliaires, déshydroxylation ...).

La **cinétique des transformations internes** est gouvernée par la **diffusion d'atomes, d'ions ou de molécules à travers le solide**, diffusion qui est lente et généralement dirigée à cause de l'anisotropie du réseau cristallin. Ces réactions se propagent le plus souvent des surfaces vers le coeur du minéral (dissolution déshydroxylation...); dans certains cas, elles peuvent avoir lieu en même temps dans tout le volume de la particule (déshydroxylation).

Toute transformation correspond à un abaissement de l'énergie libre du système. Une transformation structurale est dite topotactique si elle engendre la formation de phases conservant l'orientation des trois axes de la phase mère (réactions, en général, intracristallines) ; elle est dite épitaxiale si seulement deux axes sont conservés (c'est souvent le cas des réactions topochemiques).

3.1.2. Principes gouvernant les réarrangements internes

Les réarrangements internes sont gouvernés par cinq grands principes relevant à la fois de l'observation et des lois physicochimiques :

1- principe de similarité structurale : les premiers produits issus de la transformation sont ceux qui présentent la structure et le chimisme les plus proches de la phase de départ ou des microdomaines à partir desquels ils se forment.

2- principe de synchronisation des réarrangements : les réorganisations sont réalisées par réajustements mutuels des cations et des anions suivant le réseau de la nouvelle phase.

3- principe de saturation locale : la formation d'un nouveau cristallite dans un domaine donné n'est réalisable que si la composition chimique de ce domaine atteint localement une concentration critique dans un volume supérieur à la taille critique de nucléation de cette phase.

4- principe d'équilibre : les nouvelles phases ont tendance à atteindre un équilibre chimique en composition et en structure par réarrangements successifs accompagnés de ségrégations d'éléments chimiques.

5- principe de succession : les éléments les plus mobiles dans des conditions physicochimiques données participent en premier aux réactions puis sont relayés par les éléments de plus en plus tenaces, développant ainsi des réactions en plusieurs étapes.

Les transformations thermiques des phyllosilicates sont des transformations à caractère interne comportant au minimum deux étapes : élimination de l'eau et recristallisation de la phase déshydroxylée suivant les principes énoncés ci-dessus.

3.2. Transformations thermiques des phyllosilicates

Dans les conditions naturelles de laboratoire, les phyllosilicates contiennent deux grands types d'eau :

a) l'eau d'origine atmosphérique qui est éliminée à des températures inférieures à 400°C. Elle peut se présenter sous plusieurs formes :

- l'eau liée ; elle correspond statistiquement à environ deux couches d'eau adsorbée sur les surfaces externes des particules (Cases et François, 1982). Pour des pressions partielles de vapeur d'eau élevées ($>0,8$), la surface peut être recouverte de trois couches d'eau physisorbée.

- dans le cas des argiles gonflantes, les molécules d'eau peuvent, suivant la valeur de pression relative, envahir les espaces interfoliaires. Dans le cas de la montmorillonite homoionique à gros cation monovalent (Cs^+ , Rb^+), le gonflement interfoliaire est limité à une couche pour des pressions relatives inférieures à 0,9 (Berend, 1991). Dans le cas de la montmorillonite homoionique à petit cation monovalent (Li^+ , Na^+), le gonflement est limité à deux couches d'eau pour des pressions relatives inférieures à 0,9 (Berend, 1991). Cette eau peut être divisée en deux types : l'eau de solvation des cations compensateurs et l'eau de remplissage. Dans ce dernier cas, les molécules d'eau sont liées entre elles et avec les oxygènes des faces basales.

b) l'eau d'origine structurale provenant de la déshydroxylation des hydroxyles structuraux. Cette eau est en général libérée entre 400 et 1000°C suivant le minéral considéré (Tableau 3.1). Pour chaque minéral, on peut définir des températures caractéristiques de déshydroxylation, le nombre de réactions étant défini par le nombre de types de groupements hydroxyles. Dans le cas du talc, la déshydroxylation a lieu entre 850 et 1000°C (à pression atmosphérique). Dans le cas des chlorites magnésiennes, un premier départ d'eau, entre 450 et 550°C (à pression atmosphérique), correspond à la déshydroxylation du feuillet hydroxyde ; un second départ, entre 750 et 850°C (à pression atmosphérique), à la déshydroxylation du feuillet mica.

Aux températures de départ des différents types d'eau, s'ajoutent les températures remarquables de transformations correspondant à des changements de phases et/ou à des recristallisations. Les températures de recristallisation sont fonction des espèces qui apparaissent ainsi que de leurs transformations propres (polymorphisme).

3.2.1. Déshydratation

L'eau physiquement adsorbée à la surface des particules est désorbée, à pression atmosphérique, à des températures inférieures à 100°C tandis que l'eau liée est désorbée à des températures comprises entre 100 et 350°C. Dans le cas des phyllosilicates gonflants, la déshydratation s'accompagne du départ de l'eau interfoliaire à savoir l'eau de remplissage ($T < 100^\circ\text{C}$) et eau liée aux cations ($100 < T < 450^\circ\text{C}$). L'équidistance d'empilement des feuillets chute alors vers 10Å. Les cations interfoliaires qui ont perdu leur eau de solvatation se logent dans les cavités pseudohéxagonales du réseau Si-O. d001 est alors fonction de la nature des cations, de leur rayon ionique, de la température et de la pression de vapeur d'eau au sein du système. Les phénomènes observés à ces températures sont le repositionnement des petits cations ainsi que la réorganisation de l'empilement des feuillets.

Lors de la déshydratation des cations interfoliaires, la section de ceux-ci tend à diminuer par désolvatation. Les cations tendront donc à se rapprocher du défaut de charge. Certains petits cations comme Li et Be peuvent ainsi tomber dans la loge hexagonale quand le défaut de charge est octaédrique, ce phénomène est irréversible et conduit à un édifice non gonflant dont le pouvoir échangeur est abaissé (effet Hofman Klemen, 1950). Cette propriété est utilisée pour

MINERAL	T°C déshydratation	T°C déshydroxylation	T°C recristallisation
Kaolinite		450 à 550°C	900°C 1000 à 1100°C
Pyrophyllite		650°C	950 à 1000°C
Montmorillonite	25 à 450°C	450 à 700°C	1000°C 1150°C
Muscovite		750°C	1050°C 1250°C
Serpentine		550°C	600°C 1100°C
Talc		850 à 1000°C	850 à 1000°C 1200 à 1300°C
Saponite		700 À 800°C	750°C
Vermiculite		500 à 800°C	850°C
Chlorite		450 à 600°C 750 à 800°C	800 à 850°C

Tableau 3.1. : Températures de transformation de quelques phyllosilicates à pression atmosphérique (d'après Brindley et Lemaitre, 1987).

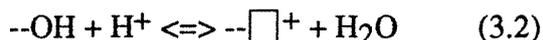
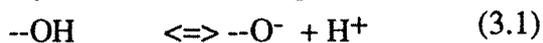
déterminer la localisation de la charge (test de Greene-Kelly, 1953, 1955). En effet, une smectite échangée Li verra Li^+ tomber irréversiblement en position octaédrique si le défaut est octaédrique et se rapprocher du plan tétraédrique si le défaut est tétraédrique (beidellite, saponite) ; dans ce cas, il se repositionnera dans le domaine interfoliaire lors de la réhydratation. Cette propriété est également utilisable pour fabriquer des smectites à défaut octaédrique dont la CEC est ajustée entre zéro et la CEC initiale.

3.2.2 Déshydroxylation

La déshydroxylation est la réaction par laquelle les hydroxyles structuraux des minéraux sont éliminés. Il se forme alors des phases quasi stables qui ne se réorganisent qu'à plus haute température ou lors d'un changement de milieu. Cette réaction peut être décomposée en deux étapes : dissociation de groupements OH et formation de molécules d'eau (déshydroxylation au sens strict), élimination de l'eau du réseau. Parfois l'élimination de l'eau est séparée dans le temps de la déshydroxylation s.s. par piégeage des molécules au sein de la particule. Ces dernières ne sont libérées qu'à plus haute température quand la pression du gaz devient suffisante pour permettre la diffusion (Stoch, 1989).

3.2.2.1. La Déshydroxylation s.s.

La déshydroxylation est réalisée à partir de deux réactions :



La déshydroxylation est dite homogène (ex : la kaolinite) si les réactions (3.1) et (3.2) ont lieu à partir de deux sites OH adjacents. La molécule d'eau migre alors vers l'interface gaz - solide pour achever le processus de déshydroxylation. Lors d'une déshydroxylation homogène, la réaction se réalise de la surface vers le centre de la particule (Brett et al., 1970).

La déshydroxylation est dite hétérogène (Ball et Taylor, 1961) si les deux réactions (3.1) et (3.2) se déroulent dans des zones séparées de la phase minérale (ex : la brucite, le talc). H^+ diffuse plus facilement que H_2O , la réaction (2) a alors lieu dans les sites les plus favorables. Les protons proviennent de régions dites accepteuses et migrent à travers la structure vers les régions donneuses à partir desquelles des cations sont rétrodiffusés vers les régions accepteuses. Ce phénomène s'effectue dans tout le volume de la particule (Brett et al., 1970).

D'après Pampuch (1971), le mécanisme est homogène s'il existe des OH adjacents d'acidités différentes : par exemple présence de différents cations ou hydroxyles dans la couche octaédrique. L'hydroxyle le plus acide réagit alors avec le moins acide pour former H_2O avec la même probabilité dans tout le volume de la particule. La phase résultante est alors faiblement ordonnée.

Si les OH ont la même probabilité de se dissocier, la réaction est hétérogène ; la migration des cations permet de conserver la trame oxygène des zones accepteuses et la particule conserve un haut degré de cristallinité. Les zones donneuses sont susceptibles de développer de la microporosité structurale, conséquence de l'élimination de l'ensemble des hydroxyles et des cations ayant diffusé.

Des nuances ont été apportées à ces mécanismes qui sont en fait des cas extrêmes (Brindley et al., 1964 et 1965 ; Guggenheim et al., 1987)

La déshydroxylation peut être précédée par un stade de prédéshydroxylation par des phénomènes de délocalisation de protons (Fripiat et Toussaint, 1960), observés sur les kaolinites à des températures (300°C) inférieures à la température de déshydroxylation (420°C). Ce phénomène se marque par la diminution d'intensité de vibration des OH (observés par spectroscopie infrarouge) et des modifications de conductivité des particules. Heller-Kallai et Rozenson (1980) interprètent la modification des profils d'analyse thermogravimétrique en présence de sels alcalins par des phénomènes similaires.

Les minéraux déshydroxylés sont susceptibles de se réhydroxyler au moins partiellement (Grim et Brindley, 1948) par immersion dans l'eau ou parfois grâce à l'humidité ambiante. La réhydroxylation de la kaolinite a ainsi été observée par Roy et Brindley (1956). La réhydroxylation de la montmorillonite est marquée par un léger pic endothermique. Heller-Kallai et al.(1962) ont réalisé des analyses thermiques, de diffraction des rayons X et d'interférométrie infrarouge sur des pyrophyllites, montmorillonites et illites calcinées puis soumises à une circulation d'azote et de vapeur d'eau à chaud ou à froid. La réhydroxylation de la pyrophyllite et de l'illite est importante entre 400 et 500°C : jusqu'à 40%. La réhydroxylation de la montmorillonite est marquée par la fixation d'OH dont la fréquence de vibration correspond à celle d'OH de la pyrophyllite. Cela est interprété comme provenant de la réorganisation de la montmorillonite en régions de type pyrophyllite. Les rayons X ne donnent que peu de résultats laissant supposer que ces phénomènes sont localisés. Finalement, seuls les minéraux dioctaédriques à fort rapport Al/Si semblent être susceptibles de se réhydroxyler.

La cinétique de déshydroxylation en régime isobare est considérée comme étant en général du premier ordre : en posant α le degré d'avancement, t le temps et $K(T)$ la constante d'Arrhénius à la température T (Kelvin) :

$$(1-\alpha)=e^{-Kt} \quad (3.3)$$

$$\text{avec } K(T)=A.\exp(-\Delta E/RT) \quad \text{loi d'Arrhénius.} \quad (3.4)$$

avec ΔE l'énergie d'activation de la réaction. Cependant, la valeur de K est aussi dépendante de la pression et des corrections peuvent être apportées à la loi d'Arrhénius afin d'en tenir compte. Pour les minéraux argileux, l'ordre de grandeur de ΔE est de 80 à 240 kJ/mol. Les

études cinétiques sont réalisées par l'exploitation des pertes de masse, c'est à dire d'eau, qui présente en général un caractère diffusif, facteur limitant du phénomène.

3.2.2.2. La libération de l'eau

L'élimination de l'eau est souvent contrôlée par la cinétique de diffusion des molécules d'eau à travers les particules solides. Ainsi, des modèles ont été établis en fonction de la symétrie des corps à travers lesquels diffusent ces molécules (Wendlandt, 1974a) :

diffusion selon une dimension (x =épaisseur de la particule) $\alpha^2=(k/x)t$ (3.5)

diffusion selon deux dimensions (r =rayon de la particule) $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=(k/r^2)t$ (3.6)

diffusion selon trois dimensions (r =rayon de la particule) $(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}=(k/r^2)t$ (3.7)

Les méthodes d'exploitation cinétique des courbes de perte de masse seront étudiées en détail dans le chapitre 4.1. concernant les analyses thermiques.

La pression joue un rôle important sur ces cinétiques de diffusion et de transformation (il ne sera pas discuté dans ce mémoire des cas où la pression est supérieure à la pression atmosphérique, c'est le domaine des réactions hydrothermales). Sous vide, même partiel, les vitesses de libération peuvent être considérablement augmentées.

Sous faible pression de vapeur d'eau, Brindley et al.(1967a et b) observent que la libération de l'eau structurale de la kaolinite et de la serpentine est freinée. La libération de l'eau d'une kaolinite en cours de déshydroxylation à 425°C est stoppée si le système est brusquement soumis à une pression de vapeur d'eau de 47 torr (≈ 6300 Pa). La prise de masse de l'échantillon correspond à la fixation d'une monocouche d'eau sur la surface. En refaisant le vide, la couche d'eau est désorbée et l'élimination de l'eau structurale reprend son cours. Ces observations ont donné lieu à l'élaboration d'un modèle, qui permet de rendre compte des cinétiques observées sous faible pression de vapeur d'eau P . En introduisant un facteur de "surface bloquée" par l'eau adsorbée θ relié à P par une formule du type $\theta=mP^n$, où m et n sont des constantes. La constante d'Arrhénius s'écrit alors sous la forme :

$$K(P) = K_0 (1-mP^n) \quad (3.8)$$

où K_0 est la constante de réaction sous vide. Si la pression de vapeur d'eau imposée est telle que $mP^n \geq 1$, alors le phénomène de libération de l'eau est bloqué.

Ces résultats montrent que, dans les conditions classiques d'analyse thermique, les cinétiques de transformation et les températures caractéristiques peuvent être affectées par l'eau issue du début de la déshydroxylation, piégée entre les particules ou ayant engendré une atmosphère de vapeur d'eau.

3.2.2.3. Les phases de déshydroxylation

Dans de nombreux cas, la déshydroxylation conduit à l'élaboration de phases stables à des températures bien inférieures aux températures de recristallisation. La structure et la texture de ces phases seront alors fonction des températures et des mécanismes mis en jeu lors de la déshydroxylation. On peut citer, par exemple, la kaolinite qui donne lieu à la formation de métakaolinite, minéral amorphe au sens des rayons X mais qui possède néanmoins un ordre à l'échelle locale. Inversement, la chlorite donne lieu à une phase intermédiaire ordonnée qui sera discutée plus en détail au chapitre 3.4.; la phase intermédiaire obtenue après déshydroxylation de la vermiculite est un biopyribole (Suquet et al., 1984)

Si la déshydroxylation a lieu à une température telle que la recristallisation soit possible, il n'y a pas d'étape intermédiaire. C'est le cas du talc qui sera exposé dans le chapitre 3.3.

3.2.3. Recristallisations

La recristallisation des phases anhydres est réalisée suivant deux types de mécanismes :

- la recristallisation implique une réorganisation complète du réseau cristallin ; le phénomène est souvent très fortement exothermique : exemple, recristallisation de kaolinite en mullite, de la fraction alumineuse de la chlorite en spinelle. Les paramètres de maille de la phase recristallisée sont tout à fait différents de ceux de la phase de départ.

- la recristallisation n'implique pas de réorganisation fondamentale du réseau cristallin, les paramètres de maille des deux phases sont pratiquement identiques. Ce type de recristallisation est topotactique : exemple recristallisation du talc en enstatite. Cependant les phénomènes topotactiques ne permettent pas toujours d'expliquer les phases en présence telles que la silice formée après transformation de nombreux phyllosilicates comme le talc.

Les cinétiques de recristallisation sont en général difficiles à caractériser. Elles sont tout d'abord fonction des processus mis en jeu tout au long de la chaîne déshydroxylation(s) - recristallisation(s). L'observation des nouvelles phases minérales dépend de l'échelle d'observation : La diffraction des rayons X peut montrer l'absence de phases cristallines alors que d'autres méthodes spectroscopiques permettent de les détecter. L'élimination des défauts de cristallisation et la concentration des phases initialement diluées ne sont souvent obtenues qu'à des températures bien supérieures à celles du début de la recristallisation.

De plus, les cinétiques de recristallisation peuvent être fortement influencées par les méthodes opératoires mises en œuvre. Brindley et Hayami (1964) ont montré que la température à laquelle est réalisée la déshydroxylation joue un rôle important sur les cinétiques de recristallisation. Plus la température de la déshydroxylation est élevée, moins la recristallisation est rapide. L'origine de cette relation inverse est attribuée à l'élaboration d'une couche fortement désordonnée à la surface de la particule qui est la première à subir des transformations. Cette couche est d'autant plus épaisse et perturbée que la température de

calcination est importante vis à vis de la température de déshydroxylation (sursaturation élevée). Dans ces conditions, la recristallisation des domaines perturbés implique des températures bien plus élevées. Il est donc parfois préférable d'effectuer la transformation en plusieurs étapes, en portant tout d'abord le solide à des températures proches de sa température de déshydroxylation, puis de l'amener aux températures de recristallisation. Ces phénomènes seront d'autant plus à prendre en compte que la taille des particules calcinées sera petite car le volume de la pellicule superficielle désordonnée sera important vis à vis du volume total du produit traité.

3.3. Comportement thermique du talc

Le traitement thermique du talc a fait l'objet de nombreuses études. Les premières modifications semblent se produire entre 500 et 750°C (figure 3.1) conduisant, entre autres, à quelques modifications des paramètres de mailles (MacKenzie, 1957 ; De Souza Santos et al., 1988). Il est possible que ces phénomènes soient liés à l'expulsion, entre autres, de l'azote observé par Michot et al.(1990). La déshydroxylation du talc débute vers 800°C et est terminée entre 950 et 1050°C. La cinétique de déshydroxylation (et de perte de masse) est du premier ordre (Ward et al., 1975) ce qui indique que la diffusion des molécules d'eau à travers le solide n'est pas gênée à ces hautes températures. Les produits ultimes de recristallisation sont l'enstatite et la cristobalite :

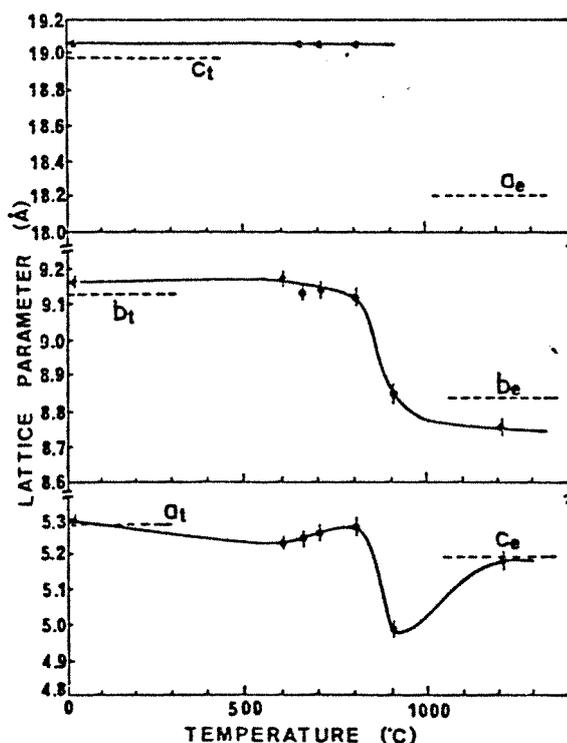
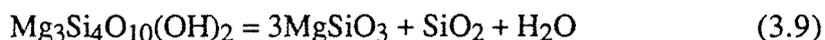
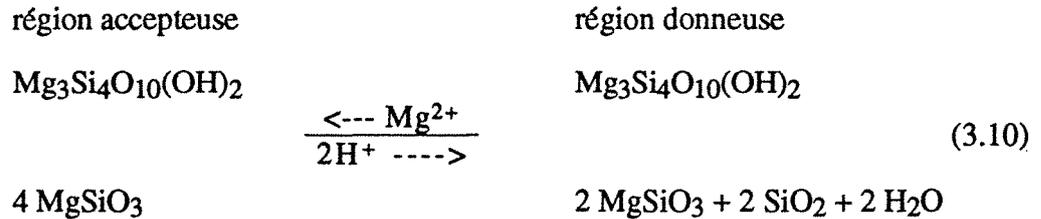


Figure 3.1 : Paramètres de maille du talc en fonction de la température (polytype à deux couches, De Souza Santos et al., 1988).

Le mécanisme de déshydroxylation est hétérogène. Les régions accepteuses reçoivent un magnésium contre deux protons et recristallisent en enstatite tandis que les régions donneuses qui perdent deux hydroxyles pour un magnésium recristallisent en silice haute température et enstatite. La silice est d'abord sous forme amorphe et se réorganise en cristobalite entre 1100 et 1300°C.



Si le mécanisme hétérogène de déshydroxylation invoqué tout d'abord par Nakahira et al. (1964) a été confirmé et développé par la suite, trois points sont actuellement discutés. Ils concernent :

- l'existence d'une ou de plusieurs étapes intermédiaires entre la déshydroxylation et la recristallisation,
- les relations topotactiques entre les paramètres cristallographiques du talc et de l'enstatite,
- le polymorphe de l'enstatite obtenu à l'issue de la recristallisation.

En ce qui concerne le premier point, certains auteurs tels que Thilo et Rogge (1937), Koltermann (1964) ont observé une phase intermédiaire stable de 900 à 1200°C qui d'après les rayons X, ne peut être attribuée à de l'enstatite. Par l'étude de monocristaux calcinés directement sur la platine du microscope électronique, Daw et al. (1972) montrent que la déshydroxylation est suivie de la formation de cavités qui seraient les supports de nucléation des cristallites d'enstatite. Des défauts de cristallisation de l'enstatite mis en évidence selon l'axe b du minéral, par ces mêmes auteurs peuvent être comparés à ceux couramment observés lors de la propagation de défauts dans les biopyriboles (Veblen et Burnham, 1978b). Il est alors possible d'envisager que la dépolymérisation du réseau silicate de dimension 2 en un réseau de dimension 1 soit réalisée au moyen de phases intermédiaires de types biopyribole tels que l'on peut les observer lors du processus d'altération météorique de l'enstatite vers le talc (figures 3.2) (Veblen et al., 1978a et b, 1979, 1980, 1981, Eggleton et Boland, 1982). De plus, Greenwood (1963) a montré que sous pression de vapeur d'eau, la transformation du talc en enstatite est précédée par la recristallisation en antophylite (amphibole Mg). Cependant, les résultats obtenus par de Souza Santos et al. (1988) montrent que la recristallisation du talc en enstatite se fait de manière continue entre 800 et 900°C ; il n'existe pas de phases intermédiaires à partir de 900°C : il y a bien recristallisation en enstatite.

Les interprétations de Thillo et Rogge ainsi que de Koltermann sont vraisemblablement liées au fait que l'enstatite cristallise de manière extrêmement désordonnée en cristallites de 10 à 20 Å de diamètre sur 500 Å de long (Daw et al., 1972 ; de Souza Santos et al., 1988). Ce

désordre entraîne des profils de diffraction X qui sortent des références établies pour les polymorphes de l'enstatite.

En utilisant des méthodes de diffraction des électrons et de rayons X, les relations topotactiques suivantes ont été établies :

$$a_{\text{enst}} // c_{\text{talc}}$$

$$b_{\text{enst}} // b_{\text{talc}}$$

$$c_{\text{enst}} // a_{\text{talc}}$$

En fait, il apparaît que l'axe c de l'enstatite peut être dirigé suivant trois directions qui sont les axes a (100) et pseudo a (110) et (1 $\bar{1}$ 0) du talc comme l'ont supposé Nakahira et al.(1964) et confirmé Bapst et Eberhart (1970), Daw et al. (1972) et de Souza Santos et al. (1988). La coexistence possible des trois orientations est liée au fait que pour le talc, la faiblesse des déformations angulaires rend la transformation équiprobable selon les trois directions. Cependant, Bapst et Eberhart n'observent la recristallisation que selon les axes pseudo a du talc alors que Daw et al. ne l'observent que selon a . En fait, il semblerait que lors des premiers stades de la recristallisation, les premiers cristallites d'enstatite se développent selon les trois axes, puis, entre 1100 et 1200°C, par suite des réarrangements à haute température, il reste un axe unique de recristallisation qui serait l'axe a du talc (de Souza Santos et al., 1988).

Ainsi, les cristallites de faible taille, orientés selon trois directions dans les premiers stades de la recristallisation, engendrent des spectres de diffraction X différents de ceux des polymorphes classiques de l'enstatite. Selon les auteurs, l'enstatite obtenue à ces températures serait de l'orthoénstatite (Daw et al., 1972, de Souza Santos et al., 1988) ou de la protoénstatite (Babst et Eberhart, 1970). A partir de 1200°C, les auteurs ayant observé de l'orthoénstatite ne voient pas de modifications alors que la phase mal cristallisée de Thilo et Rogge (1937) et de Koltermann (1964) se transforme en protoénstatite. Ces différences peuvent être expliquées par les différences cristalochimiques (même faibles) ou morphologiques des échantillons utilisés ou par les processus opératoires utilisés par les différents auteurs, entre autre la vitesse de refroidissement. Le nombre insuffisant de données à ce sujet ne permet pas actuellement de donner de conclusions sur ce point.

Tous les résultats concordent en ce qui concerne la phase siliceuse. Elle reste amorphe jusque vers 1200°C où les premiers cristallites de cristobalite peuvent être décelés. Des relations topotactiques ont été évoquées par Nakahira et al.(1964) mais ce résultat est sujet à cautions dans la mesure où la cristobalite est difficile à séparer de l'enstatite.

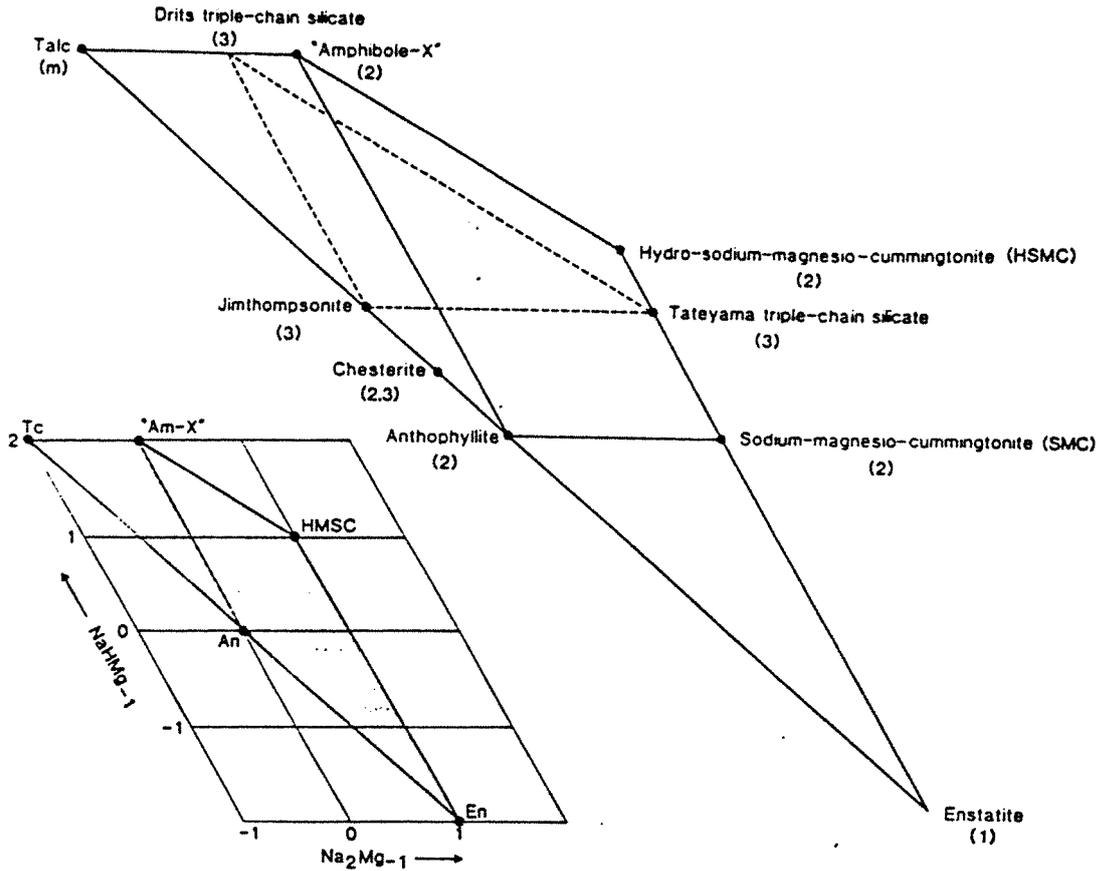


Figure 3.2 : Relations minéralogiques talc - biopyriboles - amphiboles - pyroxène (d'après Graham et al., 1989).

3.4. Comportement thermique de la chlorite

3.4.1. Généralités

La chlorite est un minéral essentiel des paragenèses métamorphiques et les conditions de stabilité de ce minéral en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau ont été et sont très largement étudiées. Il est intéressant de noter que les premières phases obtenues à partir d'une chlorite magnésienne et sous faible pression d'eau, sont la forstérite, le spinelle et la cordiérite ; il faut monter à de plus forte pression d'eau pour observer l'assemblage obtenu par calcination en condition atmosphérique à savoir la forstérite, l'enstatite et le spinelle (figure 3.3).

Comme cela a été défini au chapitre 2, la chlorite est formée de deux feuillets hydroxylés. Lors de la décomposition thermique, le feuillet hydroxyde perd 3/4 de l'eau de structure, à savoir 9,7 % en masse pour une chlorite magnésienne et 1/4 est éliminé du feuillet mica soit 3,2%. La composition cationique des deux feuillets aura une influence sur l'énergie de liaison des hydroxyles des deux feuillets donc sur les températures de déshydroxylation (Caillère et Hénin, 1960).

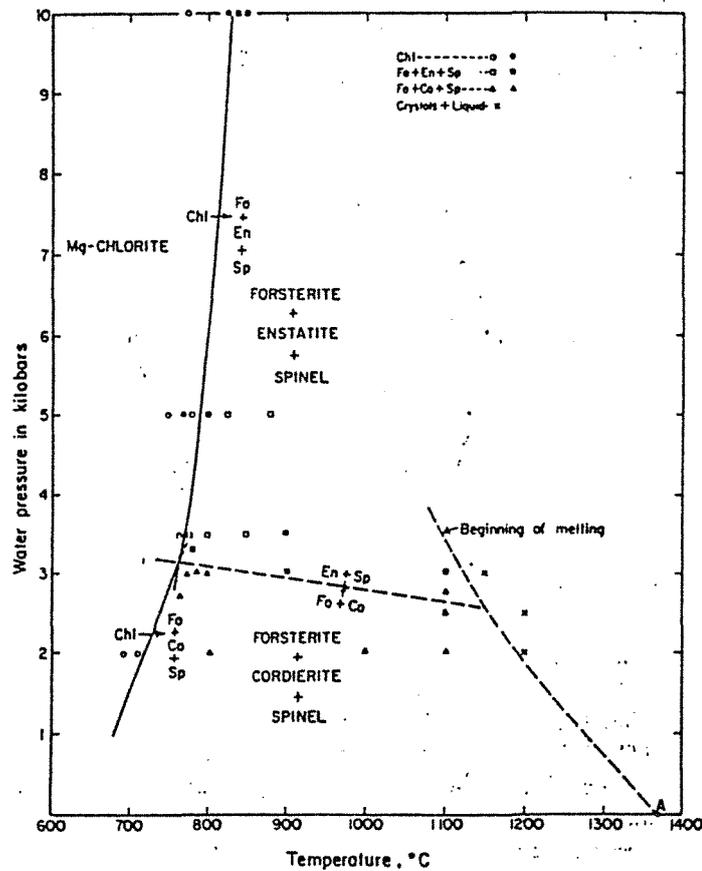


Figure 3.3 : Diagramme de stabilité de la chlorite en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau (d'après Fawcett et Yoder, 1966).

3.4.2. Déshydroxylation du feuillet hydroxyde

La température de début de déshydroxylation du premier feuillet est fonction de sa composition cationique (Caillère et Hénin, 1960). Ainsi, pour une chlorite Mg, et à pression atmosphérique, le feuillet hydroxyde perd son eau de structure entre 500 et 600°C et le feuillet mica entre 750 et 850 °C. La perte d'eau liée à cette réaction correspond à 9,7 % (clinocllore) de la masse de la chlorite. La figure 3.4 montre la courbe de perte de masse d'un clinocllore obtenu par calcination pendant une nuit (Brindley et Chang, 1974). La déshydroxylation est précédée d'une augmentation de l'équidistance basale d_{001} qui diminue après déshydroxylation (figure 3.4). L'élimination de l'eau "brucitique" ne modifie pas globalement la structure à 14 Å et Brindley et Chang observent, par diffraction des rayons X, l'apparition d'une nouvelle bande diffractée vers 28 Å correspondant à un interstratifié régulier à deux couches. De plus, la raie à 14 Å est très fortement renforcée tandis que les harmoniques sont très fortement affaiblies voire éliminées (Brindley et al., 1950 et 1974 ; Yvon, 1984 ; Weiss et al., 1956). L'analyse de Fourier montre que deux tiers des cations d'origine "brucitique" migrent à la cote (selon la direction z) des oxygènes.

Des études de comportement de différents types de chlorites menées par Brindley et Chang (1974) et Weiss et al.(1956) montrent que les différentes raies basales évoluent de manière différente pour chaque type de chlorite ; le développement de la raie à 28 Å est plus ou moins net suivant les cas (chlorites IIb) et inexistant pour les chlorites Ia et Ib. Ce phénomène est interprété par Brindley et Chang (1974) comme le résultat de l'apparition d'interstratifiés dus à des réarrangements différents des cations d'un feuillet hydroxyde à l'autre (voir figure 3.5). Le

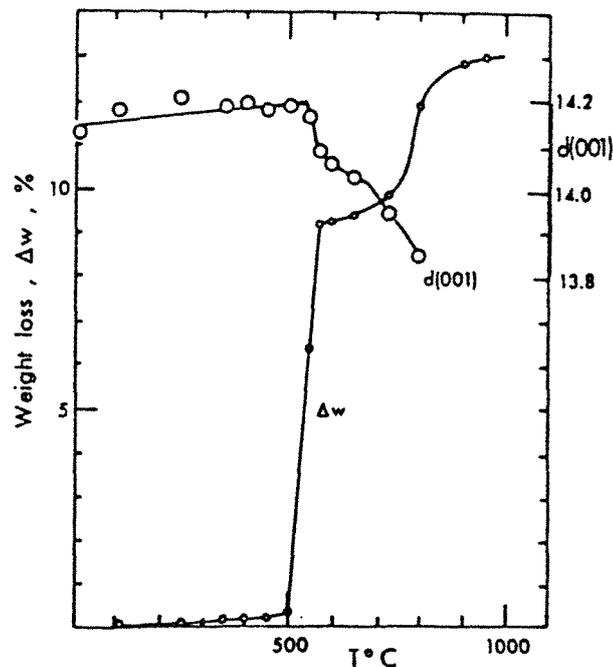


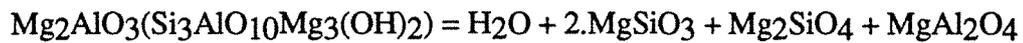
Figure 3.4. : Perte de masse et variation de l'équidistance d'empilement d'un clinocllore en fonction de la température (d'après Brindley et al., 1974).

réarrangement de type 2 engendrerait une meilleure cohésion entre les feuillets hydroxydes déshydroxylés et les feuillets micas. Cette modification des interactions serait en relation avec la modification de la vibration des OH du feuillet mica de la chlorite (Brindley et Chang, 1974) dont la structure n'est pas modifiée par ailleurs (Brindley et Ali, 1950).

Ce modèle reste cependant en contradiction avec les résultats obtenus en 1950 dans la mesure où ce type d'arrangement répartit de manière égale les cations en position centrale et à hauteur des oxygènes.

3.4.3. Déshydroxylation du feuillet mica et recristallisation

Au dessus de 750°C, la chlorite perd l'eau du feuillet mica et se transforme en enstatite, forstérite et spinelle suivant une réaction qui, pour un clinochlore idéal, s'écrit :



La recristallisation en spinelle serait violente et marquée en analyse thermodynamique, par un pic exothermique. Ce pic est d'autant mieux résolu que les particules sont de petite dimension (Yvon, 1980) alors que les recristallisations en enstatite et forstérite sont topotactiques. La première phase à apparaître est la forstérite, la transformation chlorite-forstérite est décrite par Brindley et Ali(1950) (figures 3.6 à 3.8), le spinelle et l'enstatite sont observés de manière plus ou moins nette suivant le type de chlorite.

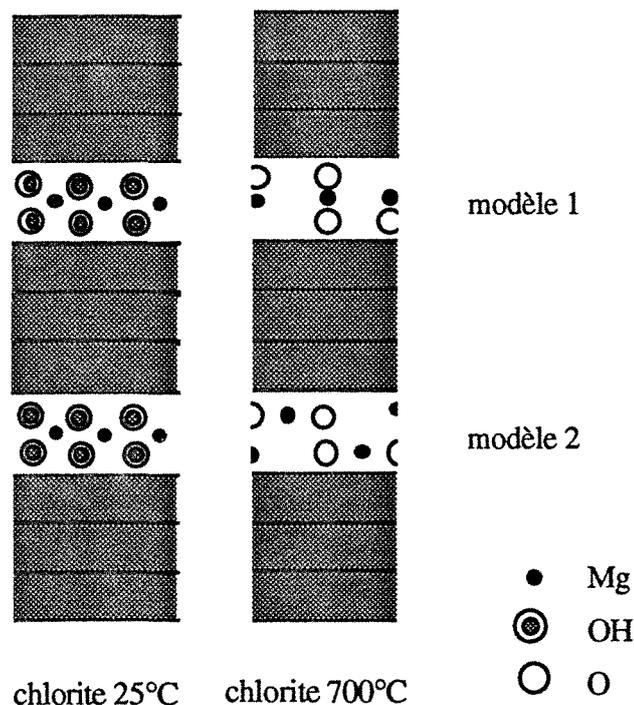


Figure 3.5 : Réarrangement du feuillet hydroxyde de la chlorite après déshydroxylation (d'après Brindley et Chang, 1974).

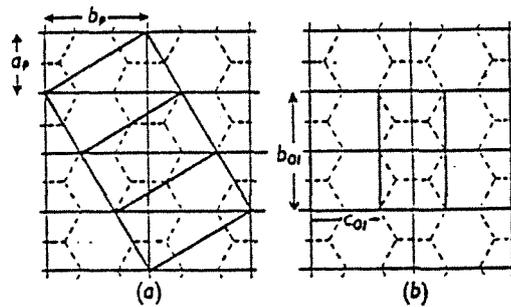


Figure 3.6. : Orientations possibles de la forstérite (lignes noires) par rapport au plan basal d'une chlorite (pennine ; lignes hachurées) (d'après Brindley et al., 1950).

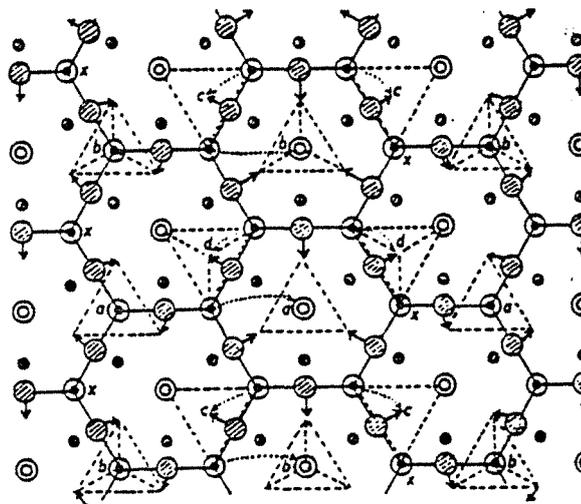


Figure 3.7. : Mouvements atomiques liés à la transformation pennine - olivine. L'axe a de la forstérite est parallèle à l'axe $c \cdot \sin \beta$ de la chlorite. Le nombre d'atomes des différents feuillets correspond à quatre motifs de chlorite et trois motifs de forstérite. Sur 32 Si de la pennine, 24 sont incorporés dans la forstérite et 8 sont expulsés de la structure (d'après Brindley et al., 1950).

3.4.4. Le comportement du fer

Comme l'ont montré Caillère et Henin (1960), la quantité de fer structural ainsi que sa localisation dans les différents sites octaédriques et tétraédriques influence les températures de déshydroxylation. Orcel et Renaud (1941) ont montré que la quantité d'hydrogène libéré lors de l'exposition des chlorites à de hautes températures est aussi fonction de la quantité de fer structural. Ces phénomènes ont été précisés par Escoubes et Karchoub (1977) par mesures thermomagnétiques. Quelle que soit l'atmosphère sous laquelle la calcination de la chlorite

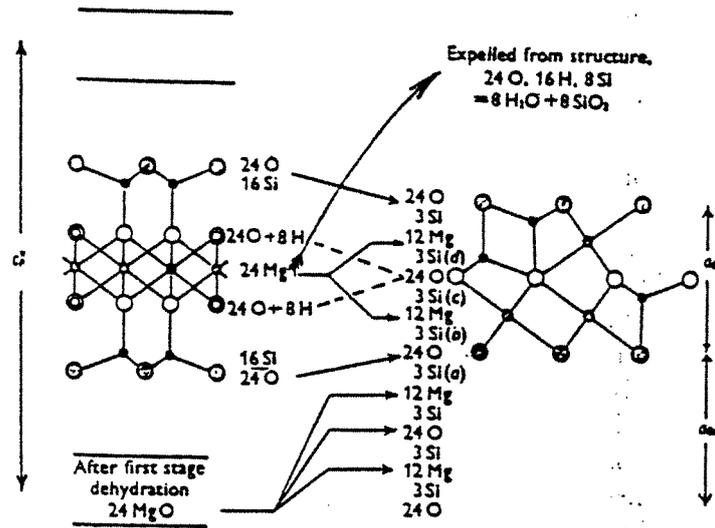
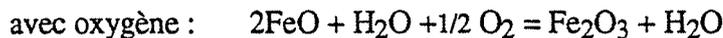


Figure 3.8. : Mouvements atomiques liés à la transformation pennine - olivine. Les traits pleins représentent le réseau Si-O de la chlorite; les atomes sont représentés suivant le même symbolisme que dans la figure 4. Les flèches noires montrent les mouvements des atomes O et les flèches pointillées les mouvements des atomes Si. Les lettres a, b, c et d indiquent la hauteur des Si dans l'olivine comme dans la figure 3.7 et X marque les atomes pouvant être expulsés de la structure. Les triangles pointillés représentent les tétraèdres de la forstérite (d'après Brindley et al., 1950).

est réalisée, le fer II étant oxydé en fer III lors de la déshydroxylation. Il semble de plus que le fer soit un élément très mobile, ce qui favorise la formation d'hématite ou magnétite. Sous atmosphère oxydante, c'est l'hématite qui se forme alors que sous atmosphère dépourvue d'oxygène, c'est la magnétite qui se forme. Les réactions correspondantes s'écrivent :



On notera que ces changements de degré d'oxydation du fer ainsi que les phases qui en résultent ont une influence importante sur la couleur des solides obtenus à l'issue de la calcination.

4. THEORIES et METHODES

Le comportement des phyllosilicates traités par voie thermique peut être étudié de différentes manières :

a) de manière "dynamique" : la perte de masse, la nature et la quantité des gaz libérés, l'énergie libérée ou consommée sont analysées en fonction de la température de l'échantillon. Généralement, ces analyses sont réalisées à partir d'une loi de chauffe prédéterminée. C'est le domaine de l'**analyse thermique**.

b) de manière "statique" : les échantillons préalablement calcinés sont analysés en considérant :

- les propriétés cristallo-chimiques des produits obtenus à l'échelle de la maille comme à l'échelle atomique. C'est le domaine des **méthodes spectroscopiques**.

- les propriétés physico-chimiques telles que les **propriétés optiques**, les **propriétés texturales**, les **propriétés énergétiques superficielles** et le **comportement en suspension** des produits calcinés.

4.1. Les analyses thermiques

On appelle analyse thermique toute méthode permettant d'exprimer l'évolution d'une propriété du matériau analysé en fonction de la température à laquelle il est soumis. Les propriétés ainsi étudiées sont nombreuses et conduisent à des descriptions aussi bien qualitatives que quantitatives : masse de l'échantillon, énergie consommée ou libérée lors d'une réaction, oxydoréduction, modification de la forme (taille, volume), rayonnements émis, gaz libérés...

La présente étude vise à caractériser le comportement de phyllosilicates, tels que le talc et la chlorite, lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique, par la mesure des variations de masse et des paramètres thermodynamiques qui révèlent ces variations. La perte de masse d'un échantillon en fonction de la température peut se mesurer directement par analyse pondérale ou indirectement par la mesure des flux de gaz liés à cette perte. Les méthodes utilisées sont l'analyse thermogravimétrique ou thermopondérale, l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée, la spectrométrie de masse. Si les méthodes thermopondérales permettent, dans certaines conditions, d'évaluer les caractéristiques cinétiques des déshydroxylations, d'autres méthodes telles que l'analyse thermique différentielle sont couramment employées dans ce domaine.

Quatre techniques sont décrites dans cette partie :

- l'Analyse ThermoGravimétrique aussi appelée Analyse ThermoPondérale (ATG ou ATP) qui mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les courbes obtenues sont en général accompagnées de la courbe dérivée (DTG) (Mackenzie, 1957, Wendlandt, 1974a).

- l'Analyse Thermique Differentielle (ATD) qui mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte quand les deux sont chauffés dans les mêmes conditions (Mackenzie, 1957, Wendlandt, 1974b).

- l'Analyse Thermique à Vitesse de Transformation Contrôlée (ATVTC) pour laquelle la loi de montée en température est asservie à la quantité de gaz libéré.

- l'Analyse Thermique par Spectroscopie de Masse qui mesure la quantité des différents gaz libérés en fonction de la température.

4.1.1. Analyses thermogravimétriques et thermique différentielle

4.1.1.1. L'analyse thermogravimétrique

Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Si la méthode la plus simple consiste à mesurer la masse d'un échantillon avant et après le passage dans un four, de nombreux appareils ont été conçus afin de réaliser des courbes continues : les thermobalances. Le traitement thermique peut alors être isotherme ou suivre une montée en température programmée.

L'analyse isotherme permet de réaliser des courbes cinétiques de perte de masse en fonction du temps et de la température de traitement. Les paramètres mesurables par cette méthode et la manière de les calculer seront exposés dans la deuxième partie.

L'analyse thermique réalisée par montée continue en température (ATG) est une méthode répandue pour l'analyse des phyllosilicates car elle permet d'évaluer en quelques heures l'eau adsorbée (microporosité, sphère d'hydratation de cations interfoliaires, surface) et l'eau de constitution. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudié. Une courbe thermogravimétrique trace donc la masse de l'échantillon en fonction de la température. Une réaction conduisant à une perte de masse peut être définie par la température de début de réaction (T_d), la température de fin de réaction (T_f), la température où la vitesse de transformation est maximale (T_{max}) et la quantité totale de masse perdue lors de cette réaction (ΔM). La détermination des différentes températures peut être effectuée plus aisément à l'aide de la courbe thermogravimétrique différentielle qui est la dérivée de la perte de masse par rapport au temps ou à la température (figure 4.1.).

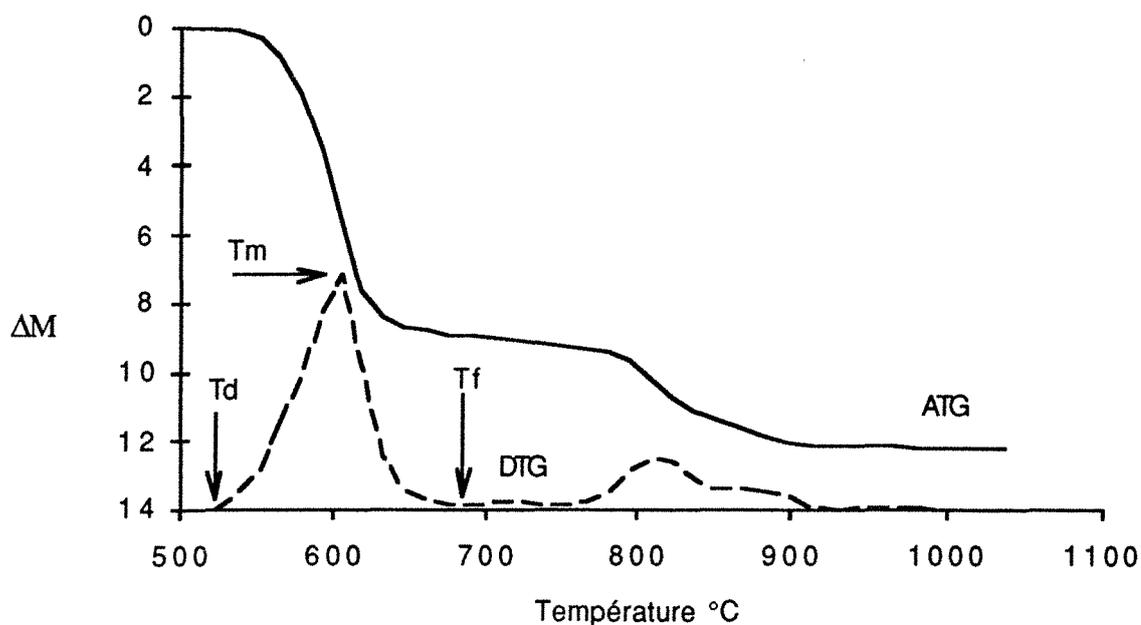


Figure 4.1. : Courbe thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique différentielle (DTG) d'un mélange talco-chloriteux.

Comme la quantité d'eau de constitution et l'énergie liant les hydroxyles structuraux à l'édifice minéral varient suivant la cristalochimie des minéraux, chaque couple "perte de masse, température de transformation" est une caractéristique de l'environnement et donc du minéral. Cette propriété permet, dans certaines conditions, de réaliser une détermination qualitative et quantitative d'un échantillon surtout s'il est monominéral. Cela reste cependant plus délicat dans le cas de mélanges car, d'une part, les températures caractéristiques de minéraux différents peuvent se superposer et d'autre part, la température caractéristique d'une transformation relative à une espèce est soumise à de nombreuses variations selon la cristallinité, la granulométrie, le taux de dilution dans l'ensemble de l'échantillon ... De plus, les conditions expérimentales telles que la vitesse de montée en température, la quantité d'échantillon utilisée, la géométrie et la composition du porte échantillon, le compactage dans le porte échantillon, peuvent influencer les températures caractéristiques (surtout Tf et Tmax) .

4.1.1.2. L'analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle peut être réalisée seule ou couplée à l'analyse thermopondérale. Cette mesure est effectuée au cours d'une montée en température continue. Dans ces conditions, lorsque les cinétiques des réactions sont lentes vis à vis de la vitesse de montée en température, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Cela se traduit par un écart entre la température du système et la température de l'échantillon en cours de réaction. Cet

écart est évalué en comparant la température de l'échantillon étudié à la température effective d'un échantillon inerte dans le domaine de température utilisé (figure 4.2.). Lors d'une réaction endothermique, la température de l'échantillon sera inférieure à celle de la référence ; inversement, lors d'une réaction exothermique, la température de l'échantillon est supérieure à celle de la référence. Le tableau 4.1. présente le caractère énergétique des phénomènes les plus souvent rencontrés en ATD.

Cette méthode permet d'effectuer une analyse qualitative d'un échantillon avec cependant les mêmes restrictions qu'en thermogravimétrie. Les écarts de températures échantillon/référence mesurés sont fonction de nombreux facteurs tels que vitesse de montée en température, compactage de l'échantillon, dilution dans une matrice inerte, conduction thermique de la matrice diluante, composition et géométrie des porte-échantillons, types et caractéristiques des thermocouples... Comme de nombreux facteurs de variations sont intrinsèques à l'instrumentation, l'analyse quantitative ne peut être réalisée qu'après étalonnage à l'aide de substances connues.

Les pics endothermiques de déshydroxylation des phyllosilicates sont caractérisés par la température Tmax de l'ATG. De plus, des phénomènes tels que des changements de phases, qui ne sont pas détectés en ATG, sont observables par ATD. La forme des pics donne aussi des informations sur les réactions : on calcule pour cela un paramètre appelé Slope Ratio défini figure 4.3. De nombreuses études ont montré que ce paramètre augmente avec la finesse et quand la taille des grains et l'ordre sont liés par une dépendance typologique, la mesure du slope ratio est une évaluation de la cristallinité (Cases et al., 1982).

PHENOMENE	ENDOTHERMIQUE	EXOTHERMIQUE
transition cristalline	*****	*****
fusion	*****	
vaporisation - sublimation	*****	
adsorption - absorption		*****
désorption	*****	
chimisorption	*****	*****
désolvation - déshydratation	*****	
déshydroxylation	*****	
décomposition	*****	
oxydation - réduction	*****	*****
réactions à l'état solide	*****	*****

Tableau 4.1. : Signature thermique de divers évènements pouvant avoir lieu au cours de la calcination.

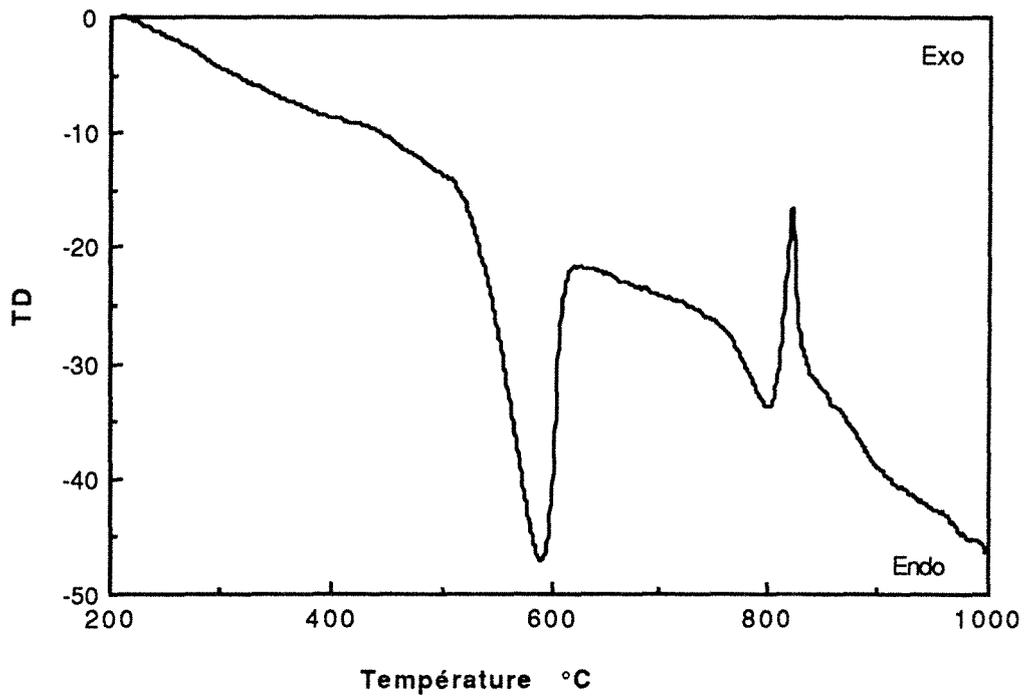


Figure 4.2. : Courbe thermodifférentielle (ATD) d'un mélange talco-chloriteux.

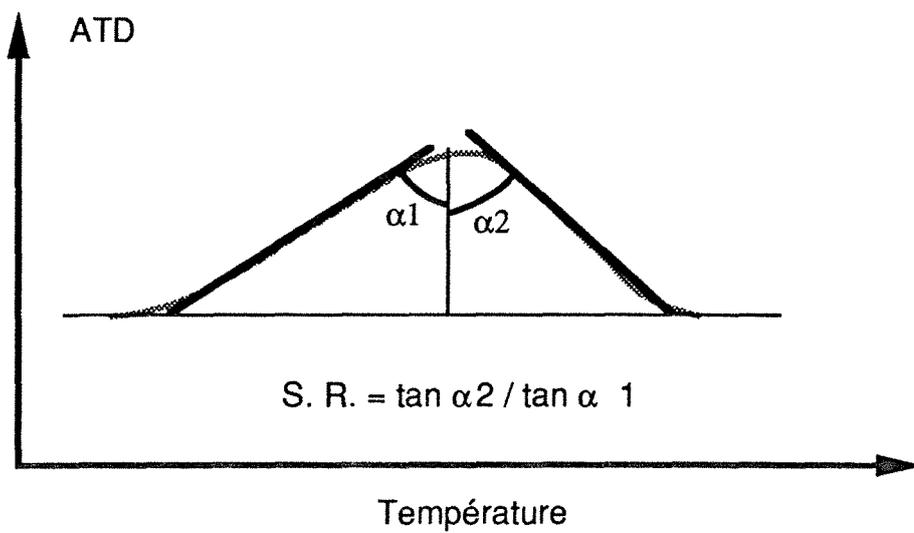


Figure 4.3. : Définition du Slope Ratio.

4.1.1.3. Méthode expérimentale

Les ATD et ATG sont réalisées au laboratoire avec l'analyseur thermique B70 de chez SETARAM équipé d'une tête universelle ATG-ATD. Les pertes de masse sont mesurées par compensation magnétique, la température et l'ATD sont mesurées à l'aide de thermocouples Pt-Pt rhodié. Dans un premier temps, l'analyseur a été utilisé dans sa configuration classique, c'est à dire avec l'enregistreur multivoies MECI. Par la suite, un montage Amplificateur-Carte d'acquisition-Microordinateur a permis d'améliorer la qualité des enregistrements et d'augmenter les capacités de traitement numérique des signaux obtenus, à savoir les mesures des températures caractéristiques, des pertes de masse, des intensités des ATD, du slope ratio et des surfaces de pic d'ATD. Les spécificités de l'interfaçage sont fournies en Annexe 1.

4.1.1.4 ATG et ATD du talc et de la chlorite

Les données de la littérature montrent que la chlorite présente deux pics de transformation localisés vers 600°C et 800°C. Le premier correspond à la déshydroxylation du feuillet brucitique, soit 3/4 de la perte de masse théorique. C'est un phénomène endothermique. Le second survient lors de la déshydroxylation du feuillet mica qui est endothermique et précède un événement exothermique qui est la signature d'une recristallisation des zones alumineuses en spinelle. La déshydroxylation du talc est endothermique et est réalisée vers 900°C.

Caillère et Hénin (1960) ont montré que l'on peut établir des relations directes entre les températures de déshydroxylation et la composition cationique des plans octaédriques de chaque feuillet.

Les travaux effectués par Yvon (1984) sur le comportement thermique des mélanges talco-chloriteux broyés de diverses manières ont mis en évidence les faits suivants :

- L'aire du pic d'ATD localisé à 600°C varie inversement avec le diamètre moyen des particules minérales. Les lois de variation sont différentes selon le type de broyage. L'aire augmente quand le rapport diamètre sur épaisseur augmente.

- La décarbonatation de $MgCO_3$ de la dolomie interfère avec la déshydroxylation du feuillet hydroxyde ; la décarbonatation de $CaCO_3$ interfère avec la déshydroxylation du feuillet mica posant quelques problèmes dans la délimitation exacte des différents événements.

- Il n'y a pas de relation directe entre les températures des pics endothermiques, le slope ratio et les paramètres de cristallinité mesurés par diffraction des rayons X ; c'est la taille des particules qui semble contrôler ces températures. Ces paramètres ne peuvent servir d'index de cristallinité comme pour les kaolins.

- L'énergie d'activation de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite augmente quand la taille des particules diminue mais, là encore, le mode de broyage conditionne l'évolution de E.

- Il semble y avoir une taille critique de la chlorite à partir de laquelle le slope ratio et E changent de mode d'évolution. Cette taille est de l'ordre de 20 μm .

- L'intensité du pic de recristallisation exothermique permet de doser la chlorite quand des facteurs correctifs liés à la granulométrie sont pris en compte (Yvon, 1980).

4.1.2. Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée

Cette méthode d'étude a été mise au point par J. Rouquerol et ses collaborateurs au centre de thermodynamique et de microcalorimétrie de Marseille (Rouquerol, 1970, 1987, 1989, 1992). Cette méthode permet de s'affranchir des effets dynamiques liés à la montée en température en asservissant la loi de chauffe à la vitesse de réaction qui est mesurée en particulier par la pression des gaz au dessus de l'échantillon. La consigne de pression est comprise entre 10^{-3} et 2 torr, les gaz sont évacués du système par l'intermédiaire d'une microfuite calibrée permettant une détermination quantitative des gaz libérés. Cette méthode permet de séparer dans de très bonnes conditions des effets qui ne seraient pas individualisables en ATG classique. (Grillet et al., 1988, Cases et al., 1991). Afin de conduire l'étude en fonction des gaz libérés, dans les nouvelles générations de cet appareil, les vitesses ne sont plus asservies à la pression totale mais à des pressions partielles déterminées par spectrométrie de masse (Rouquerol et al, 1992).

4.1.3. L'analyse thermique par spectroscopie de masse

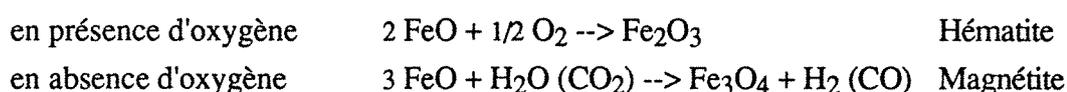
Cette méthode permet d'analyser qualitativement et quantitativement les différents gaz contenus par l'échantillon solide en fonction de leur température de libération. Ces gaz peuvent être de différentes sortes : 1) les gaz d'origine structurale qui sont essentiellement H_2O et CO_2 ainsi que leurs descendants s'il y a des réactions au cours de leur libération, 2) les gaz piégés dans des inclusions au sein du solide ou dans des lacunes structurales du réseau, 3) les gaz provenant de la désintégration de radionucléides tels que l'argon 40 couramment analysé pour la datation des roches.

Les gaz les plus souvent rencontrés sont H_2O , CO_2 , H_2 , CO , Ar , He , H_2S , N_2 et les gaz d'origine organique tels que CH_4 , C_2H_6 et autres composés en C_2 , C_3 et C_4 pour les molécules organiques légères.

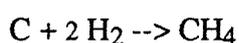
Les matières volatiles contenues dans les minéraux constitutifs des roches endogènes ont été analysées largement par Zimmermann (1971). En ce qui concerne les minéraux anhydres tels que quartz et feldspaths, la libération des gaz est réalisée en deux étapes : 1) en dessous de 600°C , libération des gaz contenus dans les inclusions fluides, 2) au dessus de 600°C , libération des gaz piégés dans le réseau entre autres H_2 , CO et CO_2 ainsi que du méthane éventuellement. Le gaz principalement libéré par les micas est l'eau qui provient de la réaction de déshydroxylation. Les autres gaz, mineurs, sont libérés en même temps que cette eau suivant un processus d'entraînement favorisé par les phénomènes de remobilisation atomique au sein de la maille cristalline. L'analyse des gaz contenus dans les minéraux argileux (Heller-

Kallai et al., 1988) révèle la présence de nombreux types de composés à base de soufre, d'azote de chlore, de fluor et de matière organique. Michot et al. (1990) ont montré que le talc présente une rétention particulière de composés azotés à l'origine de son hydrophobie naturelle.

En spectrométrie de masse, l'obligation de travailler sous un vide poussé (10^{-4} torr au maximum) a une conséquence importante sur la qualité des gaz libérés. En effet, lors d'une transformation en présence d'oxygène, le fer II structural est oxydé en fer III alors que sous vide, l'oxydation du fer II, réalisée par l'intermédiaire de l'eau ou du dioxyde de carbone issu du solide, engendre de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. La relation entre la quantité de fer contenu dans les chlorites et la libération d'hydrogène fut démontrée dès 1941 par Orcel et Renaud. L'influence de l'atmosphère sur le comportement du fer a été confirmée et analysée par magnétothermométrie par Escoubes et Karchoub (1977) qui ont mis en évidence les réactions suivantes :



De plus, il semble que la présence de carbone dans le solide, qu'il provienne de la décomposition de matière organique ou de graphite entraîne la formation de méthane suivant la réaction :



Les courbes obtenues par spectrométrie de masse peuvent, au même titre que celles obtenues par thermogravimétrie, faire l'objet d'une analyse cinétique (Zimmermann, 1971).

Le montage utilisé (figure 4.4.) a été réalisé par Mrs Zimmermann et Guyetan (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques). Il permet l'analyse des gaz libérés par séparation sélective de différentes fractions volatiles (Zimmermann, 1971, Zimmermann et al., 1988). L'analyse peut être effectuée entre 25 et 1200°C de manière dynamique par montée en température programmée ou de manière statique par paliers de températures. La séparation (figure 4.5.) entre les différentes fractions volatiles est effectuée à l'aide de pièges à azote liquide (-196°C) ou à alcool et azote liquide (-85°C). Suivant leur température de liquéfaction, les gaz sont ou non piégés. La fraction non piégée contenue dans la ligne peut être détendue dans un ballon de volume calibré en cas de pression trop importante. L'ensemble est thermostaté à 80°C afin d'éviter toute condensation sur les parois du système. La fraction à analyser est introduite par une microfuite calibrée vers la chambre d'ionisation du spectromètre de masse (THN 205 modifié). Cet appareil permet d'analyser les éléments de masses comprises entre 2 et 64. La réalisation d'un blanc avant chaque mesure permet, connaissant la pression totale du système, de calculer les pressions partielles des gaz analysés.

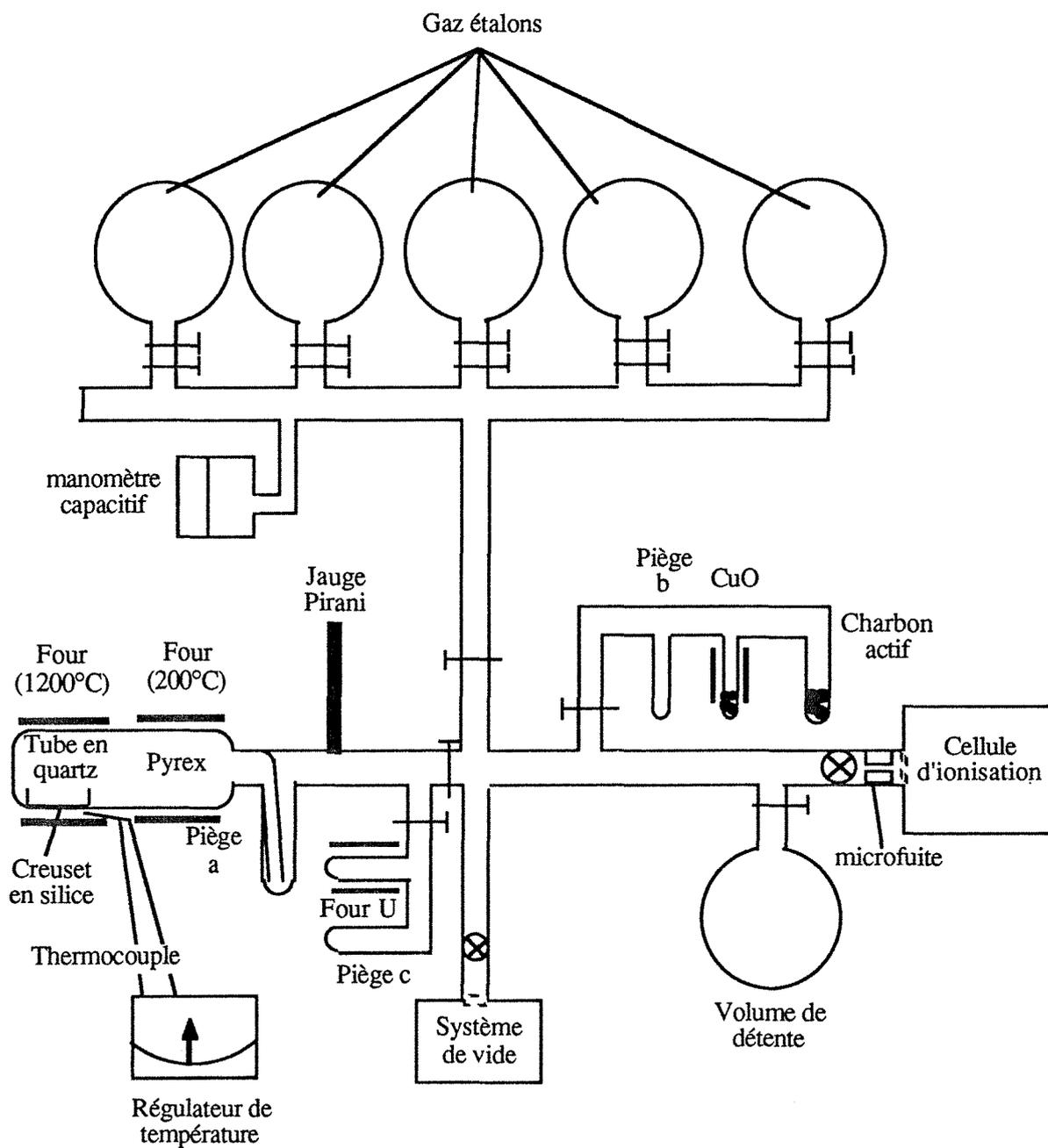


Figure 4.4. : Diagramme schématique de la ligne d'extraction et de séparation (d'après Michot, 1990).

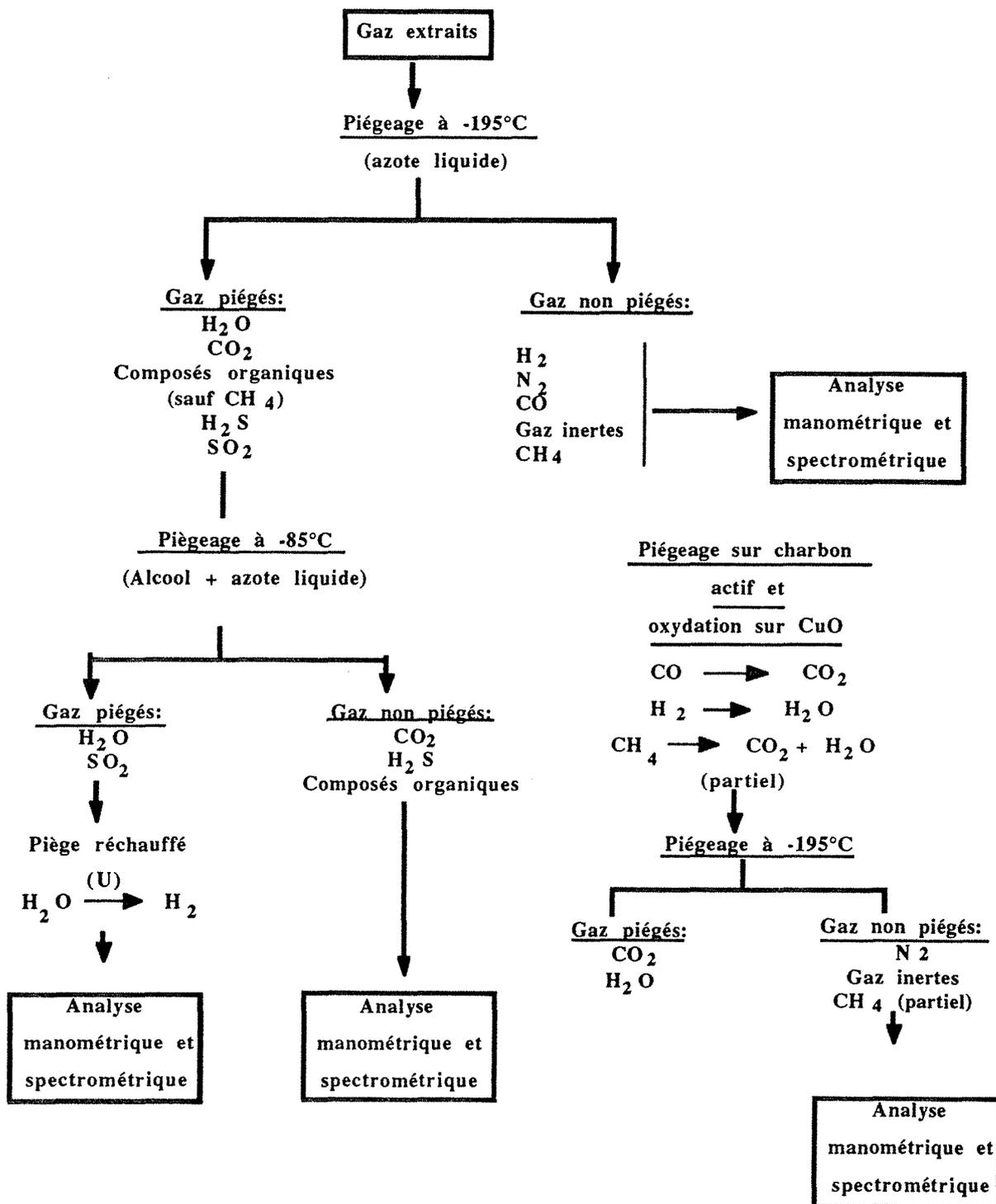


Figure 4.5. : Schéma du principe de la séparation des gaz en spectrométrie de masse (d'après Michot, 1990).

L'ensemble a été étalonné afin de réaliser une détermination quantitative de chaque fraction. Cependant, les résultats obtenus sur les composés organiques autres que le méthane restent approximatifs et indicatifs car les fractions mesurées proviennent essentiellement du craquage de molécules plus lourdes, soit au niveau de l'échantillon, soit au niveau de la chambre d'ionisation.

Des déterminations supplémentaires peuvent être effectuées par oxydation sur four à cuivre de certaines fractions telles CO en CO₂ afin de le différencier de l'azote. La quantité d'eau est mesurée de manière manométrique après réduction sur four à uranium.

4.1.4. Exploitation cinétique des analyses thermiques

4.1.4.1 Considérations générales

La plupart des concepts cinétiques utilisés pour modéliser les réactions à l'état solide dérivent du formalisme de la cinétique en milieu homogène, c'est à dire en phase liquide ou gazeuse. Ces processus sont alors décrits par des équations du type :

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (4.1)$$

avec $k(T) = A \cdot \exp(-E/RT)$ loi d'Arrhénius (4.2)

où t est le temps, α le degré d'avancement de la réaction, T la température absolue, A le facteur de diffusion, E l'énergie d'activation statistique du processus est en fait une variation d'enthalpie libre.

La difficulté majeure réside dans le choix de l'équation descriptive $f(\alpha)$. En ce qui concerne les phyllosilicates, la réaction de déshydroxylation précède l'élimination des molécules d'eau. La déshydroxylation est souvent considérée comme une réaction du premier ordre, d'équation :

$$d\alpha/dt = k(T) (1-\alpha) \quad (4.3)$$

L'équation de la cinétique du premier ordre est généralisable aux réactions d'ordres différents. Le formalisme classique issu de l'étude en phase fluide s'écrit sous la forme :

$$d\alpha/dt = k (1-\alpha)^n \quad (4.4)$$

De nombreuses études ont montré que ce formalisme peut être appliqué dans de bonnes conditions pour les verres et les polymères organiques cristallisés. Cependant, il est généralement inadapté au cas des réactions à l'état solide. En effet, les hypothèses de base conduisant à cette description supposent que la réaction observée est réalisée en milieu isotrope et homogène et qu'elle se déroule de manière délocalisée au sein du système. Or, en milieu solide, les conditions d'homogénéité et d'isotropie ne sont pas satisfaites : les positions des

atomes ou ions sont déterminées et rigides au sein de la particule, les liaisons chimiques ont des directions définies, il existe de nombreux défauts de composition, de texture, la surface et la forme du solide varient d'un cas à un autre, la température de la particule n'est généralement pas homogène... De plus, les réactions sont localisées au sein de la particule, les éléments issus de ces réactions peuvent réagir localement dans la structure et on observe souvent des fronts de propagation selon une, deux ou trois directions. Comme E est une valeur statistique, elle ne tient pas compte des réactions en plusieurs étapes ou de réactions simultanées comme c'est souvent le cas en milieu solide. Rien ne permet de dire que E est constant tout au long du processus.

Malgré tous ces défauts, il n'existe pas à l'heure actuelle de modèles prenant en compte tous ces paramètres où chaque solide est un cas particulier. Dans ces conditions, les modèles issus de l'étude des réactions en phase fluide sont utilisés pour essayer d'approcher les processus observés en milieu solide.

L'élimination des molécules d'eau est souvent une étape limitante du processus et les courbes gravimétriques peuvent alors être modélisées à partir d'équation de diffusion en prenant en considération la géométrie des particules (voir paragraphe 3.2.2.2):

diffusion selon une direction (x=épaisseur de la particule) $\alpha^2=(k/x)t$ (3.5)

diffusion selon deux directions (r=rayon de la particule) $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=(k/r^2)t$ (3.6)

diffusion selon trois directions (r=rayon de la particule) $(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}=(k/r^2)t$ (3.7)

Les transformations thermiques des sels halogénés (entre autre la fusion) est bien décrite par le formalisme d'Avrami-Erofeev (Christian, 1965) :

$$d\alpha/dt = n k^n T^{n-1} (1-\alpha) \quad (4.5)$$

Hancock et Sharp (1972) ont montré que cette formule permet de prendre en compte toutes les équations de la cinétiques pour des degrés d'avancement compris entre 0,15 et 0,5. De ce fait, il est actuellement préféré au formalisme classique pour l'étude des cinétiques de transformation des phyllosilicates. Les études récentes de cinétique des réactions à l'état solide tendent actuellement vers l'utilisation de cet unique formalisme (Redfern, 1987 (kaolins) ; Giampaolo et Putnis, 1989 (cordiérites) ; Dhupe et Gokarn, 1990 (hydroxydes de fer)).

Les paramètres cinétiques peuvent être déterminés de diverses manières :

- la méthode la plus utilisée mesure α en fonction du temps à température constante. L'opération est alors réalisée à diverses températures ce qui permet finalement de calculer A et E. De plus, en effectuant l'opération à différentes pressions, il est alors possible de déterminer les enthalpies et entropies d'activation.

- d'autres auteurs préfèrent travailler directement à partir de courbes de montée en température à vitesse constante. Cette méthode peut paraître avantageuse car elle permet à partir d'une seule courbe, de déterminer les paramètres obtenus par la méthode précédente en plusieurs courbes. Elle reste cependant beaucoup critiquée car cela implique de considérer n et E constants le long de la réaction, ce qui est en général contredit par les résultats obtenus par paliers.

- une autre méthode proposée par Reading (1988) consiste à réaliser une montée en température de telle manière que la vitesse de transformation, ou tout au moins de perte de masse, reste constante, méthode de type ATVTC.

Dans tous les cas, la difficulté majeure réside dans le choix des équations à utiliser pour modéliser les cinétiques. Les valeurs obtenues doivent en tout état de cause être considérées avec beaucoup de recul car elles sont fortement influencées par la méthode utilisée. Un bon test de validité consiste alors à déterminer ces paramètres par différentes méthodes.

4.1.4.2. Détermination des constantes cinétiques par transformation isotherme

Les méthodes isothermes consistent à réaliser des courbes de perte de masse en fonction du temps et à température constante. Il faut alors choisir le modèle cinétique le plus approprié afin de déterminer la valeur de k . E et A sont alors obtenus en répétant l'opération à différentes températures. Cette méthode suppose d'une part, que les mécanismes de transformation sont les mêmes quelle que soit la température et d'autre part, que seule la vitesse est contrôlée par la température. De plus, comme différentes prises d'échantillons sont nécessaires, ces prises doivent être aussi homogènes que possible afin de travailler dans les mêmes conditions de départ.

4.1.4.2.1. Formalisme classique

L'équation (4.4) peut être exprimée de la manière suivante :

$$\ln (d\alpha/dt) = \ln K + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (4.6)$$

La courbe $\ln (d\alpha/dt) = f(\ln(1-\alpha))$, si elle est linéaire, permet de calculer K (ordonnée à l'origine) et n (pente).

En pratique, il est quasiment impossible d'atteindre la température du palier avant que la réaction ne soit déjà commencée. Les calculs sont alors effectués en prenant comme origine le point de stabilisation de la température. Si la réaction est du premier ordre, la constante K est la même, sinon K doit être corrigé. S'il n'y a pas de perte de masse avant la température de consigne, l'équation cinétique peut s'écrire sous la forme :

$$d (\ln (M_{\text{inf}} - M)) / dt = M_{\text{inf}}^{1-n} K \quad (4.7)$$

En considérant la même courbe en prenant l'origine non plus à $t = 0$ mais $t_0 > 0$ correspondant à une perte de masse M_0 , alors on peut décrire cette partie de la courbe suivant l'équation :

$$d(\ln(M_{\text{inf}}^* - M^*)) / dt = M_{\text{inf}}^*{}^{1-n^*} K^* \quad (4.8)$$

avec $M_{\text{inf}}^* = M_{\text{inf}} - M_0$ et $M^* = M - M_0$. Comme le mécanisme n'est pas modifié $n=n^*$. Les membres de gauche des équations (4.7) et (4.8) étant identiques, l'identification des membres de droite permet d'obtenir la relation entre k et k^* soit :

$$\ln K = \ln K^* - (n-1) \cdot \ln(M_{\text{inf}} / M_{\text{inf}}^*) \quad (4.9)$$

La droite $1/T - \ln K^*$ permet de calculer A et ΔE .

4.1.4.2.2 Formalisme d'Avrami

Si m et k sont des variables indépendantes, l'équation (4.5) s'intègre sous la forme :

$$-\ln(1-\alpha) = (k \cdot t)^n \quad (4.10)$$

ou $\alpha = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (4.11)$

En transformant l'équation (4.11) sous la forme :

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \cdot \ln t + n \cdot \ln k \quad (4.12)$$

En portant le membre de gauche de l'équation (4.12) en fonction de $\ln(t)$, on obtient n à partir de la pente d'où, la valeur de $\ln(k)$ à partir de l'ordonnée à l'origine. Par changement de variable dans l'équation (4.10), en posant $u = t^n$, on se ramène à une équation du premier ordre de constante k^n . La valeur de k est donc indépendante de la perte de masse obtenue avant l'arrivée au palier. Les valeurs de A et E sont alors calculées comme dans le cas précédent.

4.1.4.2.3. La méthode de Burke

Les deux méthodes précédentes ont le défaut de calculer une unique valeur de E pour l'ensemble de la réaction. Lors de réactions à l'état solide, les transformations ont lieu généralement par étapes successives et donc E varie en fonction du degré d'avancement de la réaction. Burke (1965) a proposé une méthode de détermination de $E(\alpha)$ indépendante de la fonction $f(\alpha)$ en exprimant l'équation (4.1) pour une valeur de $\alpha=y$ sous la forme :

$$t_\alpha = k^{-1} \int_0^\alpha f^{-1}(\beta) d\beta \quad (4.13)$$

Pour une valeur de α donnée, t_α est proportionnel à k^{-1} et permet d'établir les équations suivantes :

$$t_\alpha = A^{-1} \cdot \exp(E/RT) \times \text{constante} \quad (4.14)$$

d'où $\ln t_\alpha = \text{constante} - \ln A + E/RT \quad (4.15)$

Sur les courbes $\alpha - t$, on relève alors les valeurs de t_α à α constant, les courbes $\ln t_\alpha - 1/T$ permettent alors de déterminer les valeurs de $E(\alpha)$.

4.1.4.3. Détermination des constantes cinétiques par gradient de température

4.1.4.3.1. Méthodes thermogravimétriques

Il est possible de déterminer les paramètres cinétiques de la loi d'Arrhénius lors du suivi de la variation de masse d'un échantillon au cours d'une analyse thermopondérale à vitesse de montée en température constante. Cette détermination ne peut être malheureusement menée à bien qu'en introduisant une hypothèse restrictive : n reste constant le long de la réaction, ce que les méthodes par paliers contredisent généralement.

Si l'ordre de la réaction est fixé à 1, le formalisme classique et le formalisme d'Avrami conduisent à la même équation (4.3). Soit α le degré d'avancement, en écrivant que la température croît linéairement avec le temps :

$$T = g.t + b \quad (4.16)$$

avec T , température en Kelvin et t , temps en secondes d'où :

$$g.dt = dT \quad (4.17)$$

Des équations 4.2, 4.3 et 4.17 on tire :

$$g.d\alpha/dT = (1-\alpha).A.exp(-E/RT) \quad (4.18)$$

$$\text{ou} \quad \ln \left(\frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha)} \right) = \ln (A/g) - E/RT \quad (4.19)$$

Si la déshydroxylation est une réaction du premier ordre alors la courbe $1/T - \ln((g.d\alpha/dt)/(1-\alpha))$ permet de calculer A et E .

L'introduction de l'ordre des réactions dans les deux modèles est possible. Seulement, n ne peut être obtenu directement comme c'est le cas avec les méthodes isothermes. On est contraint à tester différentes valeurs de n pour trouver la plus adaptée ou de la poser à priori égale à celle obtenue par la méthode des paliers. Dans cette recherche, l'expérience de l'opérateur et les méthodes de test qu'il utilise peuvent avoir de grandes conséquences sur les résultats obtenus. On peut néanmoins donner les équations suivantes :

$$\ln \left(\frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha)^n} \right) = \ln (A/g) - E/RT \quad (4.20)$$

pour le formalisme classique et :

$$\ln \left(-\ln (1-\alpha)^{1/n} \right) - \ln (T-T_i) = \ln (A/g) - E/RT \quad (4.21)$$

avec T_i la température de début de réaction pour le formalisme d'Avrami (Bagchi et Sen, 1981).

Si ces méthodes permettent d'obtenir A et E en une seule expérience, elles restent très critiquées à cause des hypothèses qu'elles supposent.

4.1.4.3.2. La méthode dite du recuit linéaire.

Cette méthode a été proposée par Dienes et Vineyard (1957) pour étudier, en physique du solide, le recuit des défauts provoqués par les radiations. En minéralogie, elle a été utilisée dans l'étude de la diffusion des gaz rares dans les minéraux (Gerling et al., 1963) et de la libération des gaz d'inclusions solides des minéraux et de thermolyse des phyllosilicates (Zimmermann, 1971).

Cette méthode est fondée sur la réalisation de thermogrammes à différentes vitesses de montée en température. On montre alors facilement que, à partir du formalisme classique, et quel que soit l'ordre de la réaction, on peut calculer l'énergie d'activation à partir des valeurs de vitesse de montée en température g_1 et g_2 et de la température des maxima de réaction T_1 et T_2 obtenus à partir des thermogrammes différentiels :

$$E = R \frac{(\ln (g_1 / g_2) - 2 \ln (T_1 / T_2)) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \quad (4.22)$$

Les valeurs de E estimées par cette méthode sont très sensibles aux erreurs de détermination des températures de maximum de cinétique. Un calcul d'erreur montre que cette erreur dépend essentiellement de l'erreur sur la différence $T_1 - T_2$ (Zimmermann, 1971).

4.1.4.3.3. Méthodes thermodifférentielles

Le signal enregistré en ATD est la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte thermiquement. Dans ces conditions, l'intégration du signal thermodifférentiel est homogène à une énergie. Pour différentes vitesses de montée en température, la surface d'un pic est constante si l'intégration est calculée par rapport au temps ; si elle est calculée par rapport à la température, la surface d'un pic est alors proportionnelle à la vitesse de montée en température.

Comme cela a été signalé précédemment, les valeurs obtenues en ATD sont fonction de nombreux paramètres liés à l'appareillage. De nombreuses théories ont été développées afin de tenir compte de la forme et de la composition du support de l'échantillon, des thermocouples... Dans tous les cas, il faut effectuer un étalonnage du système à partir de matériaux dont les énergies d'activation sont connues. La surface d'un pic (endo ou exo) est alors proportionnelle à l'énergie d'activation. De nombreux auteurs ont montré que, pour obtenir des résultats reproductibles dans de bonnes conditions, il faut diluer l'échantillon avec trois fois sa masse en produit de référence. Cette méthode ne permet cependant pas d'approcher l'ordre ni le facteur de diffusion.

Un autre paramètre plus qualitatif, le Slope Ratio (définition figure 4.3.), exploite la symétrie des pics d'ATD mais ne peut être relié pour le moment aux constantes cinétiques. Yvon (1974) montre que le slope ratio peut être relié de manière empirique au degré d'avancement α au maximum du pic :

$$SR = \frac{\alpha_{\max}}{1-\alpha_{\max}} \quad (4.23)$$

De nombreuses formules ont été établies afin de déterminer l'ensemble des paramètres cinétiques des réactions à partir des courbes d'analyse thermique différentielle (Wendlandt, 1974b, Poinsignon et al., 1982). Elles ne seront pas développées et testées dans ce travail. De même, la méthode du recuit linéaire à été appliquée à partir des courbes d'analyse thermique différentielle (Wendlandt, 1974b).

4.1.4.4. Conclusions

L'analyse cinétique des transformations à l'état solide reste délicate et controversée à cause des nombreuses hypothèses et simplifications qu'elle implique. Aucune théorie ne permet pour le moment de gérer les transformations à plusieurs étapes comme cela se produit souvent dans le domaine des minéraux hydroxylés. Malgré tout, ce type d'analyse reste couramment effectué car elle permet de comparer des produits de minéralogie proche.

4.2. Analyse des propriétés structurales

Les transformations d'un minéral lors d'un traitement thermique entraînent des modifications de sa composition chimique et de sa structure. Il faut alors faire appel aux méthodes d'analyses spectroscopiques afin d'étudier l'ensemble de ces modifications. Ces méthodes sont fondées sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec la substance étudiée. L'ensemble de ces ondes, leur domaine d'existence ainsi que les phénomènes qui y sont liés sont décrits tableau 4.2. Elles permettent d'étudier l'ordre ou le désordre structural à longue distance (diffraction des rayons X ou des électrons) ou de manière plus locale (spectrométries InfraRouge, Visibles et UltraViolet, Résonances Magnétique Nucléaire et Para-électronique).

Energy	Wavelength	Frequency	Regions	Phenomena causing absorption
$\log_{10} E$ (eV)	$\log_{10} \lambda$ (m)	$\log_{10} \nu$ (Hz)		
5	-11	20	γ radiation	Nuclear transitions
4	-10	19		
3	-9	18	X radiation	Core electrons transitions
2	-8	17		
1	-7	16	vacuum ultraviolet	Loss of valency electrons
0	-6	15	ultraviolet	Valency electron transitions
-1	-5	14	visible	
-2	-4	13	infrared	Molecular vibrations
-3	-3	12	far infrared	
-4	-2	11	microwave	Molecular rotations
-5	-1	10		
-6	0	9	radio frequency	Electron spin resonance
-7	+1	8		
-8	+2	7		
-9	+3	6		
-10	+4	5	radio frequency	Nuclear spin resonance
		4		

Tableau 4.2. : Spectres énergétiques, nomenclature et phénomènes mis en jeu par les ondes électromagnétiques (d'après Calas et Hawthorne, 1988).

4.2.1. Diffraction des Rayons X

La spectrométrie de diffraction des rayons X, permet d'analyser les minéraux à l'échelle de la maille cristalline. Cette méthode est particulièrement intéressante dans l'étude et le suivi des changements de phase qui surviennent lorsqu'un minéral est soumis à un traitement thermique. Elle permet de déterminer les phases cristallisées qui apparaissent au détriment de la phase initiale, d'en analyser le degré de cristallinité et dans les cas favorables, d'en déterminer les paramètres de maille élémentaire. Cependant, lorsque les transformations engendrent des phases non cristallisées il devient impossible de les détecter ni de les analyser par cette méthode, comme c'est le cas pour le métakaolin issu de la déshydroxylation de la kaolinite ou pour la cristobalite issue de la déshydroxylation du talc.

La théorie de diffraction des rayons X est bien établie (Guinier, 1964). Elle permet, dans les cas favorables, de calculer la position et la proportion des différents atomes de la maille par simulation des spectres expérimentaux.

4.2.1.1. Conditions de diffraction

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargées électriquement et principalement par les électrons. Les solides peuvent donc être considérés comme la seule distribution de densités électroniques. Dans les solides cristallins, où les objets diffusants sont disposés de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On parle alors de diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives. Ces conditions peuvent être exprimées de différentes façons dont la loi de Bragg qui relie l'angle de réflexion θ à la distance interréticulaire d :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.24)$$

où n est l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Cette formule permet de déterminer les équidistances caractéristiques de l'objet périodique analysé. L'intensité des raies obtenues mais surtout leur forme (largeur à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine d'interaction élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, de changements d'orientation... Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être mesuré à partir de la formule de Scherrer (1918) :

$$D_{hkl} = \frac{k' \lambda}{2l_{hkl} \cos \theta} \quad (4.25)$$

où D_{hkl} est la longueur de cohérence selon la direction $[hkl]$, et l_{hkl} la largeur angulaire à mi-intensité de la réflexion considérée.

4.2.1.2. Simulation de spectres expérimentaux

Comme nous l'avons montré précédemment, une réflexion selon un axe considéré est fonction de la périodicité des positions atomiques selon cet axe, de la taille et de la forme de l'objet diffractant. L'intensité diffractée s'écrit sous la forme :

$$I(\vec{s}) = F^2(\vec{s}).G(\vec{s}) \quad (4.26)$$

\vec{s} est le vecteur de diffusion considéré dans le réseau réciproque, G, une fonction de modulation qui décrit le mode de succession et le nombre de plans diffractants et F, le facteur de structure qui est la transformée de Fourier de la maille. C'est une grandeur complexe qui dépend de la nature, de la cote des atomes dans la maille d'expression :

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^{j=n} f_j e^{2\pi i (\vec{s} \cdot \vec{r}_j)} \quad (4.27)$$

f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j. Il dépend de la nature de l'atome et de \vec{s} . \vec{r}_j est le vecteur position de l'atome j. Les facteurs de diffusion atomique sont obtenus sous forme tabulée. Lorsque les spectres sont calculés selon une seule direction, le facteur de structure dépend seulement de la composante de \vec{r}_j selon cette direction.

La simulation des spectres de diffraction est particulièrement intéressante lorsque l'objet à analyser est constitué d'une interstratification de deux phases distinctes selon un axe donné, ce qui est souvent le cas pour les phyllosilicates. Par exemple, dans certaines conditions, la transformation de la chlorite conduit à la formation d'interstratifiés. Pour de telles simulations, d'autres facteurs entrent en jeu. Ils peuvent être analysés en termes de probabilités :

- 1) les probabilités d'existence W_i des phases i. Cela correspond aux proportions relatives.
- 2) les probabilités conditionnelles P_{ij} de passer d'un feuillet de type i à un feuillet de type j.

Pour deux types de feuillets A et B, le mode d'empilement est décrit par l'ensemble des variables $W_A, W_B, P_{AA}, P_{AB}, P_{BA},$ et P_{BB} et des contraintes :

$$W_A + W_B = 1$$

$$P_{AA} + P_{AB} = 1$$

$$P_{BA} + P_{BB} = 1$$

$$W_A = W_A P_{AA} + W_B P_{BA}$$

$$W_B = W_B P_{BB} + W_A P_{AB}$$

Mering et al (1949) ont montré que l'expression finale de l'intensité diffractée, selon une direction (00l), par une poudre partiellement orientée s'exprime sous la forme :

$$I_{00l}(z) = \frac{K}{z^2} \sum_{j=1}^{n-1} \text{trace Re}\{[F].[W].[R]\} \quad (4.28)$$

où K est une constante fonction de l'aire de la maille plane et de la loi d'orientation naturelle des particules au sein de la poudre, n, le nombre de feuillets empilés, [F], la matrice des

facteurs de structure, [W], la matrice diagonale dont les éléments représentent les proportions relatives de chaque type de feuillet et [R] une matrice qui prend en compte le déphasage entre un feuillet et son $j^{\text{ème}}$ voisin :

$$[R] = [I] + \frac{2[Q]}{[I]-[Q]} + \frac{2}{n} \frac{[Q]^{n+1} - [Q]}{([I] - [Q])^2} \quad (4.29)$$

[I] est la matrice identité et [Q] le produit matriciel $[\varphi][P]$ avec $[\varphi]$ la matrice diagonale où chaque élément exprime le déphasage du feuillet correspondant et [P] la matrice des probabilités conditionnelles.

Pour plus de détails sur l'obtention et l'utilisation de ces formules, on pourra se reporter à la thèse de Besson (1980) ou à l'ouvrage de Drits et Tchoubar (1990).

Au point de vue pratique, les cotes des atomes utilisées pour les simulations de spectres de chlorite sont tirées de l'article de Brown et al (1962), les tables de facteurs de diffusion atomique sont tirées de Ibers (1962).

4.2.1.3. Spectres des phases de référence

4.2.1.3.1. Le talc et la chlorite

Les caractéristiques des principales raies diffractées par le talc et la chlorite sont consignées tableau 4.2. Ces caractéristiques varient peu pour le talc pour lequel la variabilité chimique est limitée. De plus, les différents polytypes du talc ne présentent que peu de différences structurales. Par contre, pour la chlorite, de nombreux auteurs ont déterminé des relations statistiques entre les substitutions (tétraédriques et octaédrique) et les caractéristiques structurales qui en découlent. Deux ensembles de relations **empiriques** ont été établis :

- les relations entre **taux de substitution du silicium** par l'aluminium (x) et d(001) :

Hey (1954) : $d(001) = 14,38\text{Å} - 0,23x - 0,05 \text{Fe}^{3+} + 0,05 \text{Mn}$ (4.30)

Brindley (1961) : $d(001) = 14,55\text{Å} - 0,29x$ (4.31)

Kepezhinskas (1965) : $d(001) = 14,648\text{Å} - 0,378x$ (4.32)

Rausell-Colom et al (1991) : $d(001) = 14,359\text{Å} - 0,0905^{\text{IV}}\text{Al} - 0,035^{\text{VI}}\text{Al} - 0,0201\text{Fe}^{2+} + 0,0938\text{Cr}^{3+} + 0,0283\text{Mn}^{2+} - 0,0519\text{Li}^+$ (4.33)

Les formules de Brindley et Kepezhinskas sont directement utilisables et c'est cette première qui est la plus communément employée. Cependant, Bailey (1972, 1975) considère que les erreurs sur x sont de l'ordre de 7 à 10%, Whittle (1986) a observé que la formule de Brindley a tendance à surestimer le taux de substitution du silicium par l'aluminium. La formule de Rausell-Colom et al. (1991) intègre les substitutions tétraédriques et octaédriques. Les auteurs considèrent que l'erreur standard liée au calcul de d(001) est de 0,032. Cette formule ne permet cependant pas de remonter aux formules structurales à partir des spectres de diffraction. On peut néanmoins l'utiliser comme contrainte dans un système de calcul de norme ou comme test de vérification à postériori.

• Les relations entre **taux de substitutions octaédriques** et le paramètre b :

Le paramètre b peut être estimé à partir de la raie (060). La variabilité de ce paramètre est très généralement liée à la substitution du magnésium par le fer II. Bailey (1972,1975) a montré que les meilleurs résultats sont obtenus en tenant compte de tous les métaux de transition :

$$\text{Engelhardt (1942)} \quad : \quad b = 9,22\text{\AA} + 0,028\text{Fe}^{2+} \quad (4.34)$$

$$\text{Shirozu (1958)} \quad : \quad b = 9,210\text{\AA} + 0,039(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}) \quad (4.35)$$

$$\text{Brindley (1961)} \quad : \quad b = 9,210\text{\AA} + 0,037(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}) \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \text{Kepezhinskis (1965)} \quad : \quad & b = 9,3466\text{\AA} - 0,0094\text{Mg} - 0,0195\text{Si} - 0,022^{\text{VI}}\text{Al} \\ & - 0,0208\text{Fe}^{3+} + 0,024\text{Fe}^{2+} \end{aligned} \quad (4.37)$$

D'après Bailey (1972, 1975), ces formules permettent d'estimer les quantités de Fe^{2+} et atomes équivalents à 0,1 atome près.

Toutes ces relations sont purement empiriques et leur utilisation reste dangereuse.

Les intensités des raies basales sont aussi affectées par les substitutions, surtout par la distribution du fer dans les deux feuilletts octaédriques (Brown et Brindley, 1980).

Talc			Clinochlore		
hkl	d obs Å	I	hkl	d obs Å	I
001	9,31	100	001	14,2	90
002	4,67	20	002	7,1	100
020	4,55	60	003	4,72	40
003	3,120	90	004	3,535	90
$200;\bar{1}31$	2,592	20	005	2,83	20
$\bar{1}31;131$	2,481	30	$20\bar{1};130;114$	2,665	10
	2,227	8	$20\bar{2};131$	2,592	55
	2,122	6	$201;13\bar{2}$	2,550	60
	2,071	3	$20\bar{3};132$	2,445	55
004	1,873	8	$202;13\bar{3}$	2,387	45
	1,722	6	$20\bar{4};133$	2,262	30
	1,563	3	007	2,02	10
060	1,524	30	$204;13\bar{5}$	2,005	40
			$20\bar{6};135$	1,882	20
			$205;13\bar{6}$	1,824	15
			$206;13\bar{7}$	1,662	20
			$20\bar{8};137$	1,564	40
			$060;33\bar{1}$	1,543	65

Tableau 4.3 : Données de diffraction des rayons X (poudres) du talc (JCPDS 29-1493) et d'un clinochlore (Bailey, 1988).

4.2.1.3.2. Les phases de recristallisation

Les raies principales sont consignées dans les tableaux 4.3 et 4.4.

Les paramètres structuraux des phases de recristallisation (enstatite, forstérite et spinelle) sont eux aussi influencés par les substitutions du magnésium par le fer. Comme pour la chlorite, des relations empiriques ont été établies entre les paramètres structuraux et le taux substitution des sites octaédrique par le fer. On citera pour exemple :

• Pour la **forstérite** :

Yoder et Sahama (1957) modifié par Agterberg (1964) valable pour une composition Fo₃₀ à Fo₁₀₀ :

$$\text{Fo(mol\%)} = 4088,89 - 1442,22 \cdot d_{130}$$

Jambor et Smyth (1964) - Agterberg (1964) valable pour une composition Fo₃₀ à Fo₁₀₀ :

$$\text{Fo(mol\%)} = 4151,46 - 3976,45 \cdot d_{174}$$

Fisher et Medaris (1969) ont déterminé, pour des forstérites de synthèse la formule :

$$\text{Fo(mol\%)} = 15,8113 \cdot \sqrt{3,0358 - d_{130}} - 7,2250$$

• Pour le spinelle, Mikheev (1955, 1957) a établi une formule générale liant le paramètre *a* des spinelles au rayon ionique des cations :

$$a = 5,778 + 0,95 r^{2+} + 2,79 r^{3+}$$

Enstatite			Clinoenstatite			Protoenstatite		
hkl	d obs Å	I	hkl	d obs Å	I	hkl	d obs Å	I
020	4,41	20	020	4,41	6	211	3,24	20
121	3,30	10	021	3,28	25	220, 121	3,17	100
420	3,17	75	220	3,17	30	310	2,908	40
221	3,15	50	221	2,976	75	221	2,726	20
321	2,936	2	310	2,873	100	102,311	2,551	30
610	2,878	100	131	2,538	14	202	2,305	20
511	2,822	8	202	2,518	18	240,141	1,975	20
131	2,530	18	002	2,452	30	331	1,968	20
521	2,468	10	22 $\bar{1}$	2,431	18	431,150	1,716	13
531	2,092	10	331	2,115	30	023	1,642	20

Tableau 4.4. : Données de Diffraction des rayons X (poudre) de l'enstatite (JCPDS 19-768), de la clinoenstatite (JCPDS 19-769) et de la protoenstatite (JCPDS 11-273).

Forstérite			Spinelle		
hkl	d obs Å	I	hkl	d obs Å	I
020	5,10	50	111	4,66	35
110	4,30	10	220	2,858	40
021	3,883	70	311	2,437	100
101	3,723	10	400	2,020	65
111	3,476	10	422	1,650	10
120	3,478	20	511	1,555	45
121	3,007	10	440	1,429	55
002	2,992	10			
130	2,768	60			
131	2,512	70			
112	2,458	100			
041	2,347	20			
210	2,316	10			
122	2,269	40			
140	2,250	30			
220,211	2,161	10			
150	1,876	20			
222	1,750	40			
240	1,740	10			
123	1,731	10			
241	1,671	10			
061	1,636	10			

Tableau 4.5. : Données de Diffraction des rayons X (poudre) de la forstérite (JCPDS 7-74) et du spinelle (JCPDS 21-1152).

4.2.1.4. Méthode expérimentale

Les spectres de rayons X ont été réalisés au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques par F. Lhote et J. P. Huriot. Deux montages ont été utilisés :

* Un appareil Jobin-Yvon Sigma 2000 opérant par réflexion et utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

* Le montage décrit par Berend (1990) qui permet de travailler en chambre de pression et de température (25 à 700°C) contrôlées utilisant un tube au cobalt ($\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$) et un détecteur courbe. Ce montage permet de comparer les intensités des différentes réflexions d'un même échantillon dans différentes conditions de pression et de température et d'étudier les cinétiques des transformations.

4.2.2. Spectroscopie InfraRouge

Dans les conditions normales de température, les atomes et groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectrophotométrie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides cristallisés comme amorphes, aux liquides et aux gaz et est sensible aux éléments de faible masse atomique ce qui en fait toute sa puissance tant pour l'analyse qualitative que quantitative.

Cette méthode est donc particulièrement intéressante pour l'analyse de la nature et de l'évolution de l'eau d'hydratation et de constitution des phyllosilicates lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques. Sa mise en œuvre facile permet un contrôle rapide des transformations ainsi engendrées.

4.2.2.1. Spectres d'interférométrie InfraRouge des minéraux de référence

4.2.2.1.1. Le talc et la chlorite

a) Le talc :

Les principales bandes du talc et leur affectation sont présentées tableau 4.6. Dans le domaine $3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, les différentes bandes de valence des hydroxyles structuraux rendent compte de la substitution du magnésium par d'autres cations divalents (R^{2+}). Les positions des bandes en fonction de l'environnement cationique des hydroxyles sont consignées tableau 4.7 (Wilkins et Ito, 1967). Des relations établies par Veder (1964) à partir de l'étude infrarouge de micas (et confirmées par Wilkins et Ito, 1967) permettent de calculer le nombre de substituants x pour trois sites à partir de la mesure des intensités des différentes bandes et en considérant une distribution aléatoire des différents substituants R (Tableau 4.7, dernière ligne).

Position cm ⁻¹	Affectation
3676 - 3620	OH Valence
1040	Si-O Valence ⊥ v ₁
1014	Si-O Valence // v ₃
687	Si-O déformation ⊥ v ₂
669	Mg-OH Déformation

Tableau 4.6 : Principales bandes d'absorption IR du talc et affectation (Evans et Guggenheim, 1988).

R ²⁺	Mg Mg Mg	Mg Mg R	Mg R R	R R R
Fe	3678	3664	3646	3624
Ni	3677	3663	3646	3625
Mn	3677	3664	3650	-
Cu	3676	3670	3664	3656
Intensités	1	3 x / (1-x)	3 {x / (1-x)} ²	{x / (1-x)} ³

Tableau 4.7. : Fréquence (cm⁻¹) des différentes bandes de valence des hydroxyles structuraux du talc en fonction de la nature des cations environnants R (Wilkins et Ito, 1967) et relations de Veder (1964) entre les intensités et le nombre de substituants x par demi maille.

b) La chlorite :

De par sa nature chimique plus complexe, la chlorite présente plus de bandes caractéristiques que le talc. On peut diviser le spectre en quatre domaines :

- le domaine 3700 - 3400 cm⁻¹ : ce sont les bandes de valence des hydroxyles structuraux. Les chlorites magnésiennes présentent en général trois bandes (Shirozu, 1980 et 1985). La première correspond aux hydroxyles du feuillet 2:1 et est localisée vers 3676 cm⁻¹. Les deux autres sont caractéristiques des OH du feuillet hydroxyde ; elles sont larges car liées par liaison hydrogène aux oxygènes du réseau tétraédrique. La première (vers 3560 cm⁻¹) correspond à un OH lié à l'oxygène d'un groupe Si-O-Si et la seconde (vers 3420 cm⁻¹) à un OH lié à l'oxygène d'un groupe Al^{IV}-O-Si. D'après Shirozu (1985) il existe une quatrième bande, correspondant à un OH lié à l'oxygène d'un groupe Al^{IV}-O-Al^{IV}, qui est généralement masquée sous les autres. Shirozu (1980, 1985) a pu établir la formule empirique suivante :

$$\frac{E_{3420}}{E_{3560} + E_{3420}} = 0,078 + 0,3x \quad (4.38)$$

avec E_i, l'intensité de la bande i et x le nombre d'aluminiums tétraédriques pour quatre sites tétraédriques. Les fréquences des bandes de valence des OH du feuillet hydroxyde reflètent la composition chimique de celui-ci.

- vers 1000 cm^{-1} où les bandes correspondent aux vibrations de valence du réseau tétraédrique.

- le domaine $850 - 650\text{ cm}^{-1}$ avec des bandes vers $827, 750$ et 670 cm^{-1} correspondant respectivement aux déformations $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ (Farmer, 1974), de $(\text{SiAl})\text{O--OH}$ du feuillet hydroxyde (Shirozu et al., 1982) et à la combinaison de trois vibrations de déformation du réseau et d'un OH (Shirozu et al., 1982). La fréquence de la bande à 670 cm^{-1} est sensible à la composition des couches octaédriques et il est possible d'estimer le rapport $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ à partir de cette fréquence (Figure 4.6, Shirozu, 1985).

- le domaine $450\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ correspondant à une vibration de déformation du réseau et de translation des OH (Farmer, 1974).

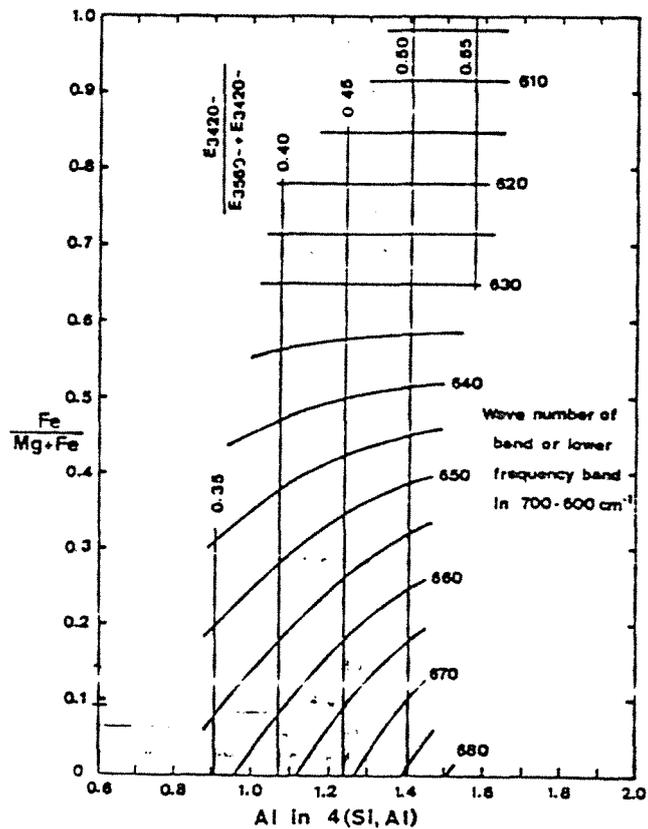


Figure 4.6 : Abaque de détermination de la composition des couches octaédriques des chlorites ferro-magnésiennes par spectroscopie infrarouge (Shirozu, 1985).

4.2.2.1.2. Les phases hautes températures

Les bandes caractéristiques de l'enstatite, de la forstérite et de la cristobalite sont les suivantes (Van der Marel et Beutelspacher, 1976) :

- enstatite : 1060, 1010, 965, 923, 860, 760, 743, 720, 690, 650 et 560 cm^{-1} . La présence d'hydroxyles correspondant à des défauts de cristallisation se traduit par des bandes de fréquences 3685 et 3650 cm^{-1} .

- forstérite : 986, 885, 839, 607 et 503 cm^{-1} .

- cristobalite : 1200, 1166, 1098, 792 et 622 cm^{-1} .

4.2.2.2. Méthodes expérimentales

Les spectres ont été réalisés au laboratoire à l'aide d'interferomètres infrarouge à transformée de Fourier IFS88 (Bruker). Les analyses ont été réalisées en transmission et/ou en réflexion diffuse.

4.2.2.2.1. Analyses par transmission

L'échantillon étudié est dilué dans du bromure de potassium à raison de 2 mg pour 150 mg de KBr. Après homogénéisation, le mélange est pastillé à $5 \cdot 10^8$ Pa. Cette pastille est alors analysée en transmission à l'aide d'un détecteur Mercure-Tellure-Cadmium (MCT) entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Outre les spectres conventionnels, il est possible d'analyser les pastilles de manière ponctuelle avec un microscope à source infrarouge avec une résolution de 20 μm . Les pastilles peuvent en plus être analysées sous vide et à haute température dans une chambre prévue à cet effet. Cependant, ce dernier accessoire n'a pas permis, dans le cadre de cette étude, d'aller au delà de 500°C, entre autre à cause du support de KBr qui se volatilise facilement.

4.2.2.2.2. Analyses par réflexion diffuse

L'échantillon est dilué dans le KBr à raison de 70 mg d'échantillon pour 370 mg de KBr. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de s'affranchir de l'orientation et des éventuelles réactions liées au pastillage.

De la même manière qu'en transmission, il est possible de réaliser les spectres en cellule de pression et de température contrôlées. La température maximale est de l'ordre de 600°C en présence de KBr et de 700°C en absence de KBr. Le problème de cette cellule est le contrôle

exact de la température de la surface de la préparation analysée. En effet, elle peut être inférieure de plus de 100°C à la température du coeur de l'échantillon où se trouve le thermocouple de mesure. La mesure de la température de manière indépendante par un thermocouple placé à la surface de la préparation permet de dresser un abaque de correspondance entre la température du coeur et la température de surface pour un échantillon donné. Cette correction est de bonne qualité dans le cas d'échantillons dilués dans du KBr. Lorsque l'échantillon est analysé sans KBr, ce qui peut s'avérer important lorsque l'on travaille à haute température et que le KBr réagit avec l'échantillon, les valeurs de températures sont malheureusement plus qu'approximatives.

4.2.3. Spectroscopie UV-Visible-Proche IR

La spectrométrie UV-Visible consiste à réaliser les spectres d'absorption des photons en fonction de leur énergie ou de leur fréquence de vibration. Le domaine spectral considéré est situé entre 200 et 400 nm pour la région ultraviolette, entre 400 et 800 nm pour la région visible et entre 800 et 2200 nm pour le proche infrarouge. Quatre phénomènes principaux sont à l'origine de l'absorption de ces photons (Rossman, 1988, Vaughan, 1990, Manceau, 1990):

- 1) les transitions électroniques des orbitales *d* des ions de la première rangée des éléments de transition : Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} ;
- 2) les transitions électroniques ligand \rightarrow métal et métal \rightarrow métal ;
- 3) les transitions électroniques entre le sommet de la bande de valence et le fond de la bande de conduction surtout observées avec les minéraux sulfurés;
- 4) les harmoniques de vibrations telles que celles observées dans le proche infrarouge pour les groupes OH et H_2O .

Dans le cadre de notre étude, le fer est le principal élément susceptible d'induire l'absorption, suivant les deux premiers phénomènes, dans le domaine spectral considéré. Le fer est aussi le principal facteur de coloration des silicates.

4.2.3.1. Transitions des électrons *d*

Ces transitions mettent en jeu le réarrangement des électrons des orbitales *d* des ions impliqués lorsqu'ils sont excités par des photons visibles. Ce sont ces transitions qui sont à l'origine de la coloration des minéraux. Les bandes d'absorption observées sur les spectres permettent de déterminer la configuration électronique de l'élément excité ainsi que le degré de symétrie dans lequel il se trouve. L'ensemble des transitions ainsi que leurs conditions d'existence sont décrites par les théories du champ cristallin (Mac Millan et Hess, 1988).

Selon ces théories, les transitions électroniques de l'ion Fe^{3+} sont interdites de spin. C'est pour cela que les minéraux contenant du fer III dilué sont en général faiblement colorés. Les

spectres de ces minéraux présentent généralement une bande intense (vers 440 nm) et deux bandes larges de faible intensité (vers 630 et 860 nm). Ces dernières sont sensibles à l'environnement immédiat du fer et sont souvent utilisées pour déterminer les différentes espèces et polymorphes d'oxy-hydroxydes de fer. De manière générale, seule la bande à 440 nm est identifiable. Quand la concentration en Fe^{3+} est importante ou lorsqu'ils sont structurés par paires, les interactions antiferromagnétiques entre Fe^{3+} entraînent l'augmentation importante de l'absorption comme c'est le cas par exemple pour l'hématite. Quand le fer III est localisé dans des sites tétraédriques, l'absorption est plus intense car la symétrie des sites est différente.

L'ion Fe^{2+} est généralement localisé dans des sites octaédriques relativement réguliers. Son spectre consiste en une paire de bandes localisées dans le proche infrarouge vers 1000 nm. Dans cette région spectrale, les spectres sont souvent plus compliqués s'il existe différents sites occupés par du fer II. D'autres bandes beaucoup moins intenses peuvent apparaître.

4.2.3.2. Les transferts de charge électronique

Il existe deux types de transitions électroniques liées au transfert de charges électroniques d'orbitales pleines vers un cation métallique d'orbitale faiblement occupée : on distingue le transfert ligand-métal tel que $\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ et le transfert métal-métal (aussi appelé transfert de charge intervalence) tel que $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Ces phénomènes ne sont pas interprétables dans le cadre des théories du champ cristallin mais dans celui des théories des orbitales moléculaires.

- Transfert ligand-métal : les énergies d'excitation sont supérieures aux énergies de champ cristallin et sont donc à l'origine de bandes d'absorption dans le domaine ultra-violet. Dans le cas d'ions à fort degré d'oxydation, comme c'est le cas de Fe^{3+} , les bandes d'absorption dans l'UV évoluent de 166 à 400 nm et s'étendent vers le violet et même jusque dans le rouge. Cette extension est à l'origine de la couleur brun-jaune de nombreux minéraux riches en Fe^{3+} . Ce phénomène est dominant dans le cas des minéraux contenant du fer III et masque souvent les bandes de transition électroniques des orbitales d.

- Transfert métal-métal : le transfert de charge électronique est réalisé entre deux cations voisins et de degré d'oxydation différent. Une très faible concentration de paires ou de clusters de cations de ce type peut engendrer une forte absorption. Ce type de transfert est couramment rencontré entre Fe^{2+} et Fe^{3+} (absorption vers 700 nm) et Fe^{2+} et Ti^{4+} (absorption vers 500 nm).

4.2.3.3. Méthodes d'analyse

Quand il est possible de travailler sur monocristaux, les spectres sont réalisés en transmission sur sections minces. Cela permet en outre d'orienter le monocristal par rapport à ses axes cristallographiques pour obtenir des informations sur le degré de symétrie des sites actifs ainsi que leur concentration. Pour les échantillons sous forme de poudre, il n'est pas possible d'enregistrer les spectres en transmission. La mesure est alors effectuée en réflectance diffuse sur des préparations faiblement pressées. Dans ce cas, l'analyse de la symétrie et de la concentration des sites n'est plus possible.

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu UV2100 équipé d'une sphère d'intégration. Ils sont présentés en absorbance entre 200 et 800 nm. La substance standard de référence est un sulfate de baryum fourni par la société Shimadzu.

4.2.4. Résonance Paramagnétique Electronique

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique est fondée sur l'observation des propriétés paramagnétiques de certains atomes. L'application de cette méthode aux phyllosilicates permet d'obtenir de nombreuses informations sur (Hall, 1980) :

- la nature et la localisation d'impuretés paramagnétiques et de défauts de cristallisation paramagnétiques ;
- la distribution des sites chargés ;
- l'extension du désordre structural et la nature de certaines phases de transformation issues du traitement thermique des argiles ;
- la nature d'impuretés paramagnétiques associées à la surface des argiles ;
- la mobilité d'ions hydratés interfoliaires en utilisant des métaux de transition ou des molécules organiques possédant un cation paramagnétique ;
- des réactions superficielles ou interfoliaires.

Dans le cadre de cette étude, l'analyse des chlorites par spectroscopie RPE permettra de compléter les données de spectroscopie UV-Visible sur le comportement du fer.

Principe :

La spectroscopie RPE consiste à induire une transition résonante entre deux niveaux d'énergie de spin électronique à l'aide d'une onde incidente de fréquence ν (Calas, 1988). Un ion isolé est dans un état fondamental dégénéré. Dans un cristal, la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin dépend de la structure électronique du centre considéré et de la symétrie locale du champ cristallin. Pour amener les sous niveaux de spin à une séparation correspondant à l'énergie de l'onde incidente, on lève progressivement la dégénérescence de

ces niveaux grâce à un champ magnétique externe. Les atomes impliqués possèdent un électron célibataire conférant à ces atomes un moment paramagnétique non nul qui peut interagir avec un champ magnétique externe. Dans le cas simple d'un atome isolé possédant un électron célibataire, ce dernier possède deux niveaux de spin possibles ($S = +1/2$ et $-1/2$). En absence de champ magnétique externe, ces deux niveaux ont la même énergie. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, les niveaux d'énergie sont tous deux modifiés d'une valeur de $1/2g\beta H$, où H est l'intensité du champ magnétique, β , le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé. Ainsi, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie est $g\beta H$. La condition d'absorption résonante est donnée par la relation $h\nu = g\beta H$, avec h la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation.

A partir de cette relation, on peut en principe réaliser les spectres de résonance en faisant varier ν à H constant comme en spectroscopie infrarouge et optique. Dans la pratique, on préfère réaliser les spectres à fréquence constante en faisant varier le champ magnétique. Les spectres sont présentés selon la dérivée première de l'absorption.

En fait, si le principe présenté ci-dessus apparaît relativement simple, la réalité est plus complexe car il faut tenir compte de l'interaction entre l'atome et son environnement immédiat. Cet environnement influence alors le nombre, la position et la forme des bandes. Lorsque des monocristaux sont analysés, l'analyse peut être réalisée en faisant varier l'orientation du cristal par rapport au champ et en déduire le degré de symétrie des centres paramagnétiques. Lorsque l'échantillon est sous forme de poudre, c'est le cas des phyllosilicates, l'analyse orientée n'est plus possible et toutes les directions sont à priori équiprobables mais quelques informations sur la symétrie des centres peuvent être obtenues en réalisant des préparations orientées.

La sonde paramagnétique utilisée dans ce travail est le fer ferrique. Lorsqu'il est localisé dans un site de symétrie cubique, il présente un ensemble de bandes (cinq bandes de structures fine) centré à $g=2$. Lorsqu'il est localisé dans un site de symétrie rhombique ou axiale, il présente une résonance isotrope centrée aux environs de $g=4,3$.

Spectres RPE des phyllosilicates

Les spectres de kaolinites peuvent présenter deux résonances vers $g=4,2$ correspondant à du fer ferrique situé dans deux types de sites octaédriques distincts. La première bande correspond à un signal isotrope centré à 1585G ($g=4,2$) et la seconde qui se superpose à la première présente un maximum à 1340G et un minimum à 1890G. Le premier site fer de type I selon la dénomination de Muller et Calas (1991) correspond à la substitution de l'aluminium octaédrique dans des sites situés en bordure des domaines cohérents et perturbent la régularité du réseau. Il est donc lié au désordre structural des kaolinites (Mestdagh et al., 1980, 1982). Le fer de type II est associé à des sites de symétrie axiale et ne perturbe pas la cristallinité du réseau. En plus de ces bandes, on observe généralement une résonance large centrée vers $g=2$. Cette bande

correspond à l'association d'ions Fe^{3+} - Fe^{3+} dans des sites structuraux adjacents. Dans le cas des kaolinites, elle est due à la présence d'oxy-hydroxydes de fer sous forme de particules nanométriques ou sous forme de gel (Angel et Vincent, 1978 ; Bonnin et al., 1982). Ces dernières peuvent être éliminées par des traitements de déferrification en milieu citrate-bicarbonate-dithionite (Allard et al., 1992 ; méthode de Mehra et Jackson, 1960).

Dans le cas des smectites dioctaédriques riches en fer ferrique, telle que les nontronites, une bande centrée vers $g=2$ apparaît de la même manière (Olivier et al., 1975 ; Goodmann et al., 1988 ; Delvaux et al., 1989). Contrairement aux kaolinites, cette bande n'est pas affectée à la déferrification par la méthode Mehra et Jackson et il faut utiliser des méthodes plus puissantes (oxalate et UV, de Endredy, 1963) pour retirer du Fe^{3+} octaédrique (Delvaux et al., 1989).

D'autres signaux, moins larges, peuvent être superposés à $g=2$ liés à la présence de défauts électroniques (centres à trous, O^- et dégâts d'irradiation), à la présence de vanadium, de Mn^{2+} ...

Méthode expérimentale

Les spectres RPE de la chlorite ont été réalisés au Centre de Recherche sur la Matière Divisée à Orléans en collaboration avec J. M. Gaite. L'appareil utilisé est un spectromètre VARIAN décrit par Souda (1989). Les spectres ont été réalisés de manière conventionnelle, c'est à dire en dérivée de l'absorption par rapport au champ, et à température ambiante. A partir du signal localisé vers $g=4,2$, il est possible d'exprimer la quantité de Fe^{3+} de manière semi-quantitative en intégrant deux fois le signal ou par la formule (Mestdagh, 1980) :

$$[Fe^{3+}] = \Delta H \times \Delta H \times h \quad (4.39)$$

où ΔH et h représentent respectivement l'écartement selon les axes x et y entre le maxima et le minima de la bande.

4.2.5. Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est fondée sur l'interaction des moments magnétiques des noyaux atomiques avec un champ magnétique externe. Cette méthode permet d'identifier les différentes espèces dans lesquelles ces noyaux sont engagés. L'intérêt de cette méthode n'est plus à démontrer pour l'étude des molécules organiques en phase liquide. Depuis plusieurs années, l'application de la RMN aux solides, et notamment aux minéraux naturels, a démontré les potentialités de cette méthode en plein essor. On peut citer comme application :

- le degré de polymérisation du réseau tétraédrique dans les silicates et les verres silicatés (Barron et al., 1985 ; Hater et al., 1989 ; Eckert et al., 1989);

- l'analyse de la distribution et du statut du silicium et de l'aluminium au sein des réseaux tétraédriques et octaédriques (Smith et al., 1983 ; Sanz et Serratos, 1984 ; Thompson, 1984 ; Kinsey et al., 1985 ; Weiss et al., 1987 ; Wolf et al., 1986, 1989, 1990 ; Sherriff et al., 1991);

- l'analyse de la cristallinité et du désordre structural (Komarneni et al., 1985 ; Thompson et al., 1987) ;

- l'étude des hydroxyles superficiels et de l'eau physisorbée à la surface des minéraux (Sindorf et Maciel, 1983 ; Vega, 1990 ; Morris et Ellis, 1989);

- l'analyse des propriétés d'hydratation et de pontage des argiles gonflantes (Fripiat et al., 1982 ; Lucas et al., 1989 ; Laperche et al., 1990);

- l'étude des réactions à l'état solide et notamment celles engendrées par les traitements thermiques (Watanabe et al., 1988 ; Wilson et al., 1988 ; Mackenzie et al., 1989, 1991 ; Rocha et Klinowski, 1990);

...

4.2.5.1. Principe

Les noyaux dont le nombre de Spin I est supérieur à zéro possèdent un moment magnétique μ qui s'exprime sous la forme :

$$\mu = \frac{\gamma h I}{2\pi} \quad (4.40)$$

avec γ , le moment gyromagnétique, caractéristique du noyau considéré et h , la constante de Planck.

Ces noyaux, placés dans un champ magnétique B_0 , acquièrent des orientations préférentielles. Pour un noyau de nombre de Spin égal à $1/2$, deux orientations sont possibles: parallèle ou anti parallèle à B_0 . Ces deux orientations correspondent à deux niveaux d'énergies différentes. Si le noyau a un nombre de Spin différent de $1/2$, on a $2I + 1$ orientations du moment magnétique qui correspondent à autant de niveaux d'énergie. L'écart d'énergie ΔE entre ces niveaux dépend de l'amplitude du champ magnétique appliqué :

$$\Delta E = \frac{\mu B_0}{I} = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (4.41)$$

L'irradiation d'un noyau avec une onde radiofréquence ν_0 appropriée provoque l'absorption résonante d'énergie entre deux niveaux adjacents. L'énergie de cette onde est $\Delta E = h\nu_0$. La fréquence à appliquer pour observer une résonance est donc :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.42)$$

A l'équilibre, les noyaux sont répartis sur les différents niveaux d'énergie suivant une distribution de Boltzmann. Il y a toujours plus de noyaux sur les niveaux les plus bas. Le rapport entre les populations N_1 et N_2 de deux niveaux est :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4.43)$$

avec k , la constante de Boltzmann et T , la température Kelvin.

Quand on irradie un échantillon, les chances de provoquer une absorption ou une émission sont les mêmes. Cela signifie que si les niveaux d'énergie étaient peuplés de façon égale, aucun signal ne serait détecté. Il faut donc avoir un écart entre les populations le plus important possible. Cet écart dépendant de B_0 , il convient donc de travailler avec des champs magnétiques intenses.

Méthodes d'acquisition en RMN.

Soit un repère ox, oy, oz . L'aimantation statique B_0 est appliquée selon oz . L'observation des signaux se fait dans le plan transversal ox, oy . Pour cela, il est donc nécessaire d'écarter l'aimantation du noyau de sa position d'équilibre en appliquant la radiofréquence selon ox . Après excitation, le retour de l'aimantation à sa position d'origine est caractérisé par les temps de relaxation T_1 et T_2 , qui sont respectivement les temps de relaxation longitudinale et transversale. T_2 correspond au temps mis par l'aimantation pour disparaître du plan transversal, et T_1 au temps mis pour réapparaître selon oz .

Pour augmenter l'intensité d'une raie, on pratique plusieurs enregistrements successifs cumulés de manière à obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. Il existe deux techniques d'enregistrement en RMN.

En RMN en onde continue, l'échantillon placé dans un champ magnétique intense B_0 est soumis à une induction de radiofréquence ν de très faible intensité. L'aimantation nucléaire produite est observée au moyen d'un récepteur qui, comme l'émetteur, fonctionne en continu.

En effectuant un lent balayage de la fréquence, on obtient un spectre d'absorption où apparaissent les résonances des noyaux de la molécule.

Dans la méthode de la RMN en régime pulsé, l'émission de radiofréquence se fait par brèves impulsions de forte intensité. Le signal est observé après l'impulsion pendant un temps de l'ordre de la seconde. Ce signal, appelé interférogramme (Free Induction Decay ou FID), résulte du retour à l'équilibre du système de spins. Il prend la forme d'une sinusoïde amortie.

Dans le premier cas, on obtient un signal dans le domaine des fréquences $f(\omega)$, tandis qu'en régime pulsé, on a un signal dans le domaine des temps $g(t)$. On passe aisément de l'un à l'autre par la transformation de Fourier F telle que:

$$f(\omega) = F(g(t)) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.44)$$

Le principal avantage de la RMN par impulsions est d'abaisser la durée d'un enregistrement de quelques minutes à quelques secondes, et ceci sans perte de résolution. Il est donc possible d'accumuler un grand nombre de spectres dans un laps de temps réduit, ce qui se traduit par une augmentation du rapport signal sur bruit, donc, par une sensibilité accrue.

Position et forme des raies.

Pour un même noyau, on peut observer plusieurs fréquences de résonance, ce qui signifie que l'induction au niveau des noyaux diffère. Ceci provient de l'effet d'écran dû aux électrons de l'environnement moléculaire, qui, de par leur mouvement de rotation, sont à l'origine d'une induction de courte portée qui s'oppose à B_0 . Soit B_{0e} , le champ effectif autour d'un noyau, la constante d'écran σ_e est exprimé par :

$$B_{0e} = B_0 (1 - \sigma_e) \quad (4.45)$$

La fréquence à appliquer pour provoquer la résonance n'est donc plus ν_0 , mais une fréquence ν_{0e} légèrement différente. Cet écart de fréquence, appelé déplacement chimique est caractéristique de l'environnement d'un noyau. Il est repéré par rapport à un composé de référence et s'exprime en ppm. En appelant δ le déplacement chimique, on a:

$$\delta = \frac{\nu_{0e} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \quad (4.46)$$

Une raie a toujours une certaine largeur qui est mesurée à mi hauteur. On montre que cette largeur, notée $\Delta \nu_{1/2}$, est:

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (4.47)$$

Ainsi, tout raccourcissement de T_2 , c'est à dire de la durée de vie du noyau dans l'état excité, provoque un élargissement du pic. Différents facteurs peuvent être à l'origine de l'élargissement d'une raie. Quand un noyau se trouve au voisinage d'un composé paramagnétique, la relaxation est plus énergique que dans un environnement diamagnétique. T_2 devient plus court, donc la raie s'élargit. Un second facteur provient de la structure même du noyau. Les noyaux dont le spin est supérieur à 1/2, comme ^{27}Al ($I = 5/2$), possèdent un moment quadrupolaire. Le gradient de champ électrique au niveau du noyau favorise la relaxation. L'élargissement d'une raie, souvent considéré comme gênante, peut apporter ici des informations structurales. Si le noyau quadrupolaire est dans un environnement symétrique, le gradient de champ est faible et on obtient une raie fine. Par contre, si la symétrie est perturbée, l'augmentation du gradient de champ aura pour conséquence une relaxation plus rapide, donc un élargissement du pic.

Il existe un troisième facteur, indépendant de T_2 , qui conduit également à un élargissement du signal. Le noyau n'est pas toujours dans un environnement électronique fixe. Celui-ci peut varier notamment au cours du changement de conformation d'une molécule ou lors de l'échange de ligands entre complexes. La fréquence de résonance varie donc elle aussi. Si ces variations sont rapides, on observe non pas deux résonances, mais une raie unique qui provient de la coalescence des deux raies individuelles.

La RMN en phase solide

En phase solide, le principal problème rencontré provient de la largeur des raies. Elle a plusieurs origines. Si l'écrantage d'un noyau est fortement anisotrope, le déplacement chimique est dépendant de l'orientation du site. Toutes les orientations étant possibles, le signal se trouve considérablement élargi par anisotropie du déplacement chimique. Les interactions dipole-dipole et quadrupole gradient de champ élargissent également les raies. En phase liquide, tous ces effets sont moyennés par le mouvement moléculaire. En phase solide, cet effet de moyenne est obtenu en utilisant la méthode de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS, RMN haute résolution). On fait tourner l'échantillon à des fréquences de quelques kHz autour d'un axe incliné de $54,7^\circ$ (l'angle magique) par rapport à B_0 . Les interactions dipole-dipole, principales responsables de l'élargissement, sont décrites par des équations ayant des termes en $3\cos^2\theta - 1$ qui s'annulent pour $\theta = 54,7^\circ$. Les interactions quadrupolaires du premier ordre sont également moyennées par cette méthode. Les anisotropies de déplacement chimique sont elles aussi éliminées par la rotation. Cependant, la rotation est responsable de l'apparition de bandes de rotation de part et d'autre du pic central et dont les déplacements

chimiques correspondent à des multiples de la fréquence de rotation. Le cas idéal est de pouvoir faire tourner l'échantillon suffisamment rapidement pour repousser les bandes de rotation hors de la fenêtre spectrale choisie.

4.2.5.2. Application de la RMN (MAS) de ^{29}Si aux silicates

C'est l'isotope 29 du silicium qui possède un moment magnétique non nul. Son abondance naturelle est 4,7%. Les spectres sont référencés au tétraméthylsilane. A un pic de résonance, correspond un environnement du silicium. Au point de vue qualitatif, les déplacements chimiques sont fonction du degré de polymérisation du réseau tétraédrique et du taux de substitution isomorphique du silicium par l'aluminium. L'influence de ces deux facteurs est reporté sur la figure 4.7. En fait, cet aspect qualitatif traduit l'influence de la forme des tétraèdres qui est fonction des premiers voisins (anions et cations). Smith et al. (1983) ont montré que le déplacement chimique est grossièrement corrélé à la distance des liaisons Si-O. La relation devient meilleure en exprimant le déplacement chimique en fonction de la force de cette même liaison, qui est fonction des cations (octaédriques et/ou tétraédriques) et de leur distance aux oxygènes du tétraèdre. Des relations similaires, tenant compte de la configuration des groupements Si - O - M (distances, angle et charges) ont été établies par Wolf et al. (1986, 1989, 1990) et Sherriff et al. (1991). Le déplacement chimique du silicium est donc lié aux distorsions du réseau tétraédrique induites par les variations chimiques dans les sites tétraédriques et octaédriques.

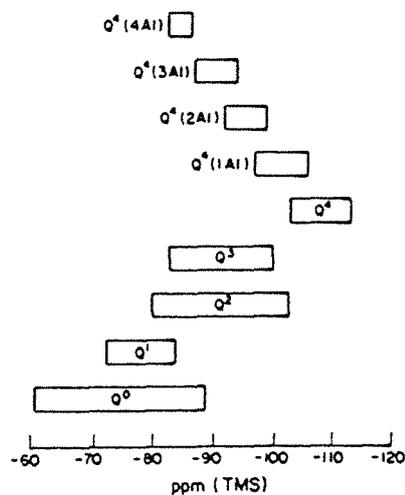


Figure 4.7 : Déplacement chimique de ^{29}Si en fonction du degré de polymérisation du réseau tétraédrique et de la substitution isomorphique du silicium par l'aluminium (Smith et al., 1983).

Les déplacements chimiques observés sur les minéraux concernés par cette étude sont :

* - 98 ppm pour le talc (Smith et al., 1983) ;

* - 91,2 / - 87,0 / -83,2 / -79,4 ppm pour la chlorite Mg de Llano (Weiss et al., 1987).

Ces quatre déplacements correspondent respectivement à un silicium entouré par 3 Si, 2 Si et 1 Al, 1 Si et 2 Al et par 3 Al ;

* - 81 et - 83 ppm pour les deux chaînes de l'enstatite (Smith et al., 1983)

* - 62 ppm pour la forstérite (Smith et al., 1983).

4.2.5.3. Application de la RMN (MAS) de ^{27}Al aux minéraux

L'isotope 27 de l'aluminium, utilisé en RMN, est l'isotope naturel. Son abondance est donc de 100%. Le déplacement chimique de ^{27}Al est mesuré par rapport au pic obtenu à partir de l'aluminium en configuration octaédrique d'une solution d' AlCl_3 . Le problème de l'aluminium vient du fait que son nombre de spin n'est pas entier et qu'il développe des bandes de rotation supplémentaires liées aux interactions quadrupolaires du deuxième ordre. Ces bandes réduisent la résolution de la RMN de l'aluminium par rapport au silicium. Une séquence spéciale (TOSS) permet de minimiser les résonances liées aux interactions quadrupolaires.

Dans les silicates, l'aluminium est localisé aussi bien dans les sites tétraédriques que dans les sites octaédriques. Suivant l'environnement chimique de l'aluminium et la configuration du site dans lequel il se trouve, le déplacement chimique de l'aluminium tétraédrique est compris entre +1 et +5 ppm, celui de l'aluminium octaédrique entre 62 et 70 ppm (Sanz et Serratos, 1984 ; Kinsey et al., 1985). La résolution est d'autant meilleure et la largeur des bandes d'autant plus fine que l'intensité du champ magnétique utilisé est importante (Kinsey et al., 1985 ; Weiss et al., 1987 ; Woessner, 1989). Ces auteurs ont montré que le rapport des surfaces des deux pics est relativement bien corrélé avec le rapport Al tétra / Al Octa.

La RMN de ^{27}Al a aussi pu mettre en évidence l'aluminium pentacoordonné tel qu'il peut se former lors du processus de déshydroxylation de la kaolinite (l'aluminium pentacoordonné résonne vers 30 ppm, Rocha et Klinowski, 1990).

Les déplacements chimiques observés sur une chlorite magnésienne sont de l'ordre de 67 et 8 ppm pour les sites tétraédriques et octaédriques (Woessner, 1989).

4.2.5.4. Procédure expérimentale

Les spectres de RMN haute résolution (MAS) de ^{29}Si et ^{27}Al ont été réalisés au laboratoire de méthodologie RMN de l'Université de Nancy I en collaboration avec P. Tekely. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker XWP 300 à 59,6 MHz pour le silicium et 78,2 MHz pour l'aluminium. Le nombre de mesures accumulées varie entre 200 et 10 000 en fonction du rapport signal sur bruit. Les délais de recyclage sont 4 secondes pour le silicium et

1 seconde pour l'aluminium. La référence externe utilisée pour le silicium est une kaolinite bien cristallisée (GB3) dont la résonance à été prise à -91,5 ppm du tétraméthylsilane (Sherrif et al., 1991). On a vérifié que dans ce cas, la résonance du talc est bien située à -98 ppm de TMS. La référence externe utilisée pour l'aluminium est $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ prise à 0 ppm.

Tous les échantillons ont été analysés par simple impulsion. Les échantillons riches en hydroxyles ont été en plus analysés par polarisation croisée ; cette méthode permet d'analyser uniquement les atomes proches des groupements OH.

4.3. Analyse des propriétés optiques, morphologiques et superficielles

Les transformations structurales des minéraux calcinés entraînent des modifications des propriétés optiques, morphologiques et superficielles des poudres. Afin de caractériser ces propriétés, différentes méthodes ont été utilisées :

* propriétés optiques : étude de la couleur et de l'opacité des poudres ;

* propriétés morphologiques, texturales et énergétiques superficielles : étude de la taille et de la forme des particules par :

- microscopie électronique à balayage et à transmission ;
- granulométrie ;
- adsorption de gaz.

* propriétés à l'interface solide / solution : étude du potentiel électrocinétique et de la stabilité en suspension des particules.

4.3.1. Propriétés optiques des poudres

Certaines propriétés d'usage des charges minérales sont conditionnées par leurs propriétés optiques. Dans la littérature, il n'existe actuellement que peu de données expérimentales sur l'évolution de ces propriétés concernant les phyllosilicates soumis à un traitement thermique. Récemment, Sennet (1990) a réalisé ce type d'analyse sur le kaolin. Il montre que la déshydroxylation du kaolin entraîne une diminution de brillance et de réflectance ainsi que l'augmentation des colorations jaune et rouge. A l'issue de la recristallisation du métakaolin, les tendances s'inversent, entraînant même des gains de blancheur, par rapport au kaolin d'origine. Horner (1984) a pu mettre en évidence que ces variations de couleur sont imputables aux modifications de statut du fer structural du kaolin ainsi que du fer et du titane contenus dans les impuretés. L'opacité (Sennet, 1990) mesurée sur ces mêmes échantillons augmente en deux étapes : la première lors de la transformation en métakaolin et la seconde à l'issue de la recristallisation. Par contre, l'évolution de l'indice de réfraction moyen reste peu significative.

En ce qui concerne le talc, une étude préliminaire effectuée par la Société des Talcs de Luzenac a montré que, comme pour le kaolin, l'indice de réfraction des produits calcinés n'évolue que de manière peu significative. Les travaux de Clauss (1992) ont montré que dans le domaine de transformation du talc, les variations sont similaires à celles observées avec le kaolin : augmentation de l'indice de jaune et perte de blancheur lors de la déshydroxylation puis inversion des tendances à plus haute température.

Au vu de leurs faibles variations, les indices de réfraction moyens n'ont pas été mesurés. Les propriétés analysées seront :

- la couleur, telle qu'elle est évaluée dans le métier des charges et pigments ;
- et l'opacité des poudres.

La couleur des poudres sera évaluée à partir des spectres enregistrés dans le domaine du visible. Un programme de l'appareil utilisé permet de recalculer les valeurs mesurées en réflectance.

L'opacité des poudres est évaluée après leur incorporation dans une matrice cellulosique ou par spectrométrie visible à l'aide d'une platine goniométrique. Le laboratoire n'étant pas équipé pour réaliser ces mesures, un petit montage a été réalisé afin d'évaluer le degré d'opacité des poudres calcinées.

4.3.1.1. Analyse de la couleur des poudres minérales

4.3.1.1.1. Normes de calcul (Scott, 1990)

Il existe plusieurs manières de mesurer la couleur des poudres : par comparaison directe avec des nuanciers ou par mesures spectrométriques en réflectance diffuse à trois longueurs d'ondes différentes. Les données numériques obtenues peuvent alors être présentées de différentes manières.

La couleur présente un caractère tridimensionnel qui est utilisé dans sa classification :

- la clarté ou luminance ou brillance ;
- la tonalité chromatique qui correspond à la longueur d'onde dominante ;
- la saturation qui représente la proportion de couleur chromatiquement pure contenue dans la sensation totale.

En 1931, la *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) a proposé un système de mesure et d'analyse des couleurs. Les différents paramètres sont obtenus à partir de la mesure de réflectance dans les domaines du rouge (770 nm), du vert (570 nm) et du bleu (458 nm). Cependant, les valeurs mesurées ne sont pas représentatives de l'ensemble des couleurs dans la mesure où certaines sont obtenues en combinant des quantités négatives de bleu et de rouge (c'est entre autre le cas de la couleur pourpre). Ainsi, trois couleurs imaginaires, les coordonnées chromatiques X, Y et Z et représentant globalement le rouge, le vert et le bleu sont définies en appliquant une correction aux valeurs enregistrées aux trois longueurs d'onde définies ci-dessus :

$$X = 0,98041 \times \text{valeur du filtre rouge}$$

$$Y = \text{valeur du filtre vert}$$

$$Z = 1,18103 \times \text{valeur du filtre bleu}$$

Cette correction permet en outre d'identifier la courbe de distribution spectrale à celle captée par l'œil humain. Ces trois valeurs sont ensuite recalculées sous forme réduite :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (4.48)$$

Ces trois coefficients sont appelés coordonnées trichromatiques et permettent de positionner l'échantillon analysé dans le diagramme trichromatique (Figure 4.8). La position d'égalité d'énergie où x, y et z ont la même valeur 0,333 correspond au blanc. La brillance de l'échantillon

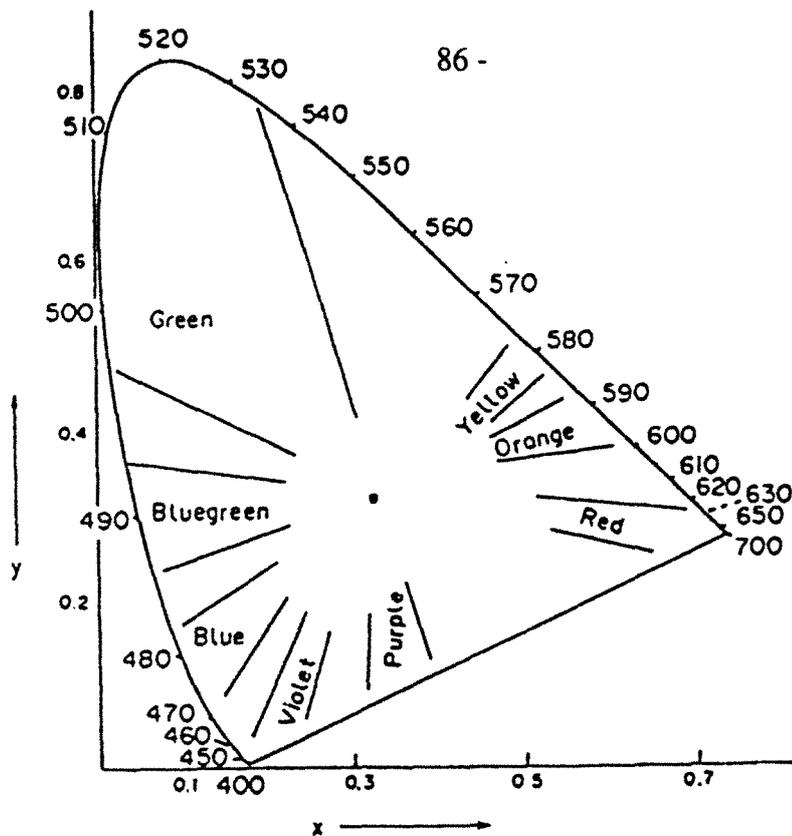


Figure 4.8 : Diagramme trichromatique de la norme CIE. Les couleurs sont définies à partir des coordonnées réduites x et y. Le blanc correspond au point central de coordonnées 1/3, 1/3.

est représenté par la valeur de Y. La frontière correspondant à un échantillon parfaitement blanc est définie à partir des points dont les coordonnées sont les suivantes :

X	Y	Z	x	y
109,8	100	85,6	0,4476	0,4075
99,1	100	0,8485	0,3485	0,3518
98,1	100	118,1	0,3101	0,3163
95,0	100	108,9	0,3126	0,3290

Une nouvelle norme, norme CIELAB, éditée en 1976 (Robertson, 1977) permet de représenter numériquement, outre les coordonnées trichromatiques, la couleur et la saturation. Trois paramètres, L*, a*, et b* correspondant respectivement aux caractères blanc-noir, rouge-vert et bleu-jaune permettent de placer l'échantillon dans un diagramme en trois dimensions (Figure 4.9). Les paramètres IB, IJ et Eab* représentent respectivement la blancheur, indice de jaune et la différence entre l'échantillon et un blanc pur qui a pour coordonnées L*=100, a*=0, b*=0 (Eab*=141,142). Les formules de calcul sont les suivantes :

$$L^* = 116 \left(\frac{\text{valeur du filtre vert}}{100} \right)^{1/3} - 16 \quad (4.49)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{\text{valeur du filtre rouge}}{100} \right)^{1/3} - \left(\frac{\text{valeur du filtre vert}}{100} \right)^{1/3} \right] \quad (4.50)$$

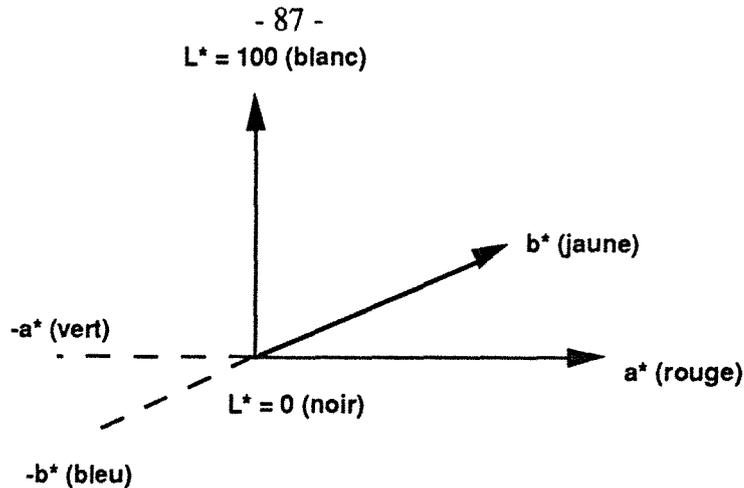


Figure 4.9 : Diagramme L*a*b* de la norme CIE Lab.

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{\text{valeur du filtre vert}}{100} \right)^{1/3} - \left(\frac{\text{valeur du filtre bleu}}{100} \right)^{1/3} \right] \quad (4.51)$$

$$IB = (4 \times \text{valeur du filtre bleu}) - (3 \times \text{valeur du filtre vert}) \quad (4.52)$$

$$IJ = \frac{128X - 106Z}{Y} \quad (4.53)$$

$$Eab^* = \left[(L^* - 100)^2 + (a^* - 100)^2 + (b^* - 100)^2 \right]^{1/2} \quad (4.54)$$

4.3.1.1.2. Procédure analytique

Les trois valeurs de réflectance sont mesurées sur les spectres optiques aux longueurs d'onde correspondantes. Les différents paramètres sont alors calculés à partir des formules ci-dessus. Il est probable cependant que les valeurs obtenues diffèrent légèrement de celles mesurées à partir de la méthode des filtres employée dans le milieu industriel dans la mesure où le spectromètre UV-Visible réalise les analyses sous un angle d'incidence de 8° tandis que la norme CIElab conseille l'utilisation d'un angle d'incidence de 45°.

4.3.1.2. Analyse de l'opacité

La mesure de l'opacité a été effectuée à partir d'un montage réalisé au laboratoire. Les détails de ce montage sont fournis en annexe 3. Les grandes lignes et la procédure expérimentale sont résumées ci-dessous :

L'échantillon, qui est sous forme de poudre, est incorporé dans une matrice la plus transparente possible : une pastille de KBr. Une source lumineuse, fournie par une ampoule de voiture (12V, 5W), traverse la pastille et la quantité de photons qui n'ont pas été absorbés par celle-ci est mesurée par une cellule photorésistive (Figure 4.10).

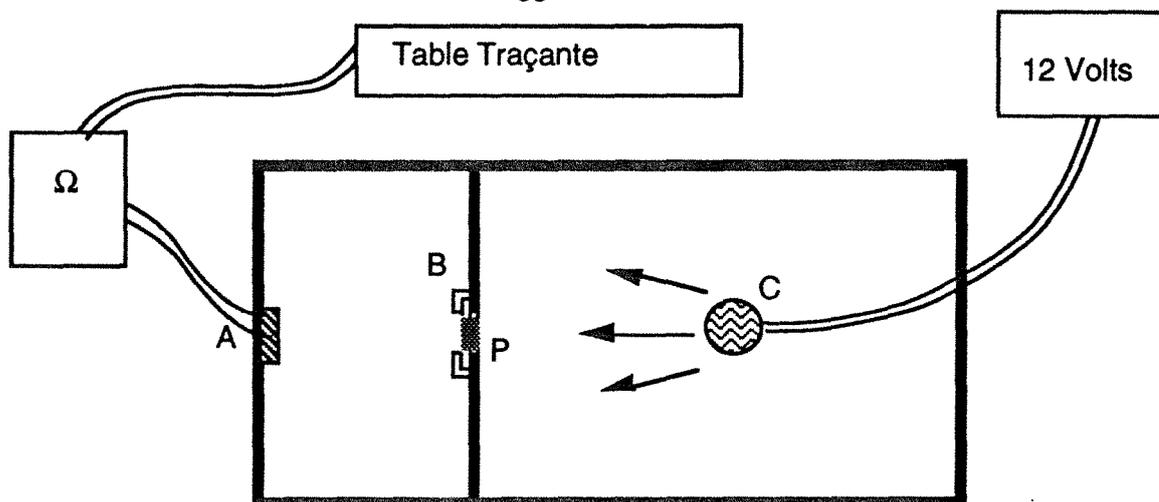


Figure 4.10 : Schéma de principe de " l'opacimètre".

Les pastilles sont réalisées par dilution de 6 à 12 mg de poudre pour 150 mg de poudre + KBr. Le mélange obtenu est homogénéisé dans un mortier en agate puis pressé à 10 tonnes pendant 15 secondes. La pastille obtenue est placée sur son porte échantillon puis la résistance est mesurée après une minute d'éclairage.

Pour un même échantillon, différentes pastilles sont réalisées à différentes charges (m) de poudre à analyser. La courbe $\ln(\text{Résistance}) = f(m)$ est linéaire conformément à une loi de type Beer-Lambert :

$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times l \times C \quad (4.55)$$

où I et I₀ sont les intensités mesurées sur l'échantillon et une référence, ϵ un coefficient d'extinction, l l'épaisseur traversée et C la concentration en substance active. La pente de la courbe $\ln(\text{Résistance}) = f(m)$ permet d'évaluer ϵ .

Pour comparer différentes analyses, l'appareil est étalonné à l'aide de feuilles de plastiques colorées et transparentes (voir annexe 3).

4.3.2. Analyse morphologique, texturale et énergétique superficielle

Outre les modifications liées au processus de frittage à haute température, les modifications morphologiques des phyllosilicates calcinés n'ont été que peu étudiées. Sur des kaolins calcinés, Sennet (1991) montre que les variations de surfaces sont peu importantes. Clauss (1992) fait les mêmes constatations à partir de talcs de Luzenac calcinés.

Cependant, de nombreux auteurs ont montré que la déshydroxylation d'hydroxydes de fer, d'aluminium et de magnésium entraîne des modifications texturales non négligeables :

- La calcination à 300°C et sous atmosphère ambiante d'un mélange contenant 45% de gibbsite et 55% de kaolinite entraîne la déshydroxylation de la gibbsite. Cette opération provoque l'augmentation de la surface spécifique qui passe de 20 à 200 m²/g (Delineau et al., 1991). Rouquerol et al. (1979) ont montré que lors de déshydroxylation sous vide de la gibbsite, il se développe des ultramicropores dont seule une partie est accessible à l'azote à 77K;

- Naono et al. (1982, 1987 et 1989), Kittaka et al. (1989) et Rodriguez-Reinoso et al. (1991) ont montré que des micropores à parois parallèles apparaissent lors de la déshydroxylation sous vide d'oxy-hydroxydes de fer et d'hydroxyde de magnésium. Ces micropores sont mis en évidence aussi bien par microscopie électronique à transmission ou par les techniques d'adsorption de gaz à l'interface solide/gaz. Pour tous ces systèmes, l'ouverture des pores est comprise entre 0,8 et 1 nm mais tout le volume microporeux n'est pas accessible à l'azote à 77K. A plus haute température, les phénomènes de recristallisation peuvent entraîner la disparition des micropores et la formation de mésopores généralement attribuées à la coalescence des micropores (Naono et al., 1989, 1987 ; Rodriguez-Reinoso et al., 1991) ;

Certains phyllosilicates particuliers tels que la sépiolite ou l'attapulgite présentent des micropores structuraux. Grillet et al. (1988) pour la sépiolite et Cases et al. (1990) pour l'attapulgite ont montré que l'augmentation de la température de dégazage permet de vidanger l'eau zéolitique entre 30 et 120°C puis l'eau de cristallisation. Le dégazage de la sépiolite au delà de 270°C provoque le basculement irréversible de la structure fermant l'accès aux micropores structuraux. En ce qui concerne l'attapulgite, le basculement est fonction de la température et de la pression de dégazage : plus le vide est important, plus la température de basculement est faible ; le basculement est réversible tant que la température de dégazage n'excède pas 270°C.

Les résultats obtenus à partir de telles études texturales permettent de proposer des mécanismes de déshydroxylation et de recristallisation qui sont généralement en bon accord avec les mécanismes déterminés à partir des études structurales.

L'objectif de l'analyse texturale des échantillons calcinés n'est donc pas seulement qualitatif. Les résultats obtenus peuvent s'avérer complémentaires à ceux de l'analyse structurale, voire nécessaires pour la compréhension des mécanismes de transformation.

Trois techniques seront utilisées pour mener à bien les études texturales :

- la granulométrie pour déterminer l'évolution de la distribution de la taille des particules au cours de la calcination ;
- la microscopie électronique par transmission et à balayage pour réaliser des images directes de la forme des particules et des pores développés en leur sein ;
- l'adsorption de gaz pour mesurer l'évolution des surfaces spécifiques de la microporosité, de la mésoporosité et l'hétérogénéité énergétique superficielle.

4.3.2.1. Granulométrie

Les courbes de distribution granulométriques ont été établies soit par sédimentation libre soit, par diffraction de la lumière.

La mesure réalisée par **sédimentation libre** des particules en suspension permet de mesurer la courbe de répartition statistique des diamètres équivalents sphériques. Ces diamètres ($2.r$) sont liés à la vitesse de sédimentation (V) des particules par la loi de Stokes :

$$V = \frac{2 r^2 (d_s - d_l) g}{9 \eta} \quad (4.56)$$

avec d_s (d_l) la densité du solide (liquide), g , l'accélération de la pesanteur et η , la viscosité du liquide.

L'appareil utilisé est un Sédigraph 5000D Coultronics qui permet de mesurer les tailles entre 50 et 0,18 μm . Au cours de la sédimentation, on mesure à temps repéré la densité optique-X transmise par une tranche de suspension. L'appareil mesure les tailles en application de la loi de Stokes et les fractions massiques en application de la loi de Beer. L'enregistrement en continu donne une courbe exprimant le pourcentage poids de passant cumulé en fonction des tailles. Les courbes peuvent être caractérisées à partir de plusieurs paramètres d_{80} , d_{50} et d_{20} qui sont les diamètres équivalents pour lesquels 80, 50 et 20% (masse) des particules sont inférieures à ces diamètres. On peut définir la dispersion absolue, $E = d_{80} - d_{20}$, qui traduit l'étalement de la distribution granulométrique et la dispersion relative normée sous la forme $(d_{80} + d_{20})/d_{50}$.

Cette méthode donne une réponse correcte si les particules inframicroniques ne sont pas trop abondantes. Dans le cas de particules de faibles dimensions, le mouvement brownien gêne la sédimentation libre et les mesures sont entachées d'un biais par excès des fines. Par ailleurs, l'application de lois physiques concernant des sphères à des particules lamellaires conduit à sous-estimer le diamètre réel des grains.

Les suspensions sont préparées à raison de 4 g de solide pour 40 ml de solution dans laquelle on ajoute du dispersant (polyacrylate de sodium, BASF). La mesure est réalisée au maximum de dispersion.

La mesure de la distribution granulométrique par **diffraction laser** est réalisée avec le granulomètre Malvern Mastersizer qui analyse les tailles entre 0,1 et 600 μm . La méthode repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui intervient quand le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphères lisses, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction θ au diamètre d des particules et à la longueur d'onde du faisceau : $\sin \theta = 1,22 \lambda/d$. L'abondance des particules dans une classe de taille donnée est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant. Pour les faibles tailles, il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de réfraction du rayon incident et c'est la théorie de Mie qui est appliquée.

Le faisceau laser de faible intensité (2mW) et de longueur d'onde 633 nm traverse la suspension à analyser dans une cellule à circulation. Les courbes de distributions sont exprimées en fonction du diamètre du disque de surface égale à la surface projetée de la particule diffractante. Les courbes sont présentées de manières identiques à celles du Sédigraph, la feuille de résultat donne directement les valeurs de d50, d90 et d10. Les valeurs d80 et d20 sont calculées à partir d'un programme annexe par interpolation de Lagrange. Les données numériques peuvent être décomposées à partir de courbes de distribution lognormale (voir annexe 4).

Les suspensions sont réalisées à raison de 1g/l d'échantillon et peuvent être défloculées à l'aide de dispersant (polyacrylate de sodium, BASF) ou d'ultrasons.

4.3.2.2. Microscopie Electronique

La microscopie électronique par transmission haute résolution a été utilisée afin d'analyser la porosité des particules après calcination. Elle peut aussi donner des informations d'ordre structural par imagerie directe, par exemple l'équidistance basale à partir d'images perpendiculaires à l'axe c ou par diffraction électronique.

Les préparations sont réalisées par inclusion des échantillons dans une résine époxy fluide. Le lingot obtenu est débité par ultracoupe à l'aide d'un ultramicrotome Reichert OM U2 équipé d'un couteau diatome. Les coupes sont déposées sur une grille de cuivre rhodié. L'appareil utilisé est un microscope Jeol 200 CX du service commun de microscopie électronique de l'université de Nancy I.

La microscopie électronique à balayage a été employée afin d'étudier la morphologie des particules par imagerie d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. La réalisation d'images d'émission X permet de déterminer la répartition d'un élément dans l'échantillon et d'analyser la composition chimique élémentaire.

Les observations sont réalisées sur poudre, sur roche ou sur lames polies. Deux appareils ont été utilisés : un microscope Stereoscan Cambridge 250 équipé d'un système de détection

EDX Princeton et un microscope Hitachi S-2500 équipé d'un spectromètre Super Quantum Delta ainsi que d'un accessoire de détection des électrons rétrodiffusés K. E. Development (Service commun de microanalyse de l'université de Nancy I).

4.3.2.3. Adsorption de gaz

4.3.2.3.1. Introduction

Les phyllosilicates présentent d'importantes hétérogénéités texturales, ne serait ce que par le développement de faces basales et de faces latérales d'inégales extensions ainsi que de pores structuraux et de pores de croissance, de tailles, de formes et de volumes différents. A cette hétérogénéité texturale, on peut généralement faire correspondre une hétérogénéité énergétique. Des défauts de surfaces, que ce soient des défauts de cristallinité et/ou de composition contribuent aussi à l'hétérogénéité énergétique des solides.

Les méthodes d'étude de la texture des matériaux finement divisés font appel aux techniques d'adsorption de molécules sondes, que ce soit à l'interface solide-liquide ou à l'interface solide gaz. Les données de base sont contenues dans l'isotherme d'adsorption qui est la courbe d'équilibre entre les molécules adsorbées sur le solide et les molécules restées dans le milieu ambiant. Suivant le type de sonde utilisée, il existe différentes techniques de réalisation des isothermes expérimentales ainsi que différentes méthodes d'analyse et d'exploitation des résultats. Dans cette partie, nous ne décrivons que les méthodes et les techniques relatives à l'interface solide-gaz.

Les théories de l'adsorption d'un gaz sur une surface homogène sont issues de la thermodynamique et datent du début du siècle. Cependant, si les scientifiques pratiquant les techniques d'adsorption de gaz étaient conscients que l'hétérogénéité énergétique des solides qu'ils étudiaient influence les phénomènes d'adsorption (Ashworth, 1951, Beebe, 1943, Brunauer, 1943), Ils étaient dans l'incapacité de la décrire à partir des isothermes d'adsorption expérimentale et ce, pour deux raisons importantes : a) les techniques du vide et les capteurs de mesures ne permettaient pas de réaliser les isothermes aux très faibles pressions relatives, b) les moyens de calculs de l'époque ne permettaient pas la résolution de problèmes mathématiquement complexes. Néanmoins, les théories développées pour décrire l'adsorption sur surface homogène ont permis de mettre au point des méthodes de caractérisation très puissantes qui peuvent s'appliquer aux systèmes hétérogènes et qui sont toujours largement utilisées.

Depuis une vingtaine d'années, les progrès technologiques permettent de réaliser les isothermes aux très basses pressions relatives. Il est donc maintenant possible d'observer de

manière précise l'adsorption des toutes premières molécules de gaz. De plus, l'apparition des calculateurs a permis d'augmenter considérablement la quantité des informations déductibles des isothermes expérimentales et de mettre en œuvre des simulations des phénomènes d'adsorption, ce qui a largement contribué à la compréhension des phénomènes relatifs à l'adsorption.

4.3.2.3.2. Aperçus théoriques

Il existe deux modèles extrêmes de distribution de site :

- le modèle de distribution aléatoire où des sites de très forte énergie peuvent côtoyer de sites de faible énergie (Hill, 1949) ;

- le modèle de distribution par patches où les sites de même énergie sont rassemblés au sein de domaines homogènes (Ross et Oliver, 1964, Cases and Mutaftschiev, 1968).

Quel que soit le type de modèle considéré, il est possible de décrire l'isotherme d'adsorption sur surface hétérogène à partir d'une seule équation.

a) Les isothermes d'adsorption sur surface hétérogène

La fonction de distribution "f" des énergies normales des interactions adsorbat-adsorbant ($-\varphi_a^0$) peut être établie de la manière suivante. La fraction ($\partial\beta_i$) de molécules gazeuses adsorbées sur des sites selon des interactions normales comprises entre $-\varphi_{a,i}^0 - \Delta\varphi_a^0$ et $-\varphi_{a,i}^0 + \Delta\varphi_a^0$ s'exprime sous la forme :

$$\partial\beta_i = \partial N_i / N \quad (4.57)$$

où N représente le nombre total de sites de surface. En prenant en compte l'encombrement (s) d'une molécule de l'adsorbat à la surface, l'équation (4.57) devient :

$$\partial\beta_i = \partial S_i / S \quad (4.58)$$

avec $S = s.N$. La fonction de distribution énergétique $f(-\varphi_{a,i}^0)$ peut alors se mettre sous la forme :

$$f(-\varphi_{a,i}^0) = -\frac{\partial\beta_i}{\partial\varphi_{a,i}^0} = -\frac{\partial S_i}{S \cdot \partial\varphi_{a,i}^0} \quad (4.59)$$

Si la surface est divisée en "n" domaines énergétiquement homogènes, l'isotherme s'écrit sous la forme :

$$\theta_t = \sum_{i=0}^{i=n} \frac{\partial S_i}{S} \theta_i \quad (4.60)$$

où $\partial S_i/S$ représente la fraction de surface correspondant au domaine i et θ_i le taux de recouvrement sur ce domaine. En combinant les équations (4.59) et (4.60) on obtient l'expression générale de l'isotherme d'adsorption multisite θ_t :

$$\theta_t = \sum_{i=0}^{i=n} - f(-\varphi_{a,i}^0) \theta_i \partial \varphi_{a,i}^0 \quad (4.61)$$

Si "n" tend vers l'infini, la somme de l'équation (4.61) peut être remplacée par une intégrale. Si l'on considère que la surface est composée de domaines homogènes, la fonction de distribution peut être calculée en remplaçant, dans l'équation (4.61) θ_i par son équation analytique. De nombreuses méthodes ont été ainsi développées afin d'identifier $f(-\varphi_{a,i}^0)$ à partir des isothermes expérimentales. Le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de Rudzinski and Everett (1991) et Jaroniec et Madey (1988) pour les méthodes de calculs utilisées.

Il convient donc maintenant de définir les équations décrivant la physisorption d'une molécule sur une surface homogène.

b) Les isothermes d'adsorption sur surface homogène

L'équation générale de l'adsorption localisée et limitée à une couche a été formalisée par Fowler et Guggenheim (1949) de la manière suivante :

$$kT \cdot \ln P = -\bar{\varphi}_a - kT \cdot \ln \frac{\bar{v}_a}{kT} + kT \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.62)$$

où P est la pression d'équilibre, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et $-\bar{\varphi}_a$ l'énergie différentielle d'adsorption définie de la manière suivante par Frumkin :

$$\bar{\varphi}_a = \varphi_a^0 + \omega\theta \quad (4.63)$$

où ω est la somme des énergies latérales par molécule lorsque l'empilement est compact et le degré de recouvrement θ égal à 1 (Cases et Mutaftschiev, 1968) et \bar{v}_a le volume moyen de vibration d'une molécule dans la phase adsorbée.

De manière plus générale, on exprime l'équation (4.63) en introduisant la notion de phase de référence qui est un plan réticulaire de la phase condensée de l'adsorbat dans les conditions expérimentales considérées. Si P_0 est la pression d'équilibre du gaz avec sa phase condensée, on peut exprimer l'équation (4.62) sous la forme :

$$\Delta\mu = kT \cdot \ln P - kT \cdot \ln P_0 = -\varphi_a^0 - \omega\theta - kT \cdot \ln \frac{\bar{v}_a}{kT} - kT \cdot \ln P_0 + kT \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.64)$$

$\Delta\mu$ représente la différence de potentiels chimiques entre la phase adsorbée et la phase de référence et est aussi appelé la soussaturation. L'équation (4.64) peut être présentée de manière plus pratique en posant $K = \varphi_a^0 + kT \cdot \ln (\bar{v}_a/kT) + kT \cdot \ln P_0$:

$$\theta = \frac{\exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{K}{kT}\right) \cdot P/P_0}{1 + \exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{K}{kT}\right) \cdot P/P_0} \quad (4.65)$$

Si dans la couche adsorbée, les forces latérales et le nombre de coordination sont les mêmes que dans la phase de référence, l'équation (4.64) peut être réduite sous la forme (équation de Cases - Mutaftschiev, Cases, 1990) :

$$kT \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} = \varphi_o^o - \varphi_a^o + \frac{\omega}{2} (1-2\theta) + \Delta\mu \quad (4.66)$$

D'après les équations (4.63) à (4.66), la forme de la courbe $\theta=f(P)$ ou $\theta=f(\Delta\mu)$ est alors fonction de l'intensité des liaisons latérales. La figure 4.11 présente les deux cas de figures correspondant à $\omega < 4kT$ et $\omega > 4kT$ (équation 4.66).

Lorsque $\omega < 4kT$, la courbe présente le profil classique de l'isotherme de Temkins dite aussi de Langmuir pour le cas particulier où $\omega = 0$. Ce profil traduit un changement de phase du deuxième ordre.

Lorsque $\omega > 4kT$, la pente au point d'inflexion est négative et la forme de la solution mathématique de l'équation (4.66) conduit, dans le domaine de taux de recouvrement correspondant, à la courbe en grisé (Figure 4.11), qui implique la coexistence de trois potentiels chimiques différents pour la phase adsorbée, ce qui est thermodynamiquement impossible. La solution thermodynamique se traduit alors par une "marche" d'adsorption pour laquelle $\Delta\mu = \Delta\mu^*$ et où $\bar{\varphi}_a = \varphi_a^o + \omega/2$. C'est une transition de phase du premier ordre appelée condensation bidimensionnelle. L'isotherme à marche est aussi appelée isotherme de Frumkin-Fowler. Dans ce cas, la position de la marche sur l'axe des potentiels chimiques donne directement des renseignements sur l'affinité de l'adsorbat vis à vis de la surface. La marche se situe à des valeurs d'autant plus faible de $\Delta\mu^*$ que φ_a^o est grand, c'est à dire que l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant est importante. Quand il est observé, le phénomène de condensation bidimensionnelle permet directement l'observation de l'hétérogénéité énergétique d'un solide en dérivant l'isotherme d'adsorption par rapport à $\Delta\mu$. C'est le cas pour les tensioactifs ioniques pour lesquels la longueur de la chaîne aliphatique est supérieure à 8 (Cases, 1968, Cases et Villieras, 1992). Ce n'est pas le cas pour les gaz, pour lesquels $\omega < 4kT$, bien que l'approximation de condensation soit souvent utilisée, à tort, pour le calcul de la fonction de distribution énergétique (Rudzinski and Everett, 1991, Jaroniec et Madey, 1988).

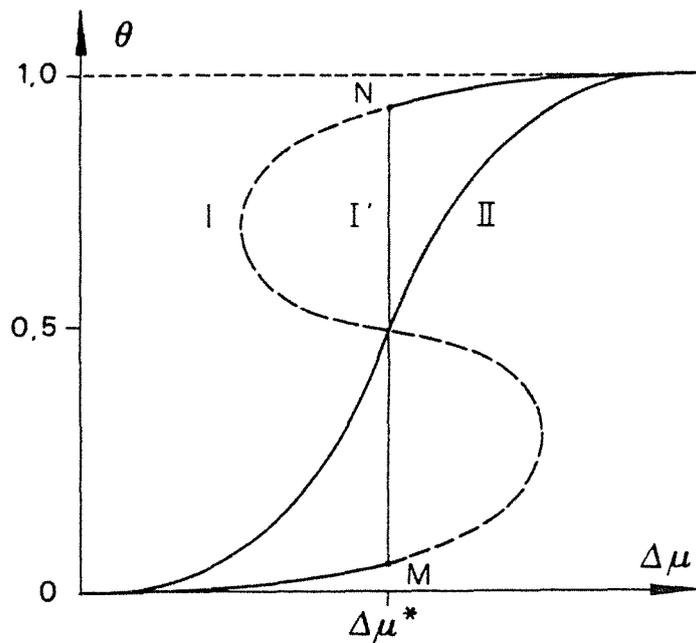


Figure 4.11 : Isothermes théoriques calculées à partir de l'équation 4.66, I : $\omega > 4kT$ et II : $\omega < 4kT$.

Si les forces d'adsorption ne sont plus suffisantes pour provoquer la formation d'une deuxième couche, les équations 4.64 et 4.66 prédisent que l'adsorption est limitée à une seule couche et il faut atteindre P_0 pour observer la condensation tridimensionnelle sur le support. Physiquement, cela implique que le dépôt de la première couche écran complètement l'énergie attractive de la surface. De manière générale, l'expérience montre que, sur une surface libre, l'adsorption de plusieurs couches de gaz a lieu bien avant la condensation tridimensionnelle. La description théorique de l'adsorption multicouche sur surface homogène pose de nombreux problèmes. Si de nombreuses théories ont été énoncées jusqu'à maintenant, il n'y a pas actuellement de solution générale à ce problème. Cela est dû, au moins en partie, au fait que la structure de la première couche est différente de la deuxième qui peut être différente de la troisième... Par exemple, dans le cas de la vapeur d'eau, on sait, par microcalorimétrie d'immersion et par résonance magnétique nucléaire, que le champ de surface des solides influence la structure des deux à trois premières couches d'eau (Cases et François, 1982, Fripiat et al., 1982), que l'encombrement moyen des molécules d'eau adsorbées est $0,148 \text{ nm}^2$ en première couche et $0,106 \text{ nm}^2$ en deuxième couche. Parmi les différentes théories existantes, deux seulement seront évoquées : La théorie des isothermes à marche et la théorie BET.

La théorie des marches a été proposée par Frenkel (1946) puis développée de manière indépendante par Halsey (1948) et Hill (1952) pour le cas où $\omega > 4kT$. L'hypothèse de base est

que le film adsorbé conserve la structure de sa propre phase condensée et que les seules modifications de son énergie libre proviennent des interactions avec la surface. Il se forme alors une deuxième couche pour laquelle la valeur de la soussaturation est égale à :

$$kT \ln (P/P_0) = \Delta\mu_{II}^* = \varphi_0^0 - \varphi_{a,II}^0 \quad (4.67)$$

où $-\varphi_{a,II}^0$ représente l'énergie différentielle de désorption d'une molécule appartenant à la deuxième couche. Si une troisième couche peut s'adsorber, son travail de désorption $-\varphi_{a,III}^0$ sera tel que :

$$\varphi_{a,I}^0 > \varphi_{a,II}^0 > \varphi_{a,III}^0 > \dots > \varphi_{a,III+i}^0 > \dots > \varphi_0^0 \quad (4.68)$$

L'équation (4.68) prédit que l'isotherme présente des marches par augmentation discrète de la pression d'équilibre de chaque couche adsorbée (Figure 4.12)

Ce type d'isotherme a effectivement été observée par Bonetain et al. (1952) dans le cas de l'adsorption de méthane sur des surfaces homogènes de graphite. Cependant, la plupart des

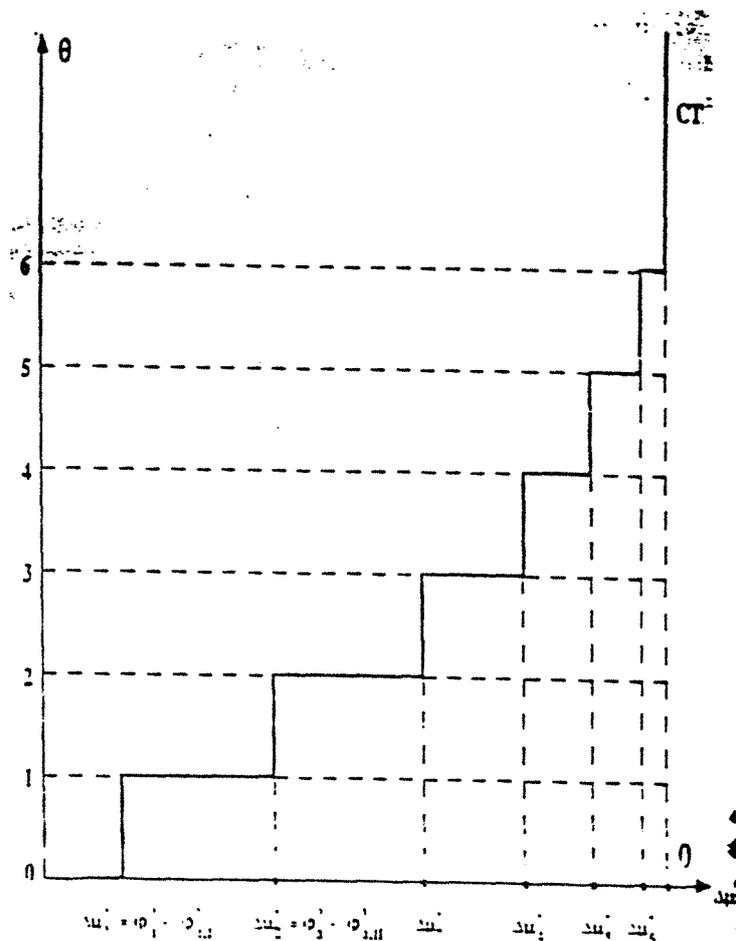


Figure 4.12 : Isotherme à marches. Chaque marche correspond à une valeur décroissante de la soussaturation $\Delta\mu_i^*$ (Cases, 1990).

isothermes dévient de ce cas idéal, entre autre, à cause de l'hétérogénéité énergétique des surfaces qui lissent les isothermes expérimentales par superposition d'une infinité de micromarches.

Dans le cas où les **liaisons latérales sont nulles**, Brunauer, Emmett et Teller (1938) ont montré que les isothermes d'adsorption ont une forme sigmoïdale. L'établissement de l'équation **BET** repose sur les hypothèses suivantes : la surface est homogène, il n'y a pas de liaisons latérales, la n+1^{ème} couche peut commencer à se former avant la complétion de la n^{ème} couche et à partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption pour chaque couche sont identiques à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. A partir de cette équation, Brunauer, Emmett et Teller obtiennent l'équation suivante :

$$\theta = \frac{C \times P/P_0}{(1 + x P/P_0) (1 + (C-1) x P/P_0)} \quad (4.69)$$

C est une constante énergétique égale à $\exp\left(\frac{e_1 - e_L}{kT}\right)$ où e_1 est l'énergie moléculaire de liquéfaction de l'adsorbat et e_L l'énergie d'adsorption d'une molécule en première couche. x est une constante qui prend en compte les fréquences de rotation et de vibration de l'adsorbat à l'état gazeux et adsorbé. Elle est généralement posée égale à 1. A partir des mêmes hypothèses mais en considérant les liaisons latérales non nulles, Hill (1956) généralise l'équation BET en posant :

$$C = \exp\left(\frac{\omega\theta}{kT}\right) \exp\left(\frac{e_1 - e_L}{kT}\right) \quad (4.70)$$

Dans la pratique, la généralisation de Hill n'est pas aisément applicable. Cependant, au voisinage de $\theta = 1$, le terme $\exp(\omega\theta/kT)$ peut être considéré comme constant. Cette approximation permet d'appliquer l'équation BET sans trop de problèmes pour les calculs de surface spécifique, ce qui est à l'origine de son succès.

4.3.2.3.3. Méthodes d'analyse des isothermes expérimentales

L'isotherme d'adsorption de gaz constitue un outil de choix pour l'étude des propriétés texturales des solides. Les principales théories concernent l'adsorption d'une molécule sonde sur une surface homogène et infinie. Compte tenu de la complexité des milieux naturels, une isotherme d'adsorption et de désorption contient en fait bien plus d'informations : les solides peuvent être énergétiquement hétérogènes et poreux. Si un échantillon présente de la porosité, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression d'équilibre de la condensation du gaz est fonction de

l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Sur une isotherme d'adsorption - désorption expérimentale (Figure 4.13), on peut alors distinguer trois domaines de pression relative :

- le domaine a) de l'isotherme décrit l'*adsorption d'une monocouche* de gaz sur les surfaces externes et la *condensation dans les micropores* (jusqu'à 2 nm). Son domaine de pression relative s'étend jusque vers 0,15 ;

- le domaine b) de l'isotherme décrit le début de l'*adsorption de la deuxième couche* et le remplissage de plus gros micropores. Son domaine de pression relative est compris entre 0,15 et 0,4 ;

- le domaine c) de l'isotherme décrit l'*adsorption multicouche* ainsi que la *condensation capillaire dans les mésopores* (2 à 50 nm) et une partie des macropores. Il est caractérisé par une hystérèse à la désorption.

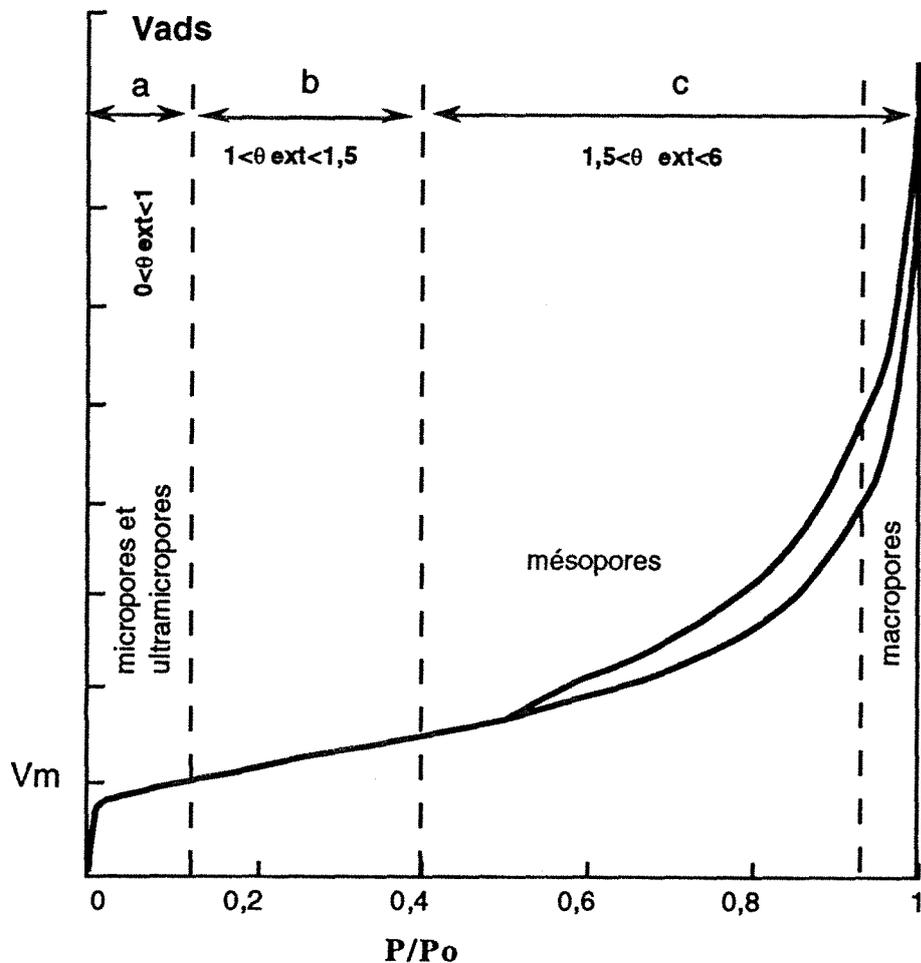


Figure 4.13 : Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption-désorption.

Un certain nombre de méthodes classiques d'analyse permet de déterminer le volume total adsorbé à la monocouche, de détecter la présence de micropores et d'en évaluer leur volume, d'analyser la distribution de taille et de volume des mésopores. Actuellement, de nouvelles méthodes permettent d'analyser de manière plus détaillée les phénomènes d'adsorption dans le domaine de remplissage des ultramicropores et de la première couche de gaz.

a) Les méthodes classiques

Une isotherme d'adsorption-désorption peut être analysée en trois étapes : i) mesure du volume adsorbé à la monocouche V_m et déduction de la surface spécifique ; ii) détection et évaluation du volume microporeux et iii) analyse de la mésoporosité. Une autre méthode, beaucoup moins employée, permet de mesurer la surface externe de l'adsorbant. Les méthodes employées seront décrites de manière succincte. Pour de plus amples informations, on pourra consulter Gregg et Sing (1982), Michot (1991).

i) Caractérisation du volume V_m

Les méthodes les plus employées à ce jour sont la méthode du point B (Brunauer et Emmett, 1937) et la méthode dite "BET" (Brunauer, Emmett et Teller, 1938).

La méthode du point B consiste à tracer la droite correspondant à la portion linéaire de l'isotherme dans le domaine a et b de la figure 4.24. Le point de décollement de cette droite, dans le domaine a, correspond à la fin du remplissage de la monocouche. Le volume adsorbé à la monocouche correspond donc à l'ordonnée du point B. Cette méthode reste cependant assez approximative.

La théorie BET permet de formuler analytiquement les coordonnées du point B en exprimant l'équation (4.69) sous sa forme linéaire, dite aussi transformée BET :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot x + \frac{1}{V_m C} \quad (4.71)$$

où V_m représente le volume adsorbé à la monocouche, V , le volume adsorbé à une pression relative $x=P/P_0$ et C une constante énergétique dont la signification a été donnée plus haut. Le tracé de la transformée BET en fonction de P/P_0 fait apparaître une droite dans le domaine de fin d'adsorption de la monocouche. L'équation de la droite, par sa pente et sa constante à l'origine permet de calculer C et V_m .

Le volume adsorbé à la monocouche est proportionnel à la surface spécifique (exprimée en m^2/g). Le coefficient de proportionnalité est calculé à partir de l'encombrement statistique " σ " de l'adsorbant dans un état adsorbé compact. Le calcul de la surface nécessite donc la connaissance de σ , qui est alors supposé constant quel que soit le solide analysé.

La méthode BET donne de très bons résultats pour les solides non microporeux et tant que les constantes C sont supérieures à 20 (Gregg et Sing, 1982). Par contre, lorsqu'il y a des micropores, des erreurs importantes peuvent entacher le calcul de V_m , surtout lorsque les



micropores sont de petite taille (inférieure à 1 nm). Cela se traduit par une ordonnée à l'origine qui tend vers 0, donc par une constante C importante voire négative. A titre d'exemple, la constante C d'un produit non poreux analysé avec de l'azote à 77K est de l'ordre de 70 à 150.

La constante C n'a de signification physique que lorsque la surface est énergétiquement homogène, ce qui est rarement le cas. De plus la valeur de C ne représente pas la moyenne des énergies de surface. Quand les constantes C_1 et C_2 de deux surfaces homogènes de surface S_1 et S_2 sont relativement élevées (supérieures à 35), la constante C de l'isotherme résultant de la somme des deux isothermes peut être calculée en posant :

$$\theta_t = S_1 \cdot \theta_1 + S_2 \cdot \theta_2 \quad \text{avec } S_1 + S_2 = 1 \text{ et } C_i \neq C_j \quad \rightarrow \quad C_t \approx \frac{C_1 C_2}{S_1 C_2 + S_2 C_1}$$

Cette formule peut également être appliquée si les liaisons latérales sont non nulles et inférieures à $4kT$ car, au voisinage de la monocouche, $\theta \approx 1$ et la constante énergétique définie équation (4.70) peut être considérée comme invariante.

Lorsque la transformée BET fait apparaître plusieurs portions de droites, il faut choisir celle qui contient le point B. Certains auteurs ont mis au point des algorithmes permettant de différencier deux surfaces à partir d'une isotherme expérimentale (en supposant $\omega=0$) (Walker et Zettlemyer, 1948a et b, Takizawa, 1967 a et b).

ii) Détection et évaluation du volume microporeux

On peut parler de micropores lorsque la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat. Dans ces conditions, l'adsorbat est soumis à deux champs de surface, le potentiel d'interaction étant maximal lorsque l'ouverture des pores est 1,5 fois le diamètre de l'adsorbat. Cet effet se poursuit, selon l'adsorbat et la forme des pores jusqu'à des valeurs de 2 à 4 fois le diamètre de l'adsorbat. Entre 4 et 6 fois le diamètre de l'adsorbat, il semble que la condensation dans les pores soit réalisée de manière coopérative, les molécules adsorbées contre les parois "aidant" l'adsorption des molécules suivantes.

Pour une taille de pore donnée, le mécanisme est donc fonction de l'adsorbat. Cependant, les classes de pores ont été définies à partir du comportement de l'azote : 0 à 2 nm pour les micropores qui sont divisés en deux classes, les ultramicropores (0 à 0,7 nm) et les supermicropores (0,7 à 2 nm).

Le remplissage des micropores est réalisé à faible voire très faible pression relative et recouvre le domaine de l'adsorption sur les surfaces externes. Afin de séparer les deux phénomènes, on compare l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence obtenue sur un adsorbant non poreux. Le principe est illustré figure 4.14. La comparaison est effectuée en traçant l'isotherme expérimentale en fonction de l'isotherme de référence. Si le solide est non poreux, la courbe obtenue est une droite passant par l'origine et dont la pente est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. On obtient ici une autre méthode de mesure de la surface spécifique. Lorsque le solide est microporeux, on observe dans les cas favorables deux droites. La première passe par l'origine et doit correspondre à la surface totale

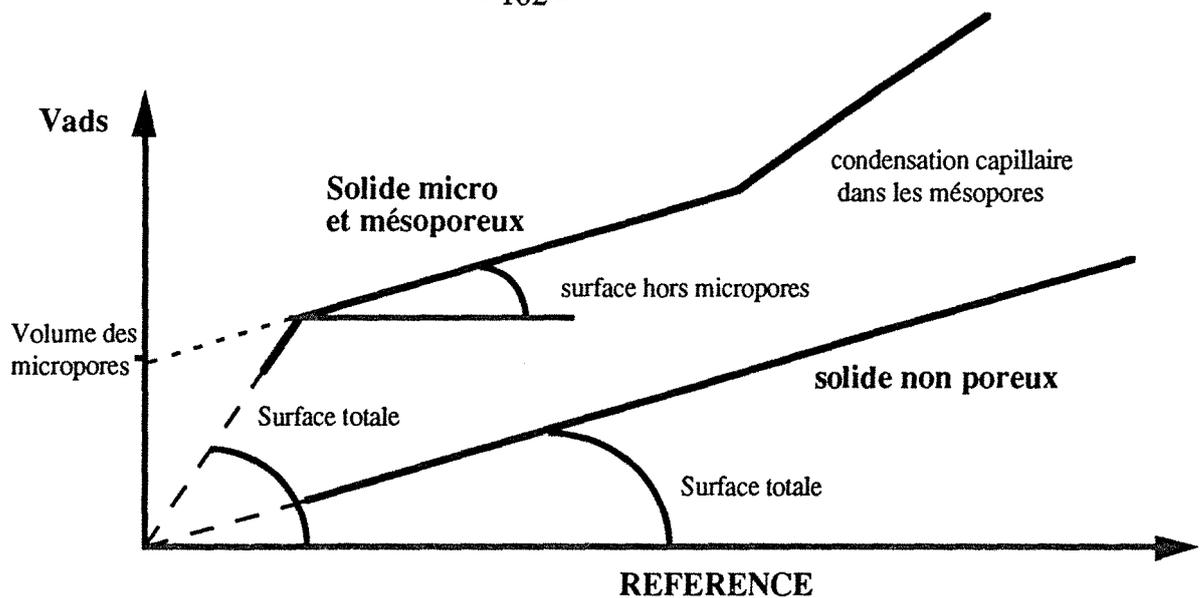


Figure 4.14 : Schéma de principe de la comparaison d'isothermes.

obtenue par la méthode BET. Lorsque l'adsorption dans les micropores est terminée, l'adsorption continue sur la surface hors micropores et on observe une seconde droite. La droite du solide non poreux est donc décalée de l'origine d'une valeur correspondant au volume des micropores. L'extrapolation de la seconde droite à l'origine donne donc le volume de gaz condensé dans les micropores. L'écart à la linéarité de l'isotherme expérimentale permet, à plus haute pression relative, de détecter la condensation capillaire dans les mésopores.

Pour mettre cette méthode en œuvre, il faut donc déterminer une isotherme de référence sur un solide non poreux et de préférence à partir d'un solide analogue chimiquement au solide étudié. L'isotherme ainsi obtenue peut alors être normalisée comme l'ont proposé De Boer et al (1965), Lippens et al (1965) d'une part et Sing (1970).

Les premiers ont proposé, dans le cas de l'azote, de normaliser l'isotherme de référence par rapport à l'épaisseur statistique (appelée t) de la couche adsorbée, c'est la méthode du t-plot. L'épaisseur d'une couche d'azote est évaluée à 0,354 nm en faisant l'hypothèse d'un empilement hexagonal compact des molécules en surface. Ainsi, à chaque valeur de pression relative correspond une valeur de t . La pente de la droite dans le repère (t , V_{ads}) permet de calculer la surface spécifique selon la formule : $S = 15,47 V_{ads} / t$. En fait, l'utilisation d'une seule norme t conduit à des erreurs importantes et différents auteurs tels que Lecloux et Pirard (1979) ont proposé des courbes t différentes en fonction de la constante C déterminée par la méthode BET. Cependant, la constante C est entachée d'une erreur importante lorsque le solide est microporeux et Gregg et Sing (1982) préconisent de choisir la courbe t correspondant à un solide de nature chimique équivalente. Des abaques ont été proposées selon le même principe, par Hagymassy et al (1969) pour étudier les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau.

Sing (1970) propose de comparer les isothermes expérimentales à une isotherme de référence normalisée au volume adsorbé à la pression relative qui marque le début de la mésoporosité ($P/P_0=0,4$ dans le cas de l'azote). C'est la méthode α_s . Cette méthode a l'avantage, lors de la détermination de la référence, de s'affranchir du calcul du volume adsorbé à la monocouche.

iii) Analyse de la mésoporosité

Comme on l'a défini précédemment, les mésopores ont des tailles variant entre 2 nm (quelques diamètres moléculaires) et 50 nm, c'est à dire dans le domaine de la condensation capillaire. Leur présence est repérée par l'existence d'une hystérèse à la désorption. La détermination de la taille des mésopores est fondée sur l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_L \cos \beta}{RT r_p} \quad (4.72)$$

- avec: γ : tension superficielle du liquide
 V_L : volume molaire du liquide
 β : angle de contact entre le ménisque et la surface.
 r_p : rayon du pore.

Cette loi s'applique aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption. Cependant, les mécanismes ne sont pas les mêmes dans les deux cas (Wheeler, 1951). L'adsorption (Figure 4.15) se fait par croissance d'une couche d'épaisseur statistique t (définie précédemment) qui épouse la forme du pore. Le rayon critique de remplissage du pore est donné par l'équation (4.72) avec $\cos \beta \neq 1$. Lors de la désorption, le ménisque est hémisphérique (surface parfaitement mouillée) et le rayon critique d'évaporation est alors donné par l'équation (4.72) avec $\cos \beta = 1$. Après l'évaporation, le pore reste recouvert d'une couche d'épaisseur t . La différence de mécanisme entre l'adsorption et la désorption est à l'origine de l'hystérèse.

Le principe des différentes méthodes permettant de calculer la distribution en taille des pores (Barrett, Joyner et Halenda, 1951; Pierce 1953) consiste à décrire la branche de désorption par incréments de pression à partir d'une valeur de pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé (en pratique $P/P_0 = 0,98$). Entre deux valeurs de la pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la décroissance de la couche t . Lorsque le volume réellement désorbé entre ces deux pressions relatives est supérieur à la valeur calculée, cela signifie que de l'adsorbat s'est évaporé de pores dont le rayon apparent est compris entre les rayons de Kelvin correspondant aux deux bornes de pression relative de l'incrément. Le rayon réel de ces pores est la somme du rayon de Kelvin et de la couche t résiduelle. En procédant ainsi vers les faibles valeurs de pression relative, on obtient le spectre de distribution en taille et en volume des pores. Ces calculs nécessitant une hypothèse sur la forme des pores, il a été choisi d'utiliser la méthode de Delon et Dellyes (1967) adaptée aux systèmes de pores à parois parallèles des phyllosilicates.

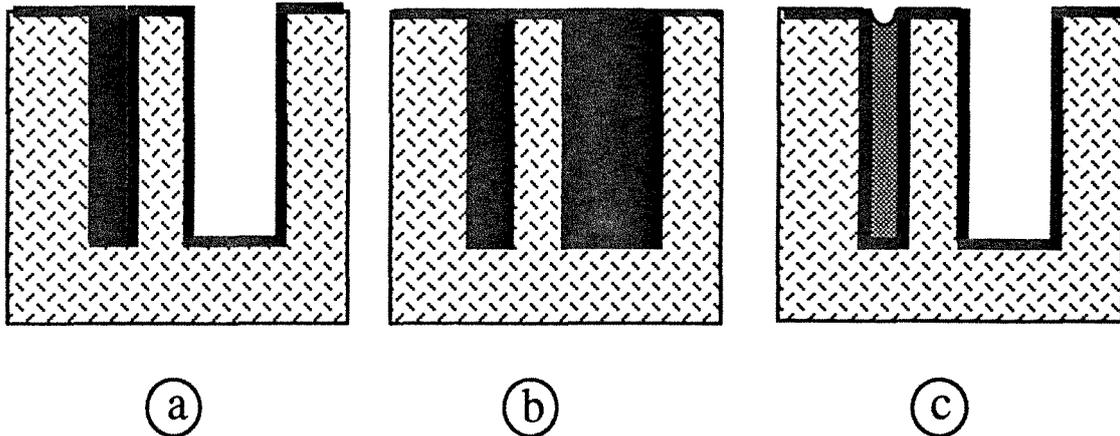


Figure 4.15) : Schéma de l'évolution du ménisque lors de l'adsorption-désorption sur un solide mésoporeux. a) : adsorption: les pores fins sont remplis et le reste de la surface est recouvert d'une épaisseur t b) tous les pores sont pleins ($P/P_o \approx 0,98$) c) Désorption : le ménisque est hémisphérique.

Remarque : Dans le cas des kaolins, on a pu montrer (Liétard 1977; Delon et al, 1986) que les calculs de porosité ne "bouclaient" pas. Cette erreur systématique a été attribuée à la présence dans les poudres de phyllosilicates de pores en biseau formés par l'arrangement de particules lamellaires. Une méthode de calcul de la contribution de ce type de porosité a été proposée. On s'est ici borné à constater la présence de pores en biseau sans effectuer les calculs qui sont relativement fastidieux.

iii) Mesure de la surface spécifique par la méthode de Harkins et Jura

Cette méthode a été décrite par Harkins et Jura (1944). La technique utilisée est complètement indépendante des techniques précédentes. Elle fait appel à la mesure de la chaleur d'immersion d'un solide dans l'eau. Le solide est préalablement recouvert d'une certaine quantité d'eau. On réalise alors la mesure de l'enthalpie d'immersion et ce pour différentes pressions relatives de vapeur d'eau de recouvrement. La courbe enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative décroît quand P/P_o augmente et atteint une asymptote horizontale. La pression relative du début de l'asymptote est supérieure à 0,7. L'asymptote correspond à des pressions de recouvrements tels que la couche d'eau la plus superficielle est dans un état similaire à celui de l'eau liquide, c'est à dire, qu'elle n'est plus perturbée par le champ de surface. Dans ces conditions, l'immersion du solide prérecouvert n'entraîne que la destruction d'une interface eau-vapeur d'eau. En divisant la valeur obtenue à l'asymptote par la valeur du travail nécessaire à la destruction de cette interface (119 mJ/m^2 à 30°C , Harkins et Jura, 1944) on obtient la surface spécifique du solide **sans faire d'hypothèse quant à l'encombrement de la molécule d'eau sur la surface** d'où le nom de méthode absolue.

Cases et François (1982), Fripiat et al (1982) ont montré, par cette méthode, que le champ de surface des solides ne structure que de 2 à 3 couches d'eau. Dans le cas d'un solide micro et/ou mésoporeux, la condensation de l'eau dans les pores à de faibles pressions relatives par rapport à la pression relative du début de l'asymptote. Dans ces conditions, ces surfaces ne seront pas comptabilisées et la surface mesurée est donc la surface externe si bien que cette méthode a longtemps été délaissée car les valeurs obtenues étaient le plus souvent différentes des valeurs résultant du traitement BET.

b) Méthodes d'analyse de l'hétérogénéité énergétique et texturale des solides

L'hétérogénéité énergétique superficielle et texturale du solide influence directement l'adsorption de l'adsorbant lors du remplissage de la première couche de gaz. Les techniques expérimentales donnant accès, de façon précise, au début des isothermes doivent permettre l'analyse de cette hétérogénéité.

Les premières méthodes mises au point en ce sens sont les méthodes microcalorimétriques. Elles ont l'avantage de mesurer directement l'enthalpie d'adsorption en fonction du degré de recouvrement (Rouquerol, 1972). L'emploi de cette méthode a permis d'étudier dans de bonnes conditions les propriétés texturales d'adsorbant non poreux tels que des kaolins (Cases et al, 1986) et d'adsorbants poreux tels que la sépiolite (Grillet et al, 1988) et l'attapulgitite (Cases et al, 1991). Cette méthode a cependant le défaut d'être lourde d'emploi car elle nécessite de réaliser les isothermes dans un calorimètre.

En ce qui concerne l'adsorption dans les micropores, Horvath et Kawazoe (1983) proposent des formules reliant la pression relative à la taille de micropores plans en tenant compte des énergies potentielles d'attraction et de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbant :

$$\ln P/P_0 = \frac{A}{l-d} \times \left[\frac{S^4}{3 \cdot (1-d/2)^3} - \frac{S^{10}}{9 \cdot (1-d/2)^9} - C \right] \quad (4.73)$$

où A, S et C sont des constantes dépendant du couple adsorbant-adsorbant, l l'ouverture du pore calculée entre les coordonnées des atomes superficiels de l'adsorbant (oxygène pour les phyllosilicates) et d la somme des diamètres de l'adsorbant d_a et des atomes superficiels de l'adsorbant d_A . Le diamètre effectif du pore d_{ef} est alors $l - d_A$.

Cette méthode permet de tracer une isotherme d'adsorption expérimentale non plus en fonction de la pression relative mais en fonction du diamètre de remplissage des pores. De plus, la courbe dérivée par rapport à d_{ef} permet de visualiser la distribution de taille des pores. Cette méthode semble donner de bons résultats dans la mesure où elle permet de retrouver la taille des pores évaluée à partir de la structure des zéolites. Son domaine de validité s'étend jusqu'à 1,5 nm. Cependant, elle représente un certain danger car de l'adsorption sur des surfaces externes peut être considérée comme de la condensation dans des micropores.

L'équation (4.73) a été utilisée pour caractériser les isothermes d'adsorption d'argon obtenues à partir de silicates microporeux. Les constantes utilisées sont celles publiées par Kresge et al (1992). Elles ont été établies en prenant l'encombrement de l'argon égal à 0,38 nm et le diamètre de l'oxygène égal à 0,19 nm. Les constantes A, S et C sont respectivement égales à 74,074 ; 0,2446 et 0,044677.

En ce qui concerne l'adsorption sur des surfaces non microporeuses, le calcul de la fonction de distribution énergétique est délicate. De très nombreuses méthodes ont été proposées (Rudzinski and Everett, 1991 ; Jaroniec et Madey, 1988). Deux nouvelles méthodes ont récemment été développées au laboratoire :

- la première (Villiéras et al., 1992 et annexe 4) tire partie des isothermes réalisées aux très basses pressions relatives par une méthode d'introduction du gaz en continu. L'acquisition de nombreux points expérimentaux permet de calculer une isotherme dérivée par rapport à $\ln P/P_0$. Cette dernière est simulée par sommation d'isothermes dérivées théoriques. Chaque isotherme théorique est décrite par cinq paramètres : l'équation de base : isotherme multicouche ou limitée à une couche ; l'interaction normale adsorbat-adsorbant (autrement dit la constante C) ; l'interaction latérale adsorbat-adsorbat (ω) et la contribution de cette isotherme à l'isotherme expérimentale. Cette méthode permet de corréliser les domaines énergétiques identifiés avec les différentes surfaces présentées par l'échantillon analysé.

- la deuxième méthode est en cours d'évaluation (voir annexe 5). L'hypothèse de base est que pour un adsorbat donné, l'intensité des liaisons latérales est constante et est caractéristique de celui-ci. Cette hypothèse permet de calculer la fonction de distribution énergétique par simple régression matricielle. Cette méthode a l'avantage de s'affranchir des hypothèses sur la forme de la fonction de distribution énergétique comme le proposent de nombreux auteurs (Rudzinski et Everett, 1991 ; Jaroniec et Madey, 1988) et comme c'est aussi le cas dans la première méthode (qui suppose une distribution énergétique de Dirac pour chaque type de surface). Les résultats obtenus sont prometteurs mais l'interprétation des résultats reste pour le moment délicate.

4.3.2.3.4. Techniques expérimentales

Plusieurs adsorbats ont été utilisés pour établir les isothermes d'adsorption et caractériser les propriétés texturales et énergétiques superficielles du talc et de la chlorite calcinés. Ces adsorbats sont l'azote, l'argon, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

Les isothermes d'adsorption d'azote et d'argon sont réalisées à 77K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant des encombrements moyens de 0,162 nm² pour

l'azote et $0,138 \text{ nm}^2$ pour l'argon. Dans le cas de solides microporeux, les quantités adsorbées, données dans les conditions Normales de Pression et de Température, peuvent être converties en volume liquide en considérant la densité de l'azote liquide égale à $0,808$ et celle de l'argon liquide à $1,427$.

Les isothermes d'adsorption de CO_2 sont réalisées à 273 ou 293K pour étudier les solides microporeux. Les volumes gazeux (NTP) adsorbés dans les micropores, calculés à partir de l'équation de Dubinin (1966) sont convertis en volumes liquides en considérant la densité du CO_2 liquide égale à $1,08$ à 273K et $1,05$ à 293K .

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sont réalisées à 303K . L'encombrement moyen de la molécule d'eau varie selon la composition de la surface de l'adsorbant et la structure du film adsorbé. Deux valeurs d'encombrement sont classiquement utilisées : $0,106 \text{ nm}^2$ quand la structure du film est celle de l'eau liquide et $0,148 \text{ nm}^2$ quand l'eau est fortement structurée par la surface.

a) Les techniques volumétriques

Les isothermes d'adsorption d'azote, d'argon et de dioxyde de carbone ont été obtenues par volumétrie discontinue et/ou continue. La quantité de gaz adsorbée est calculée par différence entre la quantité introduite et la quantité gazeuse résiduelle. Le volume physique du système étant connu, la quantité d'adsorbant sous forme gazeuse est calculée à partir de la mesure de la pression, d'où le nom de méthode volumétrique.

La volumétrie d'adsorption discontinue réalise les isothermes d'adsorption et de désorption en condition d'équilibre. L'échantillon est mis en présence d'une quantité donnée de gaz. La mesure est réalisée après à l'équilibre (10 à 30 mn). L'adsorbant utilisé est l'azote. Le montage et la procédure sont décrits par Delon et Cases (1970) et Michot (1990).

La volumétrie d'adsorption continue réalise les isothermes en condition de quasi-équilibre. Le gaz est introduit par l'intermédiaire d'une microfuite avec un débit suffisamment faible pour être proche de l'équilibre. Les avantages de cette technique sont nombreux :

- elle demande peu de temps d'intervention car l'introduction du gaz et la mesure de la pression sont automatiques ;
- elle permet de tracer les isothermes avec une grande précision par l'acquisition de nombreux points expérimentaux ;
- elle permet d'étudier l'adsorption dans le domaine de remplissage de la première couche de gaz car le faible débit permet de réaliser les isothermes aux basses pressions relatives.

Les adsorbats utilisés sont l'azote, l'argon et le dioxyde de carbone. Le montage construit au laboratoire est fondé sur le principe de l'appareil décrit par Michot (1990). Le vide secondaire

est assuré par une pompe turbomoléculaire. La mesure de la pression est réalisée par deux jauges de pression différentielles. La lecture de la pression en fonction du temps est réalisée par un micro-ordinateur. L'ensemble est décrit en annexe 3.

b) Les techniques gravimétriques

L'appareil de gravimétrie d'adsorption GAETAN (Gravimétrie d'Adsorption d'Eau et ThermoAnalyse) a été spécialement conçu pour établir les isothermes d'adsorption d'eau. Il est fondé sur le principe de quasi-équilibre. La mesure de la quantité de vapeur d'eau adsorbée est réalisée directement par pesée de l'échantillon à l'aide d'une microbalance de précision. Le montage et la procédure sont décrits par Fournel (1985) et Poirier (1986).

c) Les techniques calorimétriques

* microcalorimétrie d'immersion dans l'eau (Partyka et al., 1979 ; Cases et François, 1982) : cette technique permet de mesurer la chaleur d'immersion du solide dans l'eau après l'avoir recouvert d'une quantité de molécules d'eau. L'échantillon est préalablement dégazé dans une ampoule à pointe fragile puis mis en équilibre sous pression de vapeur d'eau. Après équilibre, l'ampoule est scellée puis placée dans une cellule remplie d'eau en équilibre avec le solide étudié. L'ensemble est placé dans un calorimètre (Setaram M70). La pointe fragile est brisée et l'eau remplit la cellule en mouillant le solide. L'enthalpie d'immersion est alors calculée en intégrant le signal calorimétrique et en corrigeant des effets liés au calorimètre et à la méthode. Cette opération peut être répétée à différentes pressions d'équilibre afin de réaliser la courbe enthalpie d'immersion en fonction du degré de recouvrement en eau. Cette opération nécessite la connaissance de de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur le solide.

* calorimétrie d'adsorption basse température (Rouquerol, 1982) : cette méthode permet d'étudier l'hétérogénéité énergétique superficielle en associant la volumétrie d'adsorption de gaz en quasi-équilibre et la microcalorimétrie. Les isothermes sont réalisées à l'intérieur d'un calorimètre immergé dans l'azote liquide. La pression d'équilibre est enregistrée en même temps que le flux thermique dans le calorimètre. On obtient alors l'isotherme d'adsorption et la courbe de variation de l'enthalpie d'adsorption. Le tracé de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée permet d'analyser l'hétérogénéité superficielle. Les mesures ont été réalisées par Y. Grillet au Centre de Microcalorimétrie et de Thermodynamique de Marseille.

4.3.3. Comportement en solution

Le comportement des solides en solution a été analysé de différentes manières : par immersion prolongée du solide dans de l'eau déminéralisée et par électrophorèse. Sur quelques échantillons particuliers, des attaques en milieu HCl ont été réalisées.

4.3.3.1. Immersion prolongée

L'immersion des solides calcinés permet de tester leur stabilité en solution. 200 mg de solide sont mis en suspension dans 50 ml d'eau déminéralisée et distillée. Avant le mélange, cette eau est préalablement portée à ébullition afin d'éviter la contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique. L'ensemble est mis sous agitation rotative pendant 30 jours dans une étuve thermostatée à 30°C. Les suspensions sont ensuite filtrées afin de séparer le solide et la solution. Le solide est analysé par spectrométrie infrarouge et par diffraction des rayons X. Dans la solution, on dose le magnésium, l'aluminium et le fer.

4.3.3.2. Electrophorèse

Les courbes de mobilité électrophorétique, convertie en potentiel électrocinétique (ζ), ont été établies pour certains échantillons calcinés. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Laser-Zee Meter 501 de la société Pen Kem. La procédure expérimentale est celle décrite par Michot (1990). Toutes les courbes ont été établies dans une solution à 10^{-2} mole/l de NaCl.

4.4. Méthodes complémentaires

4.4.1. Analyses chimiques

Les analyses chimiques des éléments majeurs (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (fer total), MnO, MgO, Na_2O , CaO, K_2O , TiO_2 , P_2O_5 et perte au feu) et des éléments en traces (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V et Rb) ont été effectuées par les laboratoires d'analyses du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy par spectrométrie d'émission (Quantomètre Jobin-Yvon 70 équipé d'un plasma ICP). Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon préalablement étuvé à 110°C. L'incertitude relative est de l'ordre de 1% à répartir proportionnellement sur les teneurs de chaque oxyde. Pour les traces, l'erreur relative est de 5% pour les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10% au voisinage de 50 ppm et peut atteindre plus de 50% au voisinage de 15 ppm.

FeO, Cl⁻, S, H₂O et CO₂ ont été analysés par des méthodes chimiques.

Les mesures des concentrations en Mg, Al et Fe en solution ont été réalisées au laboratoire d'analyse chimique du Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais par absorption atomique.

4.4.2. Déferrification

Des essais de déferrification ont été réalisés selon la méthode proposée par Mehra et Jackson (1960). Cette méthode permet d'éliminer le fer présent dans les oxy-hydroxydes de fer submicroniques. Le processus de déferrification est réalisé dans une suspension d'argile dans une solution obtenue par mélange de 40 ml de citrate de sodium 0,3M et de 10 ml de NaHCO_3 0,5M. Le tout est porté à 80°C. Après équilibrage de la température, on ajoute 1g de dithionite de sodium. L'ion dithionite assure l'oxydation du fer (II) en fer (III) qui est complexé par le citrate. L'ensemble est agité pendant 15 mn puis on réalise la séparation solide liquide par centrifugation. Le fer complexé peut alors être dosé par absorption atomique.

Les essais de déferrification ont été réalisés au Centre de Pédologie Biologie de Nancy avec l'aide de T. Delineau.

5.MATERIAUX

5.1. Le gisement de talc de Trimouns

5.1.1. Généralités sur les gisements de talc

Le talc est un minéral que l'on peut qualifier de secondaire dans la mesure où il se forme par l'intermédiaire d'altérations, le plus souvent d'origine hydrothermale, de roches primaires. Selon le type de roche primaire, on peut distinguer quatre grands types de gisements de talc :

- les gisements provenant de l'altération de roches ultrabasiques ou de serpentine sous l'action de fluides riches en CO₂ ou en silice. Dans ces gisements, le talc est associé à la serpentine et à la magnésite.

- les gisements provenant de l'altération hydrothermale avec apport de magnésium de roches silico-alumineuses. Les minéraux associés sont alors la chlorite, généralement plus abondante que le talc, et des espèces résiduelles de la roche mère.

- les gisements d'origine carbonatée. Dans ce cas, c'est un apport en silice qui, par altération hydrothermale, transforme les carbonates magnésiens sous forme de talc et de calcite.

- les gisements d'origine sédimentaire réalisés par l'action de l'eau et de la température sur des argiles magnésiennes. Le talc est alors associé à du quartz.

5.1.2. Le gisement de Trimouns

Le gisement de talc de Trimouns situé sur le flanc est du massif Nord-Pyrénéen du Saint-Barthélémy, à 1700 m d'altitude est en exploitation depuis le milieu du XIX^{ème} siècle. La carrière de Trimouns est actuellement la plus grande carrière de talc au monde. Son importance économique et pétrogénétique a suscité de nombreuses études (Capdecombe, 1950 ; Zwart, 1953 ; Thiebault et al., 1965 et 1968, Aranitis, 1967 ; Fortuné, 1971 ; Fortuné et al, 1980 ; Moine et al, 1989 ; De Parseval, 1992). Une coupe synthétique du gisement de Trimouns est présentée figure 5.1.

Ce gisement est un cas combiné des gisements types présentés ci-dessus. Il provient de l'association de micashistes, de pegmatites et de dolomies affectés lors des événements hercyniens, dans un premier temps par d'importantes actions tectoniques puis, par la circulation de fluides magnésiens. La métasomatose magnésienne transforme les roches silicoalumineuses en chloritoschistes. Les fluides issus de la chloritisation sont enrichis en silice qui talcifie des dolomies, libérant le calcium qui précipite sous forme de calcite. D'après les travaux de Moine et al (1989), confirmés par De Parseval (1992), les conditions de pression et de température de la métasomatose sont 2,5 kbars et 320°C. Par la suite, un événement tectonique important tardihercynien ou pyrénéen a cisailé l'ensemble pour lui donner sa configuration actuelle.

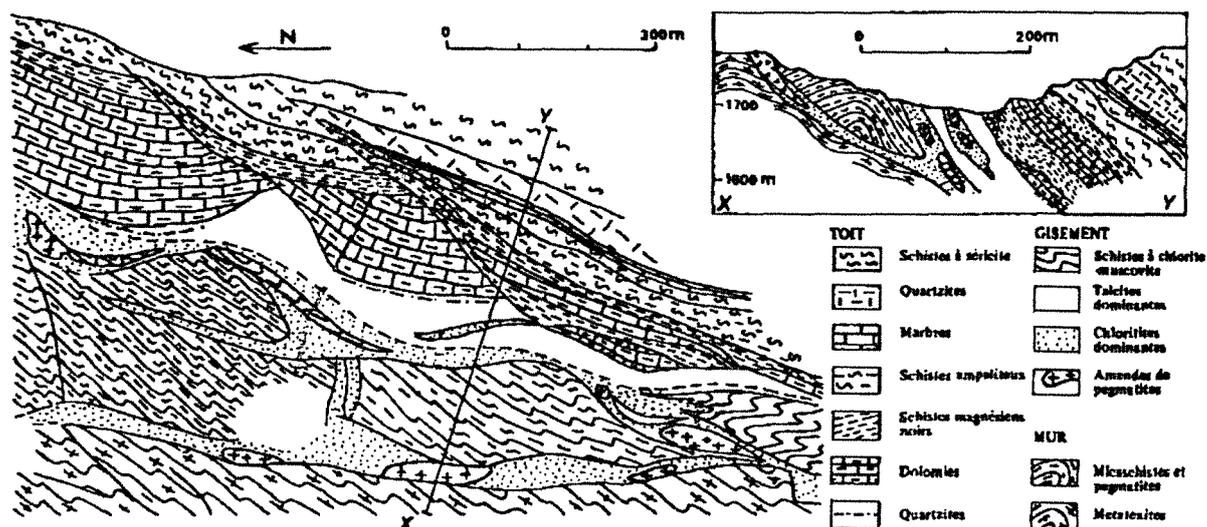


Figure 5.1. Carte géologique de la carrière de Trimouns (d'après Moine et al, 1982)

5.2. Caractéristiques des matériaux utilisés

La description des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sera faite en trois étapes. La première donnera l'origine et la nomenclature abrégée des échantillons. La deuxième sera consacrée aux caractéristiques chimiques et minéralogiques de ces échantillons. Une description de la méthode de calcul de norme utilisée pour les échantillons nouveaux est incluse dans cette partie. Enfin, dans la troisième partie, nous analyserons plus en détail la minéralogie des deux chlorites prélevées pour cette étude.

5.2.1. Origine et nomenclature des matériaux bruts

Les différents échantillons étudiés se présentent soit sous forme de poudres, soit sous forme de plaquettes monominérales de talc et de chlorite. Les produits utilisés proviennent :

- de qualités commerciales obtenues par broyage classification à sec d'un produit standard talqueux (0083) et d'un produit standard chloriteux (00C).

- d'échantillons prélevés manuellement dans la carrière de Trimouns : talc microcristallin (noté T00), talc macrocristallin d'origine géodique (noté T) et chlorite d'origine pegmatitique de couleur verte "ramassée" au toit de l'ensemble minéralisé (notée CV). Cette dernière a été calcinée sous forme d'esquilles centimétriques ou sous forme de poudre (vibrobroyeur à disques oscillants Aurec T 100, 30 secondes).

- d'un échantillonnage de chlorite de micaschiste, de couleur noire (notée CN), réalisé par P. de Parseval lors de la campagne de 1989. Il a été utilisé sous forme de poudre après concassage et broyage (broyeur Forplex 00) au Centre de Recherches en Pétrographie et Géochimie à Nancy.

- des échantillons issus du broyage successif par voie humide (broyeur Dyno Mill, Michot, 1990) des produits standard 0083 (Dyno 111 à 117), 00C (Dyno 121 à 127) et Besta 50 (Dyno 101 à 107). Ce dernier est un brut d'origine indienne (société Golcha). Les caractéristiques et propriétés de l'ensemble de ces échantillons sont décrites dans la thèse de L. Michot (1990).

- d'échantillons décrits par Yvon et al. (1985) qui sont le talc 6123 180S et la chlorite 6123 180 S. Ils ont été obtenus par broyage dans le vibrobroyeur à disques oscillants Aurec T 100 pendant 180 secondes. L'analyse minéralogique met en évidence la présence de 1,5% de chlorite dans l'échantillon talqueux ; l'échantillon chloriteux contient 10% de talc, 0,4% de quartz et 1% de TiO_2 .

5.2.2. Géochimie et minéralogie

Les spectres de diffraction des rayons X et d'interférométrie InfraRouge sont présentés Figure 5.2 à 5.4. On trouvera dans le tableau 5.1 une caractérisation chimique de ces produits ainsi que quelques données sur les domaines de diffusion cohérente des rayons-X mesurés sur les raies (002), (DCC2 pour la chlorite et DCT2 pour le talc) et des indications sur la taille moyenne (D_{50}) et l'étalement de la distribution granulométrique (D_{80} - D_{20}). La composition minéralogique des produits figure dans le tableau 5-2. Les taux de substitution tétraédrique Al/Si et octaédrique Fe/Mg de la chlorite sont déduits des équidistances $d(001)$ et de la valeur du paramètre b_0 mesuré sur la réflexion (060) à l'aides des équations empiriques de Brindley (1961) (tableau 1.3).

La composition minéralogique des échantillons standards de Trimouns a été étudiée par Yvon et al (1984). Elle est déduite des analyses chimiques et de microsonde électronique, de caractéristiques issues de la diffraction-X, des analyses thermiques et des mesures en spectrométrie infra-rouge selon des règles qui prennent en compte l'ensemble des informations relatives au gisement. La stœchiométrie de la chlorite des échantillons 00C et 0083 est voisine de $(Mg_{4,88}Fe_{0,12}Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ (Yvon, 1984); le talc, dans tous les cas très proche de sa définition théorique, est l'objet d'une faible substitution du magnésium par le fer (1% en nombre de sites). Pour l'échantillon Besta 50 dont la cristalochimie est moins bien connue, l'analyse minéralogique est donnée à titre indicatif, on note en particulier une substitution octaédrique du magnésium par le nickel (2228 ppm Ni en roche totale).

Pour les échantillons chloriteux, CV et CN, la composition minéralogique (tableau 5.2) est calculée par régression aux moindres carrés à partir des données d'analyse chimique... Certains résultats obtenus au cours de l'étude et qui seront discutés dans les chapitres suivants ont aussi été pris en compte. Le système matriciel utilisé pour le calcul de régression est déterminé à partir des formules stœchiométriques suivantes :

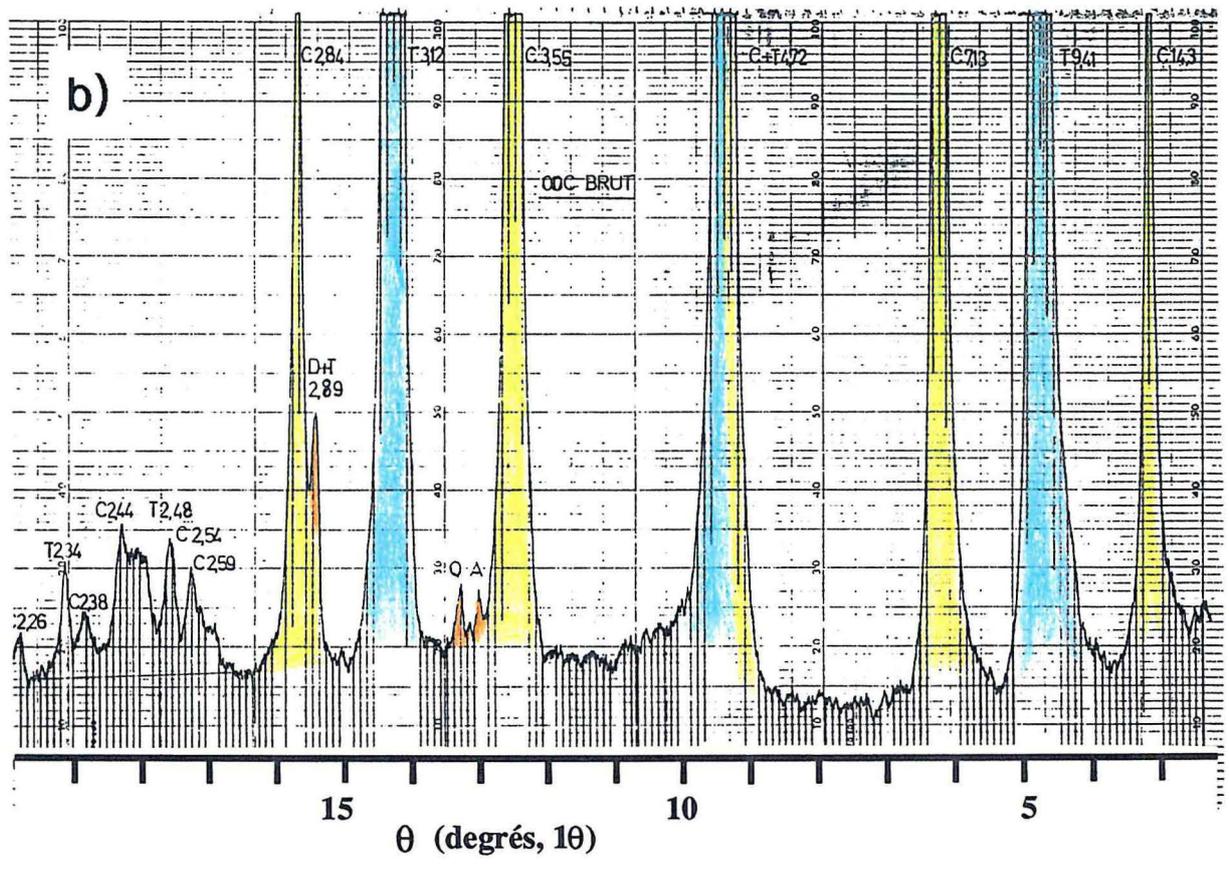
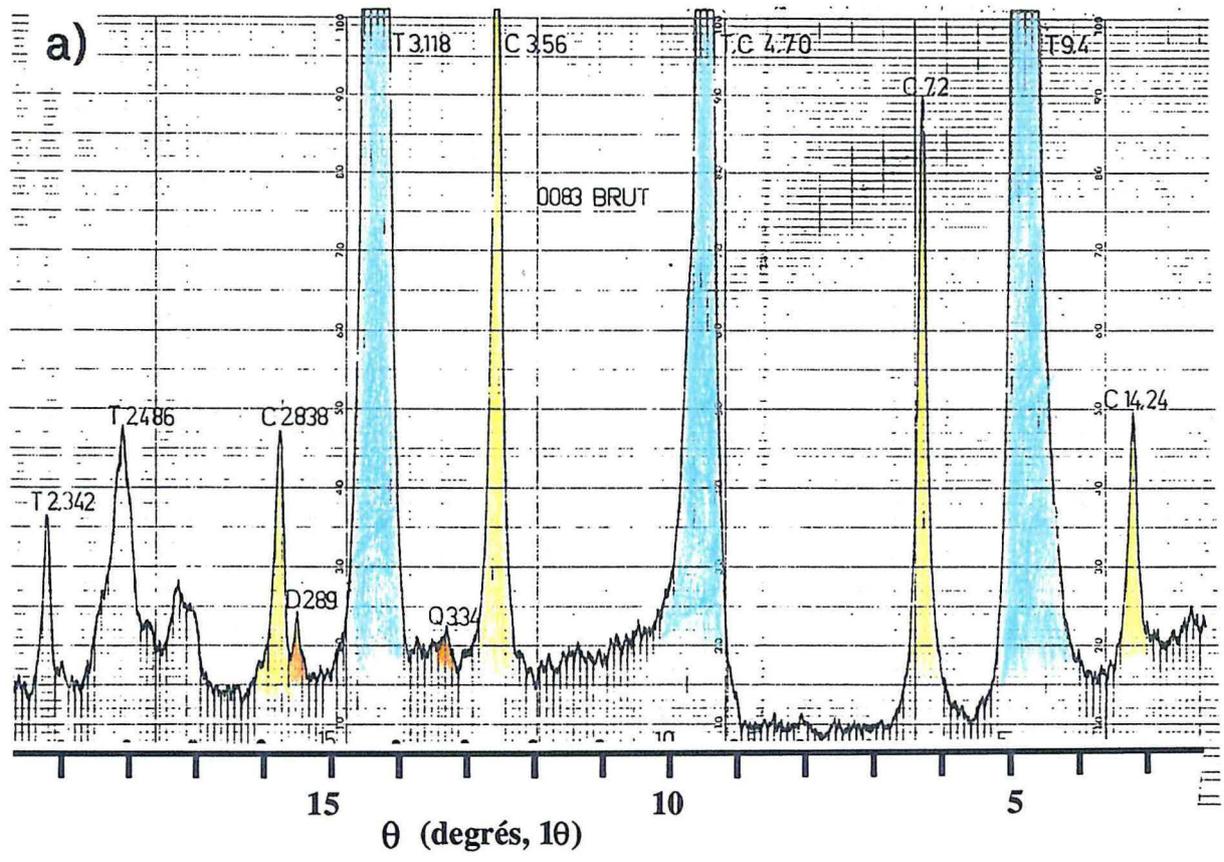


Figure 5.2. : Diffractogrammes X des qualités commerciales 0083 (a) et 00C (b)

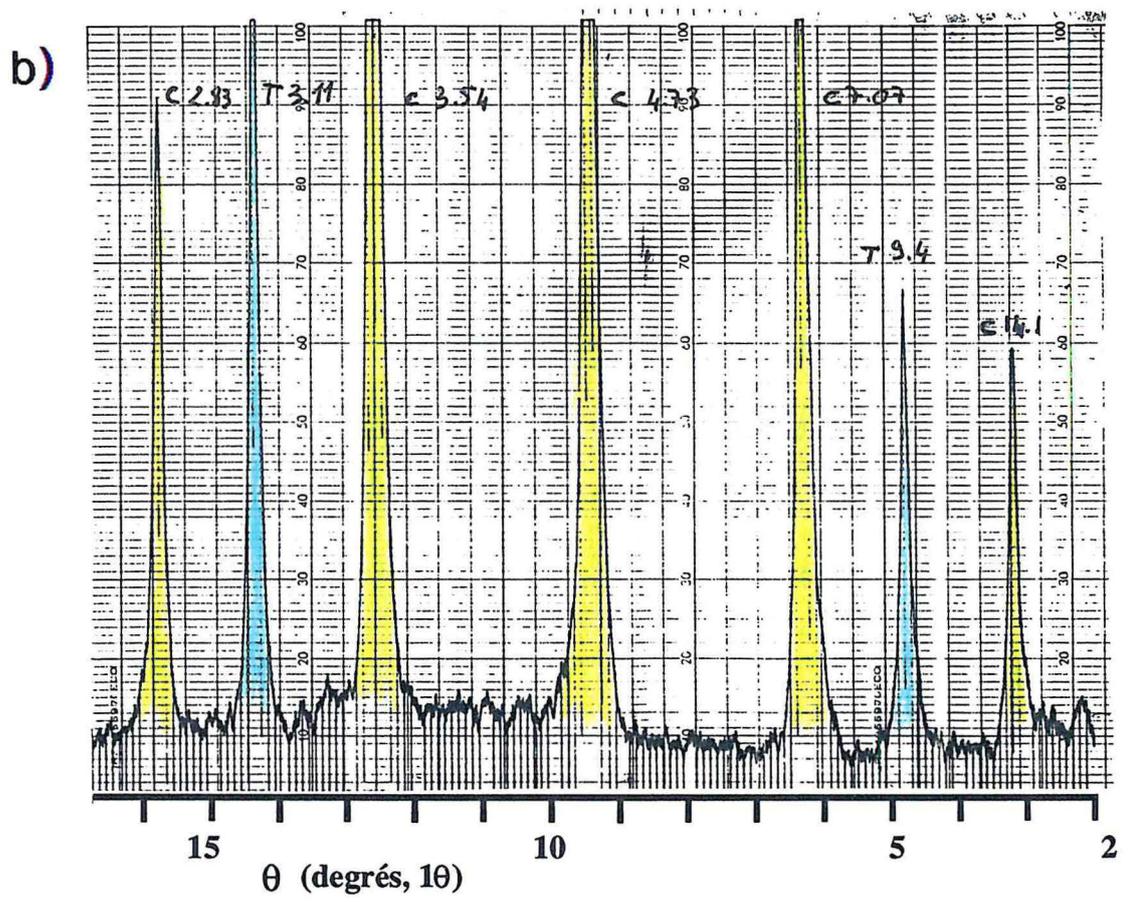
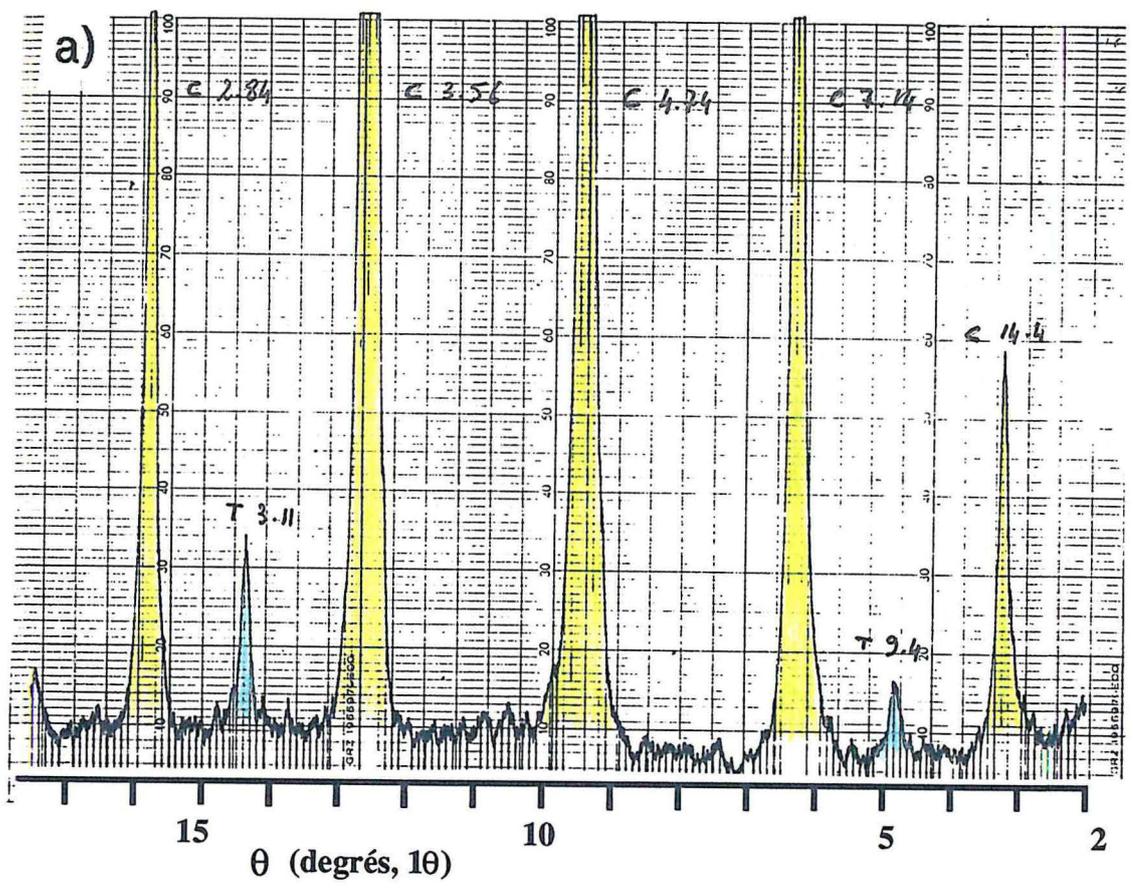


Figure 5.3. : Diffractogrammes X des chlorites CV (a) et CN (b) obtenus sur préparations orientées

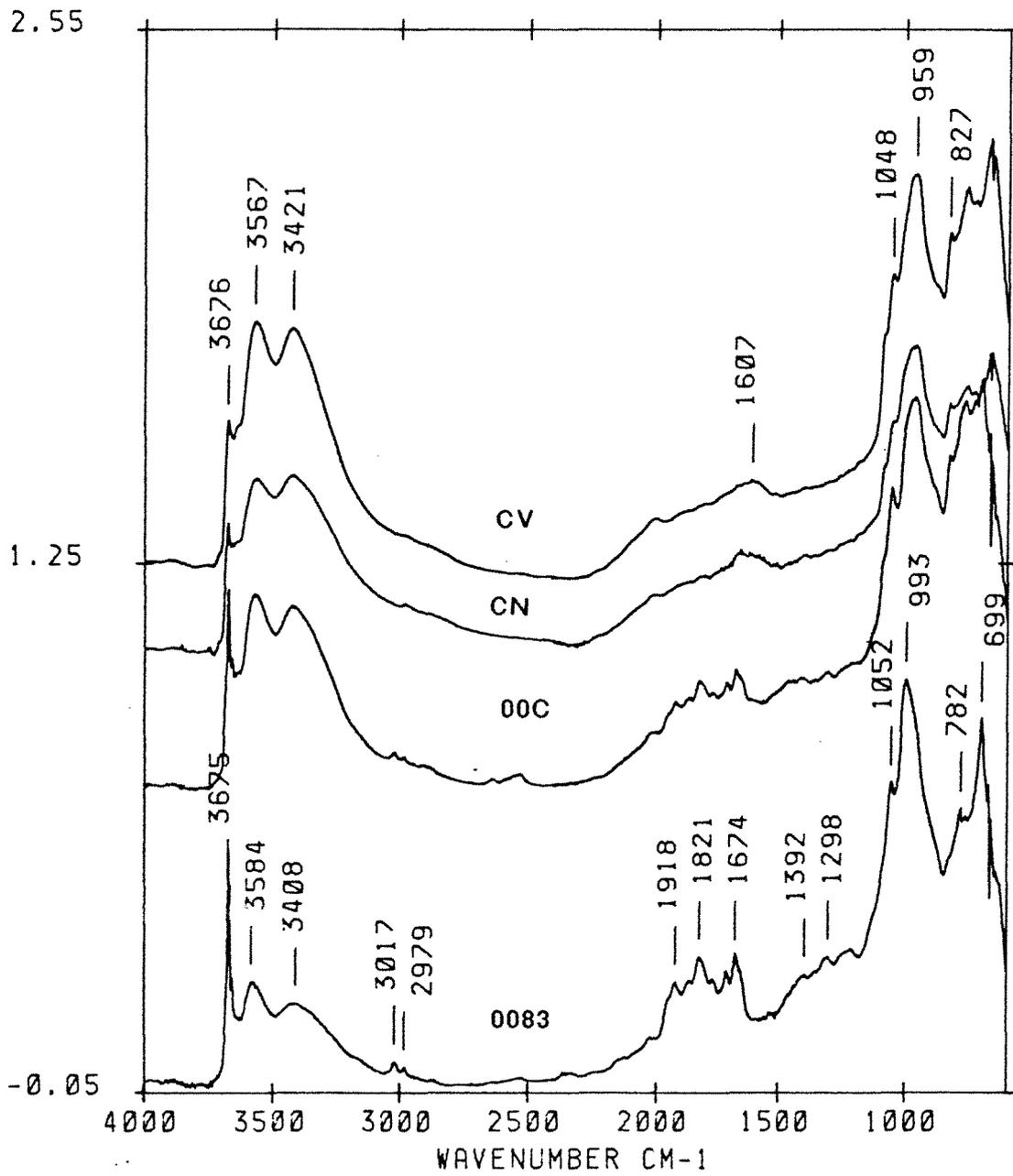


Figure 5.4. : Interférogrammes infrarouge des qualités commerciales 0083 (a) et 00C (b) et des chlorites CV (c) et CN (d)

hématite	Fe_2O_3	quantité : H moles
quartz	SiO_2	quantité : Q moles
talc :	$\text{Mg}_{2,97}\text{Fe}_{0,03}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	quantité : T moles
chlorite :	$\text{Mg}_{3-x-y}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_t^{3+}\text{Al}_y(\text{OH})_6\text{Mg}_3\text{Si}_{4-z}\text{Al}_z\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	quantité : C moles

Les éléments tels que calcium, titane et phosphore sont directement affectés au sphène, à l'apatite et à de la dolomie. Le système matriciel ainsi obtenu s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 2,97 & 6 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0,03 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 4 & 4 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 159,7 & 60,1 & 379,3 & 548,8 & 34,55 & 34,55 & 2,7 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{Q} \\ \text{T} \\ \text{C} \\ \text{xC} \\ \text{tC} \\ \text{yC} \\ \text{zC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Mg} \\ \text{Fe}^{2+} \\ \text{Fe}^{3+} \\ \text{Al} \\ \text{Si} \\ \text{H}_2\text{O} \\ 0 \\ \Sigma \end{pmatrix}$$

$M \times X = Y$

Les éléments de la matrice colonne de droite sont exprimés en moles pour 100 grammes. La ligne 6 traduit la condition de neutralité de charge entre feuillet 2:1 et feuillet hydroxyde : $y + t = z$. La ligne 8 traduit la condition de bouclage à $\Sigma \leq 100\%$; cette valeur est en fait inférieure à 100% car il faut tenir compte des minéraux calculés directement. La 6ème colonne de la matrice M traduit le taux de substitution du magnésium par Fe^{3+} . Comme l'ont montré De Parseval et al. (1991), il semble que Fe^{3+} soit substitué au silicium au sein du réseau tétraédrique. Cette hypothèse peut être testée en remplaçant le vecteur colonne 6 de la matrice M par le vecteur suivant :

$$(0 \ 0 \ 1 \ 0 \ -1 \ 0 \ -1 \ 27,85)$$

L'expression du système matriciel montre que l'on a 8 équations pour 8 inconnues. Le calcul des teneurs et des taux de substitution peut donc être effectué directement par l'inversion de la matrice de gauche, soit :

$$X = M^{-1} Y$$

En fait, la mise en œuvre de cette équation entraîne souvent le calcul de compositions erronées en donnant des résultats négatifs. Les valeurs négatives indiquent généralement l'absence d'une phase ou d'une substitution introduite initialement. Il est alors possible de s'affranchir de ce biais en retirant la colonne correspondant à cette phase ou à cette substitution. Par exemple, si le système est en fait exempt de quartz, on retirera la 2ème colonne de la matrice

M et la 2^{ème} ligne de la matrice X. On obtient alors un système de calcul surdimensionné que l'on résoud de la manière suivante :

$$X = (M^t M)^{-1} M^t Y$$

Fe³⁺ n'a pas été déduit de la différence mesurée entre les teneurs en Fe₂O₃ et FeO car il semble que FeO soit toujours surestimé par les méthodes classiques (De Parseval et al., 1991). On verra dans le chapitre 6 que l'on peut estimer Fe³⁺ à 26% pour CV et 24% pour CN du fer total. Les résultats d'analyse paramagnétique électronique du chapitre 8 indiquent que le fer III n'est substitué au magnésium de la chlorite qu'en très faible quantité : moins de 2,5%. De plus, les spectres de RPE montrent l'absence de Fe³⁺ tétraédrique mais la présence de clusters de Fe³⁺. Ces derniers correspondent soit à des paires Fe-Fe dans l'une des deux couches octaédriques soit à des oxy-hydroxydes de fer externes (il est pris en compte dans les calculs sous la forme d'hématite extérieure au réseau). Ce résultat est en contradiction avec les interprétations de De Parseval et al. (1991). La résolution du système matriciel montre, que pour les deux chlorites, l'introduction du fer III en substitution tétraédrique comme en substitution octaédrique, donne des résultats aberrants. Par contre, en supprimant la 6^{ème} colonne du système, les résultats obtenus sont de bonne qualité (Tableau 5.2).

5.2.3. Minéralogie des échantillons chloriteux

5.2.3.1. La chlorite verte

La chlorite verte est un terme particulier de la minéralisation de Trimouns, choisi pour ses caractères cristallographiques qui méritent attention. L'échantillon considéré ne contient du talc qu'en très faible quantité ce qui est particulièrement intéressant pour les analyses par spectrométrie infrarouge car la contribution des hydroxyles structuraux du talc se superpose aux bandes d'absorption des hydroxyles structuraux du feuillet 2:1 de la chlorite.

Le taux de substitution en aluminium dans les tétraèdres a été estimé de trois façons :

- par diffraction des rayons X, à l'aide de la formule de Brindley (1961) qui donne 1,21 ;

- par spectrométrie infrarouge en transmission, par l'intermédiaire de la formule de Shirozu (1985). Celle-ci conduit à une valeur de 1,25 ;

- par l'intermédiaire du calcul de norme explicité plus haut. La valeur obtenue est de 1,10 et on peut estimer l'erreur absolue à 0,05. Compte tenu de la stabilité de ces calculs, il semble que c'est cette dernière valeur qu'il faudra prendre en compte. Whittle (1986) avait montré que pour de nombreux échantillons, la formule de Brindley avait tendance à surestimer la substitution en aluminium.

	0083 ¹	00C ¹	BESTA 50 ¹	CV	CN
SiO ₂ %	56,05	46,69	62,87	31,22	35,89
Al ₂ O ₃	2,39	9,72	0,67	18,93	16,33
Fe ₂ O ₃	0,95	1,55	0,86	1,72	2,20
MnO	0,03	0,02	0,01	T	T
MgO	33,21	32,31	31,93	33,15	32,90
CaO	T	0,97	0,20	1,18	0,30
Na ₂ O	T	T	0,03	T	T
K ₂ O	0,04	T	0,03	T	T
TiO ₂	0,03	0,12	0,15	T	0,80
P ₂ O ₅	T	0,18	0,15	0,78	0,30
P. F.	7,26	8,32	1,91	12,31	11,41
FeO %				1,42	1,85
CO ₂				0,17	0,76
C organique					0,17
H ₂ O ⁺				12,27	11,15
H ₂ O ⁻				0,17	0,26
S ^o	0,031	0,07		0,004	0,004
F				0,18	0,13
Ba ppm	<10	<10	<10	<5	<5
Co	28	44	27	7	9
Cr	17	20	<10	9	106
Cu	<10	<10	<10	(>1000)	9
Ni	34	44	2228	13	46
Sr	14	16	<10	5	<5
V	47	50	39	7	112
Rb	<10	<10	<10	<5	<5
DCC2 Å	399	320	467	270	290
DCT2 Å	411	371	445	---	313
D50 µm	8,9 ³	8,3 ³	15 ³	14 ²	28 ²
D80-D20 µm	10,8	11,4	14,4		

Tableau 5.1 : Caractérisation des matériaux bruts (¹ : Michot et al, 1987) (² : mesures obtenues par diffraction laser et ³ : par sédimentation libre).

BRUT	Talc	Chlorite	mica	quartz	pyrrhotite	sphène	calcite	apatite	Fe ₂ O ₃
0083	82±1	12±1	0,3	1±0,2	0,2	0	0	0	
00C	41±1	55±1	0	2±0,4	0,2	0,3	0,7	0,4	
Besta 50	≈ 96	≈ 3						≈ 0,5	
CV	1,7±1	94,8±1	0	0,9±0,1	0	0	0,2	1,5	0,6±0,3
CN	17,9±1	80,1±1	0	0	0	0,8 TiO ₂	0,1	0,6	0,7±0,2

Tableau 5.2 : Composition minéralogique des échantillons utilisés.

	d(001)	$\frac{Al}{4(Si+Al)}$	b	$\frac{Fe}{5(Fe+Mg)}$	Al (y = z) pour 4(Si+Al)	Fe (x) pour 6 cations
CV	14,20	1,21	9,216	0,15	1,10	0,12
CN	14,17	1,31	9,230	0,53	1,13	0,16
00C	14,24	1,07	9,216	0,15		
0083	14,24	1,07	9,213	0,15		

Tableau 5.3: Paramètres cristallographiques et substitutions déduites des formules de Brindley pour les chlorites étudiées. d(001) est calculé à partir des équidistances mesurées sur les raies (003), (004) et (005). Les deux dernières colonnes reportent les taux de substitution x et y=z obtenus par régression matricielle.

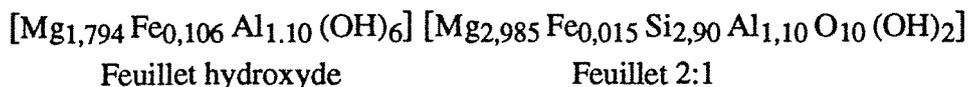
D'après les calculs de norme, le fer contenu dans cet échantillon ne s'exprimerait pas seulement dans la chlorite mais aussi sous forme de petits amas d'oxy-hydroxydes. Les spectres infrarouge présentent un épaulement particulier à 3646 cm⁻¹ qui indique la présence de fer en position octaédrique dans le feuillet 2:1 de la chlorite en accord avec celle observée sur les chlorites à tendance ferrifères (Shirozu; 1985). Un abaque permet d'estimer le rapport Fe/(Fe+Mg) à partir du taux de substitution tétraédrique Al/Si et de la fréquence de vibration de libration Mg-OH située vers 670 cm⁻¹. Le fer structural de la chlorite a là aussi été estimé par trois méthodes :

- diffraction des rayons X : 0,15 pour 5 (Fe,Mg);
- par spectrométrie infrarouge : 0,35 Fe pour 5 (Fe,Mg)
- calcul de norme : 0,12±0,02 pour six cations octaédriques.

Là encore, c'est le calcul de norme qui donne la valeur la plus basse. Celle obtenue par diffraction des rayons X est cependant entachée d'une erreur relative importante liée à la précision de calcul du paramètre b. La valeur obtenue par spectrométrie infrarouge représente

plus du double de celle obtenue par les deux autres méthodes. Nous verrons dans le chapitre 6 que l'on peut estimer la distribution du fer entre les octaèdres du feuillet 2:1 et ceux du feuillet hydroxyde.

L'ensemble de ces données permet de proposer la formule structurale suivante :



Le calcul de d_{001} à partir de la formule de Raussel-Colom et al (1991) aboutit, en utilisant les valeurs du calcul de norme à 14,23 Å. Cette valeur est en accord avec celle obtenue expérimentalement.

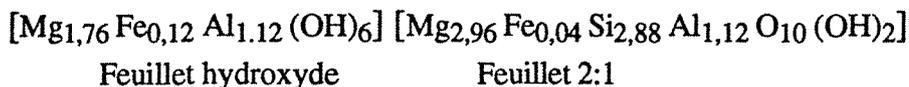
Parmi les autres phases minérales rencontrées, nous avons déjà cité la calcite et l'apatite. Leur association avec la chlorite est illustrée photos 5.1 à 5.3. Ces photos indiquent aussi la présence de niobiotantalite et d'oxy-hydroxydes de manganèse. Par contre, les oxy-hydroxydes de fer détectés par RPE et introduits lors du calcul de norme n'ont pas été observés. Il est possible qu'ils soient localisés en bordure des cristaux élémentaires comme on peut l'observer pour les kaolins.

Les images de microscopie électronique à balayage obtenues sur lames minces réalisées perpendiculairement à la schistosité de la roche mettent aussi en évidence un réseau poreux très important entre les cristallites élémentaires (Photo 5.4). Ces pores, dont l'ouverture est de plusieurs microns, ont sans nul doute contribué à la circulation des fluides métasomatiques.

5.2.3.2. La chlorite noire

La chlorite verte est pratiquement monominérale. En ce qui concerne la chlorite noire, il est impossible de séparer macroscopiquement le talc de la chlorite. L'origine de ce phénomène vient du fait que talc et chlorite sont intimement mêlés comme le montrent les photos 5.5 et 5.6 obtenues en imagerie d'électrons rétrodiffusés et d'émission X de l'aluminium. De plus, les équidistances basales ne sont pas rationnelles, l'équidistance mesurée à partir de la raie 001 étant plus faible que celles mesurées à partir des autres raies. Cette chlorite contient donc des feuillets interstratifiés dont l'équidistance est inférieure à 14 Å (probablement du talc).

La discussion concernant les taux de substitutions du fer et de l'aluminium conduit aux mêmes conclusions que pour la chlorite verte. Finalement, la formule développée de la chlorite noire est la suivante :



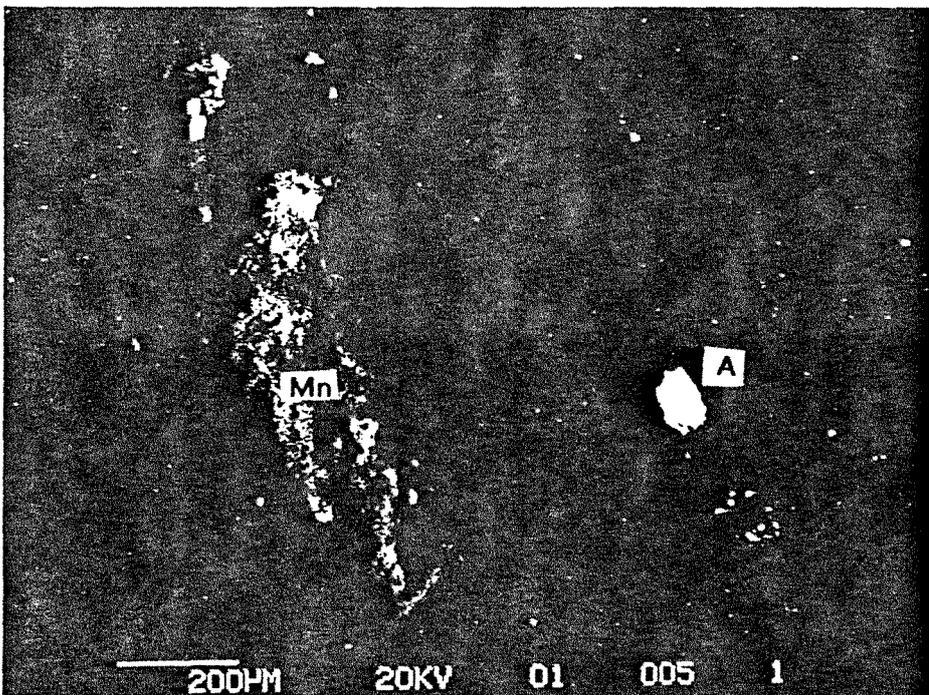
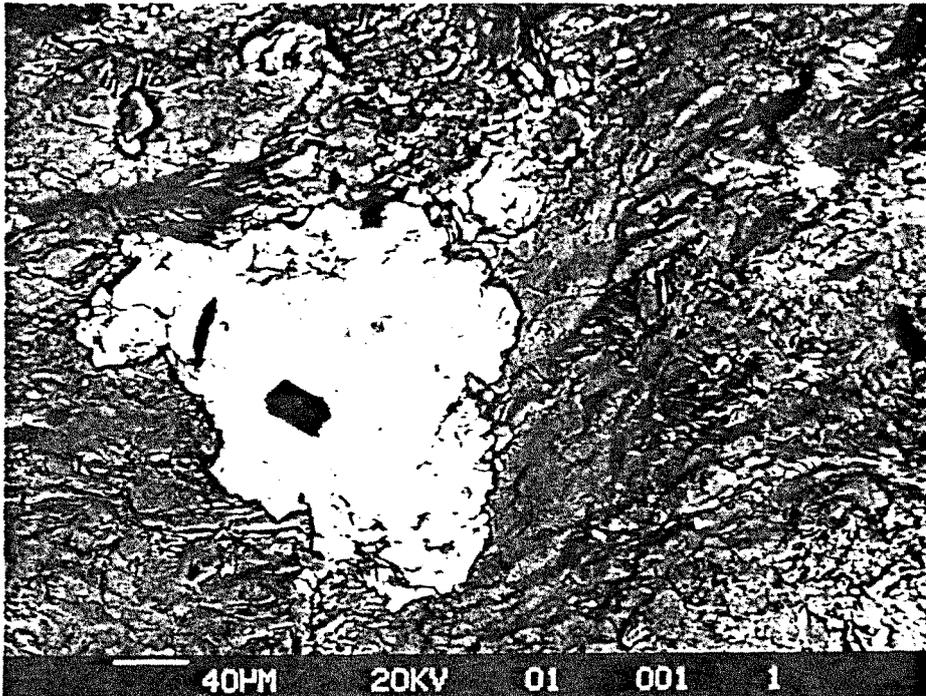


Photo 5.1 (haut) : Inclusions de carbonate et de composés à base de niobium et tantale dans la Chlorite verte.(électrons rétrodiffusés).

Photo 5.2 (bas) : Inclusions d'apatite et d'oxy-hydroxydes de manganèse dans la Chlorite verte (électrons rétrodiffusés).

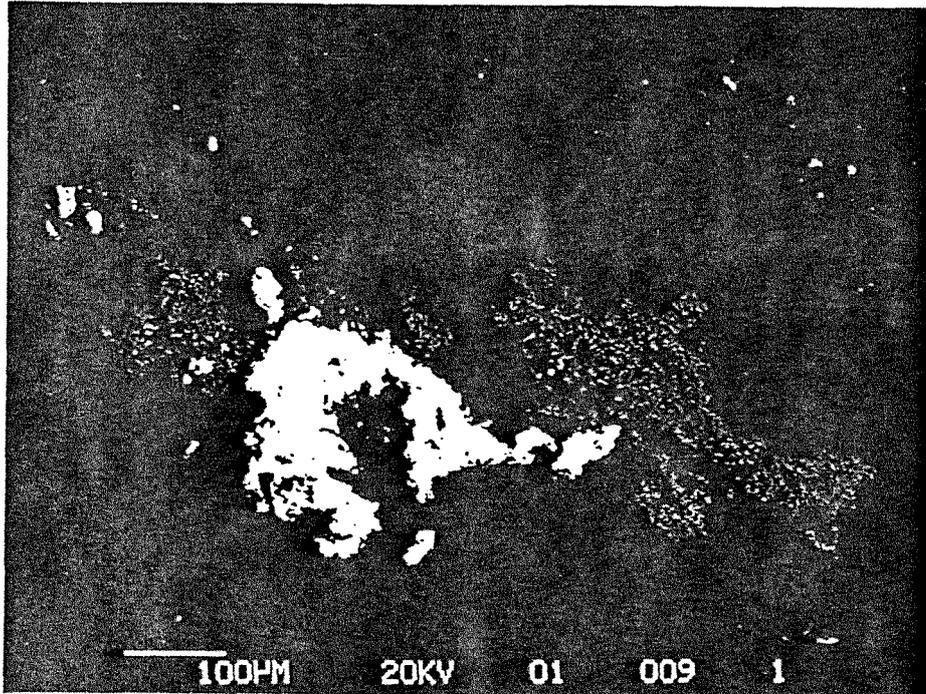


Photo 5.3 (haut) : Inclusions de carbonates et de composés à base de niobium et tantale dans la Chlorite verte (électrons rétrodiffusés).

Photo 5.4 (bas) : Développement de porosité interparticulaire dans la chlorite verte. Coupe perpendiculaire au plan de feuilletage de la roche (électrons rétrodiffusés).

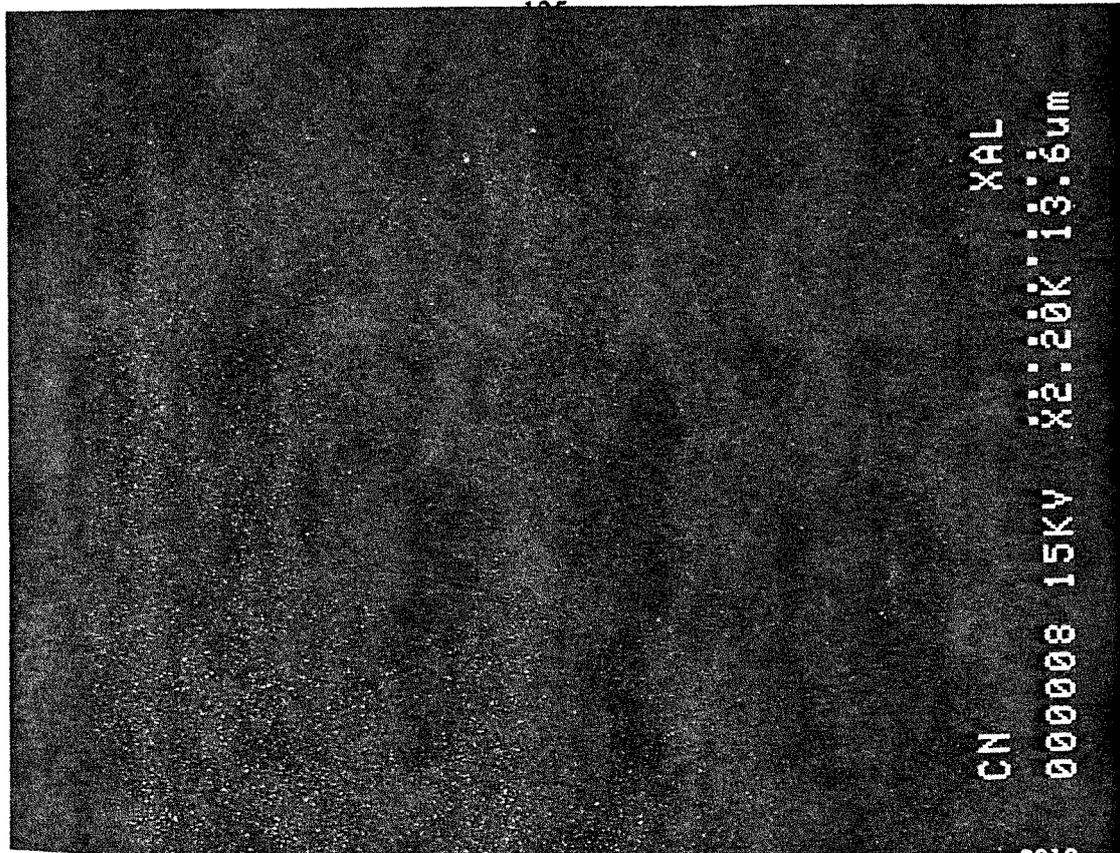


Photo 5.5 (gauche) : Association talc-chlorite dans la chlorite noire (électrons rétrodiffusés).

Photo 5.6 (droite) : Imagerie d'émission X de l'aluminium sur un agrandissement de la photo 5.5.

Le calcul de d_{001} à partir de la formule de Raussel-Colom et al (1991) aboutit, en utilisant les valeurs du calcul de norme à 14,22 Å. Cette valeur est en accord avec celle obtenue expérimentalement.

Cette formule n'est que moyenne car la roche présente une hétérogénéité macroscopique zones noires (majoritaires) et zones blanches. Ces deux zones sont à dominante de chlorite et, pour le moment, aucune explication satisfaisante ne peut être proposée concernant l'origine de la différence de couleur, sinon une éventuelle relation avec le graphite. A titre indicatif, les compositions moyennes de ces deux chlorites calculées à partir des spectres d'émission X sont les suivantes :

zone noire : $Mg_{4,74} Fe_{0,14} Al_{2,24} Si_{3,08} O_{10} (OH)_8$

zone blanche : $Mg_{4,72} Fe_{0,19} Al_{2,07} Si_{2,88} O_{10} (OH)_8$

Les autres phases observées sont, outre la calcite, les oxydes de titane et l'apatite, des oxydes de cerium, des composés tantale-calcium, des zircons et du graphite (Photos 5.7 et 5.8). Ici non plus, les oxy-hydroxydes de fer n'ont pu être mis en évidence. Comme pour la chlorite verte, les images de microscopie électronique à balayage obtenues sur lames minces réalisées perpendiculairement à la schistosité de la roche mettent en évidence un réseau poreux très important entre les cristallites élémentaires (Photos 5.5 et 5.9).

5.3. Préparation et nomenclature des échantillons

L'état final des échantillons calcinés au four est fonction de la granulométrie des particules, de la température et de la durée de cuisson. De plus, il a été précisé dans le chapitre 4 que le mode d'enfournement peut influencer l'état final du produit en développant une pellicule amorphe autour des particules. Au point de vue de la granulométrie, deux types de produits ont été utilisés : particules monominérales et centimétriques de talc et de chlorite T et CV; poudres CV, CN, 00C et 0083. Une série supplémentaire (notée MEL) a été préparée par mélange mécanique de 50% de 0083 et de 50% de CN afin d'étudier l'influence des mélanges talc-chlorite sur les produits de transformation. Des préparations supplémentaires, réalisées en présence d'adjuvants de cuisson, seront décrites dans le chapitre 9.



Photo 5.7 (haut) : Inclusions d'anatase, de zircon, d'apatite, de graphite et de composés à base de cérium dans la Chlorite noire.(électrons rétrodiffusés).

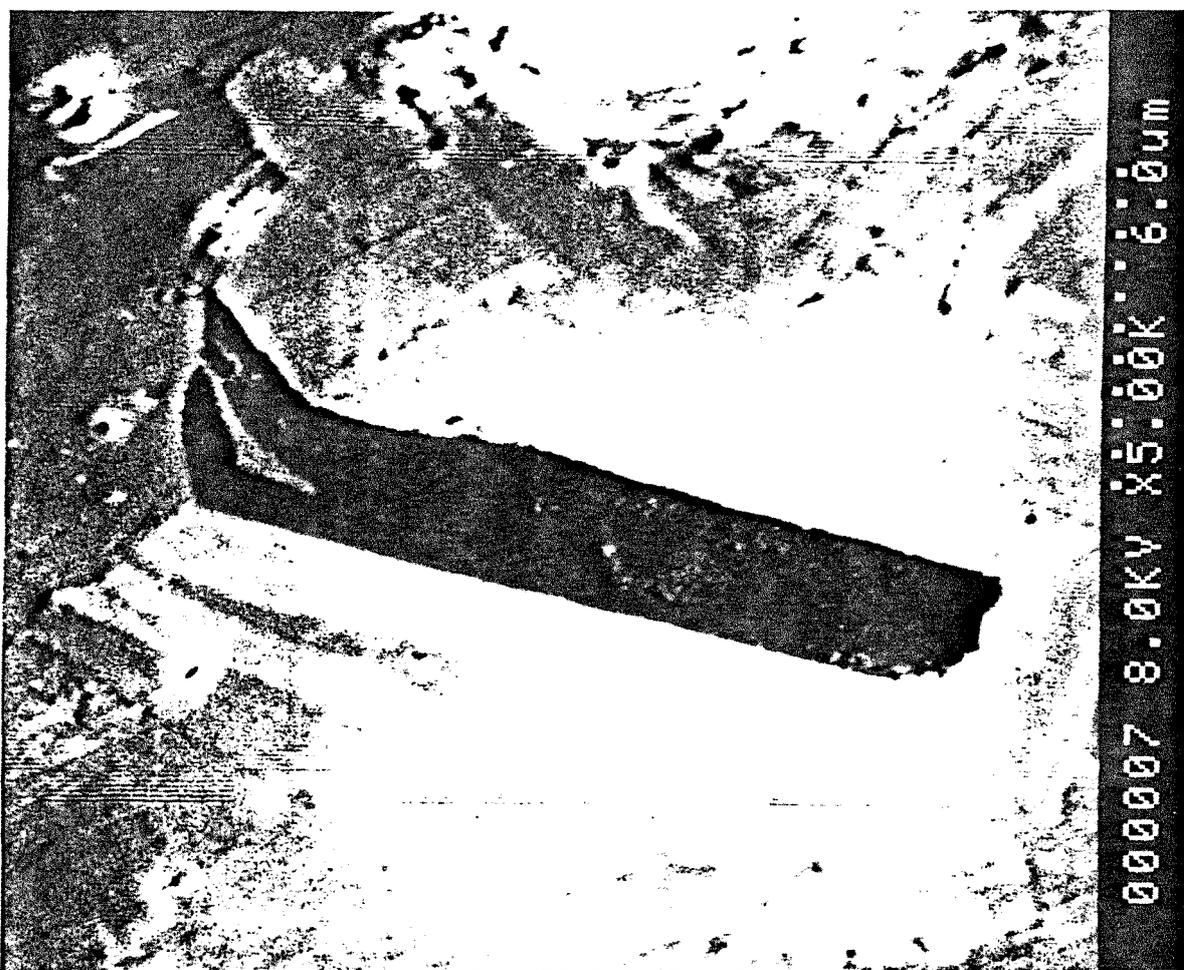
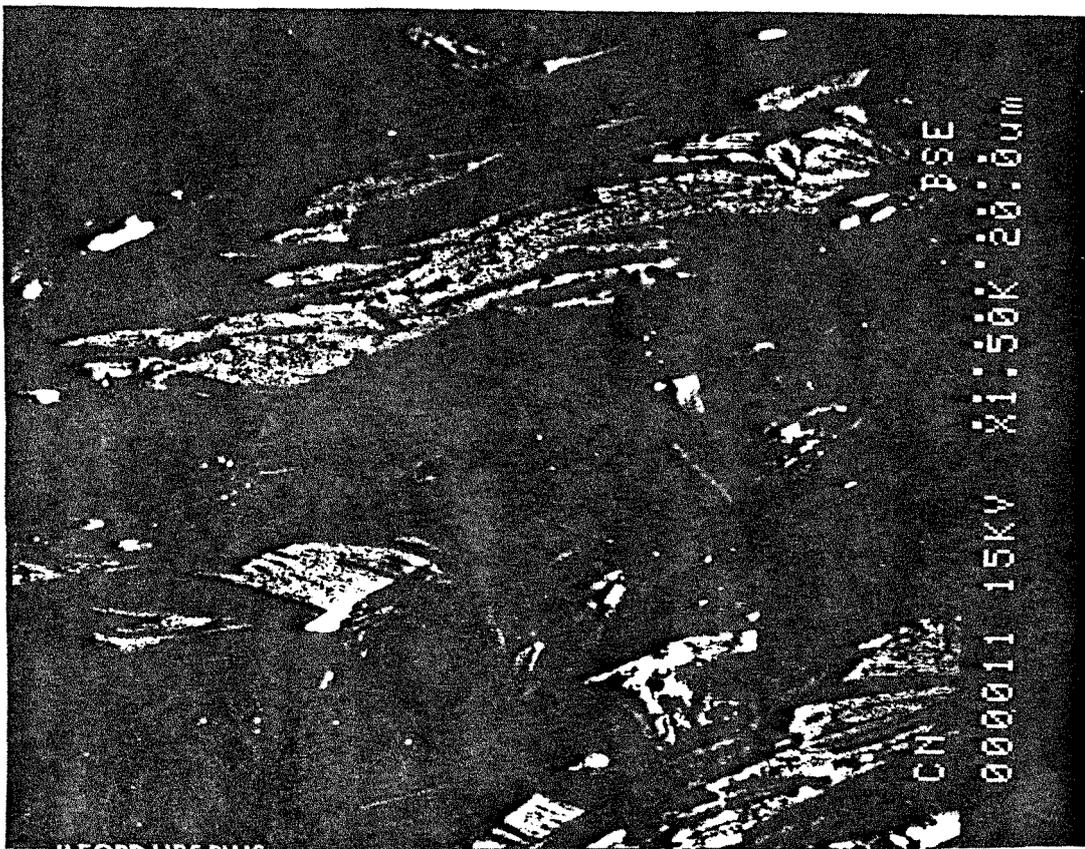


Photo 5.8 (gauche) : Inclusions de graphite dans la Chlorite noire.(électrons rétrodiffusés).
Photo 5.9 (droite) : Développement de porosité interparticulaire dans la chlorite noire.
Coupe perpendiculaire à la schistosité de la roche (électrons rétrodiffusés).

L'ensemble des échantillons a été étudié après calcination pendant deux heures. Les échantillons sont disposés sous forme de poudre dans une barquette de silice. L'enfournement des échantillons est réalisé à chaud, c'est à dire après équilibrage du four à la température désirée. Ce mode d'enfournement a été choisi car il se rapproche le plus des processus industriels. Cependant, il a le défaut d'engendrer des pellicules amorphes de plus grande extension que par enfournement à froid. Les pas de température sont, pour les produits sous forme de poudre, de 50 °C entre 400 et 1000°C et de 100°C entre 1000 et 1100°C. Les quantités utilisées sont :

- 15 g pour CV (à cause de la faible quantité initiale disponible) ;
- 30 g pour CN et MEL ;
- 50 g pour 00C et 0083.

Les préparations sont présentées dans le tableau 5.4 à 5.9. Elles sont notées de manière abrégée par un préfixe correspondant au nom du brut d'origine et par un suffixe correspondant à la température de cuisson.

Les premières observations réalisées sur ces produits sortis du four sont les suivantes :

- augmentation de l'opacité, de la dureté et de la cohésion entre les feuillets de la chlorite dès 500°C;
- modification de la couleur de la chlorite qui devient gris vert à 500°C, jaune ocre vers 600°C puis blanche à partir de 900°C;
- exfoliation et fragilisation des feuillets du talc à partir de 900°C;
- modification de la couleur du talc qui devient jaune ocre à partir de 900°C;
- frittage des poudres entre 1000 et 1100°C.

NOM	ORIGINE	TEMPERATURE	DUREE	ENFOURNEMENT
CV	Brut			
CV1	CV	500	2H00	à chaud
CV2	CV	615	2H00	à chaud
CV3	CV	710	4H30	à chaud
CV4	CV	800	2H00	à chaud
CV5	CV	910	4H30	à froid
CV6	CV3	910	4H30	à froid
CV7	CV	1120	4H30	à froid
CV8	CV5	1120	4H30	à froid
CV9	CV6	1120	4H30	à froid
T	"Brut"			
T1	T	1000	4h30	à froid
T2	T	1120	4H30	à froid

Tableau 5.4 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons calcinés sous forme d'esquilles.

NOM	ORIGINE	TEMPERATURE	DUREE	ENFOURNEMENT
CV	Brut			
CV 400	CV	400	2H00	à chaud
CV 475	CV	450	2H00	à chaud
CV 500	CV	505	2H00	à chaud
CV 550	CV	552	2H00	à chaud
CV 600	CV	600	2H00	à chaud
CV 650	CV	653	2H00	à chaud
CV 700	CV	700	2H00	à chaud
CV 750	CV	750	2H00	à chaud
CV 800	CV	805	2H00	à chaud
CV 850	CV	852	2H00	à chaud
CV 900	CV	905	2H00	à chaud
CV 950	CV	955	2H00	à chaud
CV 1000	CV	1005	2H00	à chaud
CV 1100	CV	1100	2H00	à chaud

Tableau 5.5 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons de chlorite verte calcinée.

NOM	ORIGINE	TEMPERATURE	DUREE	ENFOURNEMENT
CN	Brut			
CN 400	CN	400	2H00	à chaud
CN 475	CN	450	2H00	à chaud
CN 500	CN	505	2H00	à chaud
CN 550	CN	552	2H00	à chaud
CN 600	CN	600	2H00	à chaud
CN 650	CN	653	2H00	à chaud
CN 700	CN	700	2H00	à chaud
CN 750	CN	750	2H00	à chaud
CN 800	CN	805	2H00	à chaud
CN 850	CN	852	2H00	à chaud
CN 900	CN	905	2H00	à chaud
CN 950	CN	955	2H00	à chaud
CN 1000	CN	1005	2H00	à chaud
CN 1100	CN	1100	2H00	à chaud

Tableau 5.6 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons de chlorite noire calcinée.

NOM	ORIGINE	TEMPERATURE	DUREE	ENFOURNEMENT
00C	Brut			
00C 400	00C	400	2H00	à chaud
00C 475	00C	475	2H00	à chaud
00C 500	00C	510	2H00	à chaud
00C 550	00C	555	2H00	à chaud
00C 600	00C	590	2H00	à chaud
00C 650	00C	655	2H00	à chaud
00C 700	00C	705	2H00	à chaud
00C 750	00C	750	2H00	à chaud
00C 800	00C	815	2H00	à chaud
00C 850	00C	852	2H00	à chaud
00C 900	00C	915	2H00	à chaud
00C 950	00C	955	2H00	à chaud
00C 1000	00C	1000	2H00	à chaud
00C 1100	00C	1100	2H00	à chaud

Tableau 5.7 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons du produit commercial 00C calcinée.

NOM	ORIGINE	TEMPERATURE	DUREE	ENFOURNEMENT
MEL	"Brut"			
MEL 400	MEL	400	2H00	à chaud
MEL 450	MEL	452	2H00	à chaud
MEL 500	MEL	506	2H00	à chaud
MEL 550	MEL	555	2H00	à chaud
MEL 600	MEL	605	2H00	à chaud
MEL 650	MEL	650	2H00	à chaud
MEL 700	MEL	702	2H00	à chaud
MEL750	MEL	750	2H00	à chaud
MEL 800	MEL	800	2H00	à chaud
MEL 850	MEL	850	2H00	à chaud
MEL 900	MEL	900	2H00	à chaud
MEL 950	MEL	950	2H00	à chaud
MEL 1000	MEL	1000	2H00	à chaud
MEL 1100	MEL	1100	2H00	à chaud

Tableau 5.8 : Nomenclature et conditions de calcination d'un mélange de 50% CN et 50 % 0083.

NOM	ORIGINE	TEMPERATURE	DUREE	ENFOURNEMENT
0083	Brut			
0083 400	0083	410	2H00	à chaud
0083 450	0083	450	2H00	à chaud
0083 500	0083	505	2H00	à chaud
0083 550	0083	550	2H00	à chaud
0083 600	0083	605	2H00	à chaud
0083 650	0083	652	2H00	à chaud
0083 700	0083	705	2H00	à chaud
0083 750	0083	750	2H00	à chaud
0083 800	0083	805	2H00	à chaud
0083 850	0083	852	2H00	à chaud
0083 900	0083	900	2H00	à chaud
0083 950	0083	950	2H00	à chaud
0083 1000	0083	1005	2H00	à chaud
0083 1100	0083	1110	2H00	à chaud

Tableau 5.9 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons du produit commercial 0083 calcinée.

6. ETUDE DYNAMIQUE DE LA CALCINATION

Caractérisation et mécanismes

Les méthodes d'analyses thermiques permettent d'étudier qualitativement et quantitativement divers phénomènes qui surviennent lors des transformations thermiques des phyllosilicates. Ces méthodes peuvent être considérées comme dynamiques car les changements de propriétés sont analysés à partir de programmes de températures et donc tracés en fonction de la température. Ces études sont donc complémentaires aux études structurales qui sont réalisées à partir d'échantillonnages sur les courbes ainsi définies. Quatre méthodes ont été utilisées :

* l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle simultanées. Ces deux méthodes sont utilisées classiquement pour l'étude d'échantillons riches en phyllosilicates. Elles permettent de caractériser et parfois de doser les phases en présence. Les mélanges talco-chloriteux de la carrière de Trimouns ont été analysés dans différentes conditions afin d'évaluer les possibilités de dosage, l'influence des paramètres liés à la méthode expérimentale sur les températures caractéristiques ainsi que l'influence de l'état de division des échantillons sur ces mêmes températures.

* l'analyse thermogravimétrique à vitesse de transformation contrôlée (ATVTC). La méthode précédente est basée sur une montée en température continue. Les réactions observées sont donc toujours déplacées vers de plus fortes températures. L'ATVTC permet de tracer ces mêmes courbes en condition de quasi-équilibre sous un vide de 10^{-2} torr (1,33 Pa). Ces résultats permettront de mieux définir les températures de réaction telles qu'elles auront lieu lors des calcinations au four.

* l'analyse des gaz de thermolyse par spectrométrie de masse. Les méthodes ci-dessus ne donnent qu'une valeur globale de la perte de masse. L'analyse des gaz de thermolyse permettra de les caractériser qualitativement et quantitativement.

Finalement, les courbes obtenues peuvent être analysées en termes thermodynamiques. Il s'agit alors de déterminer l'énergie d'activation et l'ordre des réactions. Différentes méthodes seront analysées voire développées afin de calculer ces valeurs.

6.1. ATG ET ATD DES MELANGES TALCO-CHLORITEUX

Les paragraphes qui vont suivre ont pour but d'exposer les résultats expérimentaux obtenus avec les mélanges talco-chloriteux en terme de caractérisation qualitative. Les développements de cette partie permettront d'évaluer l'influence de divers paramètres, liés à la méthode expérimentale et à la granulométrie des échantillons.

6.1.1. Caractérisation

La figure 6.1 présente le profil des courbes TG, DTG, TD du produit commercial 00C obtenues à partir d'un programme de montée en température de 10°/mn. Les événements observés sont caractéristiques du talc et de la chlorite tels qu'ils sont décrits dans la littérature :

- vers 600°C : déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite.
- vers 700°C : décarbonatation de $MgCa(CO_3)_2$ (voir chapitre 9).
- vers 820°C : déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite.
- vers 840°C : recristallisation de la chlorite en spinelle.
- vers 900°C : déshydroxylation du talc.

Les recristallisations de la chlorite en forstérite et enstatite et du talc en enstatite sont topotactiques et lentes et ne sont donc pas accompagnées de phénomènes thermiques.

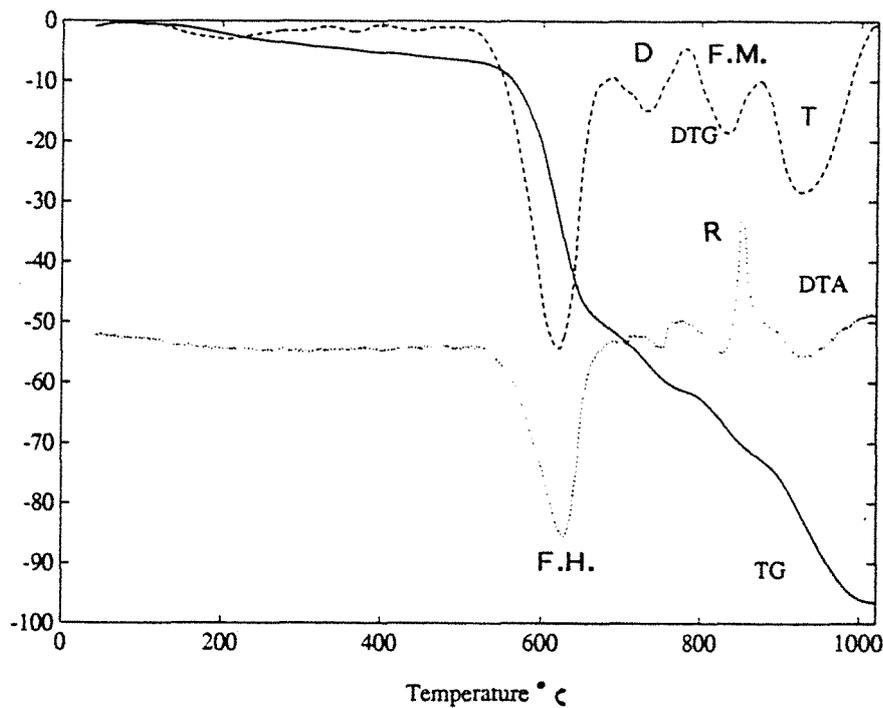


Figure 6.1 : Courbes thermogravimétrique, thermogravimétrique différentielle et thermique différentielle : 00C (unités selon y arbitraires).

Dans le tableau 6.1 sont reportées les températures caractéristiques obtenues à des vitesses de chauffe de 10°/mn. Les températures caractéristiques des déshydroxylation du talc et du feuillet mica de la chlorite sont peu affectées par les quantités relatives des deux phases. Par contre, les températures de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite (Figure 6.2) et de décarbonatation de la dolomie sont influencées par la quantité de chlorite et de carbonate, en raison du caractère diffusif des processus d'élimination des fractions volatiles issues de ces réactions.

	F. hydroxyde	dolomie	F. mica	recristallisation	talc
Talc 00					960
CV	645	727	829	854	
CN	642		830	853	943
00C	628	751	829	854	940
0083	602	705	829	851	950

Tableau 6.1 : Température des différents événements mesurées à partir des pics d'ATD pour une prise d'essai de 200mg et une vitesse de montée en température de 10°/mn.

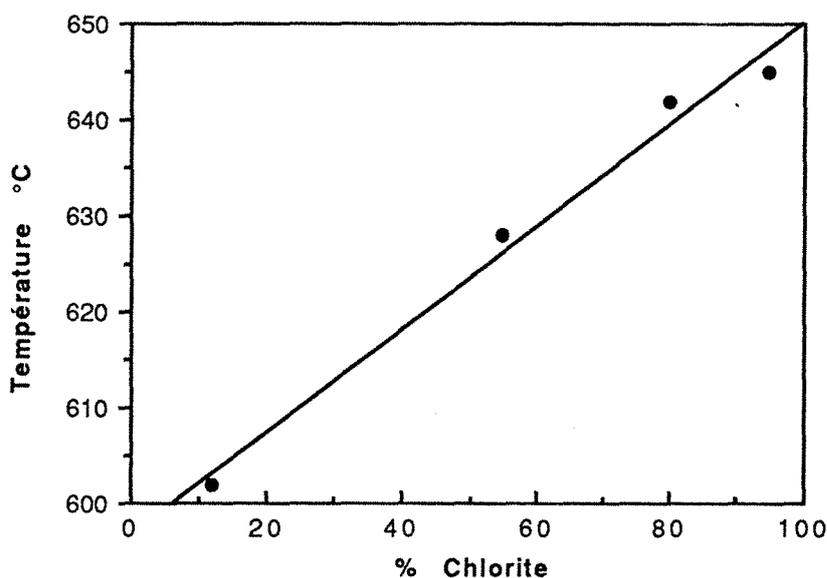


Figure 6.2 : Relation entre la température du pic endothermique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et la quantité relative de chlorite présente dans l'échantillon.

Les pertes de masse théoriques sont calculées à partir des formules structurales de chaque phase. Les pertes de masse liées au feuillet hydroxyde de la chlorite et au carbonate sont entachées d'une erreur liée à la superposition des deux phénomènes. Il en est de même pour les pertes de masse correspondant à la déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et du talc.

Les résultats donnés tableau 6.2 sont déterminés en considérant les points d'inflexion séparant chaque phénomène. La perte de masse totale est comparable à la perte de masse théorique calculée à partir des analyses minéralogiques (tableau 6.3). Cependant, les pertes de masses déterminées pour chaque événement sont difficilement corrélables aux quantités relatives des différentes phases, toujours en raison de la superposition des deux réactions.

Afin de s'affranchir du problème de superposition, il est possible de regrouper l'ensemble des valeurs en deux termes. Le premier contient les pertes de masse du feuillet hydroxyde de la chlorite et du carbonate ; l'autre correspond aux pertes de masse du feuillet mica de la chlorite et du talc. Le système est composé de trois inconnues qui sont les quantités de talc, de chlorite et de carbonate. On obtient alors le système d'équation suivant :

$$X_{chlo} \times 9,73 + X_{dol} \times 65,1 = \Delta M1 \quad (6.1)$$

$$X_{chlo} \times 3,24 + X_{talc} \times 4,75 = \Delta M2 \quad (6.2)$$

$$X_{chlo} + X_{dol} + X_{talc} = 1 \quad (6.3)$$

Malheureusement, ce formalisme est difficilement applicable dans la mesure où il existe des éléments indosés, comme par exemple le quartz, et l'équation 6.3 doit donc boucler à une valeur inférieure à 1. N'ayant plus que deux équations pour trois inconnues, il est impossible de calculer l'ensemble de manière univoque. Afin de limiter les erreurs, la méthode suivante semble la plus adaptée : la perte théorique du feuillet mica est calculée à partir de la perte mesurée sur le feuillet hydroxyde divisée par trois, ce qui diminue d'autant l'incertitude sur la chlorite. En soustrayant cette valeur à la perte totale observée à haute température, on obtient les quantités de talc. Par contre, les quantités de chlorite et de carbonate restent entachées d'une erreur qui peut être importante.

Pour le talc, les résultats obtenus à partir de ce calcul sont cohérents avec les analyses présentées au chapitre 5. Pour la chlorite, les résultats sont corrects sauf pour l'échantillon 00C où le rapport chlorite/carbonate joue un rôle important. Pour la chlorite verte, le surplus de masse mesuré à la déshydroxylation du feuillet hydroxyde a été affecté au carbonate.

	F. hydroxyde	dolomie	F. mica	talc
perte théo.	9,73%	65,1%	3,24%	4,75%
Talc 00				4,75%
CV	9,60%		3,00%	
CN	8,04%		2,49%	1,02%
00C	4,36%	1,21%	1,03%	2,51%
0083	1,14%	0,4%	0,65%	3,53%

Tableau 6.2 : Pertes de masse théoriques et mesurées des différentes unités structurales du talc, de la chlorite et de la dolomie.

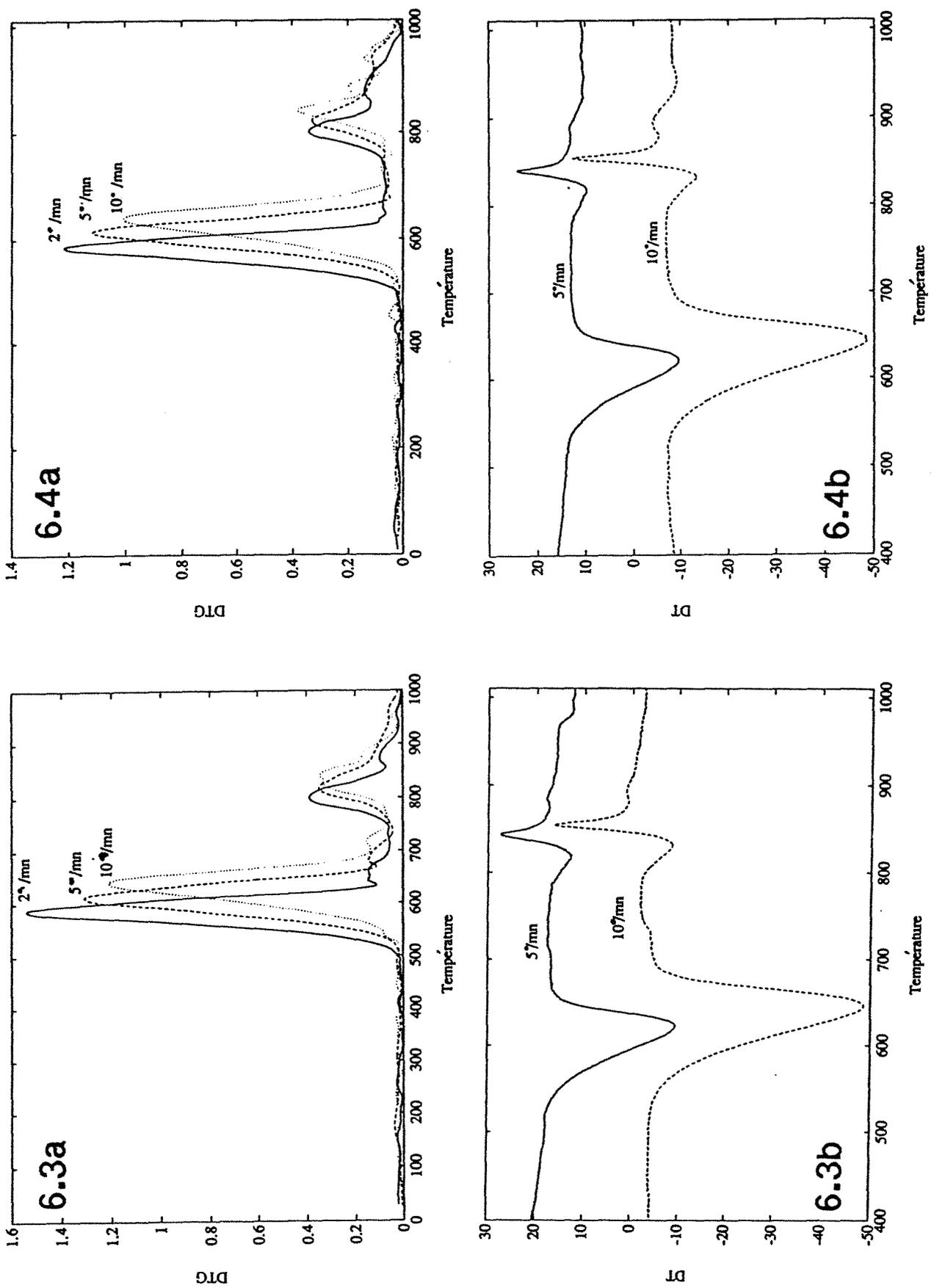


Figure 6.3. Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite verte pour différentes vitesses de montée en température.

Figure 6.4. Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite noire pour différentes vitesses de montée en température.

	perte totale %		Chlorite %		Carbonate %		Talc %	
	Théo	mesurée	théo	TG	Théo	TG	Théo	TG
Talc 00	4,75	4,75					100	100
CV	12,46	12,6	94,8	93,0	0,2	0,9	2	0
CN	11,27	11,55	80,1	82,7	0,1	0,0	18	17,5
00C	9,51	9,11	55	44,8	0,7	1,9	41	45
0083	5,45	5,72	12	11,7	0	0,6	82	80,0

Tableau 6.3 : Evaluation des quantités relatives recalculées des différents constituants des mélanges talco-chloriteux à partir des pertes de masse observées.

6.1.2 Influence de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe joue un rôle important sur les valeurs des températures caractéristiques comme le montrent les figures 6.3 à 6.6. Les variations de températures caractéristiques sont reportées tableau 6.4. Les vitesses rapides permettent d'augmenter l'intensité des phénomènes thermiques différentiels et donc d'améliorer la qualité des réponses. Cependant, les faibles vitesses permettent de déterminer des températures de réactions plus proches des températures d'équilibre. Nous verrons par la suite que, même à 2°/mn, les températures observées sont encore bien au delà des températures d'équilibre, surtout pour les phénomènes diffusifs tels que semble l'être l'élimination de l'eau issue de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite.

		F. Hydrox.		Carbonate	F. Mica	Recr.	Talc
		DTG	TD	DTG	DTG	TD	DTG
CV	2°/mn	588	597		800	829	
	5°/mn	613	624		819	844	
	10°/mn	643	645		827-841-882	854	
CN	2°/mn	586	595		803	824	877
	5°/mn	614	622		824	841	940
	10°/mn	643	643		842-884	855	940
00C	2°/mn	576	583	674	808	831	892
	5°/mn	596	607	714	822	843	913
	10°/mn	624	626	737	836	852	920
0083	2°/mn	558	564	640		829	895
	5°/mn	575	587	669		842	921
	10°/mn	592	602	688		851	930

Tableau 6.4. : Evolution des températures caractéristiques de la chlorite, du carbonate et du talc en fonction de la vitesse de montée en température.

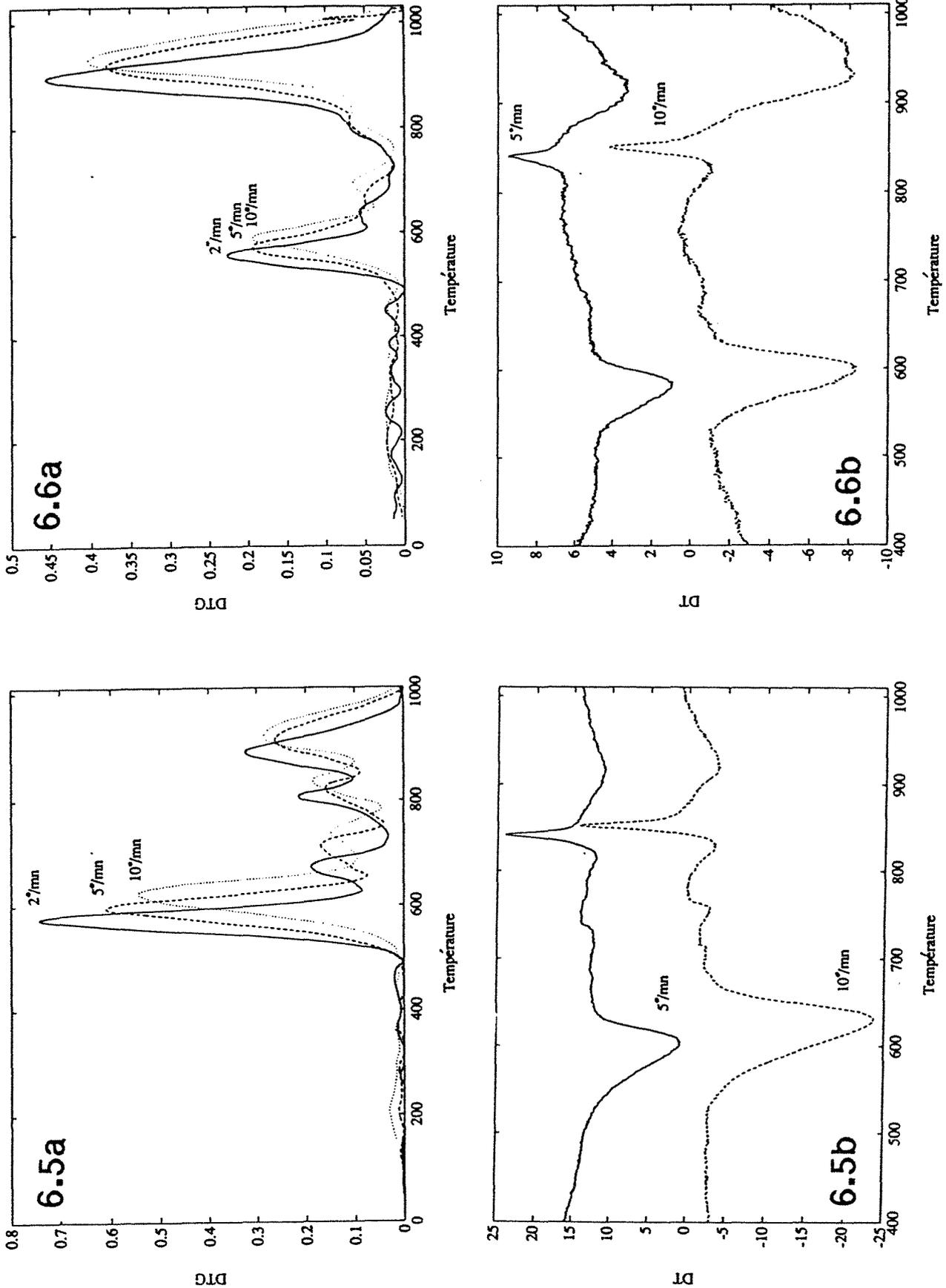


Figure 6.5. Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) du mélange 00C pour différentes vitesses de montée en température.

Figure 6.6. Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) du talc 0083 pour différentes vitesses de montée en température.

A 10°/mn, la déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite semble être réalisée en deux étapes comme le montrent les courbes thermogravimétriques différentielles (Figures 6.3.a et 6.4.a). Le premier maximum est localisé vers 840°C, le second vers 880°C. Sur les courbes d'ATD, ce phénomène se traduit, par la superposition d'un deuxième pic endothermique, large et de faible amplitude, au pic exothermique surtout visible sur la courbe de l'échantillon de chlorite noire analysée à 10°C/mn (Figures 6.3.b et 6.4.b). Il est probable que l'échauffement violent dû à la recristallisation soit à l'origine de ce deuxième pic. Lorsque la vitesse de chauffe est plus faible, la déshydroxylation est suffisamment avancée pour éviter ce dédoublement.

Les figures 6.7 à 6.9 montrent les relations entre la vitesse de montée en température et les températures caractéristiques observées. Dans le cas des résultats obtenus par analyse thermique différentielle, il existe une relation linéaire parfaitement bien définie entre ces températures et le logarithme de la vitesse de chauffe. Par contre, les températures de vitesse de perte de masse maximale obtenues par analyse thermogravimétrique différentielle ne répondent pas à un modèle logarithmique.

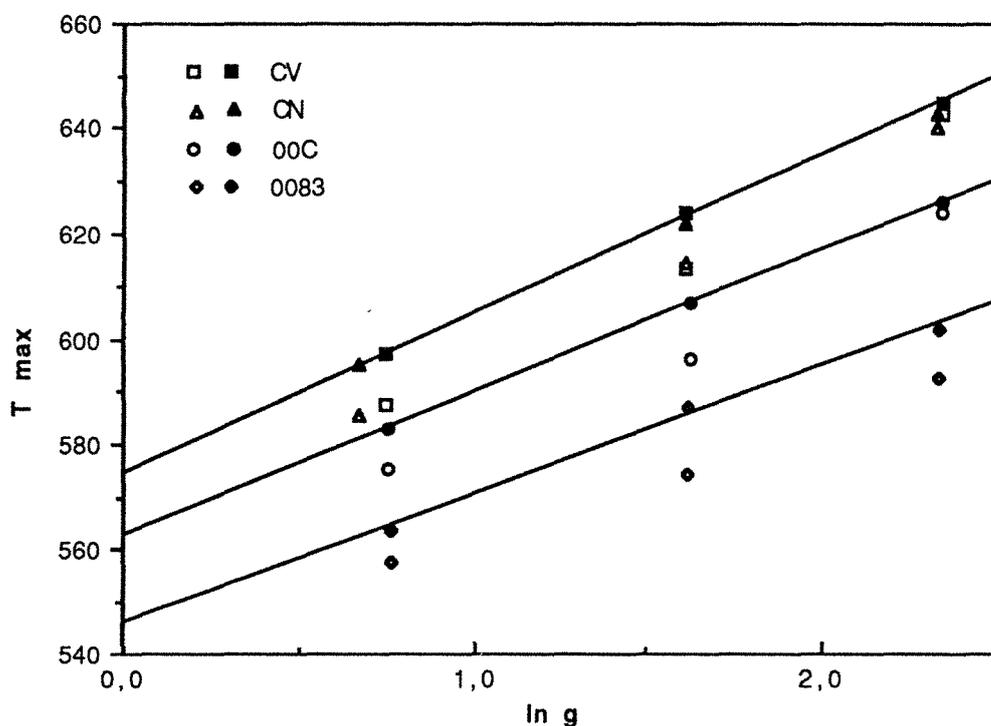


Figure 6.7. : Relations entre les températures caractéristiques de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et la vitesse de montée en température obtenues par DTG (figurés blancs) et par ATD (figurés noirs).

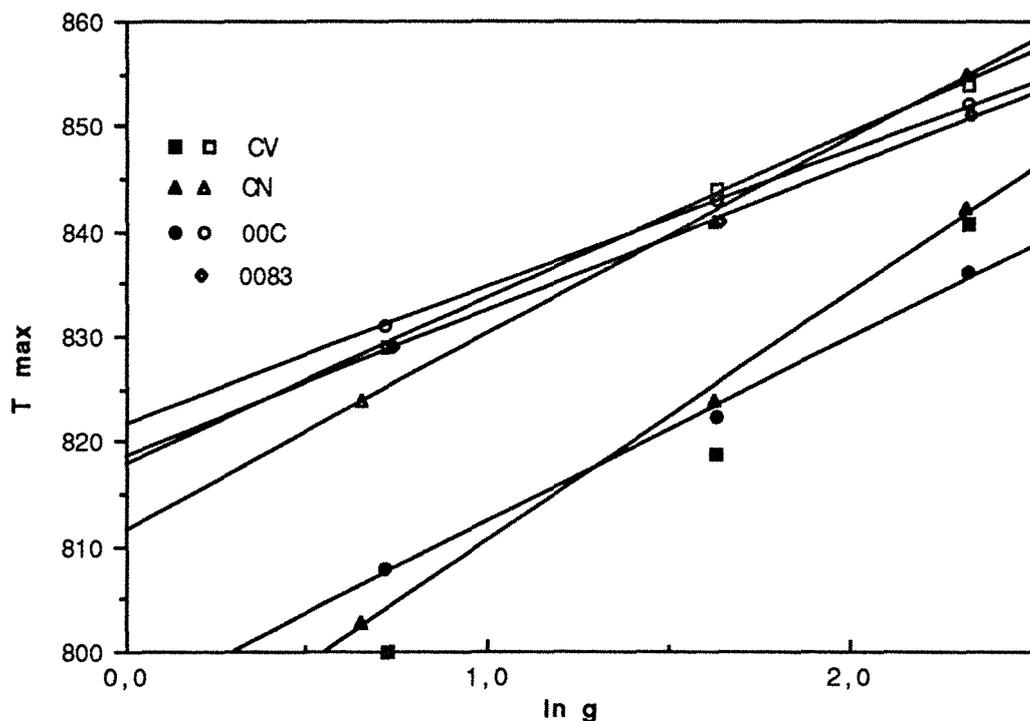


Figure 6.8. : Relations entre les températures caractéristiques de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et la vitesse de montée en température obtenues par DTG (figurés noirs) et par ATD (recristallisation : figurés noirs).

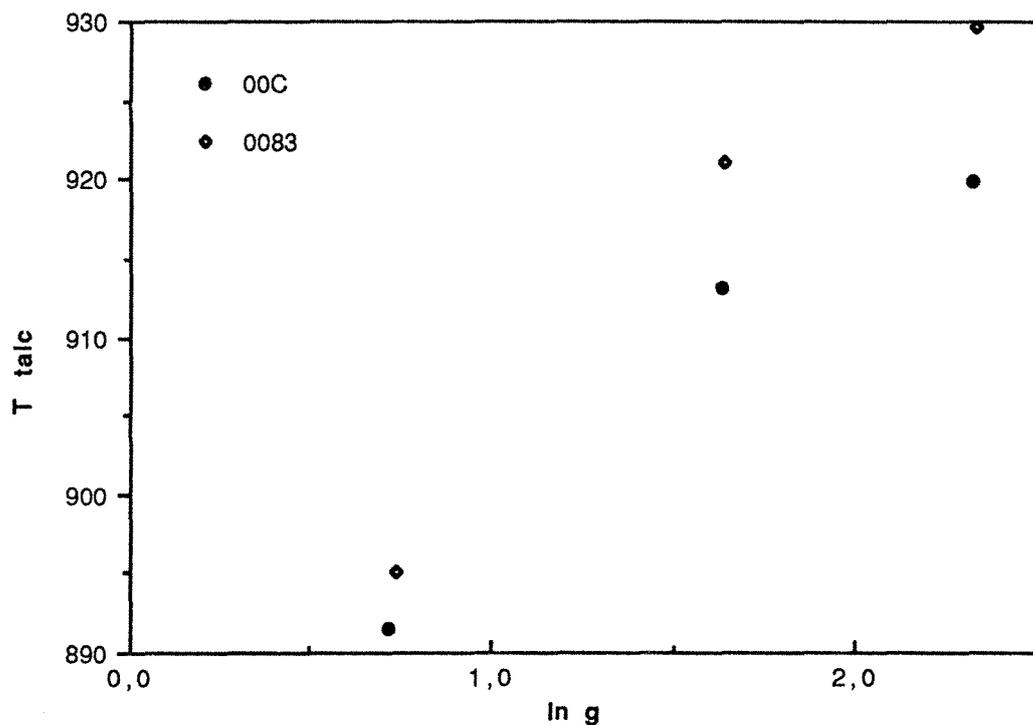


Figure 6.9. : Relations entre les températures caractéristiques de déshydroxylation du talc et la vitesse de montée en température (obtenues par DTG).

La température maximale du pic d'ATD de la décomposition du feuillet hydroxyde, portée en fonction de la quantité de chlorite suit, si on exclue la chlorite noire, une loi linéaire (Figure 6.10). Il semble donc que l'on puisse établir une relation empirique permettant de déterminer la quantité de chlorite en fonction de la température du pic d'ATD et de la vitesse de montée en température. Ces relations ont été obtenues selon deux voies différentes :

- 1) en exprimant, pour chaque échantillon, Tendo en fonction de g puis en exprimant les paramètres de régression obtenus en fonction de la quantité de chlorite des différents échantillons ;

- 2) en exprimant Tendo en fonction de la quantité de chlorite puis en exprimant les paramètres de régression obtenus en fonction de g.

Les relations ainsi obtenues en excluant la chlorite noire sont :

$$1) Tendo = 542,7 + 23,37 \ln(g) + (0,3432 + 0,07223 \ln(g)) \text{ Chlo\%} \quad (6.4)$$

$$2) Tendo = 543,1 + 23,17 \ln(g) + (0,3693 + 0,01461 g) \text{ Chlo\%} \quad (6.5)$$

Les deux formules sont semblables. Les résultats obtenus sont présentés tableau 6.5. Ils montrent que pour les trois échantillons utilisés pour établir cette formule, les résultats sont de bonne qualité car ils permettent de remonter à la composition à $\pm 2\%$. La relation 1 semble de meilleure qualité car plus stable. Il faut noter qu'une erreur de Tendo de 1°C entraîne une erreur de dosage de 5% .

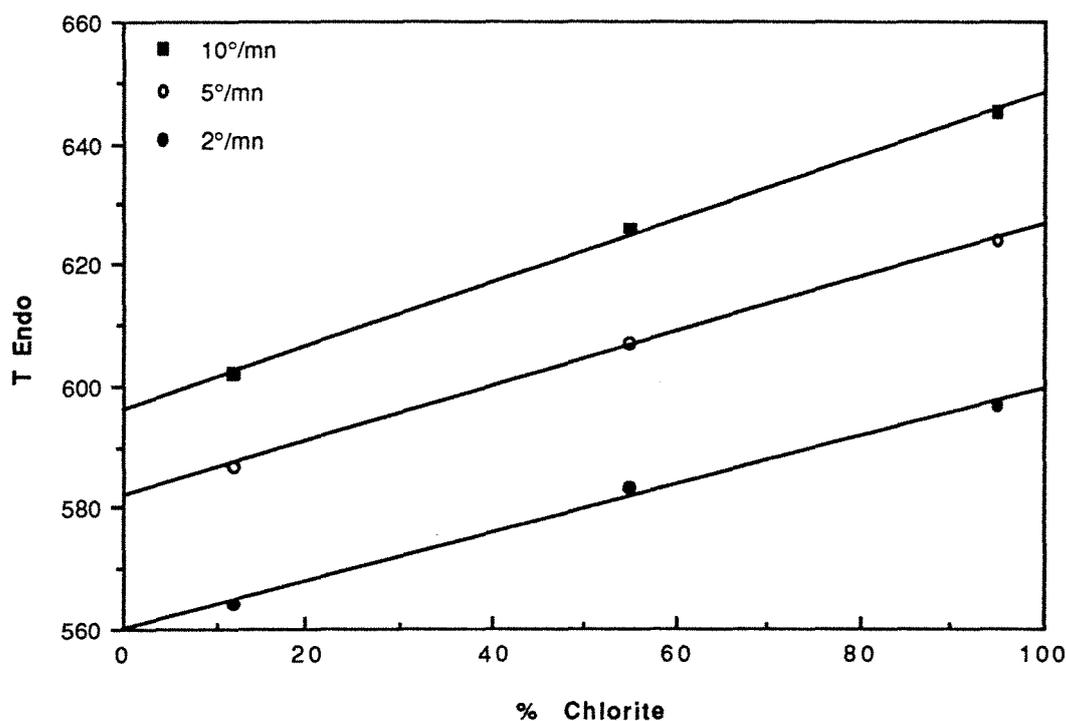


Figure 6.10 : Relation entre Tendo du feuillet hydroxyde et la quantité de chlorite (Echantillons CV, 00C et 0083).

	% Théo	% 1)	% 2)
CV	94,8		
2		92,9	91,5
5		95,3	98,7
10		93,4	92,0
Moyenne		94,1	94,1
CN	80,1		
2		91,9	89,9
5		90,8	94,1
10		90,3	89,1
Moyenne		91,0	91,0
00C	55		
2		57,3	56,2
5		57,4	59,3
10		56,4	55,6
Moyenne		57,0	57,0
0083	12		
2		9,2	8,5
5		14,0	14,3
10		9,8	9,7
Moyenne		11,0	10,8

Tableau 6.5 : Teneurs en chlorite des différents échantillons calculées à partir des relations 6.4 et 6.5.

La chlorite noire pose toujours un problème qui peut avoir une origine granulométrique : c'est l'échantillon le plus grossier : la fraction comprise entre 125 et 350 μ m représente 32,8 % en masse de l'échantillon.

6.1.3. Influence de l'atmosphère

L'atmosphère utilisée peut avoir une influence considérable sur les températures de transformation observées. L'analyse thermique du mélange 00C a été réalisée sous trois types d'atmosphères : azote, azote et vapeur d'eau (par barbotage de l'azote dans un bain d'eau thermostaté à 50°C) et dioxyde de carbone.

Les résultats sont présentés figures 6.11 et 6.12 et tableau 6.6. Ils montrent que sous azote (Figures 6.12), les températures de déshydroxylation sont abaissées tandis que la température de décarbonatation de la dolomie et de recristallisation exothermique de la chlorite ne sont pas affectées. En présence de vapeur d'eau (Figures 6.11), toutes les températures augmentent légèrement et l'intensité du pic de recristallisation exothermique diminue. Lorsque le gaz utilisé est le dioxyde de carbone (Figures 6.12), la décarbonatation de la dolomie est repoussée de plus de 40°C et l'intensité du pic de recristallisation diminue fortement tandis que les autres températures évoluent de la même manière que sous azote plus vapeur d'eau.

Comme on pouvait s'y attendre, la cinétique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite est sensible à pression partielle de vapeur d'eau qui règne au sein du système d'analyse. Sous azote, l'eau est facilement entraînée et diluée par le flux de gaz sec. Sous atmosphère humide comme sous atmosphère autoengendrée, la vapeur d'eau présente dans le système, ralentit l'élimination de l'eau contenue dans le solide. Le même phénomène se produit lorsque le carbonate se décompose sous atmosphère de CO₂.

	N ₂	Auto	N ₂ +H ₂ O	CO ₂
T. Brucitique	596	607	609	609
T. Dolomie	713	713	716	769
T. Mica	816	822	820	819
T. Recristallisation	843	843	845	844
T. Talc	907	913	916	917
Slope Ration (FB)	2,74	2,60	2,49	2,49

Tableau 6.6. : Influence de l'atmosphère sur les températures de transformation de la chlorite, de la dolomie et du talc (5°/mn, 200mg).

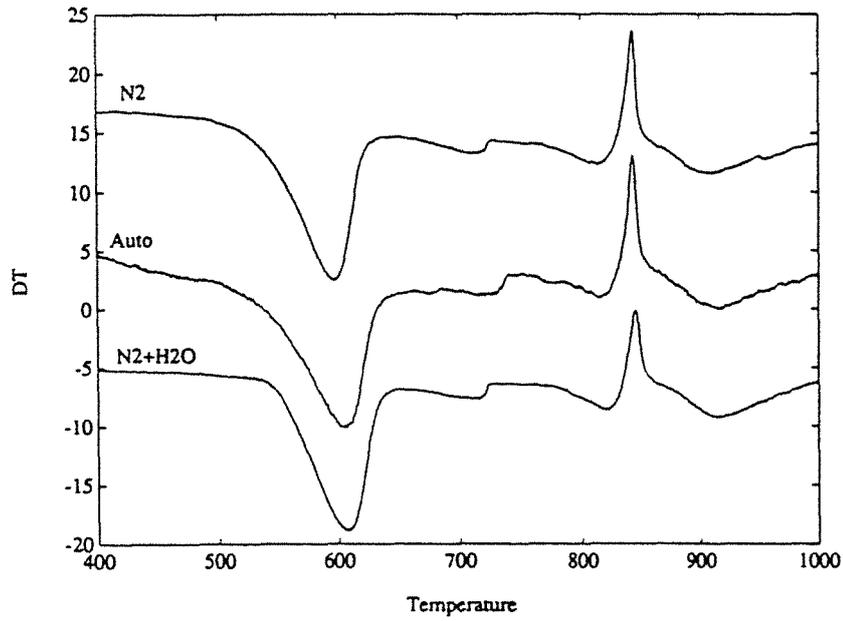


Figure 6.11 : Analyses thermiques différentielles du mélange 00C sous atmosphère autoengendrée, sous azote et sous azote plus vapeur d'eau (5°/mn).

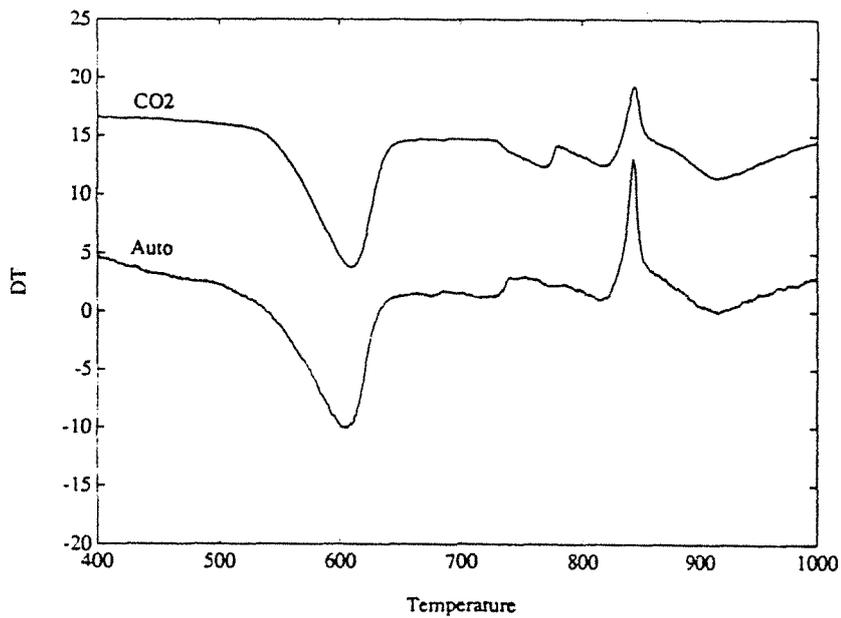


Figure 6.12 : Analyses thermiques différentielles du mélange 00C sous atmosphère autoengendrée et sous CO₂ (5°/mn).

6.1.4. Influence de la quantité d'échantillon employée

Les températures données dans les paragraphes précédents correspondent à des prises d'essai de l'ordre de 200 ± 2 mg. Le tableau 6.6 présente la comparaison entre les ATD obtenus pour des prises d'échantillon de 200 et 350 mg. On peut constater que les températures caractéristiques sont modifiées et décalées vers les plus hautes températures quand la quantité d'échantillon actif augmente. Cela influence aussi le profil du pic de recristallisation qui est alors fortement "écrasé" quand la masse augmente. La encore, la déshydroxylation du feuillet hydroxyde est sensible à la quantité d'échantillon analysé.

	200 mg	350 mg
T hydroxyde	595	603
T mica	800	796
T recristallisation	824	825

Tableau 6.7 : Influence de la quantité d'échantillon sur les températures de pic mesurés. Mesures effectuées pour loi de chauffe de $2^\circ/\text{mn}$.

6.1.5. Influence de la granulométrie

Les travaux de Yvon (1984) ont montré l'influence de la granulométrie des poudres sur les températures de transformation. Les échantillons de chlorite utilisés nous ont permis d'observer ces évolutions pour une granulométrie allant d'un "grain" de chlorite de 200 mg jusqu'à la poudre. De plus, les produits obtenus par broyages successifs de la série Dyno 100-127 (Michot, 1990) ont été analysés.

6.1.5.1. Chlorite :

Diverses granulométries ont été caractérisées :

- un "bloc" de 200 mg (CN) ;
- grains de 0,8 à 2 mm (CN et CV) ;
- le refus à 250μ (inférieure à 300μ), la fraction 125- 250μ et le passant à 125μ des produits issus du broyeur Forplex (CN) ;
- des produits issus du broyage (Aurec T100) en milieu humide ($50\text{g CN pour } 100\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) pendant 30, 60, 90 et 120 secondes.

Les produits sous forme de grain (Figures 6.13 et 6.14) présentent des décalages de température important pouvant aller jusqu'à plus de 150°C pour la déshydroxylation du feuillet hydroxyde. Par contre, la déshydroxylation du feuillet mica est moins affectée par cette forte taille. Les ATD sont tout particulièrement atténuées par les grandes tailles de grains, surtout en ce qui concerne la recristallisation exothermique.

Les résultats obtenus sur les produits plus fins (figures 6.15 et 6.16 et tableau 6.8) ne montrent pas de variations très significatives. Les profils obtenus sont comparables entre eux et aux profils classiquement obtenus sur les chlorites sous forme de poudre. Il existe donc une granulométrie, comprise entre 300µm et 1 mm, à partir de laquelle le comportement thermique devient très différent du comportement classique. Les différentes fractions Forplex comme les fractions obtenues par broyage humide restent peu différentes et il faut probablement atteindre des tailles plus fines pour observer de nouvelles modifications conséquentes (la taille critique observée par Yvon (1984) était évaluée à 20µm).

Les températures des pics de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite des différentes fractions Forplex sont sensiblement identiques 591 à 592°C mais plus faibles que celle observée pour le mélange des trois fractions (595°C). La relations 6.4 et 6.5 donnent respectivement, pour Tendo pris à 591°C, 81.7 et 79.9% de chlorite. Les problèmes observés sur cet échantillon, lors de l'établissement de ces relations, ont donc bien pour origine la dispersion granulométrique des particules de chlorite.

Echantillon	d50 (µm) ¹	T° F. Hydr.	Slope Ratio	T exo
CN Forplex		595	2,63	824
fraction < 125 µ		591	3,50	823
fraction 125-250µ		592	2,50	823
fraction >250µ		591	2,00	825
Broyage humide				
30 secondes	10,9	589	2,69	828
60 secondes	10,8	591	2,81	827
90 secondes	10,6	593	3,04	827
120 secondes	10,4	595	2,68	828

Tableau 6.8 : Caractéristiques obtenues par ATD des différentes fractions granulométriques (2°/mn) . 1 = d50 mesuré par diffraction laser.

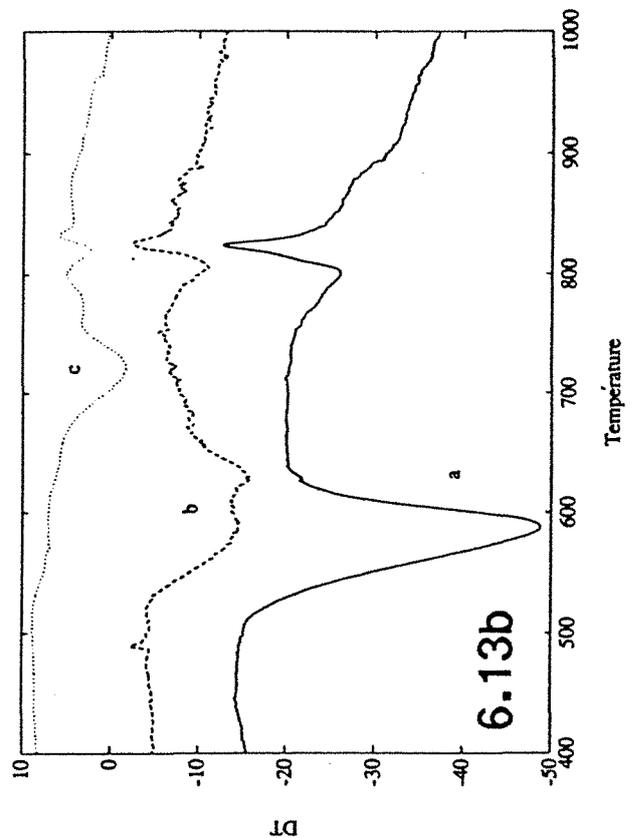
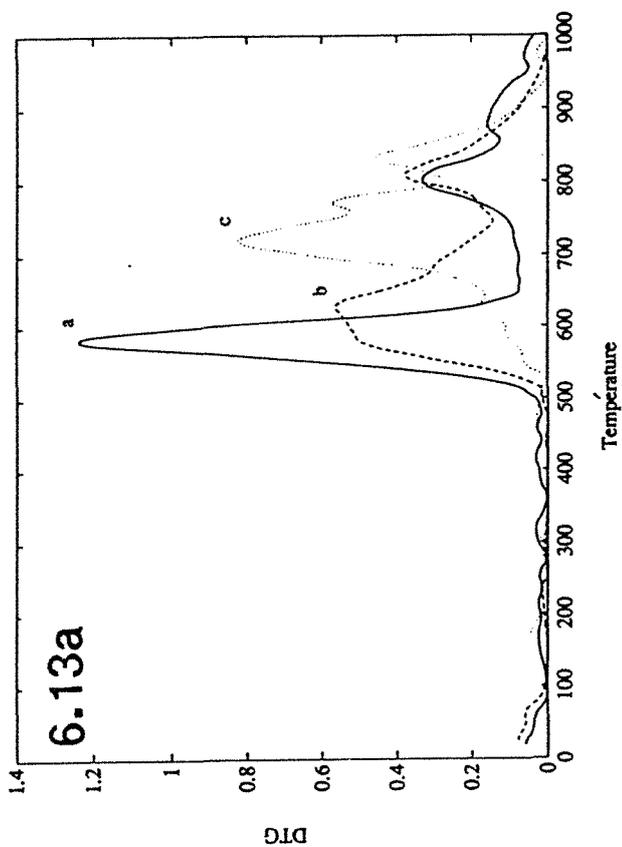
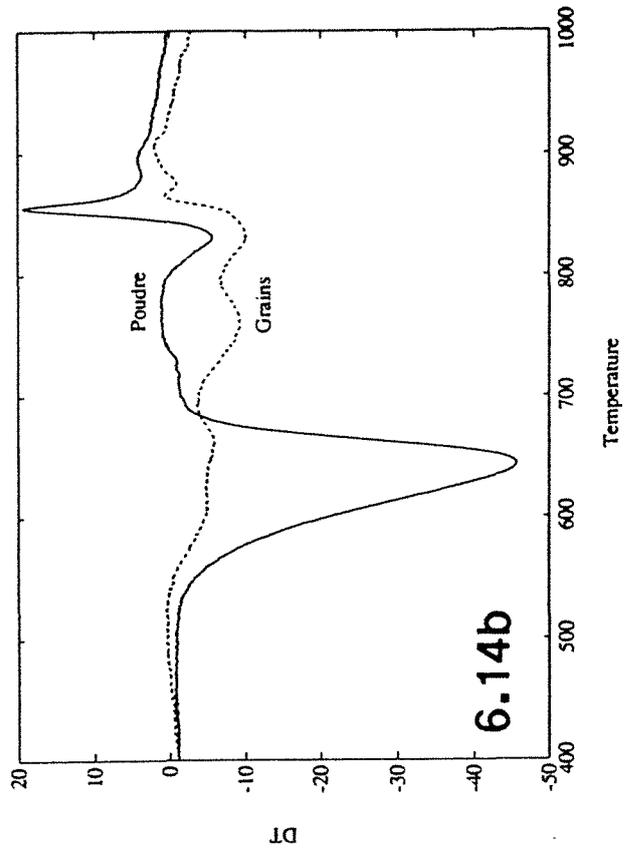
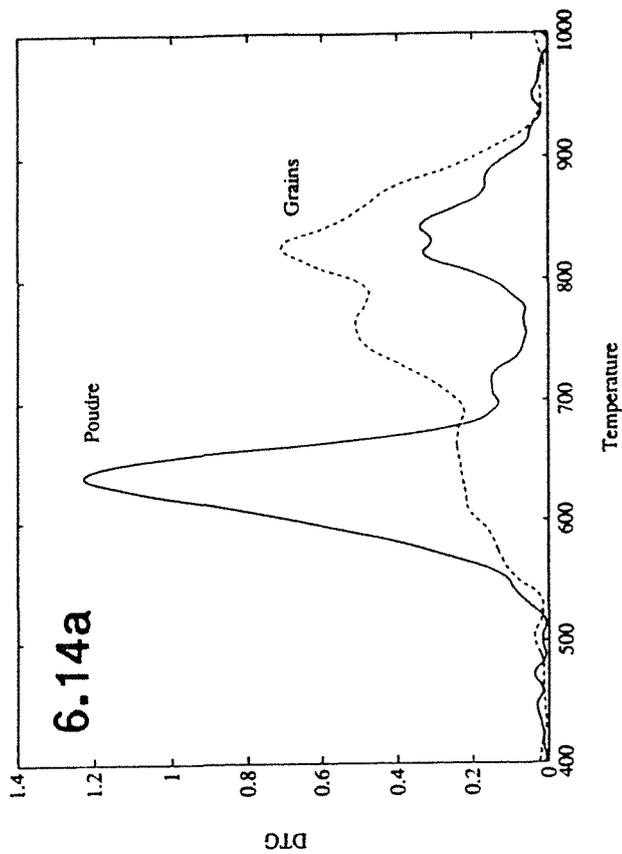


Figure 6.13 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite noire ($2^{\circ}/mn$). a) : un grain, b) grains de 0,8 à 2 mm et c) grains de 250 à 300 μ m. Prise d'essai : 200 mg pour les trois courbes.

Figure 6.14 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite verte ($10^{\circ}/mn$) sous forme poudre et de grains millimétriques.

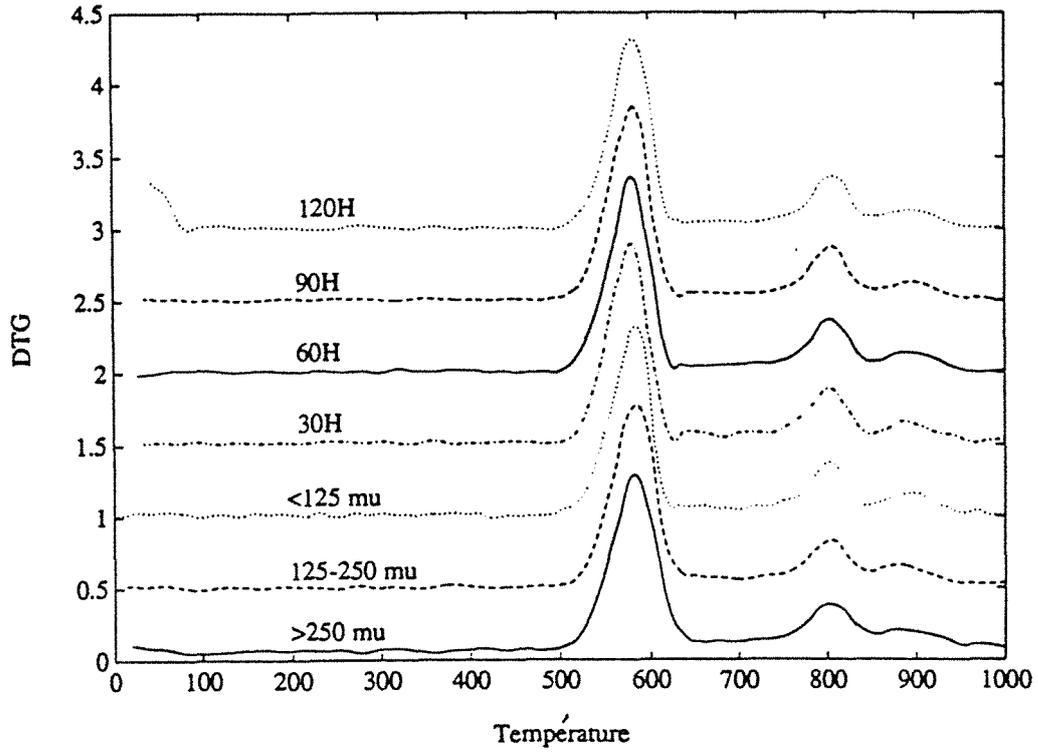


Figure 6.15 : DTG de trois fractions granulométriques de la chlorite noire broyée Forplex

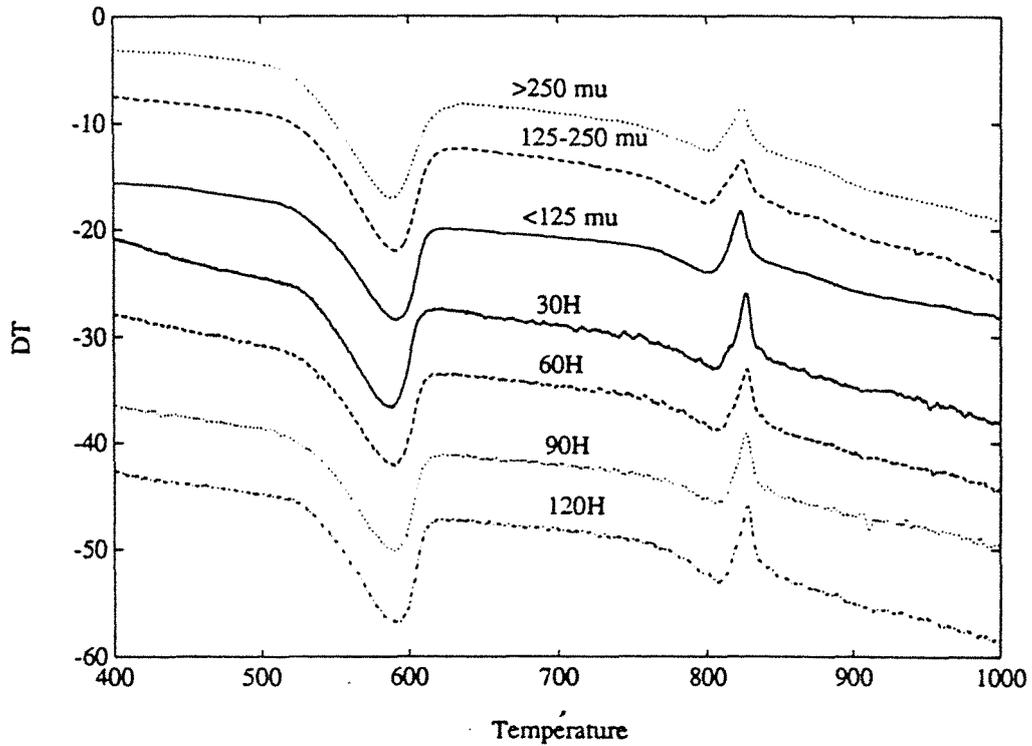


Figure 6.16 : ATD des différentes fractions granulométriques de la chlorite noire broyée Forplex et des produits obtenus avec le broyeur Aurec T100.

Pour les échantillons broyés en milieu humide, les variations de Tendo sont plus surprenantes. Elles peuvent s'expliquer par une augmentation de l'état d'agglomération des particules élémentaires lors du séchage. L'analyse granulométrique par diffraction laser a montré que, si les fractions 30, 60 et 90 secondes sont identiques, il faut fortement augmenter l'énergie de dispersion du système pour observer l'état dispersé (distribution en surface projetée).

Le slope ratio mesuré sur le pic de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite augmente quand la taille diminue, comme cela a pu être observé pour d'autres systèmes (Cases et al., 1982). Deux échantillons échappent cependant à ce principe : la fraction inférieure à 125 μm du brut broyé Forplex et la fraction broyée Aurec 120 secondes en milieu humide.

6.1.5.2. Séries Dyno

6.1.5.2.1. Caractérisation

L'ensemble des échantillons a été analysé dans le but de compléter les données descriptives d'échantillons broyés en milieu humide réalisés par Michot (1990). De plus, ces échantillons étant bien caractérisés, cela permet d'analyser le comportement thermique des substances talco-chloriteuses en fonction d'un état de division extrême. Quelques caractéristiques texturales de ces produits sont données dans le tableau 6.9.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'une loi de chauffe de 2°/mn. Les analyses thermiques différentielles seront peu exploitées dans la mesure où, à cette vitesse de chauffe, les signaux sont fortement bruités.

Les échantillons 100-107 (Besta 50 - Tableau 6.10 et Figures 6.17a et b et 6.18) contiennent une faible quantité de chlorite dont le pic de déshydroxylation du feuillet hydroxyde se situe vers 550°C. L'augmentation de l'intensité du broyage entraîne l'augmentation de la quantité de phases superficielles qui sont éliminées entre 30 et 150°C. La déshydroxylation du talc est réalisée de façon plus rapide comme le montre la différence de largeur des pics de DTG et DT entre le brut et le premier broyage. La température de ce pic diminue lorsque le nombre de passages augmente et un épaulement à plus basse température apparaît à partir du quatrième passage en même temps qu'un crochet exothermique localisé vers 795°C (Figures 6.16b). Un tel phénomène a été mis en évidence lors du broyage à sec de talcs Indiens (Liao et Senna, 1992) et a été interprété comme résultant de la relaxation de contraintes résiduelles emmagasinées lors du broyage.

	D50 sec (μm , Sédigraph)	Surface Spécifique m ² /g	% Surface Latérale
Besta 50			
Dyno 100	15,0	2,9	38
Dyno 101	6,9	11,3	22
Dyno 102	5,2	21,6	18
Dyno 103	4,0	31,5	15
Dyno 104	4,1	44,7	23
Dyno 105	4,0	55,2	27
Dyno 107	3,7	81,0	36
0083			
Dyno 110	8,9	3,3	43
Dyno 111	2,6	22,2	32
Dyno 112	2,2	30,7	24
Dyno 113	1,5	39,3	17
Dyno 114	1,3	43,0	26
Dyno 115	1,2	55,3	36
Dyno 117	0,7	53,5	39
00C			
Dyno 120	8,3	2,9	40
Dyno 121	1,6	18,0	32
Dyno 122	1,2	32,0	28
Dyno 123	1,2	38,3	20
Dyno 124	0,9	59,2	24
Dyno 125	1,0	56,7	30
Dyno 127	0,6	76,3	35

Tableau 6.9 : Caractéristiques morphométriques des échantillons Dyno 100 à 127 (Michot, 1990).

	T1	T talc
D 100	562	914
D 101	548	900
D 102	552	895
D 103	549	992
D 104	545	993
D 105	550	891
D 107	544	887

Tableau 6.10 : Températures caractéristiques du talc Besta 50 après broyages successifs.

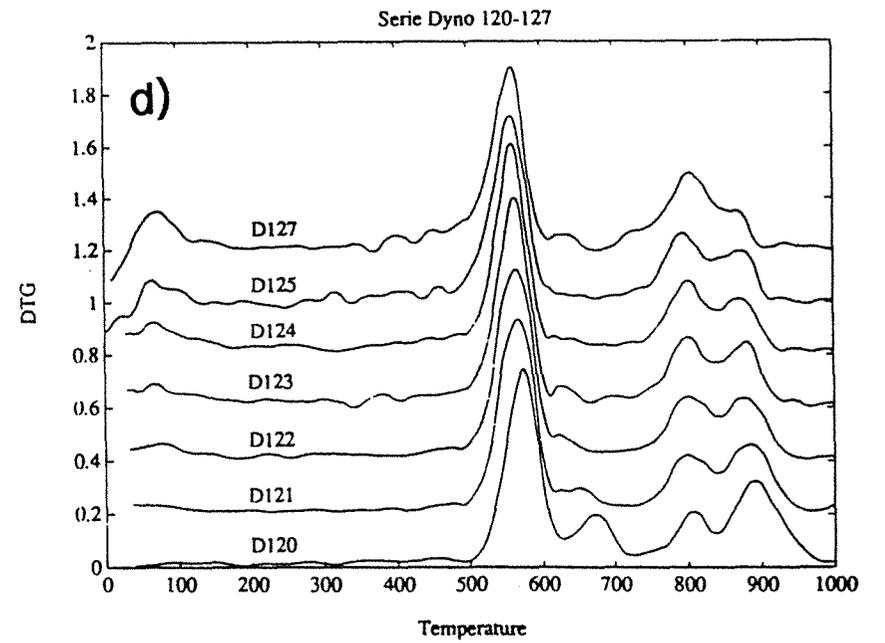
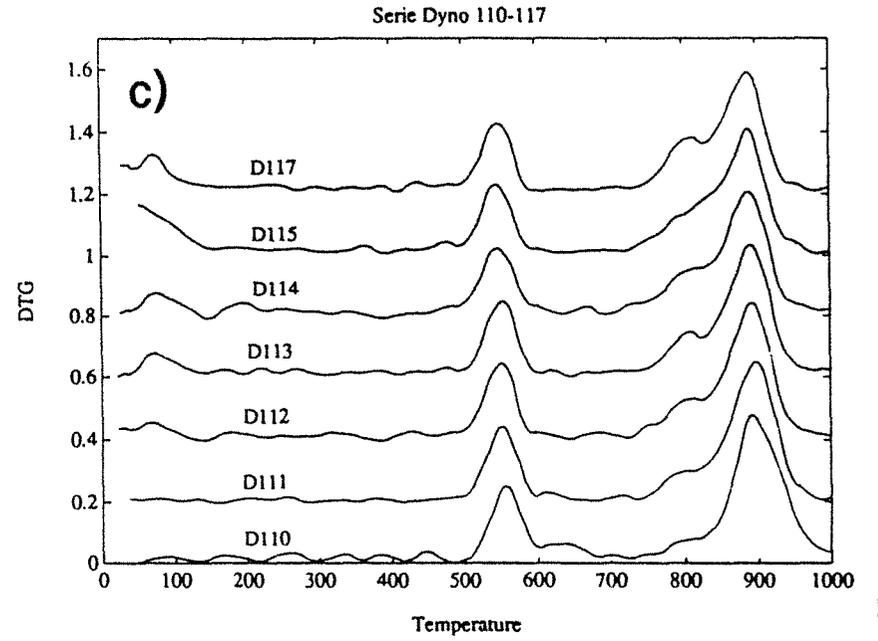
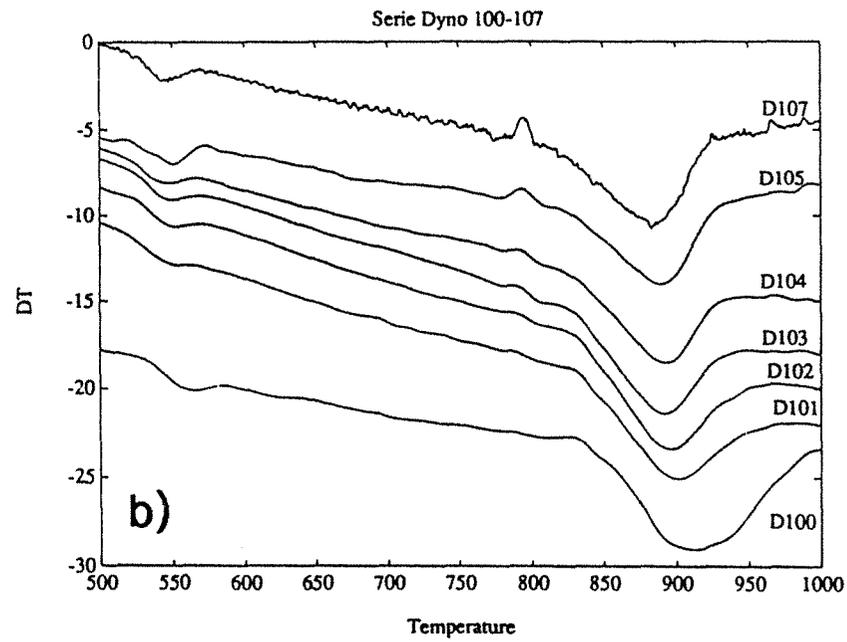
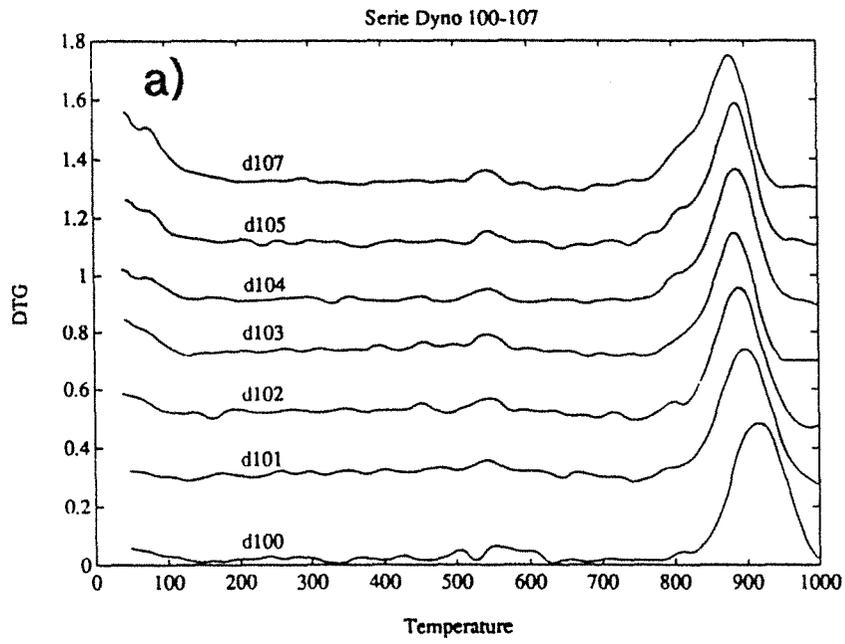
Pour les échantillons issus du broyage des standards 0083 et 00C, les courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (Figures 6.17 et 6.18, Tableaux 6.10 à 6.12) montrent que le broyage entraîne :

- l'élimination des carbonates structuraux dès les premiers passages ;
- l'apparition de phases superficielles caractérisées par Michot (1990) comme étant des carbonates superficiels. Ces carbonates se décomposent à basse température (entre 30 et 200°C) confirmant leur nature superficielle ;
- l'élargissement du massif de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et du talc. Cet élargissement se traduit par la diminution de l'intensité du maximum lié au talc et par l'augmentation de l'intensité du maximum lié au feuillet 2:1 de la chlorite, indiquant le déplacement de la déshydroxylation du talc vers de plus basses températures sans modification conséquente de la température de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite.

	ΔM Basse T° mg/g	F. hydroxyde DTG	F. Mica DTG	Talc DTG
Dyno 110	1,4	555	805	890
Dyno 111	2,4	548	801	895
Dyno 112	6,3	551	810	890
Dyno 113	9,4	551	805	890
Dyno 114		544	812	886
Dyno 115	14,9	544	792	884
Dyno 117	16,9	546	810	886

Tableau 6.11 : Températures caractéristiques du talc et de la chlorite 0083 après broyages successifs.

Figure 6.17 : Profils des analyses thermiques des échantillons a) DT Dyno 100-107, b) DTG Dyno 100-107, c) DTG Dyno 110-117 et d) DTG Dyno 120-127.



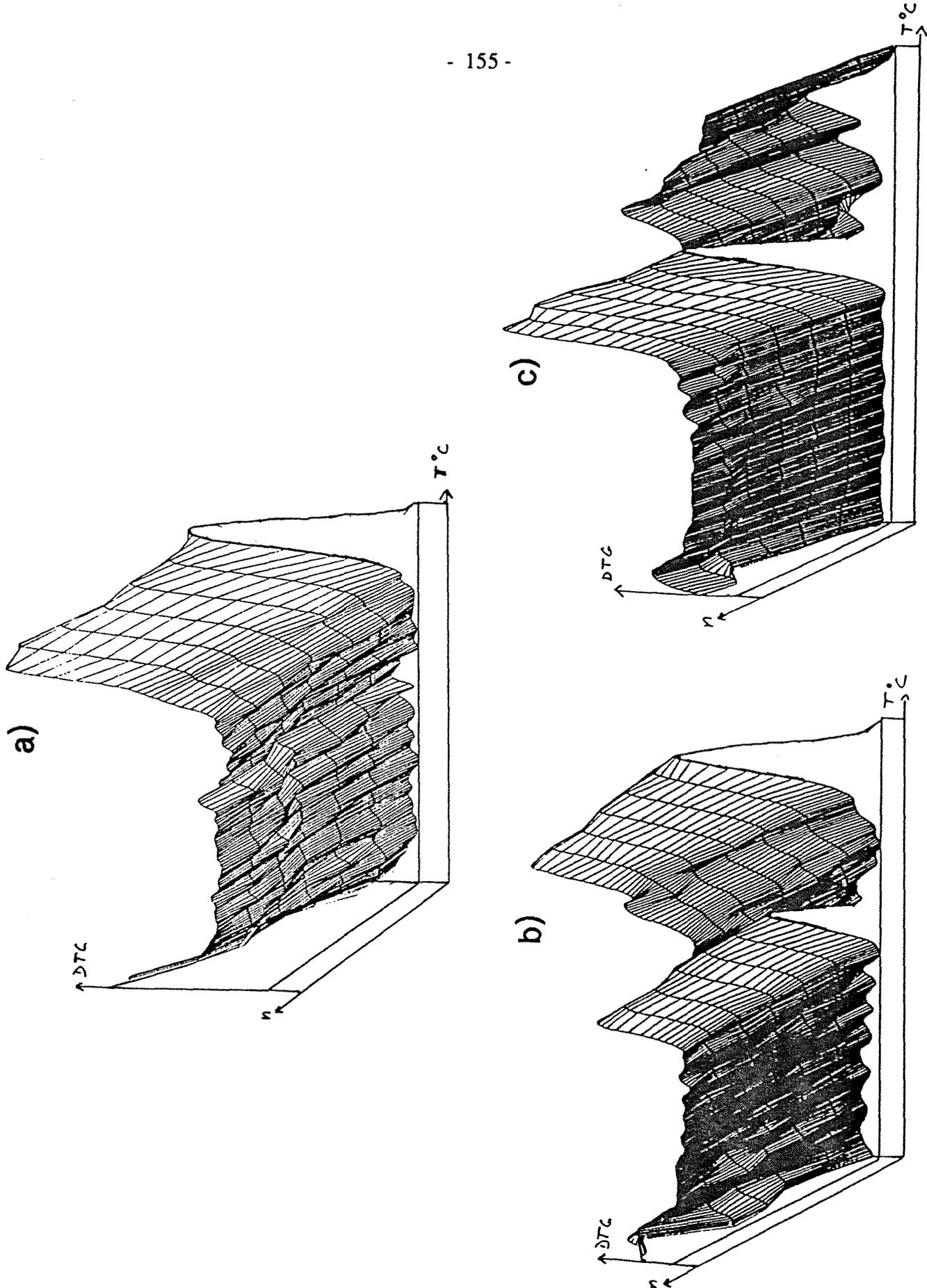


Figure 6.18 : Représentation tridimensionnelle des analyses thermogravimétriques des échantillons a) Dyno 100-107, b) Dyno 110-117 et c) Dyno 120-127.

	ΔM Basse T° mg/g	F. Hydroxyde DTG	F. Mica DTG	Recristallisation DT	Talc DTG
Dyno 120	1,7	573	803	831	888
Dyno 121	6,7	566	796	830	881
Dyno 122	10,7	561	796	829	875
Dyno 123	13,0	559	796	824	877
Dyno 124	15,4	557	799	819	868
Dyno 125	7,1	557	792	818	868
Dyno 127	12,7	559	800	815	866

Tableau 6.12 : Températures caractéristiques du talc et de la chlorite 00C après broyages successifs.

Les différentes températures mesurées à partir des trois séries sont reportées dans les figures 6.18 à 6.20 en fonction de la surface spécifique des échantillons. Quelques tendances apparaissent :

- Lorsque la quantité de chlorite est importante (Série D120-D127), la température de déshydroxylation du feuillet hydroxyde diminue avec le nombre de passages entre le brut et le quatrième passage et se stabilise pour ne plus évoluer entre le quatrième et septième passages (Figure 6.19). Il semble donc que cette réaction soit sensible à la lamellarité de la chlorite. Par contre, lorsque la chlorite est diluée dans le talc (D110-D117), il faut attendre plus de passages pour que la température de déshydroxylation du feuillet hydroxyde soit modifiée (Figure 6.19). Cette modification a lieu en une seule fois, au quatrième passage. En ce qui concerne la déshydroxylation du feuillet mica, les phénomènes sont moins nets (Figure 6.20) ; la température de recristallisation exothermique diminue de manière discontinue avec le nombre de broyages (Figure 6.20).

- Pour le talc (Figure 6.21), la température de déshydroxylation diminue lors des premiers passages en mode délaminant pour atteindre un pallier dès le deuxième passage. Une deuxième étape de diminution de température survient à partir du quatrième passage, lorsque le broyage devient cassant. Contrairement aux observations de Yvon (1984) il ne semble pas y avoir de différences entre le broyage du talc pur et le broyage de talc dans la chlorite.

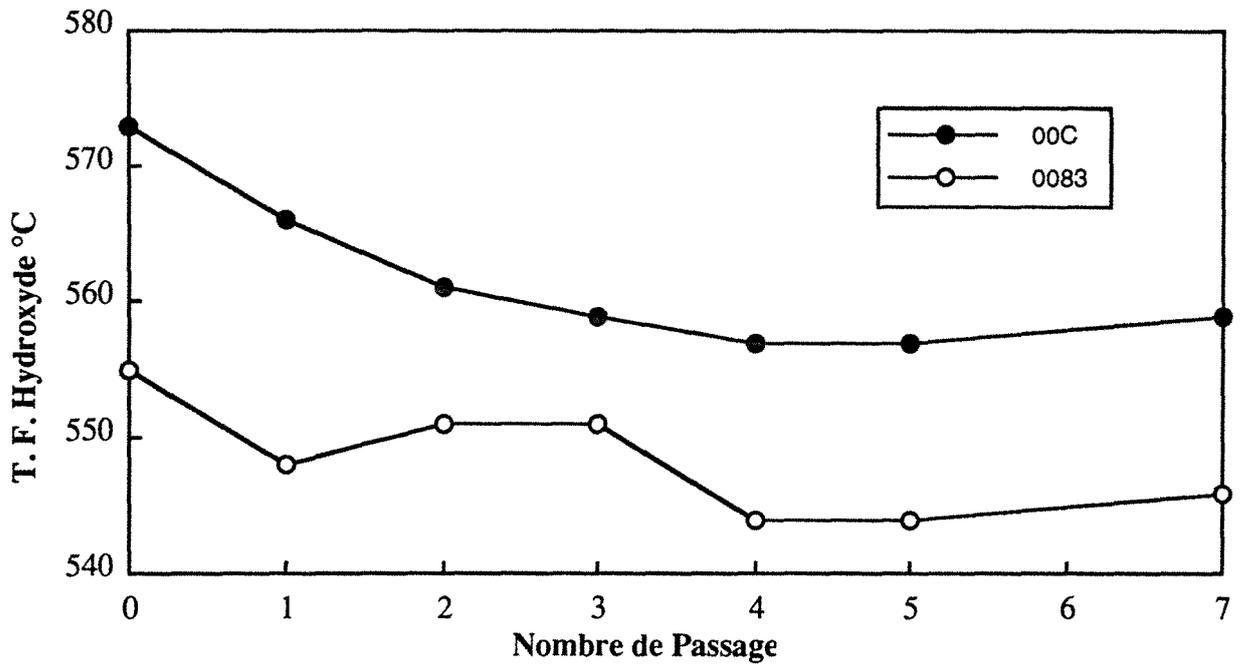


Figure 6.19 : Evolution de la température de cinétique maximale de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite en fonction du nombre de passages.

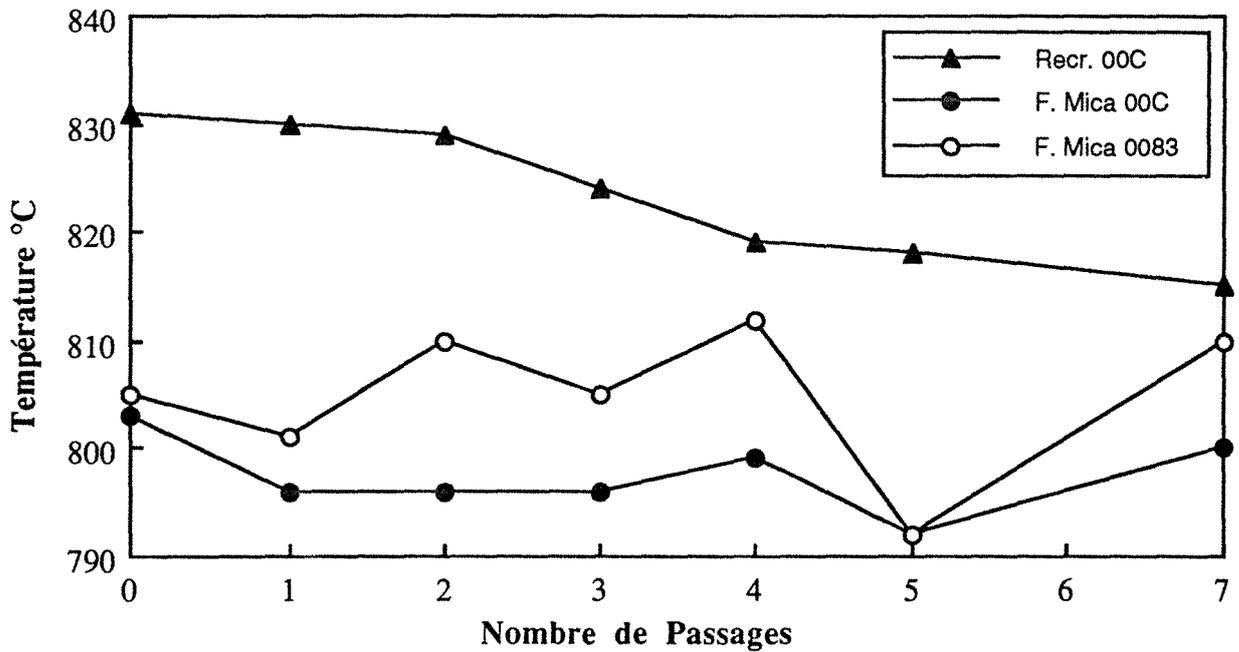


Figure 6.20 : Evolution de la température de cinétique maximale de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et de recristallisation exothermique de la chlorite en fonction du nombre de passages.

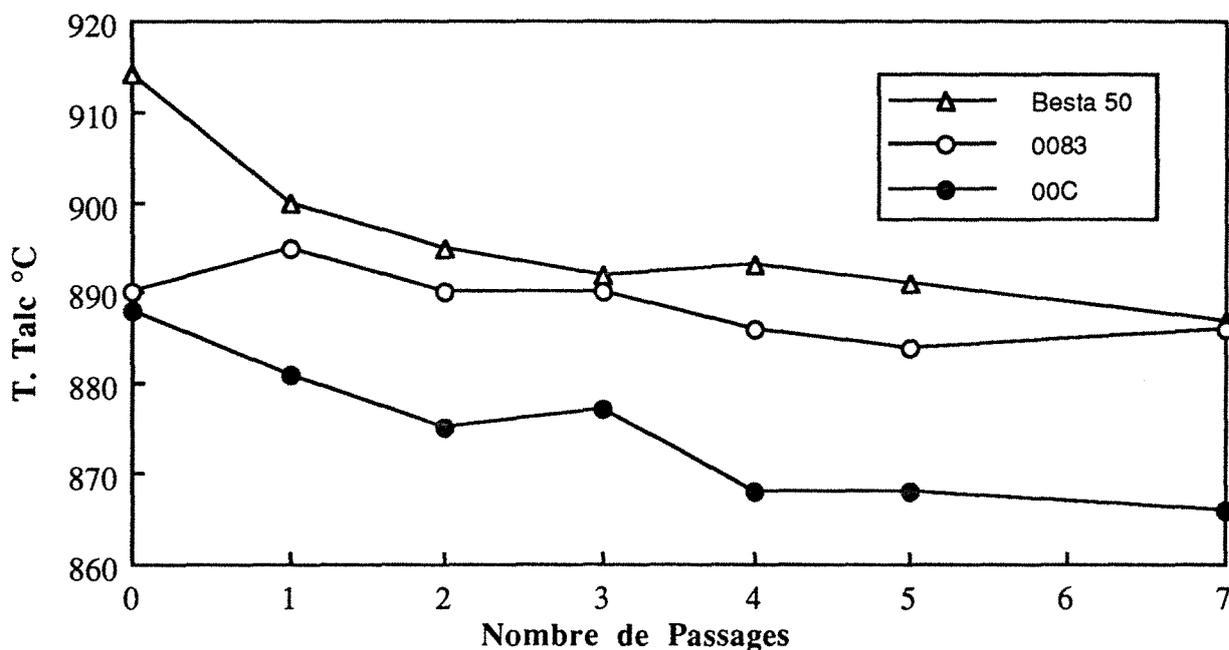


Figure 6.21 : Evolution de la température de cinétique maximale de déshydroxylation du talc en fonction du nombre de passages.

6.1.5.2.2. Analyse statistique

Michot (1990) a montré qu'il est possible d'établir des relations entre les caractéristiques de ces échantillons broyés et les propriétés mécaniques d'éprouvettes de polypropylène chargées par ces produits. Ces relations ont été établies sur la base d'une analyse en composante principale normée, réalisée de manière indépendante pour chaque série. Les informations tirées de l'analyse thermique ont été incorporées aux données de Michot afin d'analyser les corrélations entre les températures caractéristiques de transformation du talc et de la chlorite :

- en fonction des propriétés structurales et texturales des produits broyés ;
- par rapport aux propriétés des polypropylènes chargés.

Description des variables :

Les différents paramètres utilisés pour cette analyse étaient les suivants (pour plus de détails, on se reportera à Michot, 1990) :

- Spectrométrie infrarouge :

- * aire de la zone comprise entre 3750 et 3665 cm^{-1} (variable 3750);
- * aire de la zone comprise entre 3665 et 3655 cm^{-1} (variable 3665);
- * aire de la zone comprise entre 3655 et 3648 cm^{-1} (variable 3655);
- * aire de la zone comprise entre 3648 et 3500 cm^{-1} (variable 3648);
- * aire de la zone comprise entre 3500 et 3060 cm^{-1} (variable 3500);
- * aire de la zone comprise entre 1570 et 1400 cm^{-1} (variable 1570);

- * pente du spectre entre 1050 et 1030 cm^{-1} (variable Pen 1050);
- * position de la bande caractéristique de la vibration d'élongation des SiO dans le plan (variable Pos 1000).

- *Diffraction des Rayons X* : valeurs des domaines de cohérence mesurées sur les réflexions 002 et 006 du talc et 002 et 004 de la chlorite (variables DCT1, DCT3, DCC2 et DCC4).

- *Adsorption de gaz* :

- * constante énergétique de la loi BET (variable CBET);
- * surface BET (Variable SBET);
- * surface totale t-plot (Variable St0);
- * surface hors micropores t-plot (variable St1);
- * volume microporeux t-plot (variable Vmic);
- * surface spécifique latérale (variable SSL).

- *Granulométrie et densité* : la granulométrie est caractérisée par la variable D50 (Sédigraph) obtenue à partir des produits secs. La densité tassée est caractérisée par la variable Dt. Ces deux paramètres sont utilisés par Talc de Luzenac pour calculer un facteur de forme de formule $\frac{\sqrt[3]{D50}}{Dt}$ (variable V3D50/Dt).

- *Propriétés mécaniques des polypropylènes chargés* : trois paramètres ont été étudiés :

- * le module de résistance au choc (variable ECHOC);
- * le module de résistance à la flexion (variable EFLEX);
- * la température de résistance en flexion (variable HDT).

- *Analyses thermiques* : les variables incorporées sont :

- * la température du maximum de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite (00C et 0083, variable T C.Hyd.);
- * la température de la recristallisation exothermique (00C, variable T exo);
- * le température du maximum de déshydroxylation du talc (Besta 50, 0083 et 00C, variable T Talc).

Résultats :

- **Besta 50** (D100-107, Figure 6.22) : la température de déshydroxylation du talc est corrélée avec :

- le domaine cohérent mesuré à partir des raies (001) et (003),
- le d50 sec,
- la constante énergétique C du traitement BET,
- le module de résistance au choc.

Inversement, on observe les corrélations inverses avec la surface spécifique et l'augmentation de la surface des bandes observées par spectroscopie infrarouge entre 3500 et 3650 cm^{-1} .

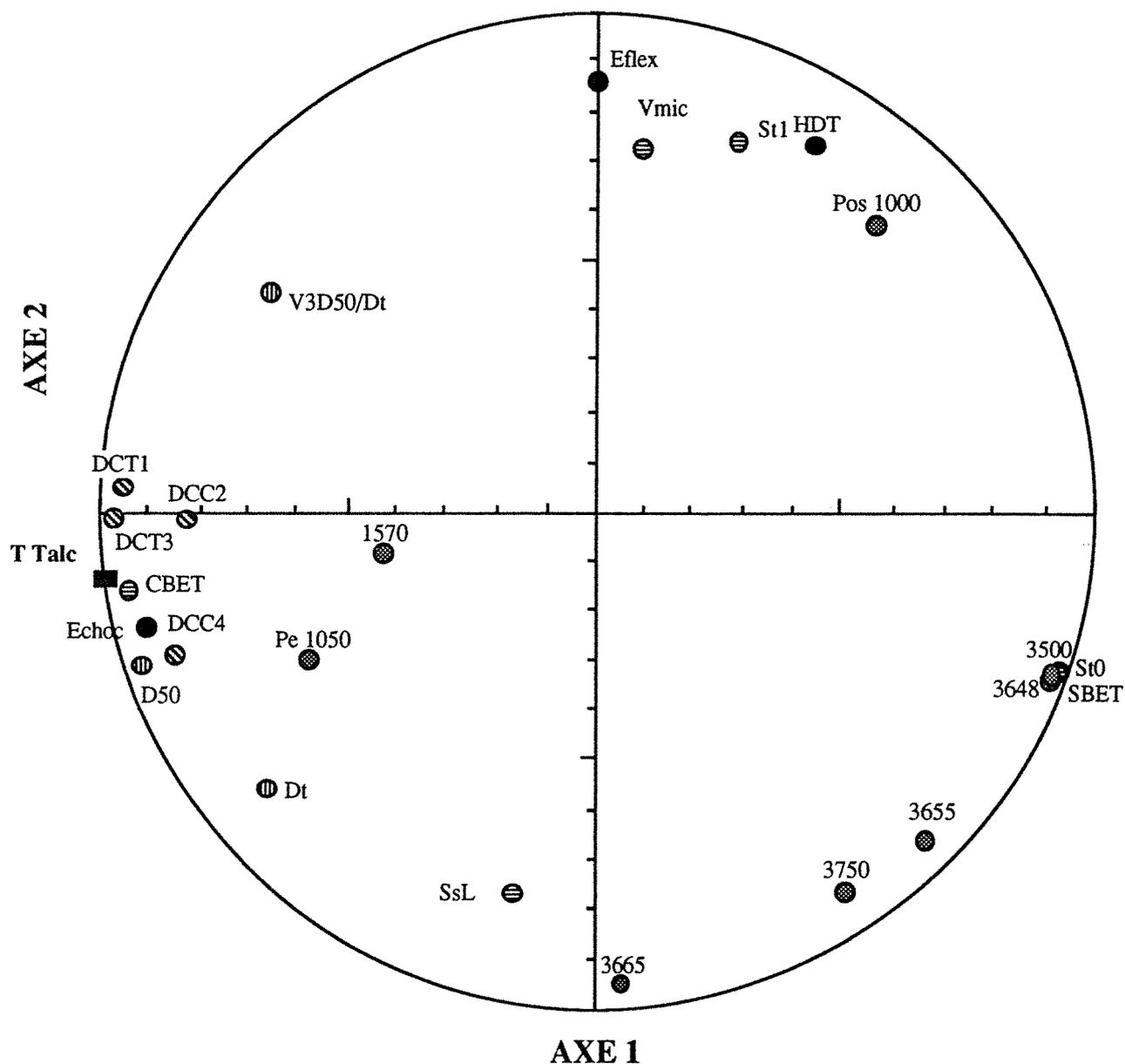


Figure 6.22 : Besta 50, projection des variables dans le plan factoriel 1-2.

- 0083 (D110-117, Figure 6.23) : les corrélations obtenues sont de moindre qualité : corrélation inverse entre, d'une part, la température de déshydroxylation du talc et d'autre part, la constante énergétique C et le volume microporeux ; corrélation entre la température de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et le module de résistance au choc (+) et la surface spécifique (-).

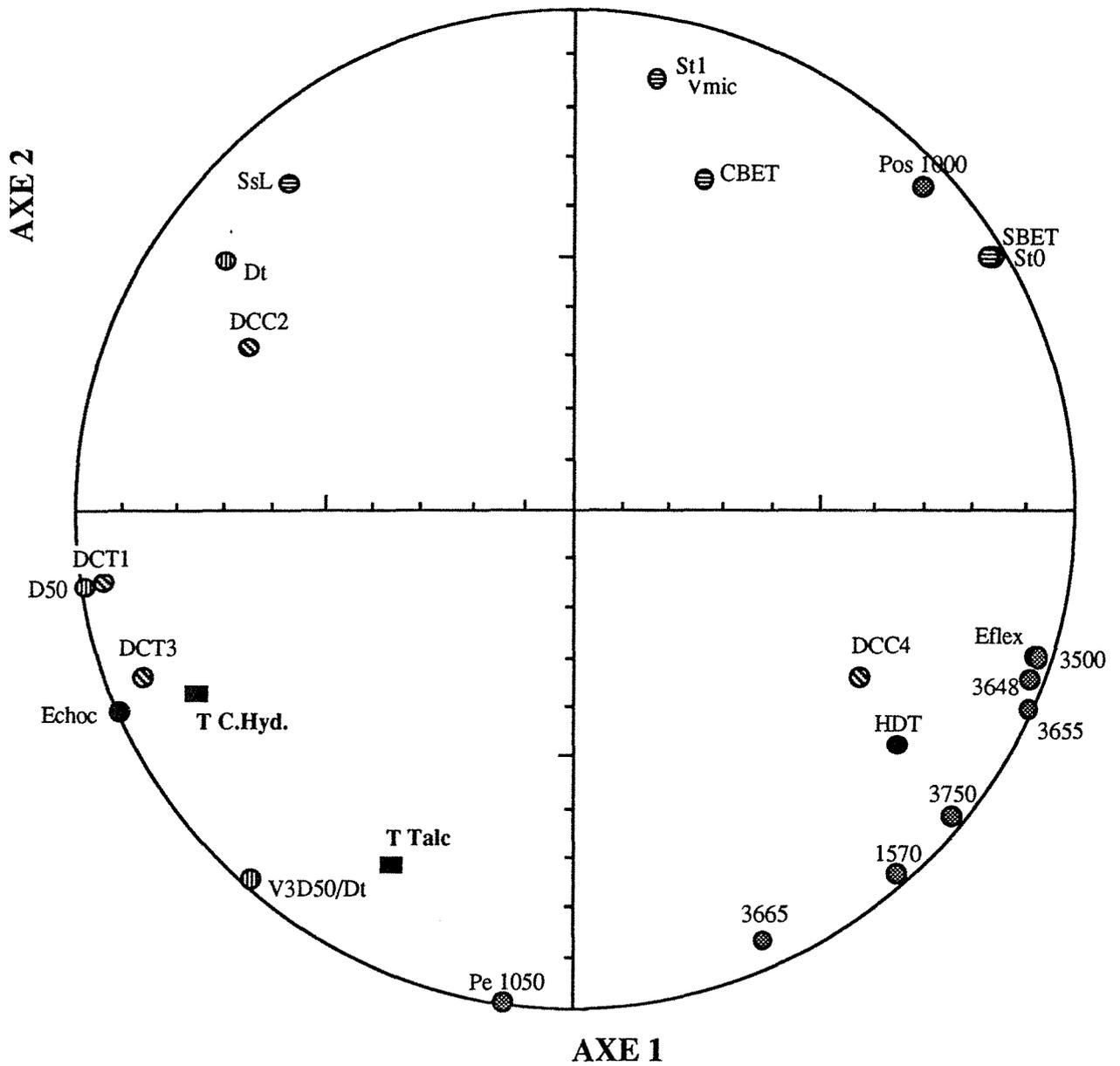


Figure 6.23 : 0083, projection des variables dans le plan factoriel 1-2.

- 00C (D120-127, Figure 6.24) : la température de déshydroxylation du talc est corrélée avec le domaine cohérent mesuré à partir de la raie (003) ; la température de déshydroxylation du feuillet hydroxyde est corrélée avec la constante C, les valeurs de d50 et de densité tassée et le module de résistance au choc ; la température de recristallisation exothermique est corrélée avec le domaine cohérent de la chlorite mesuré à partir des raies (002) et (004). Les trois températures sont globalement en relation inverse avec la surface spécifique des échantillons.

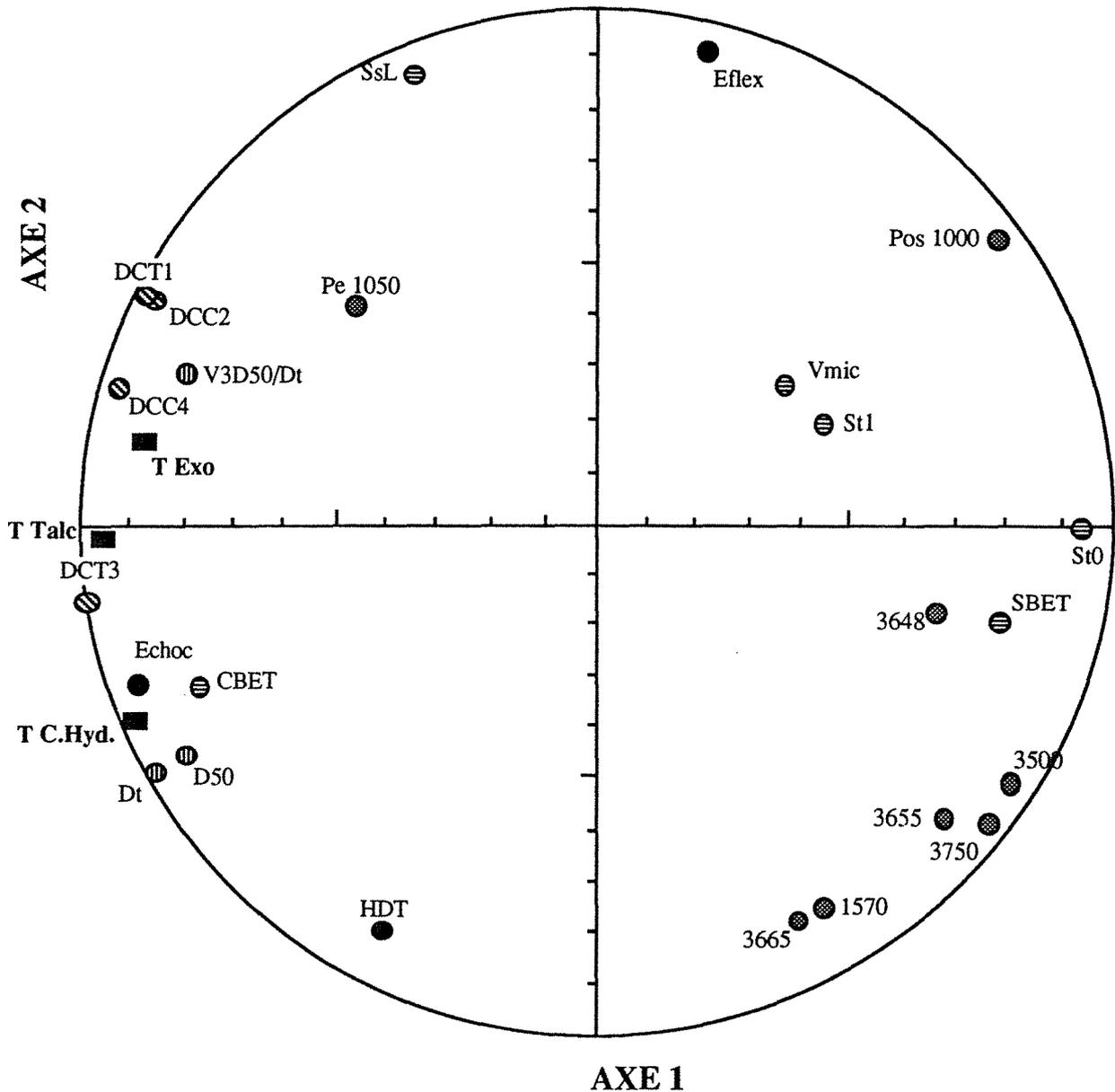


Figure 6.24 : 00C, projection des variables dans le plan factoriel 1-2.

L'ensemble de ces observations peut se résumer de la manière suivante :

- la température caractéristique de transformation est fonction de **la taille des particules** lorsque celle-ci a lieu à **moyenne température**, comme la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite ;
- la température caractéristique de transformation est fonction de la **taille des domaines cohérents** lorsque celle-ci a lieu à **haute température**, comme la déshydroxylation du talc et la recristallisation exothermique de la chlorite ;
- La température de déshydroxylation d'une des phases minérales présente est corrélée avec le module de résistance au choc des polypropylènes chargés;
- les diverses températures de transformations sont indépendantes de la proportion de faces latérales et du module de résistance à la flexion et de la température de déformation en flexion des polypropylènes chargés.

6.1.6. Conclusions

Les résultats présentés dans cette partie mettent en évidence un certain nombre de phénomènes couramment rencontrés en ATD-ATG à savoir les effets liés à :

- la vitesse de transformation et à l'atmosphère utilisée ;
- la taille, la composition et la quantité de l'échantillon analysé.

La relation entre la quantité de chlorite et la température du pic endothermique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde permet d'améliorer la qualité de l'analyse quantitative par thermogravimétrie, surtout lorsque l'échantillon contient de la dolomie. Cependant, ce type de relation n'est applicable que dans un domaine granulométrique donné, le broyage entraînant des diminutions de températures de 10 à 15°C pour les différentes réactions de la chlorite et de 10 à 25°C pour la déshydroxylation du talc.

A composition minéralogique constante, la température de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite est fonction de la taille des particules élémentaires alors que les températures de recristallisation exothermique de la chlorite et de la déshydroxylation du talc sont fonction de la taille des cristallites élémentaires selon l'axe d'empilement.

6.2. ATVTC DU TALC ET DE LA CHLORITE

Les produits utilisés dans cette partie sont le talc 6123 180S, la chlorite 6123 180S et la chlorite noire. Les premiers ont été obtenus par broyage dans le vibrobroyeur à disques oscillants Aurec T 100 pendant 180 secondes (Yvon et al, 1985). Ces deux échantillons ont malheureusement été fortement perturbés par le processus de broyage mais ils permettent de donner quelques tendances sur le comportement thermique sous vide et à l'équilibre.

6.2.1. Le talc 6123 180S

La courbe présentée figure 6.25 montre les résultats obtenus sur le talc par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Les travaux de Yvon et al (1985) ont montré que les molécules d'eau fortement liées à la surface sont éliminées jusqu'à 250°C. La perte de masse enregistrée est 14,1 mg/g, ce qui correspond à un recouvrement de 2,3 couches d'eau statistiques (pour un encombrement de $14,8\text{Å}^2$).

La déshydroxylation du talc est réalisée de manière lente jusqu'à 700°C : 2 mg/g pour la chlorite (valeur théorique calculée à partir de l'analyse minéralogique) et 10 mg/g pour le talc. Enfin, la déshydroxylation au sens strict a lieu vers 750°C et correspond à 32 mg/g. La quantité

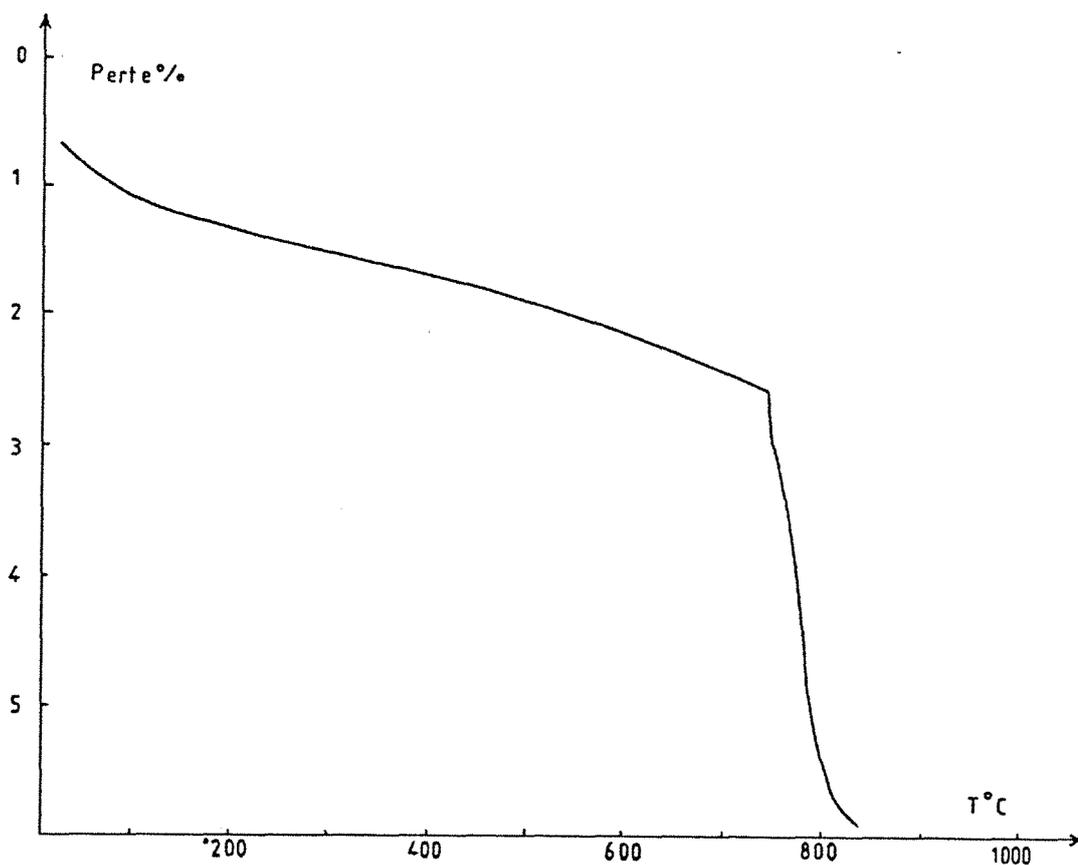


Figure 6.21 : ATVTC du talc 6123 180S

d'eau structurale est ainsi évaluée à 42 mg/g alors que la quantité d'eau théorique est de 47,5 mg/g. Il est possible que la déshydroxylation ne soit pas encore terminée, l'analyse ayant été arrêtée vers 830°C. La déshydroxylation observée à faible température (sous 700°C) à vraisemblablement pour origine les défauts engendrés par le broyage.

6.2.2. La chlorite 6123 180S

Les résultats obtenus sur la chlorite sont présentés figure 6.26. Yvon et al (1985) ont montré que l'eau physisorbée représente 12 mg/g d'échantillon (3 couches d'eau). Son élimination semble terminée vers 150°C. Les limites entre les différentes pertes de masse du talc et de la chlorite sont difficiles à apprécier. La perte théorique attendue de la chlorite est de 110,5 mg/g, celle du talc de 4,75 mg/g. La perte de masse attendue, en tenant compte de l'eau physisorbée est 127,3 mg/g ; la perte totale mesurée est 123 mg/g. Les températures de départ d'eau de constitution sont 480°C pour le feuillet hydroxyde, avec un début de perte de masse entre 200 et 450°C. Alors que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde est brutale (branche verticale sur la courbe) la déshydroxylation du feuillet mica est réalisée de manière plus continue entre 500 et 700°C, la vitesse maximum se situant vers 650°C. La déshydroxylation du talc qui suit le deuxième départ d'eau a lieu entre 700 et 850°C. Il est probable que la superposition de la fin de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde, de la déshydroxylation du feuillet mica et de la déshydroxylation du talc entraîne ce caractère peu contrasté de la courbe entre 500 et 800°C (comparer avec la courbe obtenue pour le talc).

6.2.3. La chlorite noire

L'ATVTC de la chlorite noire est présentée figure 6.27. L'eau physisorbée représente 2,3 mg/g (à 250°C) ce qui correspond à 4,6 couches d'eau statistique pour une surface estimée à 2,5 m²/g (Ar). Cette valeur trop importante est à mettre sur le compte de l'existence de quelques feuillets de vermiculite en interstratification de la chlorite comme le montreront les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau du chapitre 8. En éliminant la quantité d'eau relative à l'hydratation des feuillets internes de la vermiculite qui est estimée à 1,8 mg/g, on obtient un recouvrement statistique de l'ordre de 2,5 couches d'eau, résultat qui est compatible avec les données de la littérature (Cases et François, 1982 ; Fripiat et al., 1982).

La déshydroxylation du feuillet hydroxyde débute de manière lente vers 450°C. La température d'équilibre de la déshydroxylation est marquée par une branche verticale localisée à 518°C. Comme pour la chlorite 6123 180S, le passage entre la déshydroxylation du feuillet hydroxyde et la déshydroxylation du feuillet mica est réalisé de manière continue, la cinétique de déshydroxylation du feuillet mica étant maximale entre 750 et 820°C.

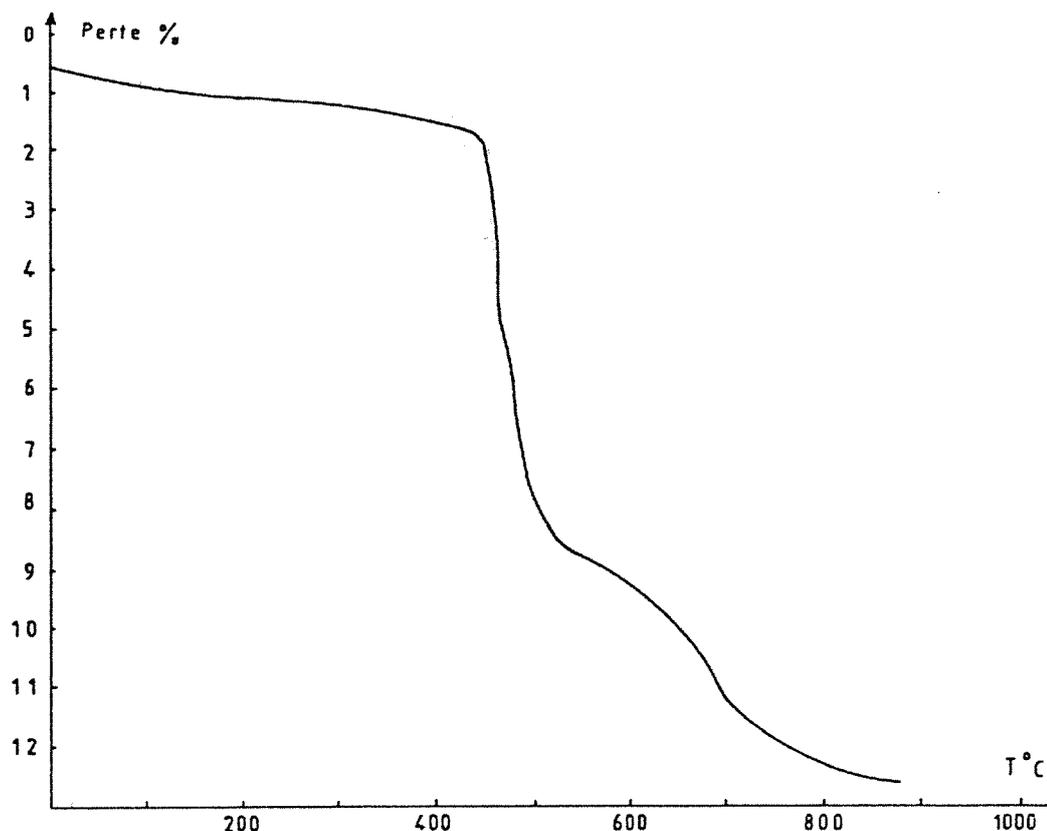


Figure 6.22 : ATVTC de la chlorite 6123 180S.

La comparaison des thermogrammes dérivés par rapport à la température (Figure 6.28) obtenus par ATVTC et ATG montre que si la perte de masse correspondant à la déshydroxylation du feuillet hydroxyde est abaissée sous vide et à l'équilibre, la déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et la déshydroxylation du talc sont réalisées dans les mêmes domaines de température mais de manière plus étalée. La perte de masse mesurée est 118,3 mg/g en tenant compte de l'eau physisorbée, valeur qui est compatible avec la minéralogie de l'échantillon.

6.2.4. Conclusions sur l'ATVTC

Cette méthode permet l'analyse fine de l'eau physisorbée. Les températures de transformation à l'équilibre sont faibles pour les échantillons de la série 6123 180S, en raison de leur état de fragmentation avancée. Pour la chlorite noire, les températures observées sont décalées vers des températures plus basses de 70°C pour le feuillet hydroxyde mais du même ordre pour le feuillet mica.

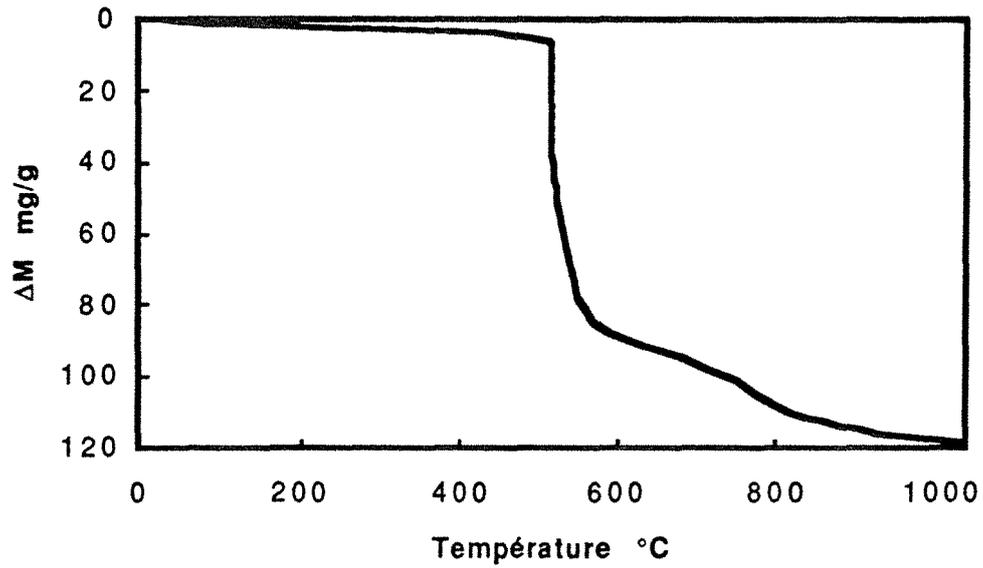


Figure 6.27 : ATVTC de la chlorite noire.

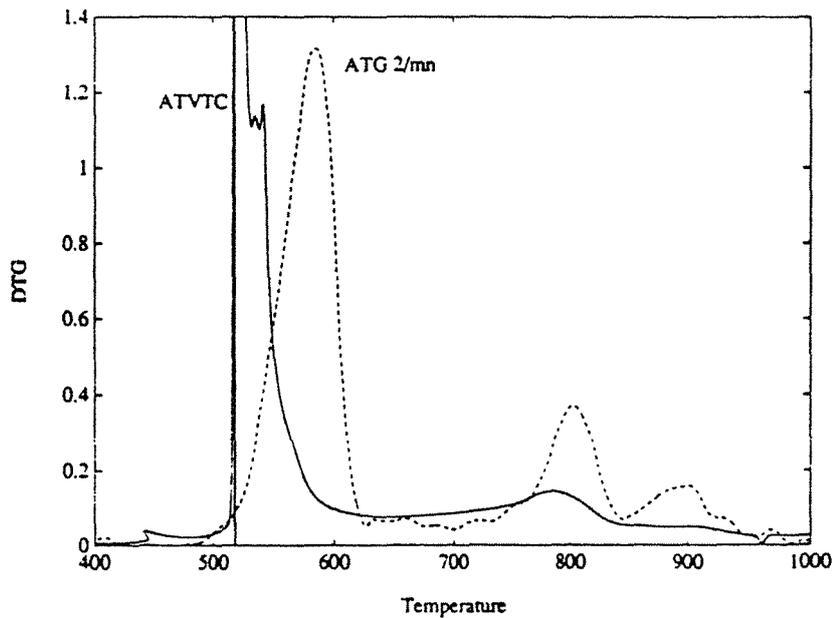


Figure 6.28 : DTG de la chlorite noire calculée à partir des résultats d'ATVTC (trait plein) et d'ATG (trait pointillé).

6.3. Spectrométrie de masse

L'analyse thermique par spectrométrie de masse a été effectuée dans un premier temps par paliers isothermes successifs afin de réaliser une évaluation quantitative et qualitative des différentes espèces gazeuses libérées. L'analyse en continu suivant une montée en température de 400°C/heure a permis ensuite d'observer la libération des différents gaz en fonction de la température.

6.3.1. Analyses par paliers de températures

Les résultats obtenus par paliers de températures sont présentés tableaux 6.13 à 6.15. Les mesures ont été réalisées sur des fractions millimétriques du talc 00 et de la chlorite verte et sur la fraction Forplex supérieure à 250µm de la chlorite noire. Les quantités d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane sont obtenues après piégeage des autres fractions à 77K (piège à azote liquide). Dans la mesure où elle a déjà été étudiée de manière complète pour le talc (Michot, 1990), la différenciation entre azote et monoxyde de carbone n'a pas été réalisée dans cette partie. En ce qui concerne les chlorites, cette différenciation par oxydation du CO a montré l'absence de libération d'azote. Les quantités de dioxyde de carbone et de matière organique sont mesurées après piégeage à 190K (piège à alcool). Les valeurs obtenues pour la matière organique correspondent à des masses de craquage de fractions plus grossières ; l'index M.O. est calculé à partir de la somme des pressions partielles des différents pics de matière carbonée. L'eau est estimée par volumétrie après réduction sur four à hydrogène.

Quelques problèmes apparaissent dans la mesure de la quantité d'eau aux paliers correspondant aux températures de déshydroxylation. Les valeurs obtenues sont alors sous estimées. Il semble que cela soit dû à la saturation du four à uranium qui est chargé de la réduction catalytique de la vapeur d'eau en hydrogène.

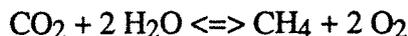
6.3.1.1. Le talc (tableau 6.13)

La déshydroxylation du talc a lieu entre 700 et 850 °C. Elle est accompagnée de libération de CO₂ en faible quantité (0,8 mg/g soit l'équivalent de 0,17% de dolomie). Les résultats obtenus mettent en évidence des phénomènes de réduction : H₂O en H₂ et de CO₂ en CO. Ces phénomènes de réduction proviennent de l'oxydation du fer structural du talc. Lors d'une calcination en milieu oxygène, cette réduction est réalisée par l'intermédiaire de l'oxygène ambiant pour former de l'hématite Fe₂O₃. En ambiance non oxygénée, il a été établi que les molécules d'eau libérées lors de la déshydroxylation entraînent l'oxydation de FeO en magnétite Fe₃O₄ (Escoubes et Karchoub, 1977). Dans le cas présent, il semble que le dioxyde de carbone participe à l'oxydation du fer.

La quantité d'eau libérée, ramenée à la masse du solide et en tenant compte de l'hydrogène formé, est de 4,39%, valeur qui est proche des 4,75% théoriques. Les études réalisées sur le talc de Trimouns ont mis en évidence une substitution du magnésium octaédrique par 1% de Fe II

(Yvon, 1974). Ce taux de substitution recalculé, sur la base d'une teneur en eau de 4,75%, à partir de la fraction de gaz réduit (H₂ et CO) est de 1,14±0,5%, valeur qui est compatible avec les valeurs précédemment calculées.

Le méthane mesuré à haute température provient vraisemblablement d'une réaction de réduction du type :



Lors des analyses avec piège à alcool, une fraction du CO₂ est réduite en CO à 1000 et 1100°C. Il semble que la réaction d'oxydation du fer ne soit pas complètement réalisée lors de la déshydroxylation et se poursuive à haute température.

6.3.1.2. La chlorite verte (tableau 6.14)

Dans le cas de la chlorite verte, on observe les mêmes phénomènes qu'avec le talc. Au vu des quantités de CO₂ libéré, il est probable que l'échantillon contienne du carbonate de calcium ou de magnésium, la décarbonatation ayant lieu entre 300 et 600°C. La masse de gaz libérée par les oxydes de carbone, ramenés au CO₂ est de 3,7 mg/g, ce qui correspondrait à une teneur de 0,78% de dolomie. Comme avec le talc, des phénomènes de réduction de CO₂ en CO apparaissent lors de l'analyse avec le piège à alcool des fractions libérées à haute température.

La perte d'eau mesurée est de 11,2% ce qui reste légèrement inférieur aux 12,7% théoriques. Le nombre de moles d'eau attendues lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde est de l'ordre de 1730 μmoles ; la quantité mesurée est 1710 μmoles.

La quantité de FeO mesurée à partir des gaz réduits est de 157±7 à 161±8 micromoles par gramme ce qui est inférieur aux 197 micromoles obtenues par l'analyse élémentaire. Le fer III peut alors être estimé par différence : 25 à 27 ±3 % du fer total. 88% du phénomène de réduction a lieu aux températures de déshydroxylation du feuillet hydroxyde indiquant un partage inégal du fer entre les couches octaédriques du feuillet hydroxyde et du feuillet mica comme l'ont observé de Parseval et al (1991).

6.3.1.3. La chlorite noire (tableau 6.15)

Contrairement aux cas précédents, la réduction du CO₂ en CO n'est pas observée lors de l'analyse avec le piège à alcool. Par contre une quantité de CO₂ importante est libérée à haute température.

La quantité d'eau mesurée est ici aussi sous estimée : 10%. Les différences observées entre les deux chlorites pour les points réalisés à 500 et 600°C sont dues à un effet cinétique de la déshydroxylation, celle-ci débutant aux alentours de 480°C. La quantité théorique correspondant à la déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite est de 1675 μmoles auxquelles il faut ajouter 132 micromoles liées à la déshydroxylation du talc. La quantité mesurée est 1930 μmoles ce qui indique que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde n'était pas complètement terminée à 600°C.

T°C	H ₂ μ mole/g	H ₂ O μ mole/g	CO μ mole/g	CO ₂ μ mole/g	CH ₄ μ mole/g	M.O. (2) μ mole/g
200	0,01	6,05	0,06	0,04	0,00	0,047
700	3,01	39,8	0,81	4,22	0,14	0,342
850	14,10	1958,5	0,32	4,97	0,05	0,038
1000	2,52	357,7	0,10	1,17 (1) + 0,83	0,02	0,047
1100	3,55	52,5	1,32	1,42 + 3,39	0,04	0,049
somme	23,19 _{±0,93}	2414,5 _{±100}	2,61 _{±0,40}	11,82 _{±0,60} + 4,22 _{±0,16}	0,24 _{±0,05}	0,523

Tableau 6.13 : Talc 00, analyse des gaz obtenus par transformation isotherme. (1) = fraction du CO₂ réduite en CO lors de l'analyse avec le piège à alcool. (2) Index de matière organique obtenu lors de l'analyse avec le piège à alcool.

T°C	H ₂ μ mole/g	H ₂ O μ mole/g	CO μ mole/g	CO ₂ μ mole/g	CH ₄ μ mole/g	M.O. (2) μ mole/g
280	0,81	14,7	0,42	1,57	0,013	1,534
500	15,89	2890,0	0,30	17,70	0,013	0,400
600	29,99	1537,0	0,98	30,98	0,053	0,000
730	3,13	844,0	0,17	1,65 (1) + 0,30	0,000	0,016
850	1,22	826,0	0,12	4,04 + 0,20	0,009	0,000
1100	0,03	34,6	0,41	2,91 + 0,96	0,000	0,000
somme	51,07 _{±2,04}	6146 _{±246}	2,39 _{±0,48}	58,85 _{±2,35} + 1,46 _{±0,24}	0,088 _{±0,025}	1,950

Tableau 6.14 : Chlorite verte, analyse des gaz obtenus par transformation isotherme. (1) fraction du CO₂ réduite en CO lors de l'analyse avec le piège à alcool. (2) Index de matière organique obtenu lors de l'analyse avec le piège à alcool.

T°C	H ₂ μ mole/g	H ₂ O μ mole/g	CO μ mole/g	CO ₂ μ mole/g	CH ₄ μ mole/g	M.O. (1) μ mole/g
300	0,51	16,1	0,30	1,25	0,009	2,010
480	2,40	728,0	0,18	1,16	0,009	0,936
600	54,40	2804,0	0,84	1,99	0,136	0,050
730	4,35	802,0	0,26	1,71	0,009	0,030
850	6,80	957,0	1,17	5,52	0,054	0,020
1080	5,41	171,0	2,02	7,70	0,108	0,000
somme	73,87 _{±2,95}	5478 _{±219}	4,60 _{±0,48}	19,33 _{±0,77}	0,325 _{±0,5}	3,05

Tableau 6.15 : Chlorite noire, analyse des gaz obtenus par transformation isotherme. (1) Index de matière organique obtenu lors de l'analyse avec le piège à alcool.

La quantité de FeO mesurée à partir des espèces réduites est de 234±10 micromoles par gramme ce qui, là aussi, est inférieur à la quantité obtenue par dosage chimique (288 micromoles/gramme). La quantité de fer III est alors estimée à 24±3% du fer total. 75% de la réduction a lieu aux températures de déshydroxylation hydroxyde ce qui montre que le fer II est inégalement distribué entre les deux feuillets.

6.3.1.4. Conclusions :

La déshydroxylation du talc et de la chlorite sous vide entraîne l'oxydation du fer II structural par l'intermédiaire de l'eau de déshydroxylation et du CO₂ de décarbonatation. La quantité de fer II a pu ainsi être dosée dans le talc et la chlorite. Le taux de réduction observé augmente avec la quantité de fer contenue dans le solide. Contrairement aux résultats de Heller-Kallaï et al (1989), il y a donc une très bonne corrélation entre la quantité de fer II des minéraux étudiés et la quantité de gaz réduits libérés.

Le taux de fer III, obtenu par différence, est, dans les chlorites, de 20 à 27% du fer total ce qui est largement supérieur à celui estimé par analyse chimique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par De Parseval et al (1991) qui avaient mesuré, par spectroscopie Mössbauer, 20 à 32% de fer III dans les chlorites de pegmatite et 20% de fer III dans une chlorite de micaschiste.

Les quantités de gaz issues des réactions de réduction aux deux stades de la déshydroxylation des chlorites permettent de localiser le fer dans les deux couches octaédriques : la substitution du

magnésium par le fer est réalisée de manière inégale entre les deux feuillets, le feuillet hydroxyde étant plus substitué en fer que le feuillet mica. Là encore, ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus précédemment (De Parseval et al, 1991).

Finalement, l'analyse des gaz de thermolyse de la chlorite permet de localiser et de quantifier le fer II dans les différents feuillets. Ces résultats ont été pris en compte dans la détermination des formules structurales proposées au chapitre 5.

6.3.2. Analyses en continu

Pour tous les gaz observés, il est impossible de relier de manière rigoureuse les données obtenues en continu aux estimations quantitatives obtenues par paliers de température. Il existe au moins deux raisons pour expliquer cela :

- l'échantillon gazeux ne reste pas en contact avec l'échantillon solide si sa température de liquéfaction est inférieure à celle du piège car il est immédiatement piégé alors que pour les méthodes statiques, le piège n'est installé que pour la prise de mesure ce qui permet de réaliser les réactions entre le solide et tous les gaz puisqu'ils restent en contact pendant plusieurs heures ;

- les gaz débitent à travers la microfuite d'alimentation du spectromètre de masse tout au long de la mesure et le signal final ou maximum mesure une sous-estimation de tous les gaz.

Dans ces conditions, les libérations "diffuses" de gaz ne pourront être observées, on ne pourra pas faire d'analyse quantitative fine des fractions libérées et l'évolution des gaz, entre autre H₂ et CO, pourra être fortement influencée par le type de piège utilisé. Il est vraisemblable que la non corrélation entre la quantité de fer II et l'hydrogène libéré observée par Heller -Kallaï et al (1989) soit au moins en partie due à ces effets.

Les analyses en continu, 400 °C/h, ont été réalisées d'une part avec un piège à alcool et d'autre part, avec un piège à azote liquide. La quantité d'eau structurale étant très importante, l'analyse sans piège s'est avérée impossible. Les évolutions de pression, d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont présentées en comparant les données obtenues avec les deux pièges.

6.3.2.1. Le talc :

Les figures 6.29 et 6.30 montrent que l'évolution de la pression et de l'hydrogène sont fortement influencées par le type de piège utilisé. Les premiers départs d'hydrogène ont lieu entre 350°C et 700°C et les quantités recueillies sont identiques avec les deux pièges. Cet hydrogène peut être attribué aux impuretés (chlorite?) et aux espèces superficielles fixées sur les particules du talc. Avec le piège à azote liquide, la libération de l'hydrogène liée à la déshydroxylation débute vers 820°C, la vitesse de libération d'H₂ est maximale entre 970 et 1020°C. Avec le piège à alcool, la libération de l'hydrogène débute vers 750°C ; la vitesse de libération est maximale entre 850 et 980°C et la quantité d'hydrogène recueillie est trois fois supérieure à celle obtenue avec le piège à azote.

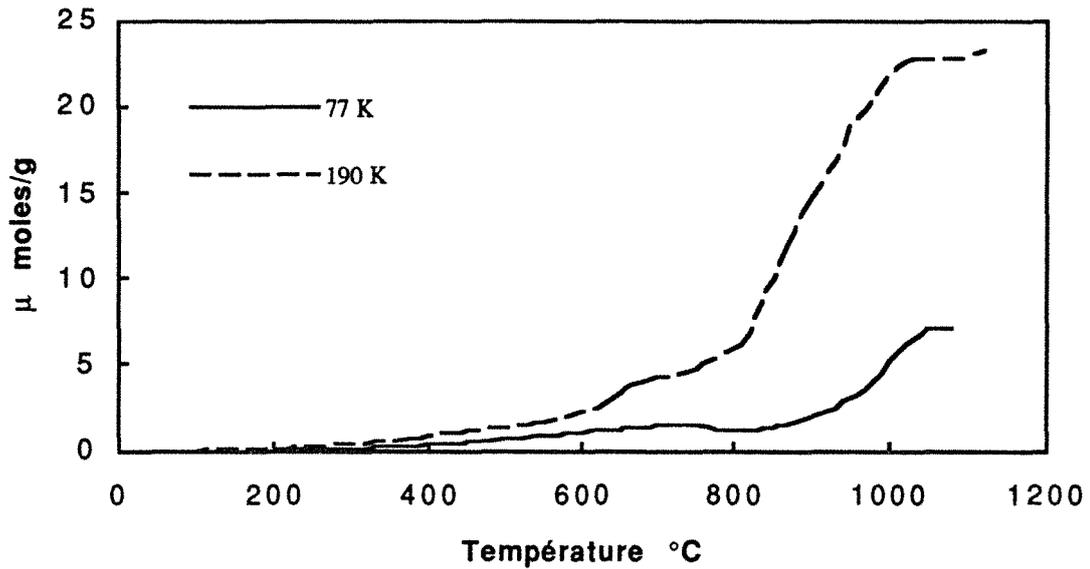


Figure 6.29 : Talc 00 , analyse en continu 400 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, évolution de la pression (convertie en quantité totale de gaz) en fonction de la température.

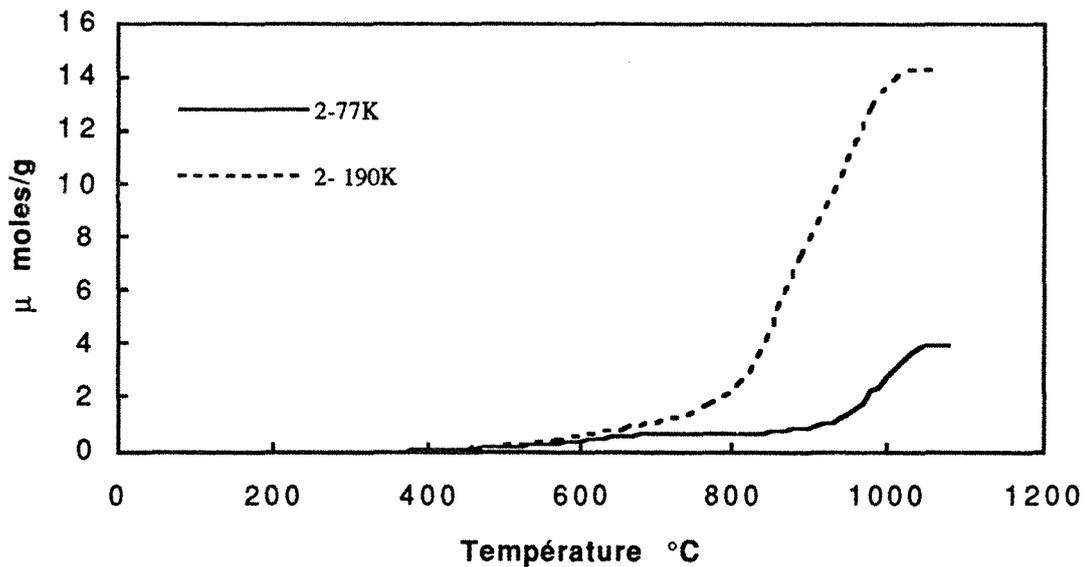


Figure 6.30 : Talc 00, analyse en continu, 400 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, évolution de la masse M=2 en fonction de la température.

De la même manière, les courbes du monoxyde de carbone (figure 6.31) sont à peu près superposées jusqu'à 750 $^{\circ}\text{C}$ puis, la quantité observée devient plus importante avec le piège à alcool à partir de 800 $^{\circ}\text{C}$, à cause de la présence de CO_2 libre dans le système, ce qui favorise sa réduction en CO. Que l'on soit en présence ou non de CO_2 , il y a une forte corrélation entre la

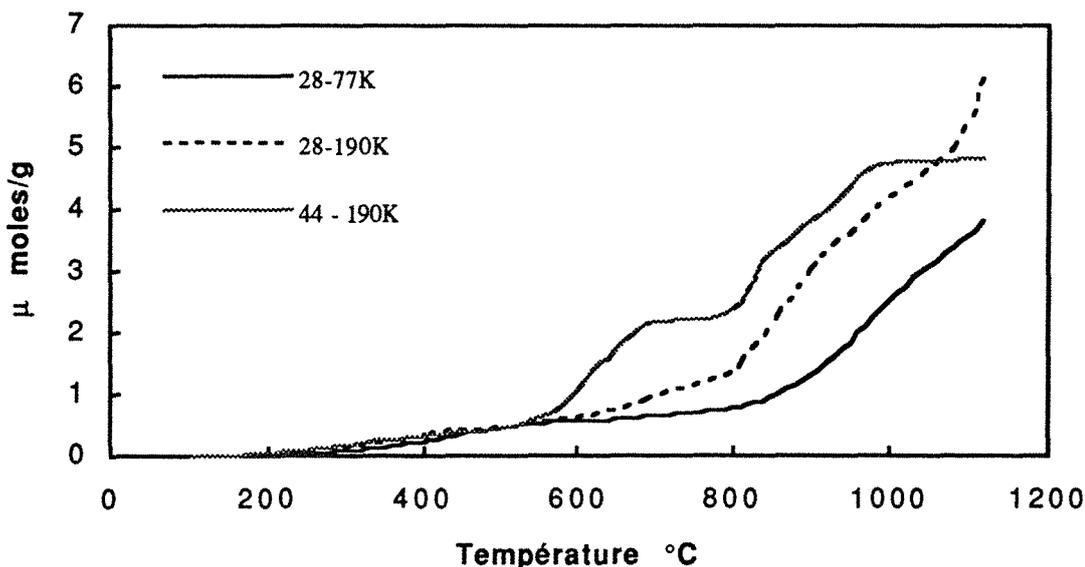


Figure 6.31 : Talc 00, analyse en continu, 400 °C/h, évolution des oxydes de carbone en fonction de la température.

libération du CO et d'H₂. Le CO₂ est libéré en trois étapes. La première se superpose à la libération des espèces superficielles (carbonates décrits plus haut). La deuxième a un profil classique de décarbonatation de type dolomite ou calcite (phénomène diffusif) telle qu'elle apparaît en thermogravimétrie. La troisième qui correspond à une part importante de la quantité de CO₂ libérée est difficilement attribuable à un carbonate classique. Dans la mesure où cette manifestation est quasiment contemporaine des phénomènes liés à la déshydroxylation du talc, il est tentant de l'attribuer à une espèce carbonatée piégée dans le réseau du talc.

L'information concernant le comportement des espèces organiques est de moins bonne qualité car les quantités mises en jeu sont beaucoup plus faibles. Le méthane est libéré entre 200 et 600°C. Les autres fractions sont libérées en deux étapes. La première entre 200 et 600°C (masses en C₂ (25, 26 et 27) et C₃ (40, 41 et 42)) et la deuxième superposée à la troisième étape de décarbonatation et qui ne met en jeu que des masses en C₂.

La comparaison des courbes obtenues avec les deux pièges, que ce soit pour le monoxyde de carbone, l'hydrogène ou même la pression, montre de grandes différences de comportement. Trois hypothèses peuvent à l'heure actuelle être évoquées afin d'interpréter ces différences :

1) la température du piège à alcool est plus élevée que celle du piège à azote liquide, la vitesse de diffusion des molécules d'eau expulsées par le solide est donc plus lente vers le piège à alcool que vers le piège à azote liquide. Dans ces conditions, le temps de séjour moyen de l'eau à la surface du solide serait plus long avec le piège à alcool et permettrait l'augmentation de la quantité d'hydrogène formé. Seulement, le profil de libération de vapeur d'eau est strictement superposé à

celui de l'hydrogène et indique que la libération de l'eau a lieu à plus faible température avec le piège à alcool.

2) le CO_2 libre aurait une influence sur la déshydroxylation du talc en jouant un rôle de "rupteur" du réseau Si-O-Si, ce qui entraîne un abaissement de la température de déshydroxylation du talc et donc de la température de formation d'hydrogène. L'analyse thermogravimétrique conventionnelle d'un talc mélangé mécaniquement à de la dolomie n'entraîne pas de changement du profil de déshydroxylation du talc (Figure 6.28). L'analyse thermique réalisée sous flux de CO_2 ne modifie pas plus le profil de déshydroxylation du talc (Figure 6.11).

3) Le CO_2 et l' H_2O proviendraient d'un composé à base de CO_2 et H_2O (hydrogénocarbonate ?) piégé à la température de l'azote liquide et libre à la température du piège à alcool. L'observation du méthane à ces mêmes températures pourrait aller en ce sens.

Les résultats obtenus pour l'échantillon analysé avec piège à azote liquide indiquent que la réaction d'oxydation n'est pas complète. L'échantillon ainsi obtenu a été mis sous atmosphère de dioxyde de carbone à 1100°C . Après contact, le monoxyde de carbone est analysé (en piégeant le CO_2 à la température de l'azote liquide) puis éliminé du système. Cette opération a été réalisée plusieurs fois (Tableau 6.16). La quantité totale de monoxyde de carbone recueillie à l'issue des mises en contact représente 20 micromoles. Dans la mesure où, lors de la dernière opération, la quantité de CO recueillie reste importante, il est difficile de dire s'il provient toujours de réactions d'oxydation du fer II en fer III ou de réactions de réduction du dioxyde de carbone à la surface des particules.

6.3.2.2. La chlorite verte :

Les courbes de pression en fonction de la température (Figure 6.32) ont une forme sigmoïde dont le point d'inflexion est situé vers 650°C . La pression finale est plus importante avec le piège à alcool en raison de la libération de CO_2 .

Les quantités d'hydrogène libérées sont identiques avec les deux pièges (Figure 6.33). Le faible décalage des courbes sur l'axe des températures peut être imputé à la différence de vitesse de diffusion des gaz vers le piège. La courbe obtenue avec le piège à azote liquide met clairement en évidence un processus en deux étapes, l'une centrée sur 600°C et l'autre sur 780°C .

La décarbonatation de la dolomie est terminée vers 600°C (figure 6.34) mais il existe une faible libération de CO_2 entre 600 et 1100°C avec un pic localisé vers la température de déshydroxylation de feuillet mica de la chlorite. La quantité de monoxyde de carbone mesurée est plus importante

Température - Durée	gaz	CO mesuré 10 ⁻⁶ mol/g
1100 - 30 mn	CO ₂	3,7
1100 - 120 mn	CO ₂	0,3
450 - 15 h	CO ₂	1,3
1100 - 60 mn	CO ₂	3,6
1100 - 4 h	étuvage sous vide	
1100 - 30 mn	CO ₂	1,7
1100 - 30 mn	CO ₂	1,6
750 - 15 h	CO ₂	0,44
1100 - 60 mn	CO ₂	1,9
1100 - 180 mn	CO ₂	1,6
750 - 15 h	CO ₂	1,1
1100 - 120 mn	CO ₂	2,0

Tableau 6.16 : Quantités de CO₂ réduit en CO après divers temps de contact avec le talc 00 à 1100°C. Les résultats sont présentés dans l'ordre de réalisation des mises en contact.

avec le piège à alcool qu'avec le piège à azote. Comme pour le talc, le CO₂ libre permet d'alimenter la réaction de réduction. Cette réaction devient importante à partir de 800°C.

La libération de la matière organique débute vers 250°C. Il apparaît du méthane lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde, méthane provenant de la réduction catalytique de composés organiques ou de CO₂ + H₂O sur le solide.

6.3.2.3. Chlorite noire :

Les informations obtenues à partir des courbes de pression et de libération d'hydrogène en fonction de la température sont pratiquement identiques à celles obtenues à partir de la chlorite verte (figures 6.35 et 6.36). La quantité d'H₂ est plus importante, en raison de la plus forte substitution du magnésium par le fer ; les deux phénomènes de déshydroxylation sont pratiquement superposés.

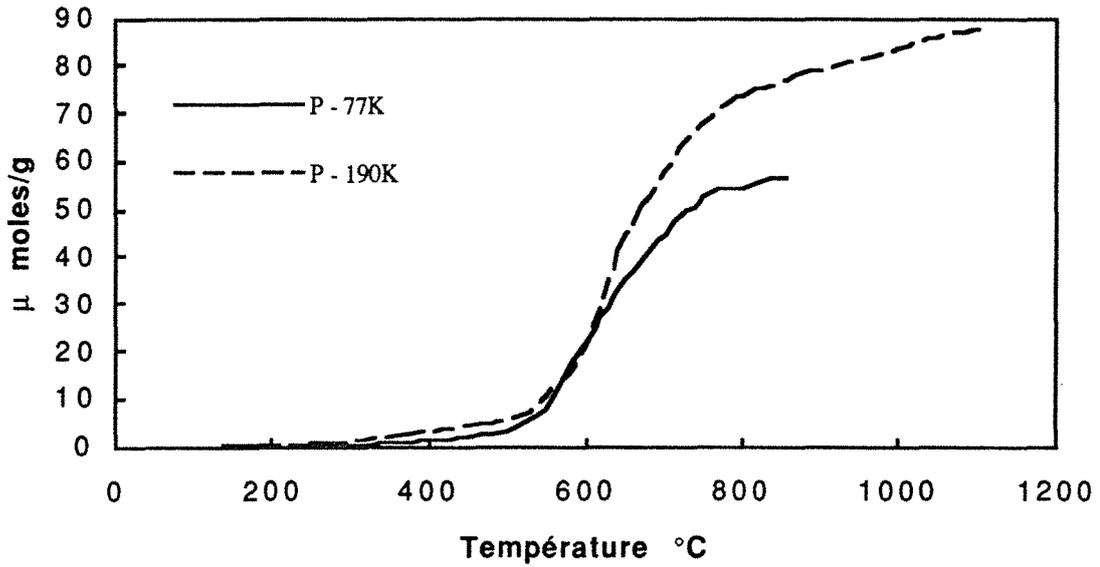


Figure 6.32 : Chlorite verte , analyse en continu 400 °C/h, évolution de la pression (convertie en quantité totale de gaz) en fonction de la température.

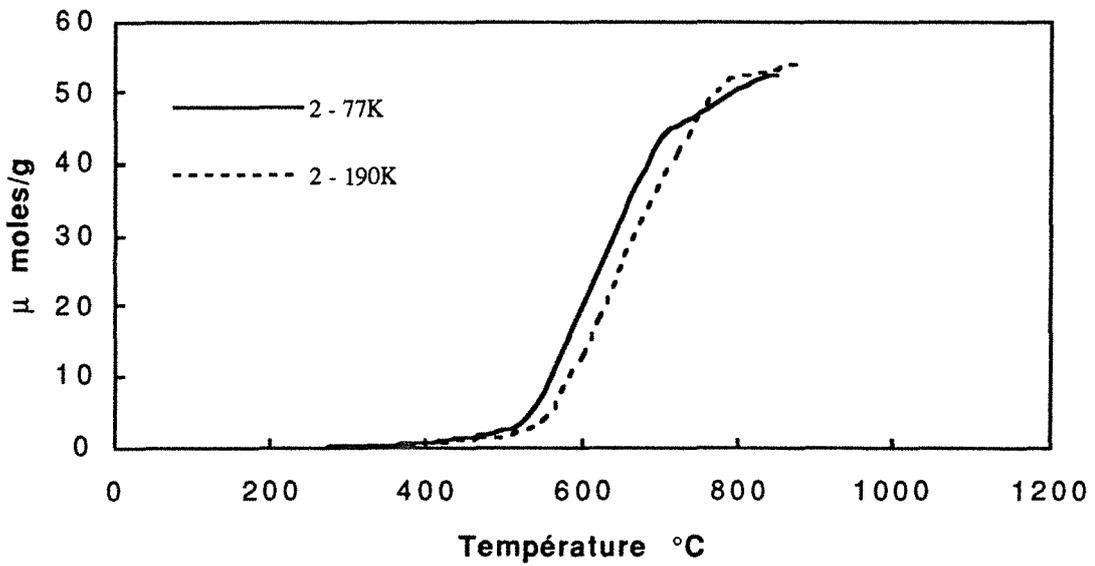


Figure 6.33 : Chlorite verte, analyse en continu 400 °C/h, évolution de l'hydrogène en fonction de la température.

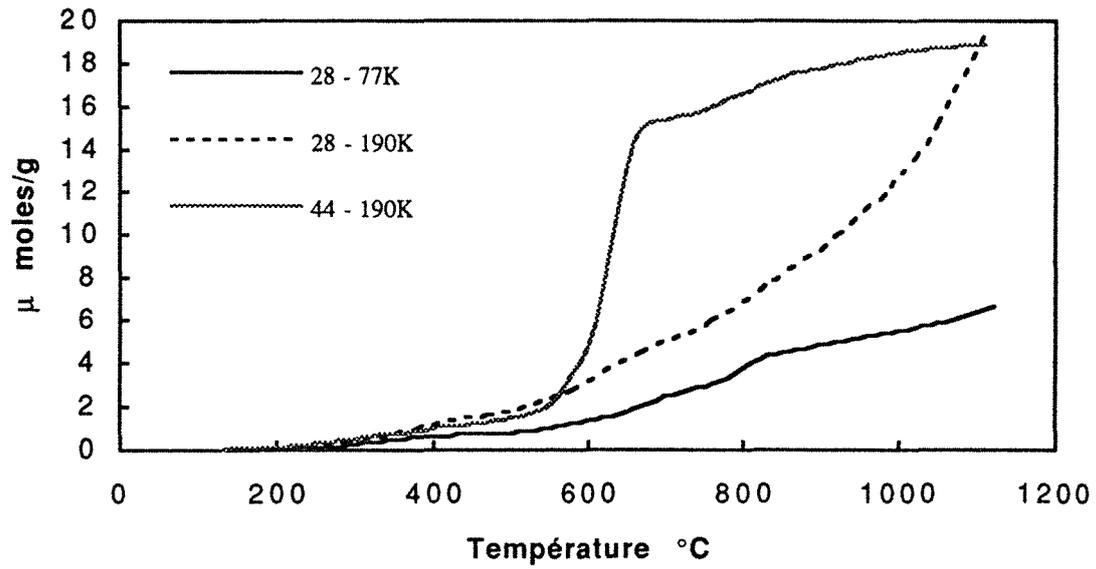


Figure 6.34 : Chlorite verte , analyse en continu 400 °C/h , évolution des masses 28 et 44 en fonction de la température.

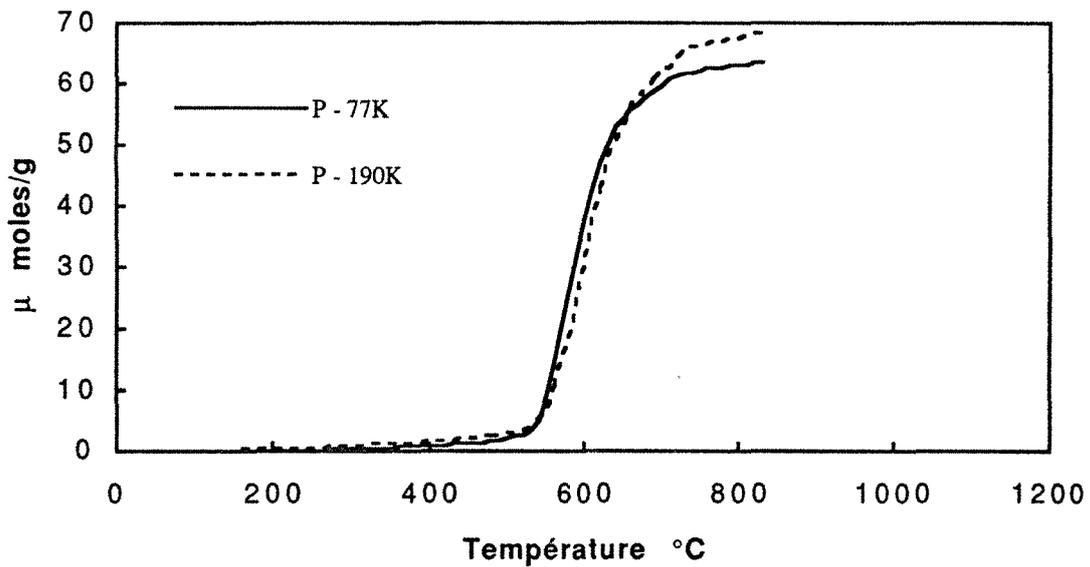


Figure 6.35 : Chlorite noire, analyse en continu 400 °C/h, évolution de la pression (convertie en quantité totale de gaz) en fonction de la température.

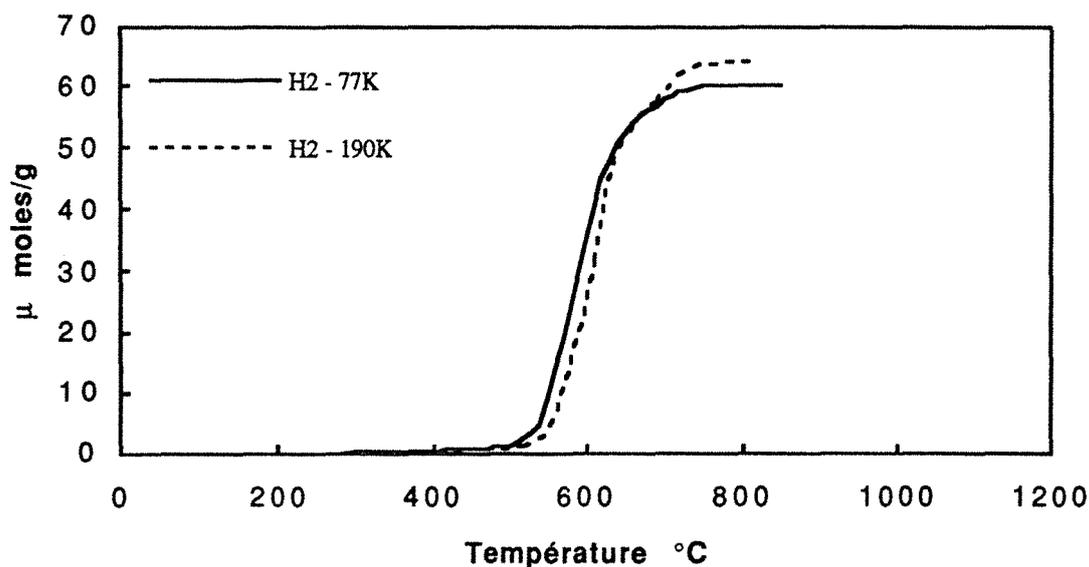


Figure 6.36 : Chlorite noire, analyse en continu, 400 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, évolution de la masse 2 en fonction de la température.

La quantité de CO_2 reste toujours inférieure à celle du monoxyde de carbone (Figure 6.37). Alors que pour les échantillons précédents, l'alimentation en CO_2 était terminée vers 1000 $^{\circ}\text{C}$, la cinétique de libération de CO_2 de la chlorite noire augmente à partir de 1050 $^{\circ}\text{C}$. On peut penser que le graphite servirait de réducteur. Le décalage entre les courbes de CO obtenues avec les deux pièges est en sens inverse des décalages observés pour le talc et la chlorite verte. Cette inversion semble être liée à la très faible quantité de CO_2 fournie par le solide, ce qui entraîne un équilibre rapide entre les différentes phases et une forte sensibilité aux modifications des cinétiques de réduction de l'eau en hydrogène. Dans la mesure où, avec le piège à alcool, le temps moyen de contact des molécules d'eau avec le solide est augmenté, celles-ci participent d'autant plus à l'oxydation du fer aux dépens du CO_2 . La réduction du dioxyde en monoxyde de carbone redevient importante à partir de 1050 $^{\circ}\text{C}$ avec le dégazage de CO_2 .

6.3.2.4. Conclusions sur les analyses en continu

Les résultats obtenus sont synthétisés tableau 6.17. En comparaison avec les résultats obtenus par paliers de températures, les quantités d'hydrogène estimées sont cohérentes. Par contre, les valeurs obtenues pour les oxydes de carbone sont fortement différentes. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée pour l'étude quantitative du fer II structural.

De nombreuses questions restent posées quant aux phénomènes observés. C'est notamment le cas pour le talc pour lequel les courbes sont très différentes selon le piège utilisé et pour l'évolution des oxydes de carbone en fonction du piège et de la température.

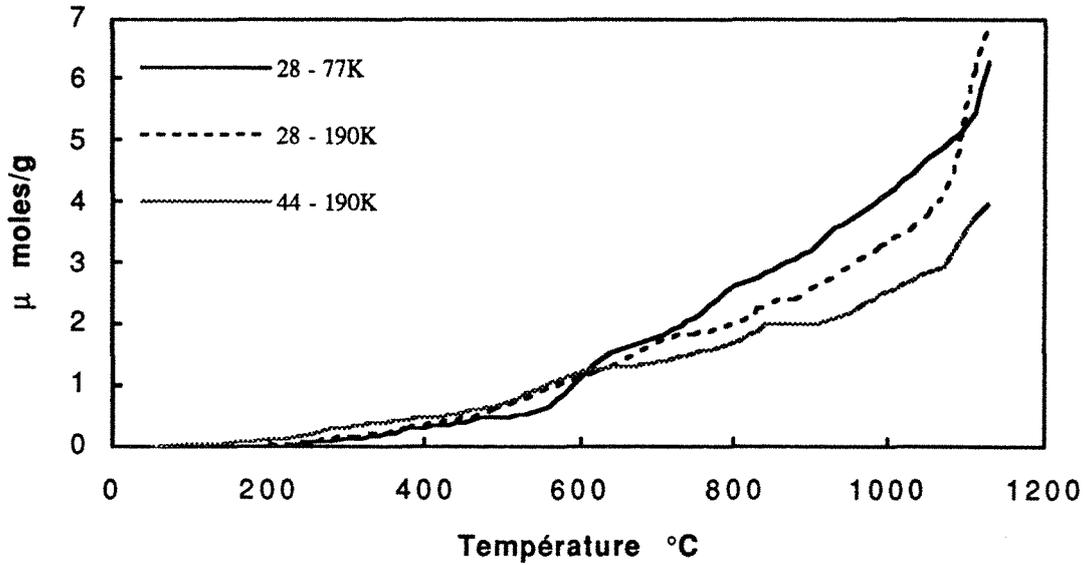


Figure 6.37 : Chlorite noire, analyse en continu, 400°C/h, évolution des oxydes de carbone en fonction de la température.

	Paliers de température			Continu, piège à azote liquide		Continu, piège à alcool		
	H ₂	CO	CO ₂	H ₂	CO	H ₂	CO	CO ₂
Talc 00	23,2	2,6	16,0	4,0	3,8	14,3	6,1	4,7
Chlorite Verte	54,1	2,4	60,3	52,4	6,6	54,2	19,4	18,9
Chlorite noire	73,8	4,6	19,3	60,4	6,3	64,2	6,8	4,0

Tableau 6.17 : Comparaisons des quantités d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone obtenues avec les différentes méthodes d'analyse. Toutes les valeurs sont exprimées en micromoles par gramme.

6.3.3. Conclusions sur l'analyse par spectrométrie de masse

L'étude des gaz de thermolyse du talc et de la chlorite par spectrométrie de masse montre qu'il est possible d'analyser les différents gaz de manière qualitative et quantitative et de relier les résultats obtenus avec la quantité de fer II structural.

La méthode des paliers semble la plus adaptée lorsque des résultats quantitatifs sûrs sont attendus. Cependant, la détermination des quantités d'eau éliminées semble délicate aux températures de déshydroxylation.

Si la méthode continue permet d'analyser l'expulsion des différents gaz de manière dynamique, l'approche quantitative est par contre assez incertaine.

Finalement, il ne faut pas oublier que cette méthode implique de réaliser la calcination des échantillons sous vide poussé, si bien que les phénomènes observés ne peuvent être strictement comparés aux processus de transformation obtenus à l'atmosphère ambiante.

6.4. Etude cinétique de la transformation thermique des mélanges talco-chloriteux

6.4.1. Cinétique par paliers de températures

La cinétique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite a été étudiée par la méthode des paliers sur les deux chlorites. Afin de comparer les différentes méthodes, les courbes $\Delta M = f(t)$ ont été analysées selon les formalismes classique, d'Avrami et de Burke.

6.4.1.1. Analyse cinétique de la déshydroxylation de la chlorite verte

Afin d'étudier la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, cinq analyses thermopondérales isothermes ont été réalisées aux températures suivantes : 600, 582, 571, 548 et 540°C (figure 6.38). Pour chaque analyse, la prise d'essai est de l'ordre de 200mg.

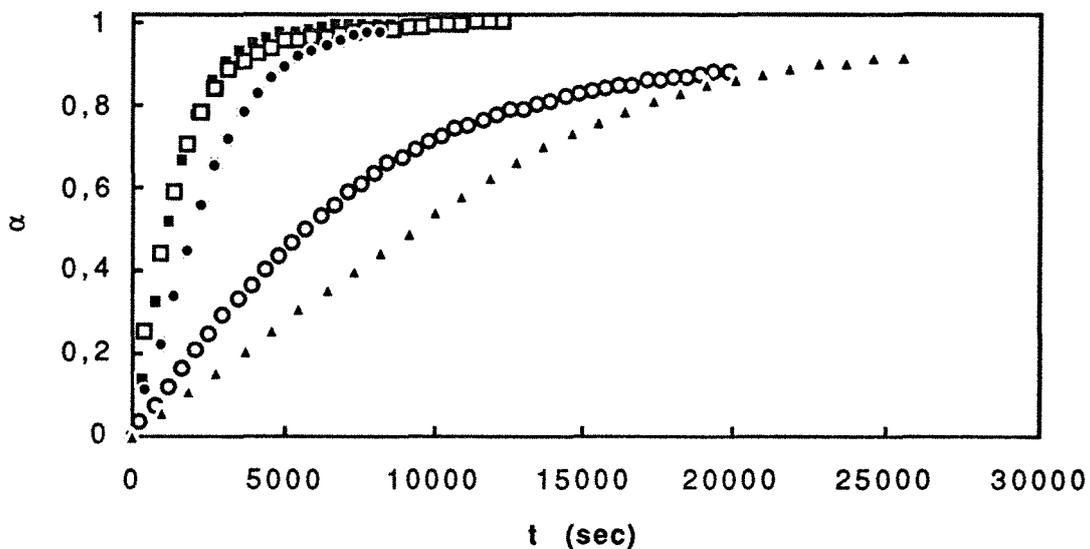


Figure 6.38 : Chlorite verte : degré d'avancement en fonction du temps pour différentes consignes de température. Carrés noirs : 600°C, carrés blancs : 582°C, ronds noirs : 571°C, ronds blancs : 548°C et triangles noirs : 540°C.

Les courbes obtenues montrent que, entre 540 et 582 °C, l'eau est libérée d'autant plus rapidement que la température est élevée. Par contre, les cinétiques de perte d'eau sont relativement proches pour les mesures effectuées à 582 et 600°C (Figure 6.38).

L'utilisation du formalisme classique donne des résultats relativement mauvais dans la mesure où les régressions obtenues caractérisent le processus seulement jusqu'à $\alpha=0,2$ au maximum. Par contre, les régressions obtenues à partir du formalisme d'Avrami (Figure 6.39) couvrent une large part des courbes expérimentales, ce qui confirme les résultats obtenus par Hancock et Sharp (1972). L'ordre des réactions reste proche de 1 (Tableau 6.18) et ne montre pas de variations significatives, même pour l'essai réalisé à 600°C.

Température	n	ln K
600	1,29	-7,36
582	1,03	-7,34
571	1,32	-7,89
548	1,08	-9,01
540	1,09	-9,53

Tableau 6.18 : Chlorite verte : paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de déshydroxylation isotherme du feuillet hydroxyde de la chlorite, formalisme d'Avrami.

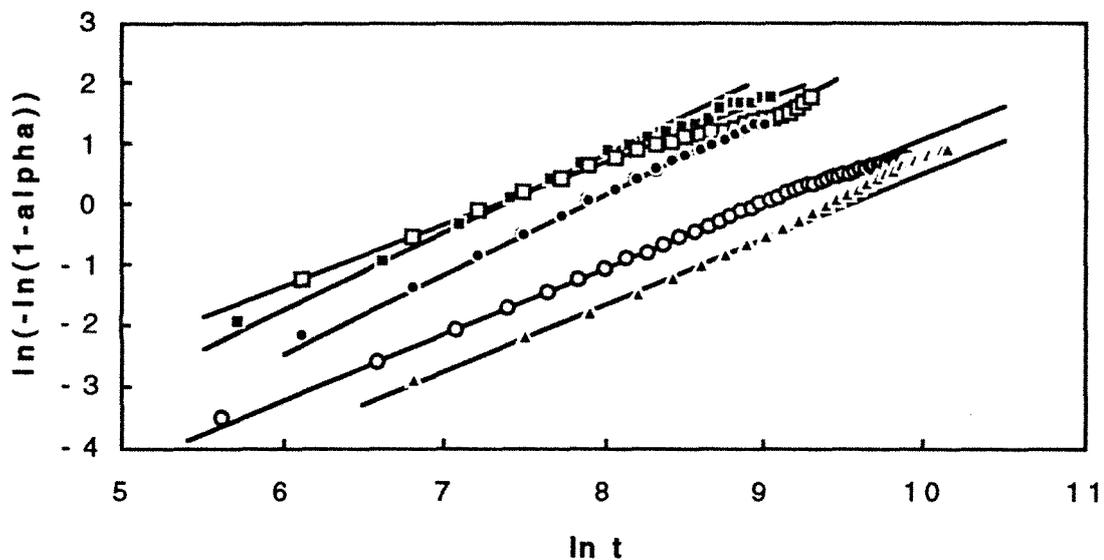


Figure 6.39 : Chlorite verte : régressions obtenues à partir du formalisme d'Avrami. Carrés blancs : 600°C, carrés noirs : 582°C, ronds noirs : 571°C, ronds blancs : 548°C et triangles noirs : 540°C.

Les valeurs de $\ln(k)$ calculées pour les différents essais (Tableau 6.18) permettent de remonter aux valeurs d'énergie d'activation. La courbe $\ln(k)=f(1/T)$ présentée figure 6.40 montre un bon alignement des points obtenus à 582, 571, 548 et 545°C. Par contre, comme le laissait prévoir la courbe de perte de masse, le point de l'essai réalisé à 600°C est en dehors du domaine de linéarité. Les paramètres calculés à partir de la droite passant par les points obtenus à 582, 571, 548 et 540°C sont :

$\ln A = 34,5$ et $\Delta E = 297$ kJ/mole de chlorite pour le formalisme d'Avrami¹.

A titre de comparaison, les valeurs trouvées par Tsuzuky (1957) sont : 280 et 264 kJ/mole pour deux chlorites du Japon.

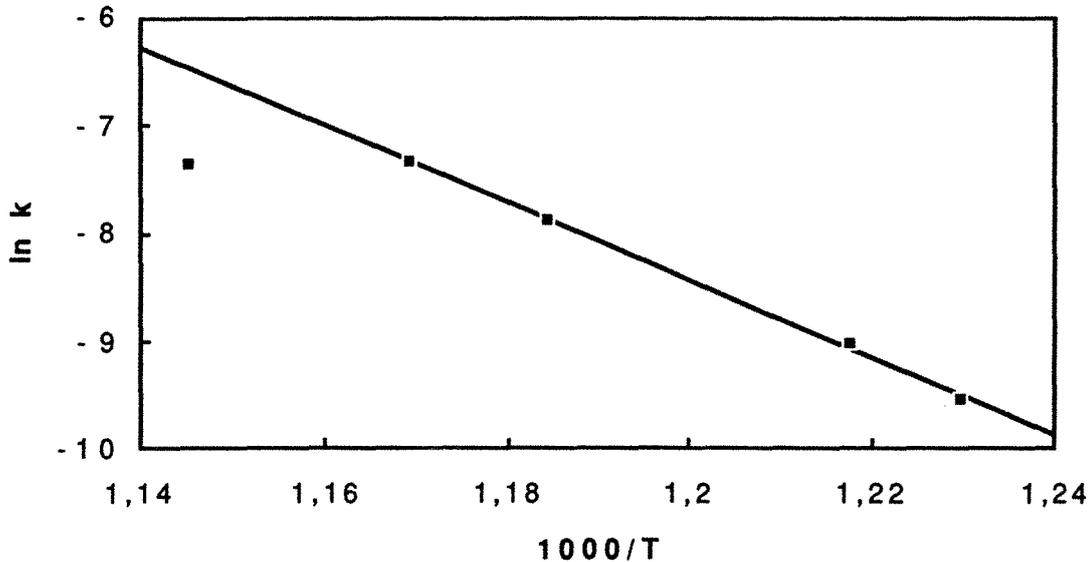


Figure 6.40 : Chlorite verte : régression obtenue pour le calcul des constantes de l'équation d'Arrhénius.

Les résultats obtenus d'après le formalisme de Burke (1965) sont présentés figures 6.41 et 6.42. Contrairement aux méthodes utilisées précédemment, la perte de masse survenant avant la consigne de température doit avoir une influence importante sur les résultats obtenus. Les courbes de la figure 6.38 ont été calculées à partir de régressions réalisées sur différents ensembles de points, en éliminant l'essai à 600°C. Si la courbe "a" de la figure 6.42 a un profil relativement classique, elle semble légèrement douteuse dans la mesure où, pour le palier à 571°C, la réaction était déjà bien avancée lors de la stabilisation de la température. Par contre, les courbes obtenues à partir des quatre points (courbe b, figure 6.42) ou en ne tenant compte que des essais à 582, 548 et 540°C (courbe c, figure 6.42, ces trois points restent relativement bien alignés pour les différentes valeurs de α (Figure 6.41)) montrent que le début de la libération de l'eau implique une

¹ Remarque : malgré la pauvre qualité des régressions obtenues à partir du formalisme classique, les valeurs de $\ln(k)$ sont du même ordre de grandeur que celles résultant du formalisme d'Avrami si la correction liée à la perte de masse avant palier est prise en compte. Les ordres de réaction augmentent avec la température du palier : 0,63 / 540°C, 0,79/548°C, 0,93/571°C, 1,32/582°C et 1,24/600°C. Les valeurs obtenues à partir de la représentation d'Arrhénius sont $E=314$ kJ/mole et $\ln(A)=37,3$.

énergie d'activation croissante jusqu'à $\alpha = 0,3$ puis, tandis que le processus continue, cette énergie se stabilise et diminue à partir de $\alpha = 0,5$.

L'augmentation de l'énergie d'activation dans les débuts du processus est classique et a été interprétée de diverses manières : ralentissement de la diffusion des molécules d'eau par augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'environnement des grains (Holt et al., 1962, Toussaint et al. 1963), phénomènes de propagation de la réaction de déshydroxylation des bordures de grains vers le cœur et diffusion des dernières vers l'interface solide - atmosphère (Horvath et Kranz, 1980, Redfern, 1987). Par contre, la décroissance des courbes au delà de $\alpha = 0,5$ reste un phénomène non mentionné.

Il est possible d'interpréter les résultats obtenus sur la chlorite de la même manière. Dans un premier temps, les pertes de masses mesurées correspondent à la déshydroxylation des sites proches de la surface des particules. L'énergie d'activation observée est alors proche de l'énergie d'activation de la déshydroxylation. Par la suite, la cinétique d'élimination des molécules d'eau est contrôlée par leur diffusion au sein des particules. Dans le cas des chlorites, l'énergie d'activation de la diffusion est inférieure à l'énergie d'activation de la déshydroxylation. Les valeurs obtenues seraient donc :

- déshydroxylation : 300-315 kJ / mole
- diffusion : 280 kJ / mole

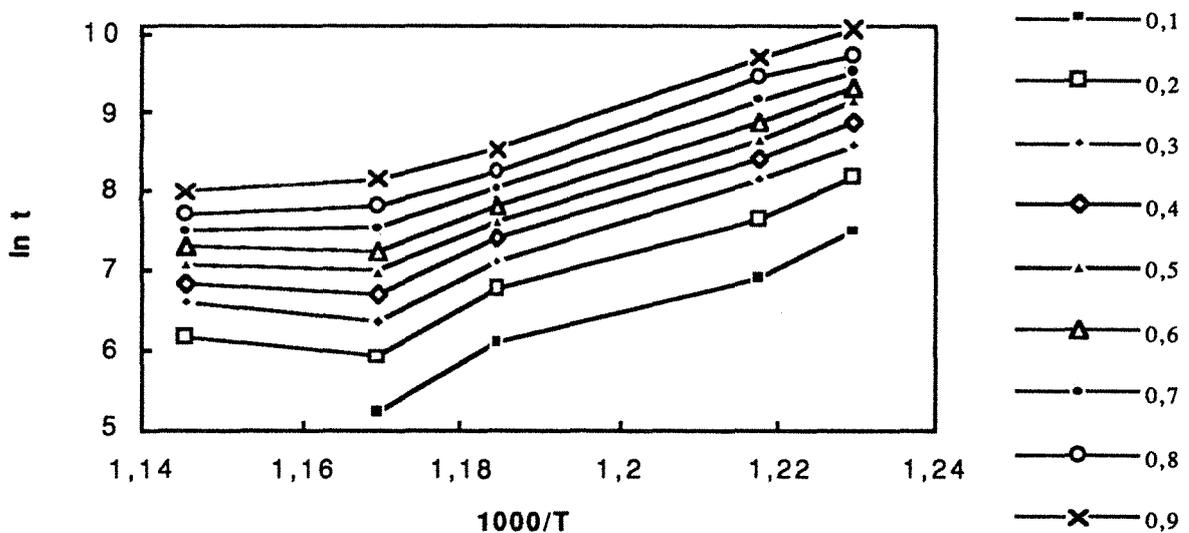


Figure 6.41 : Chlorite verte : évolution de ln t (secondes) en fonction de 1/T (K) pour différentes valeurs du degré d'avancement.

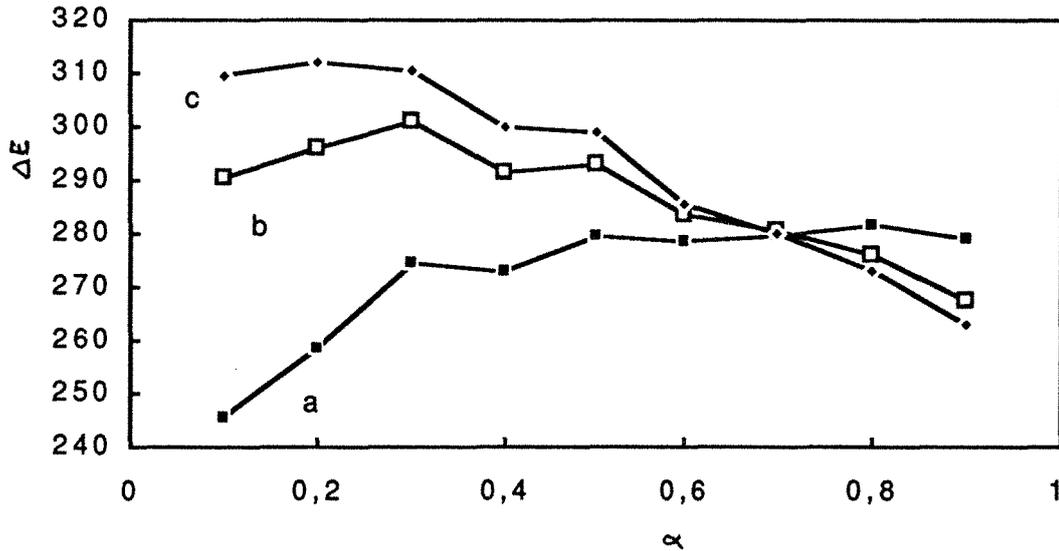


Figure 6.42 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement calculée à partir des essais à a) : 540, 548 et 571°C, b) : 540, 548, 571 et 582°C et c) : 540, 548 et 582°C.

6.4.1.2. Analyse cinétique de déshydroxylation de la chlorite noire

L'analyse de la chlorite noire a été réalisée à l'aide d'une prise d'essai de 300 mg/g.

Les résultats obtenus pour les paliers de température réalisés à 606, 584, 574 et 550°C, sont mentionnés dans le tableau 6.19 et figures 6.43 et 6.44. Les phénomènes observés et les valeurs obtenues sont similaires à ceux de la chlorite verte. Le formalisme classique donne cependant des ordres de réactions franchement inférieurs à un : phénomène largement diffusif qui peut être mis en relation avec une granulométrie plus grossière. Par contre, le formalisme d'Avrami donne des valeurs toujours supérieures à 1. De plus les courbes représentées selon le formalisme d'Avrami peuvent dans certains cas se décomposer en plusieurs droites pour lesquelles l'ordre augmente avec le degré d'avancement et les valeurs de k restent constantes.

Les valeurs de l'équation d'Arrhénius obtenues sont, en utilisant les points à 550, 574 et 606°C : $\ln A = 27,2$ et $\Delta E = 250$ kJ/mole.

T°C	n	ln k
606	1,08	-6,97
584	1,18	-7,88
574	1,07	-8,21
550	1,14	-9,31

Tableau 6.19 : Chlorite noire : paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de déshydroxylation isotherme du feuillet hydroxyde de la chlorite, formalisme d'Avrami.

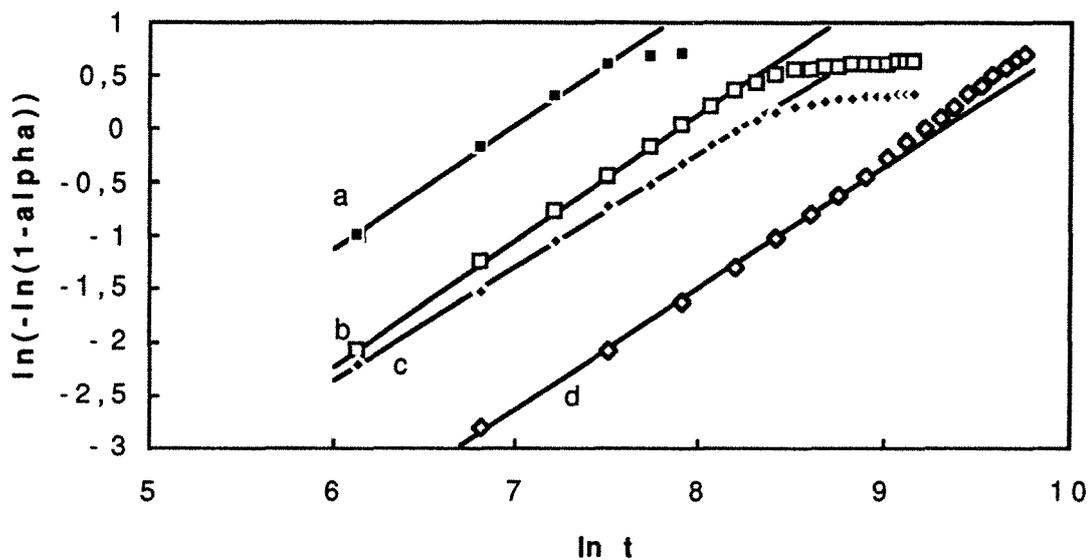


Figure 6.43 : Chlorite noire : régressions obtenues à partir du formalisme d'Avrami. a : 606°C, b : 584°C, c : 574°C et d : 550°C.

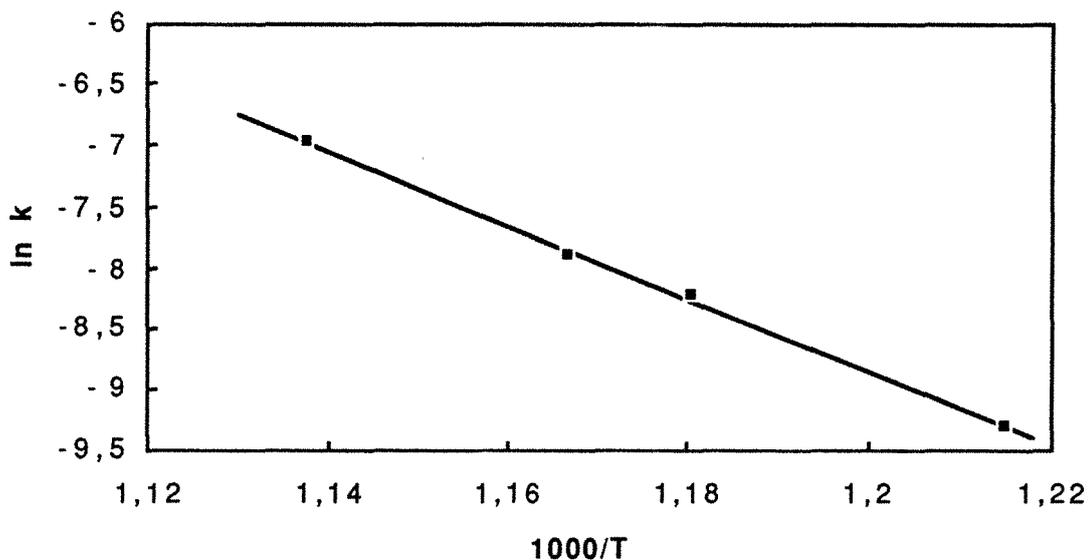


Figure 6.44 : Chlorite noire : régression obtenue pour le calcul des constantes de l'équation d'Arrhénius.

La méthode de Burke conduit à des courbes similaires à celles de la chlorite verte. Cependant, elles restent sujettes à caution dans la mesure où les pertes de masse avant d'atteindre le palier de température étaient relativement importantes pour deux analyses sur les quatre réalisées.

6.4.2. Energies d'activation par la méthode du recuit linéaire

Cette méthode, justifiée pour les courbes de DTG, a aussi été appliquée aux courbes de DTA. Les résultats obtenus à partir des résultats bruts sont consignés dans le tableau 6.20.

Echantillon	F. Hydroxyde DTG	F. Hydroxyde DTA	Carbonate DTG	F. Mica DTG	Recrist. DTA	Talc DTG
CV	176±24	206±15		373±75	636±6	
CN	181±11	213±2		398±35	552±5	
00C	194±50	221±12	190±40	544±60	567±12	751±200
0083	253±11	241±30	233±35		729±65	512±100

Tableau 6.20 : Energie d'activation des différentes réactions, déterminée par la méthode du recuit linéaire à partir de la mesure des températures de maxima. Les valeurs sont exprimées en kJ/mole.

Les énergies déterminées à partir des températures mesurées sur les pics d'ATD sont de bonne qualité. Par contre, lorsqu'elles sont calculées à partir des températures de pic de DTG, la précision est plutôt mauvaise. Il est probable que cela soit dû à l'incertitude des températures mesurées pour cause de bruit de fond. L'expérience a montré que la correction d'une température de 1°C entraîne des variations de valeurs de quelques dizaines de kJ/mole. Afin de s'affranchir de cette incertitude, les calculs ont été repris en réestimant la température des pics d'analyse thermique différentielle à l'aide de la régression $T_{pic} = a \cdot \ln(\text{Vitesse}) + b$ déterminée chapitre 6.1.2. Les résultats ainsi obtenus sont présentés tableau 6.21.

Echantillon	F. Hydroxyde DTA	Recrist. DTA
CV	205±5	638±8
CN	214±4	554±7
00C	221±5	567±7
0083	237±6	721±7

Tableau 6.21 : Energie d'activation des différentes réactions, déterminée par la méthode du recuit linéaire à partir des températures de maxima recalculées. Les valeurs sont exprimées en kJ/mole.

A l'issue de cette correction, l'incertitude moyenne est de l'ordre de 6 kJ/mole, ce qui est très correct vis à vis des valeurs calculées. Cette correction améliore donc la stabilité des résultats. Cependant, on remarquera que la correction de température entraîne une augmentation de l'incertitude lorsque celle ci était initialement faible (2 kJ/mole). Il est donc fort probable que la régression logarithmique ne soit qu'une représentation grossière du phénomène. Il est à noter qu'aucun des formalismes cinétiques ne permet de remonter à cette relation, confirmant son caractère empirique.

Les résultats des tableaux 6.20 et 6.21 montrent plusieurs tendances :

- l'énergie d'activation d'une réaction est d'autant plus importante que la réaction a lieu à plus haute température ;

- pour tous les processus de déshydroxylation comme pour le processus de décarbonatation, l'énergie d'activation augmente quand la quantité de matière mise en cause diminue (Figure 6.45) alors que l'inverse a été observé lors de l'étude isotherme de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde des deux chlorites, la chlorite noire étant moins pure que la verte. ;

- les valeurs obtenues pour les deux chlorites sont très inférieures aux valeurs calculées à partir de l'analyse isotherme ;

- l'énergie d'activation de la recristallisation exothermique est indépendante de la quantité de chlorite contenue dans l'échantillon analysé.

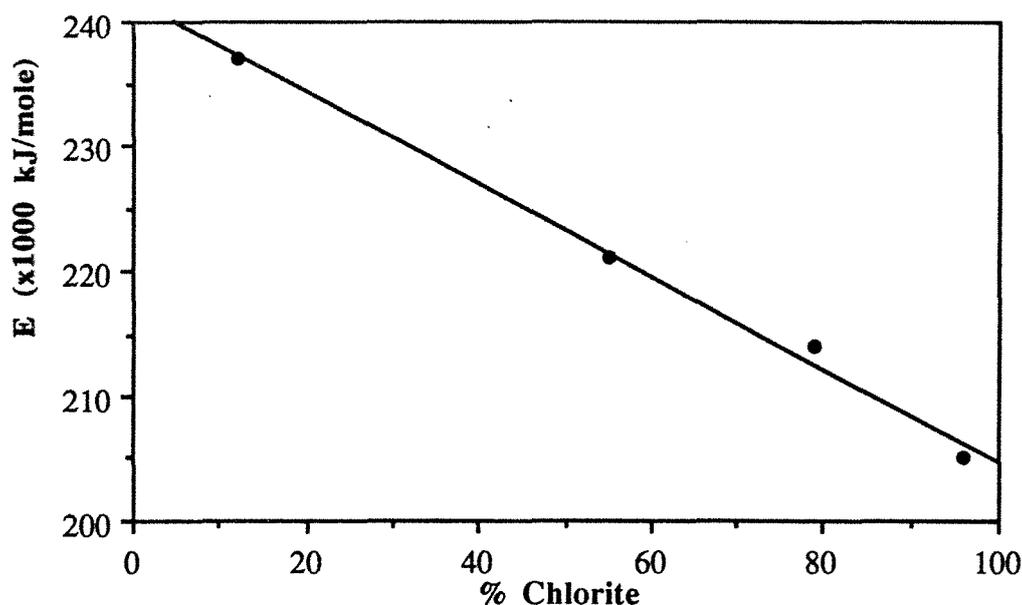


Figure 6.45 : Variation de l'énergie d'activation de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite en fonction de la quantité de chlorite (Energies déterminées à partir des pics d'ATD).

6.4.3. Détermination des constantes thermodynamiques de réaction sous montée en température

L'acquisition de nombreux couples T- ΔM à partir de l'ordinateur permet d'augmenter considérablement le degré de fiabilité de l'information et de tester facilement les divers formalismes et méthodes d'obtention des paramètres thermodynamiques.

6.4.3.1. Hypothèse du premier ordre

Il est possible de traiter les courbes d'analyse thermopondérale en représentant $\ln(k) = \ln(d\alpha/dt / (1-\alpha))$ en fonction de $1/T$. Si la courbe obtenue est une droite alors la cinétique de la réaction peut être considérée comme étant du premier ordre. Les essais ont été réalisés à partir de thermogrammes du talc 00 et de la chlorite verte lorsque la thermobalance était encore dans sa configuration d'origine.

La courbe obtenue à partir de thermogrammes du talc montrent que la cinétique de déshydroxylation du talc d'ordre $n=1$ (Figure 6.46). Les paramètres de l'équation d'Arrhénius sont :

$$\ln A = 29,7 \text{ et } E = 340 \text{ kJ/mole.}$$

A titre de comparaison, les valeurs d'énergie d'activation de la déshydroxylation du talc publiées dans la littérature sont : 523 kJ/mole (Tsuzuky et al, 1957) et 420 kJ/mole (Ward, 1975). Les variations entre ces différents résultats ne sont pas expliquées.

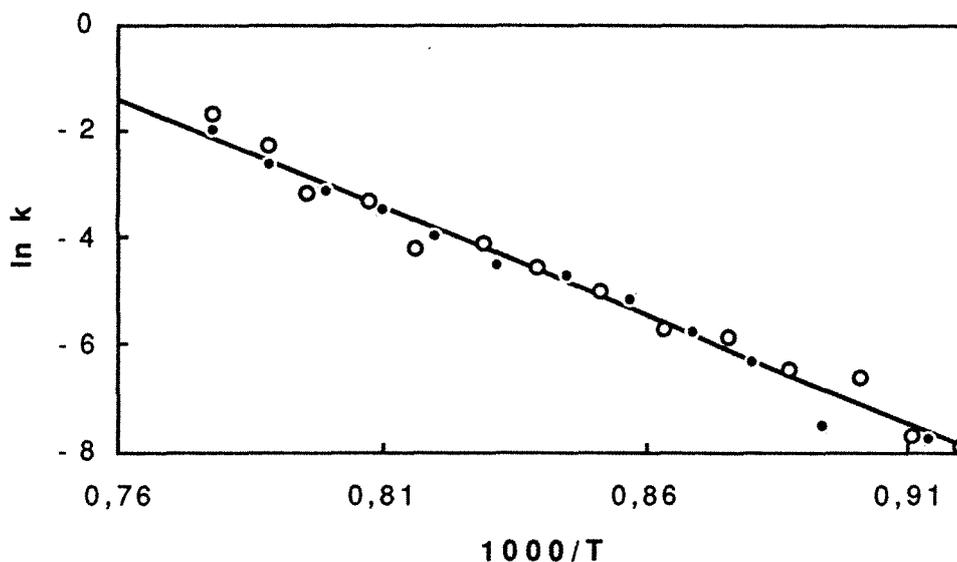


Figure 6.46 : Courbe $\ln(K) = f(1/T)$ obtenue pour le talc 00 par calcination à $2^\circ/\text{mn}$. Les points blancs et noirs correspondent à deux analyses indépendantes.

La détermination de l'énergie d'activation de la **chlorite verte** a été réalisée à partir d'une ATG réalisée à basse vitesse : 0,2°/mn, ceci afin d'obtenir le maximum de points significatifs dans la zone de réaction. Si la réaction est posée comme répondant à une cinétique du premier ordre, on remarque cependant que la courbe obtenue est divisée en trois parties (Figure 6.42) :

- de 500 à 530 °C : la courbe n'est pas linéaire
- de 530 à 580 °C : la courbe est linéaire avec $\ln A = 38,5$ et $E = 324$ kJ/mole.
- de 580 à 600 °C : fin de la réaction, le phénomène n'est plus linéaire.

La déshydroxylation du feuillet 2:1 semble plus complexe vraisemblablement à cause d'un problème de sensibilité sur la masse (Figure 6.47) ; le calcul n'a donc pas été réalisé.

Ces résultats préliminaires montrent que, si pour le talc, l'hypothèse du premier ordre semble justifiée, la déshydroxylation du feuillet hydroxyde ne semble pas répondre à ce modèle. Il est donc nécessaire, pour la chlorite d'analyser ces courbes en introduisant l'ordre de la réaction comme inconnue supplémentaire.

6.4.3.2. Méthode par moindres carrés

6.4.3.2.1. Formalisme

Les courbes $1/T - \ln (d\alpha/dT / (1-\alpha))$ obtenues à partir des thermogrammes de la chlorite noire montrent des phénomènes similaires à ceux observés sur la chlorite verte à savoir une forte pente aux débuts de la réaction et un décrochement en fin de réaction. Plus la fraction utilisée est grossière, plus le décrochement est atténué. La portion de courbe intermédiaire (la plus linéaire) peut être identifiée à partir du formalisme classique selon une méthode par moindres carrés en écrivant la relation 4.21 sous sa forme logarithmique et en supposant n inconnu :

$$\ln (d\alpha/dT / (1-\alpha)) = (n-1).\ln(1-\alpha) + \ln A/g - E/RT \quad (4.23)$$

$$\begin{pmatrix} - \\ \ln (d\alpha/dT / (1-\alpha)) \\ - \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} - & - & - \\ \ln(1-\alpha) & 1 & -1/RT \\ - & - & - \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} n-1 \\ \ln A/g \\ E \end{pmatrix}$$

$$X = M \times P$$

On obtient ainsi un système matriciel classique où la matrice des paramètres P est inconnue. Dans la mesure où on dispose d'un nombre important de points (de 200 à 600 points dans la zone de température considérée), la résolution du système matriciel peut se faire par inversion au sens des moindres carrés soit :

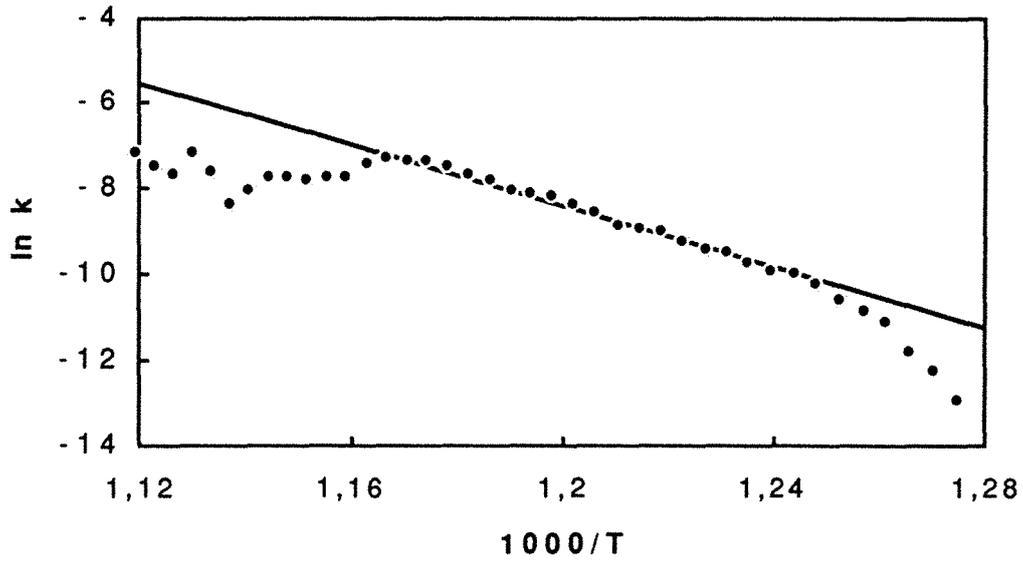


Figure 6.47 : Courbes $\ln(K) = f(1/T)$ pour la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite verte obtenue par calcination à $0,2^\circ/\text{mn}$.

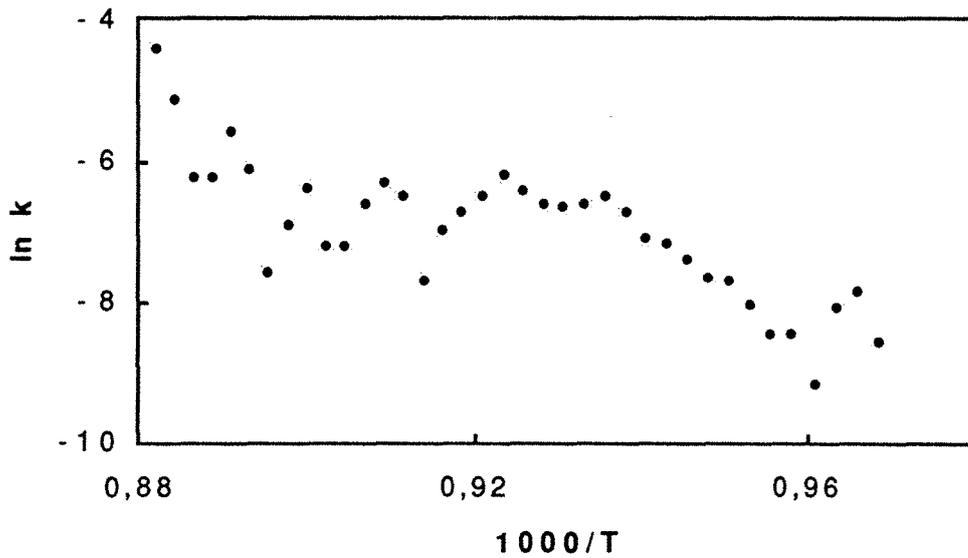


Figure 6.48 : Courbes $\ln(K) = f(1/T)$ pour la déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite verte obtenue par calcination à $0,2^\circ/\text{mn}$.

$$P = (M^t \times M)^{-1} \times M^t \times X$$

avec M^t la matrice transposée et Mat^{-1} la matrice inverse de Mat .

Le même système d'équation peut être posé à partir du formalisme d'Avrami (équation 4.24).

6.4.3.2.2. Résultats

La méthode a été testée par l'analyse de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite verte et de trois tranches granulométriques de la chlorite noire :

- $d > 300 \mu\text{m}$;
- $300 > d > 125 \mu\text{m}$;
- $d < 125 \mu\text{m}$.

L'ajustement réalisé à partir du formalisme d'Avrami est de bonne qualité dans la mesure où la gamme de température couverte à partir de cette équation est importante. Cependant, les paramètres obtenus à partir de l'équation d'Avrami sont sans signification physique.

Les résultats obtenus à partir du formalisme classique (Tableau 6.22) donne de bons résultats mais ne peuvent rendre compte que d'une partie de la courbe (Figure 6.49). Le problème semble lié à la superposition de deux réaction de déshydroxylation comme le montre la figure 6.50. Pour s'en sortir, on a cherché une méthode permettant de séparer les deux phénomènes et d'en calculer les paramètres thermodynamiques.

6.4.3.3. Décomposition des courbes thermopondérales

Lorsque deux phénomènes sont superposés, il y a quatre paramètres à déterminer : la contribution de chaque phénomène et les paramètres thermodynamiques de la réaction considérée n , E et A . Pour identifier un phénomène de manière absolue, il faut donc avoir à sa disposition au minimum quatre équations. En travaillant à partir d'une méthode de comparaison graphique, trois équations peuvent suffire (Voir Annexe 4). Ces trois équations sont obtenues en dérivant deux fois l'équation de base (équation 4.7). Le résultat de ce développement ainsi que la technique utilisée pour décomposer les courbes thermopondérales sont présentées en annexe 4, partie A.4.4.

	CV	CN $d < 125 \mu\text{m}$	CN $300 > d > 125 \mu\text{m}$	CN $d > 300 \mu\text{m}$
n	1,03	1,10	1,35	1,46
E (kJ/mole)	305	326	322	311
$\ln A$	39	40	39	38

Tableau 6.22 : Constantes cinétiques obtenues par régression de moindres carrés à partir du formalisme classique.

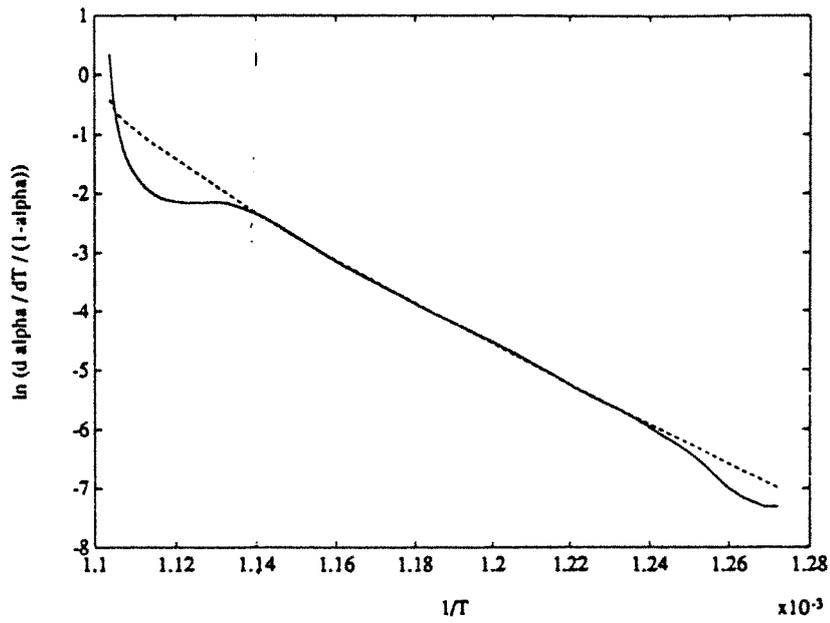


Figure 6.49 : Chlorite verte, ajustement des paramètres cinétiques par la méthode des moindres carrés appliquée au formalisme classique.

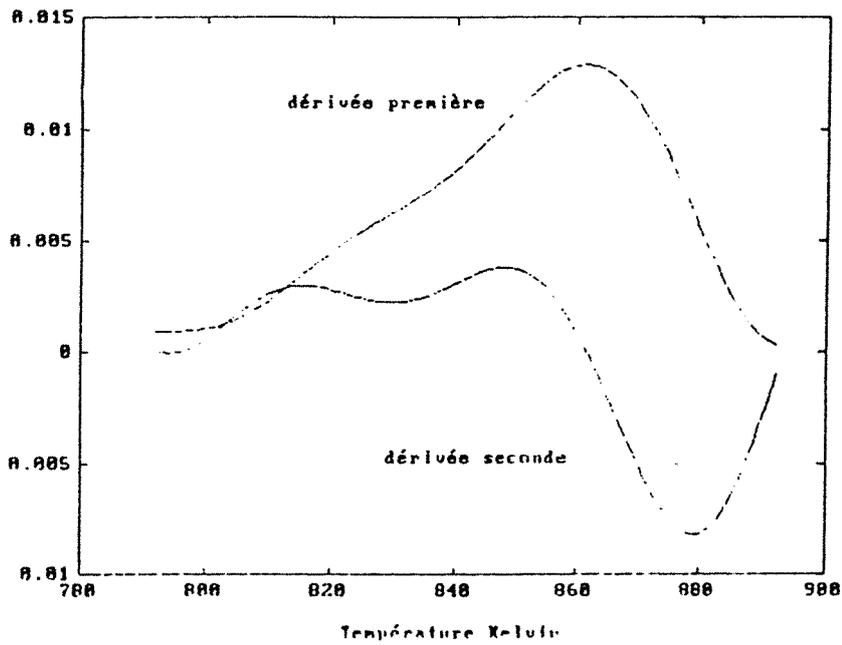


Figure 6.50 : Chlorite noire (fraction $d < 125 \mu m$), dérivées première et seconde de la courbe $\Delta m = f(T)$.

Remarque : le formalisme d'Avrami peut conduire au même type de traitement. Cependant, comme pour l'analyse par moindres carrés, les résultats obtenus sont de médiocre qualité et sans signification physique.

Les paramètres d'ajustement des thermogrammes de déshydroxylation du feuillet hydroxyde des trois fractions de chlorite noire sont présentés dans le tableau 6.23. Les courbes expérimentales et ajustées sont présentées figures 6.51 à 6.53.

Les ajustements obtenus sont de très bonne qualité. Lorsque les deux phénomènes sont suffisamment séparés, il est donc possible de les identifier. Le rapport des contributions est le même pour les deux fractions les plus fines. Le phénomène prépondérant (91%) de la courbe est celui localisé à plus haute température et ses paramètres thermodynamiques sont identiques dans les deux fractions ; son énergie d'activation est plus faible que celle du phénomène basse température. Ce dernier est d'autant mieux séparé que la fraction est fine. Pour la fraction la plus grossière, les deux phénomènes ne sont pas résolus ; l'énergie d'activation déterminée est du même ordre de grandeur que celle obtenue par moindres carrés.

Ce calcul a été tenté pour la chlorite verte mais n'a pu aboutir à cause de l'épaule lié à la décarbonatation de la dolomie. En effet, celle-ci se trouve en trop faible quantité pour permettre l'ajustement. Cependant, il est probable que les appareils actuels, dont la configuration est prévue pour l'acquisition sur ordinateur, présentent une bien meilleure sensibilité et stabilité des courbes d'analyse thermique ce qui rendrait ce type de calcul plus facile et plus stable.

	d < 125 μm		300 > d > 125 μm		d > 300 μm
	Phase 1	Phase 2	Phase 1	Phase 2	
T _{α'} (K)	823	861	833	863	860
n	1,5	0,98	1,28	1,13	1,36
E (kJ/mole)	623	350	580	350	310
ln A	88	49	82	47	41
Contribution	0,087	0,913	0,087	0,913	1

Tableau 6.23 : Paramètres d'ajustement des trois fractions granulométriques de la chlorite noire à partir du formalisme classique.

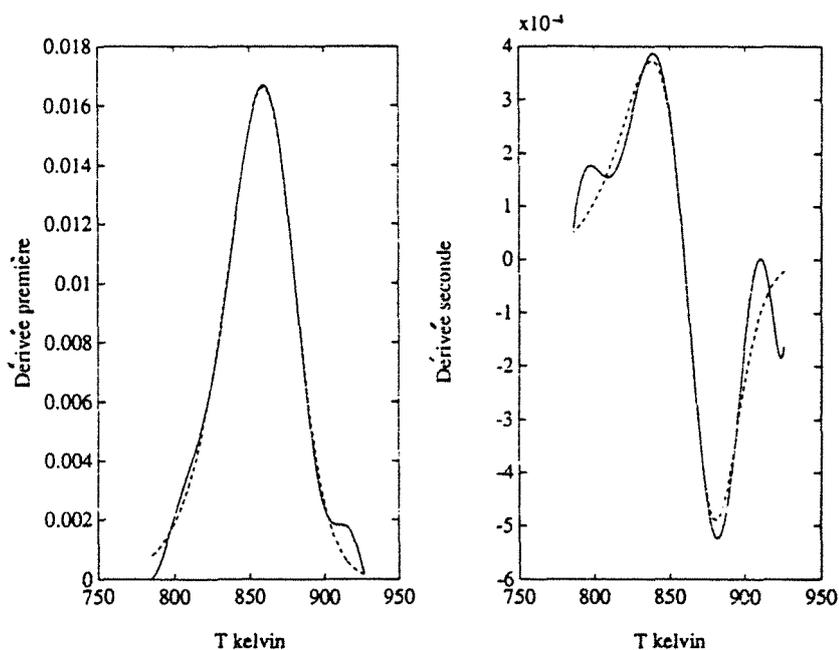


Figure 6.51 : Chlorite noire, fraction $d > 300 \mu\text{m}$, thermogrammes expérimentaux (trait plein) et ajustés (trait pointillé) : dérivées première (gauche) et seconde (droite).

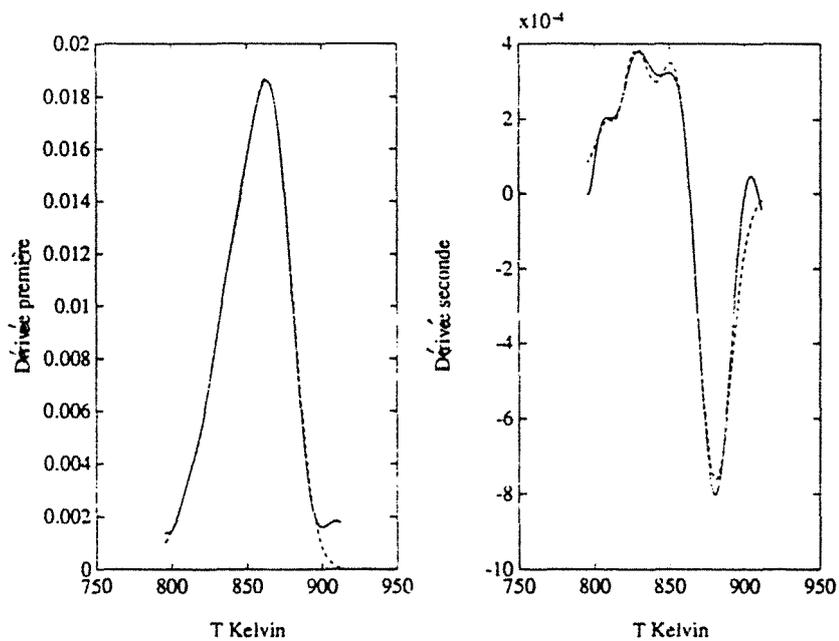


Figure 6.52 : Chlorite noire, fraction $300 > d > 125 \mu\text{m}$, thermogrammes expérimentaux (trait plein) et ajustés (trait pointillé) : dérivées première (gauche) et seconde (droite).

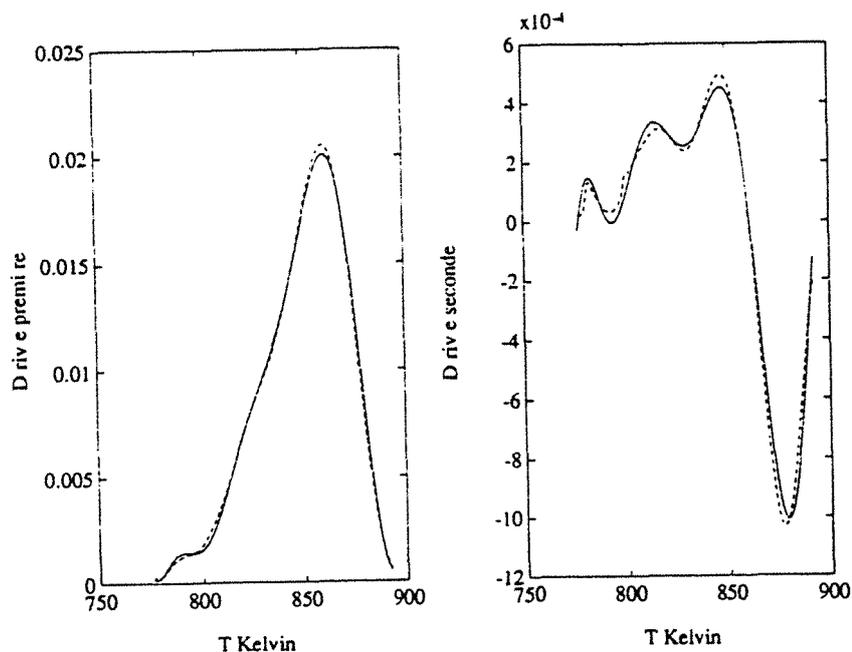


Figure 6.53 : Chlorite noire, fraction $d < 125 \mu\text{m}$, thermogrammes expérimentaux (trait plein) et ajustés (trait pointillé) : dérivées première (gauche) et seconde (droite).

6.4.4. Cinétique et ATD

La figure 6.49 montre l'évolution de la surface du pic endothermique de déshydroxylation de la chlorite en fonction de la teneur en chlorite. Lorsque les surfaces sont calculées en intégrant par rapport au temps, elles sont indépendantes de la vitesse de montée programmée. La figure 6.54 montre que la surface du pic endothermique varie linéairement avec la quantité de chlorite. **L'énergie d'activation de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde est donc indépendante de la quantité de chlorite contenue dans l'échantillon analysé.**

6.4.5. Conclusions sur l'étude cinétique

L'étude de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite par les méthodes d'analyse cinétique montre que cette réaction est réalisée en **deux étapes** plus ou moins superposées selon la granulométrie de l'échantillon analysé :

- par analyse isotherme, la méthode de Burke montre que l'énergie d'activation croît pour atteindre un maximum vers un degré d'avancement égal à 0,3 puis redescend ;
- par analyse non isotherme, les paramètres thermodynamiques ne peuvent être calculés qu'en faisant appel à un modèle à deux phénomènes, le phénomène basse température (9% de l'ensemble des transformations) ayant une énergie d'activation supérieure à celle du phénomène haute température (91% de l'ensemble des transformations).

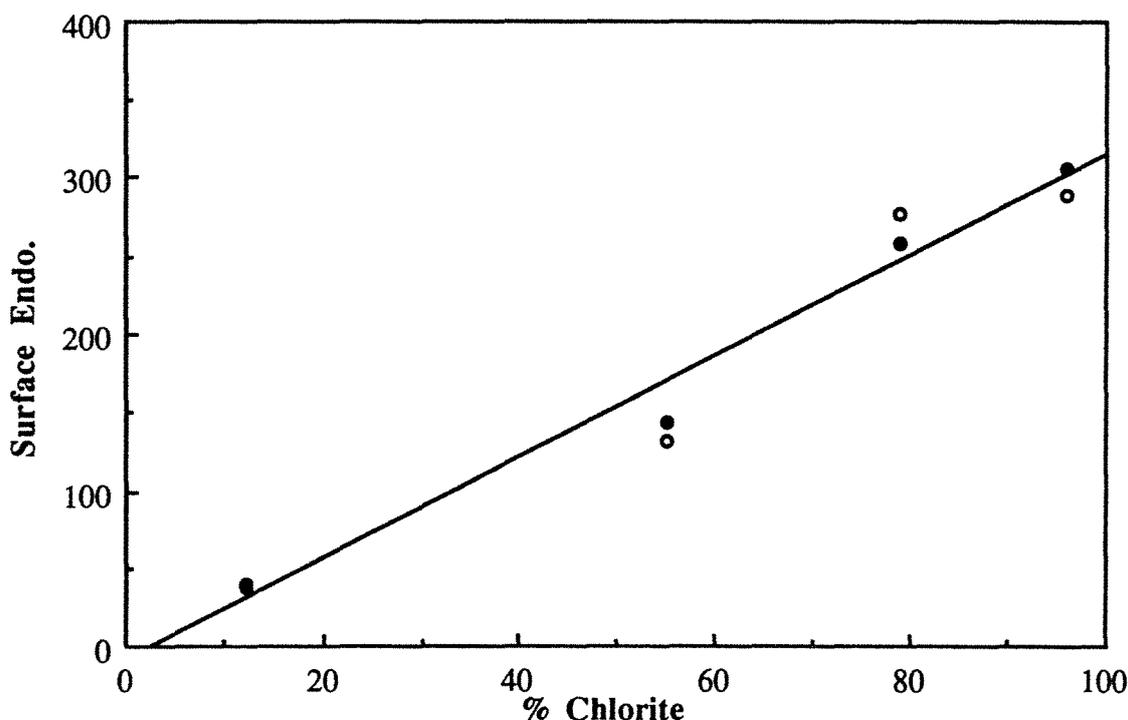


Figure 6.54 : Surface du signal endothermique de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde calculé par intégration par rapport au temps en fonction de la quantité de chlorite contenue dans les échantillons. Points noirs : 10°/mn, points blancs : 5°/mn.

On remarquera que lorsque les thermogrammes sont ajustés à l'aide de modèle à phénomène unique, les résultats moyens obtenus sont du même ordre, que l'on utilise les méthodes isothermes ou non isothermes, et que les énergies d'activation mesurées sont plus faibles que celles obtenues par des modèles multiphénomènes.

Un certain nombre de problèmes demeurent :

- **la méthode du recuit linéaire semble donner des résultats peu fiables.** En effet, cette méthode montre que l'énergie d'activation calculée est fonction de la quantité de matière transformée, ce qui est contraire aux résultats obtenus par intégration des pics d'analyse thermique différentielle. De plus, pour la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, les énergies d'activation calculées sont anormalement faibles. Les résultats obtenus par cette méthode semblent être fortement influencés par la position des pics (DTG ou ATD). Ce phénomène ne peut être décrit par aucun des formalismes cinétiques invoqués dans ce chapitre.

- **si les analyses isothermes ont montré que le formalisme d'Avrami est le plus adapté,** les analyses non-isothermes n'ont pu être étudiées qu'à partir du formalisme classique. La difficulté d'adaptation des méthodes de calcul employées au formalisme d'Avrami provient du terme en $(t-t_0)^n$ où la valeur de t_0 est délicate à définir. L'analyse par la méthode des moindres carrés en faisant varier t_0 n'a donné aucun résultat et l'étude par la méthode d'ajustement multiphénomènes est confrontée pour le moment au même problème.

7. ETUDE DES MODIFICATIONS DU TALC PAR

TRAITEMENT THERMIQUE

De nombreux auteurs ont étudiés les modifications structurales du talc lors de traitements thermiques (voir § 3.3). La première partie de ce chapitre situera le talc de Trimouns vis à vis de ces études. Pour cela, les méthodes spectroscopiques traditionnelles telles que la diffraction des rayons X et l'interférométrie infrarouge ont été employées en vue de caractériser la transformation du talc à hautes températures. Les phases minérales produites seront ensuite étudiées à l'échelle atomique en utilisant la spectrométrie UV-Visible et les propriétés magnétiques du ^{29}Si .

Enfin, l'évolution des propriétés physicochimiques résultant des modifications cristallochimiques du talc sera analysée. Pour cela on envisagera les propriétés optiques (spectrométrie UV-Visible, opacité) et texturales (granulométrie, surface spécifique...) du talc calciné ainsi que son comportement en solution aqueuse.

7.1. Transformations structurales

Lors de calcinations au four, les premiers phénomènes de libération d'eau ont lieu à plus basse température qu'en thermogravimétrie. On peut situer le début de la déshydroxylation entre 750 et 800°C (figure 7.1). La réaction semble être terminée à 900°C, température à partir de laquelle la masse ne varie plus. On observe ainsi un décalage de 40 à 75°C entre l'analyse thermique et la calcination en condition d'équilibre.

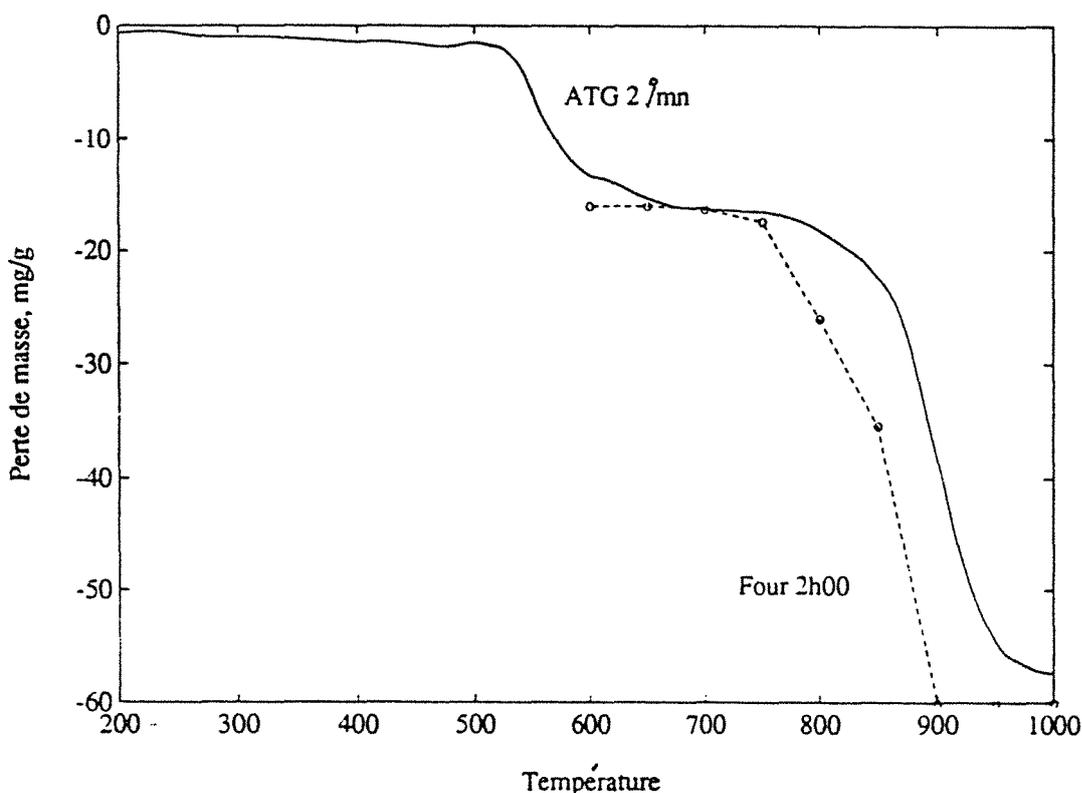


Figure 7.1 : Courbes thermopondérales obtenues par analyse thermique classique et par calcination au four pendant deux heures.

7.1.1. Transformations à l'échelle de la maille

7.1.1.1. La déshydroxylation du talc.

Le processus de déshydroxylation hétérogène du talc entraîne théoriquement la ségrégation du magnésium dans l'enstatite. Le silicium résiduel est exprimé sous forme de silice amorphe qui recristallise en cristoballite au delà de 1200°C.

Dans le domaine de stabilité du talc, c'est à dire jusqu'à 700°C, la calcination n'engendre aucune variation significative des paramètres cristallographiques du minéral, qu'il s'agisse des paramètres de maille ou des domaines de diffusion cohérente.

Les figures 7.2 et 7.3 présentent l'évolution des spectres de diffraction des rayons X du talc en cours de déshydroxylation. Les premières modifications apparaissent sur l'échantillon calciné à 750°C : augmentation de l'équidistance basale (qui reste cependant à la limite d'être significative). A 800°C, on note la faible diminution des intensités et du domaine de diffusion cohérente qui passe de 40 à 38 feuillets. Les rapports d'intensité des différentes raies basales ne présentent pas d'évolution. Le paramètre b n'évolue pas. Les mêmes phénomènes sont observés sur les échantillons calcinés à 850 et 900°C. Cependant, lors de la calcination à 900°C, il ne reste qu'une faible fraction de talc détectée uniquement par sa raie basale 001. L'évolution des équidistances basales et des domaines cohérents est présentée figures 7.4 a et b. Ces évolutions restent faibles pour l'équidistance basale. Sur quelques spectres, et de manière assez erratique, une réflexion localisée vers 8,35Å apparaît, laissant supposer l'existence d'une phase intermédiaire de type amphibole comme le prévoient Veblen et al. (1978).

En conclusion, *le talc non déshydroxylé entre 800 et 900°C n'est pas modifié par rapport au talc initial*. Seul le domaine cohérent des parties non déshydroxylées diminue montrant une évolution progressive de la réaction qui se propage du bord vers le cœur des particules par l'intermédiaire de phases de type biopyribole.

7.1.1.2. La recristallisation en enstatite.

A partir de 800°C, des réflexions caractéristiques de l'enstatite et de la forstérite peuvent être observées. A cette température, il est possible que ces phases proviennent des produits de la décomposition des 12% de chlorite de l'échantillon. La réflexion localisée à 2,88Å (601 de l'enstatite) augmente fortement à 850°C en relation avec la décomposition du talc (figure 7.2) mais reste large et mal individualisée.

A partir de 900°C les raies $d=2,88\text{Å}$ et $d=3,18\text{Å}$ de l'enstatite commencent à s'individualiser mais restent caractéristiques d'une phase mal cristallisée. La phase siliceuse n'est absolument pas détectable à ce stade. La cristallisation, ou recristallisation, de l'enstatite ne semble présenter une évolution importante qu'entre 1000 et 1100°C (figures 7.5 et 7.6a). Le tableau 7.1 montre que le rapport des intensités (3,18 / 2,88) reste constant entre 900 et 1000°C alors que le degré de cristallinité, estimé par la largeur angulaire à mi hauteur, augmente avec la température de cuisson.

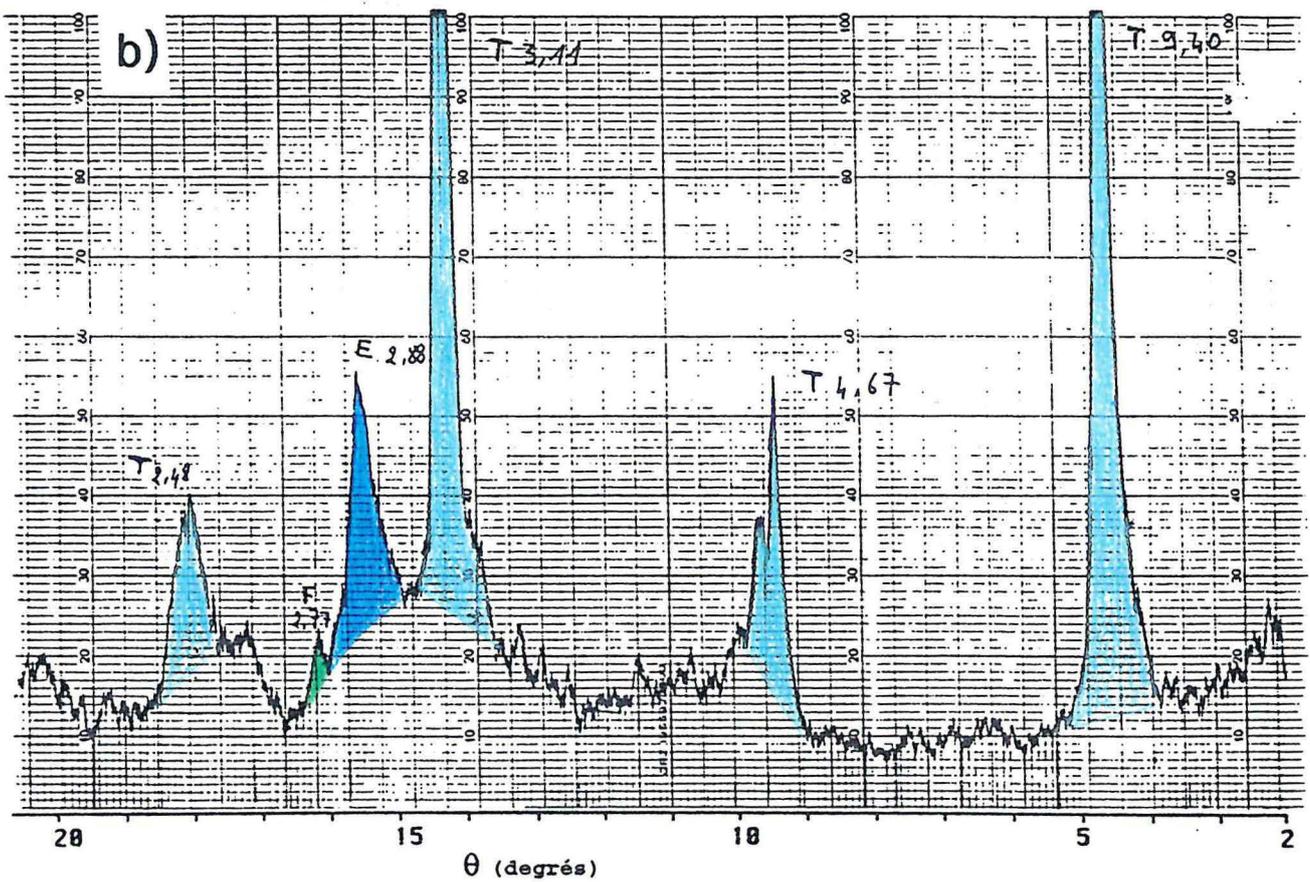
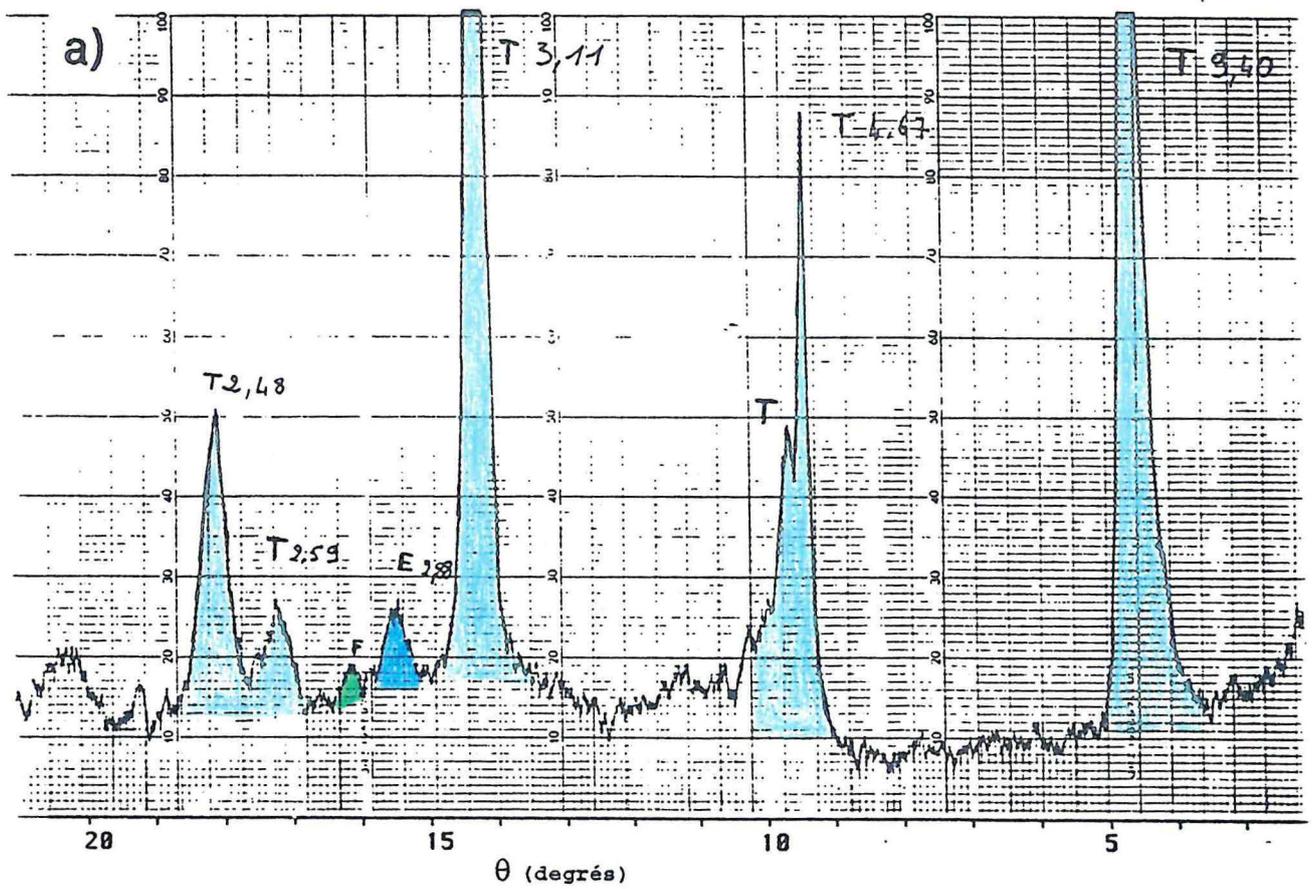


Figure 7.2 : Diffractogrammes X du talc 0083 calciné a) à 800°C et b) à 850°C.

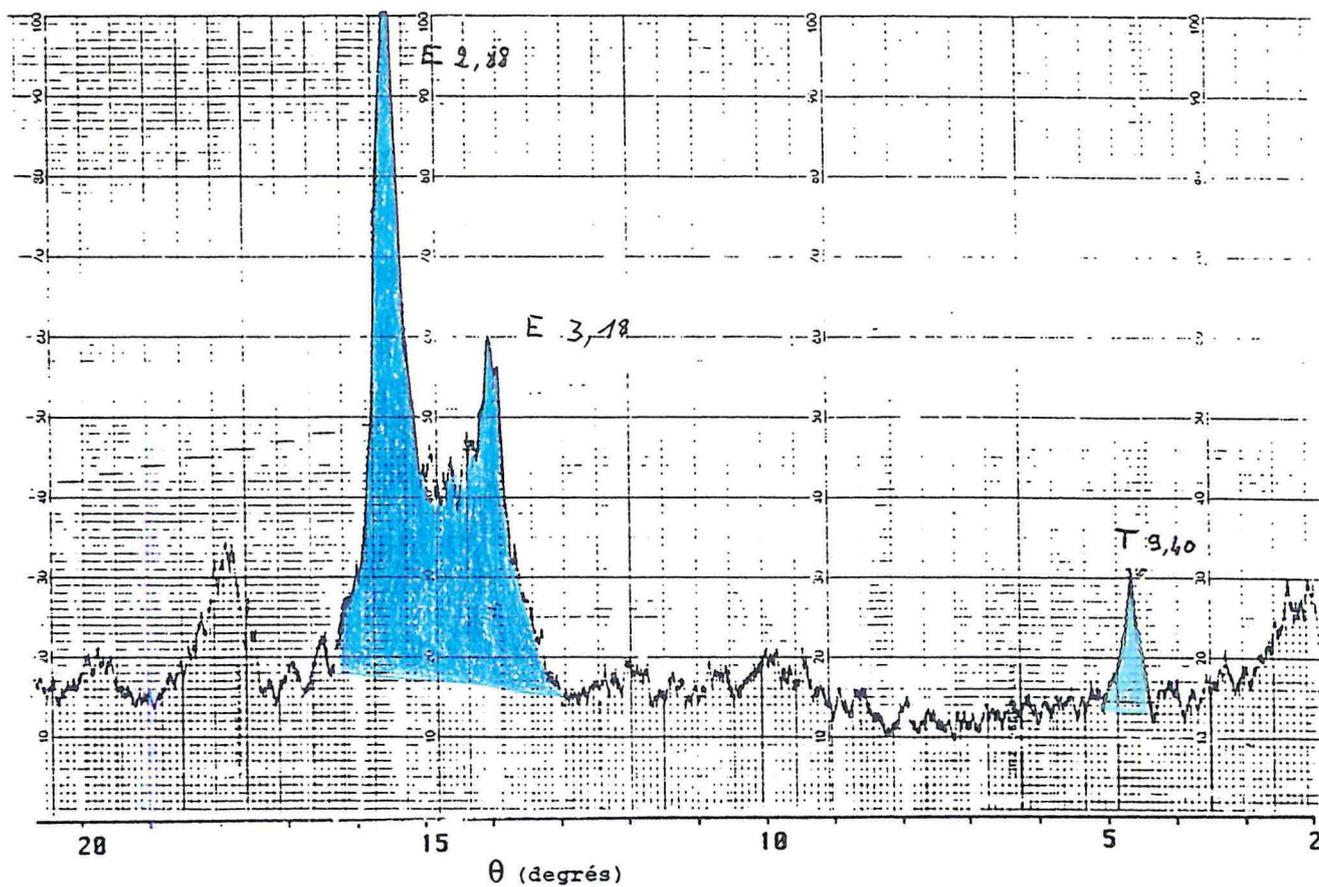


Figure 7.3 : Diffractogramme X du talc 0083 calciné à 900°C.

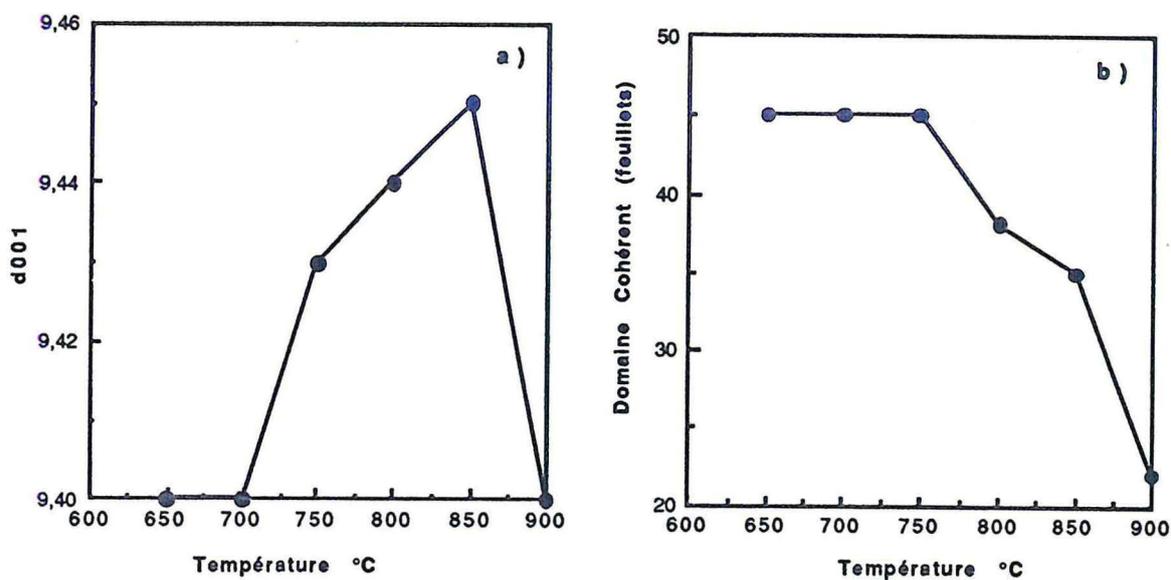


Figure 7.4 : Evolution a) de la distance interréticulaire 001 et b) du domaine de diffusion cohérent du talc avec la température de calcination.

T°C	$\Delta\theta$ 3,18Å degré	$\Delta\theta$ 2,88Å degré	$\frac{I_{3,18}}{I_{2,88}}$
900	0,38	0,40	0,44
950	0,33	0,36	0,45
1000	0,28	0,30	0,43
1100	0,28	0,25	0,73

Tableau 7.1 : Evolution des écartements à mi hauteur et du rapport d'intensité des deux réflexions exprimées de l'enstatite en fonction de la température de calcination du talc 0083.

Comme l'ont montré Brindley et Hayami (1964), un doute subsiste sur l'origine de la transition observée entre 1000 et 1100°C : est-elle réellement une transition de phase qui ne peut avoir lieu qu'au delà d'un seuil de température ou cela correspond-t-il à la recristallisation de zones fortement perturbées par le choc thermique subi à l'enfournement ? La réponse se situe sur le spectre de la figure 7.6b réalisé sur un échantillon calciné lors d'une analyse thermique (2°/mn et pallier à 1050 °C). Ce dernier présente un profil tout à fait comparable à ceux obtenus entre 900 et 1000°C. Il semble donc que *l'évolution observée entre 1000 et 1100°C soit réellement une transition de phase.*

La détermination du polytype de l'enstatite formée à partir du talc est délicate. En premier lieu, on peut exclure l'espèce monoclinique dans la mesure où la réflexion $d=2,96\text{Å}$ est absente. On est donc en présence d'une phase de type orthorhombique. Cependant, le nombre de raies exprimées ne permet pas d'en dire plus pour l'enstatite obtenue entre 900 et 1000°C. L'évolution observée à 1100°C tend vers le polytype protoenstatite (important rapport d'intensité 3,18 / 2,88 et absence de raie à $d=3,15\text{Å}$). Un spectre d'enstatite de meilleure qualité à été obtenu par calcination au four à 1100°C de talc macrocristallin (figure 7.7). Ici encore, c'est la protoenstatite qui semble cristalliser.

7.1.1.4. Conclusions

La déshydroxylation du talc a lieu entre 800 et 900°C de manière relativement lente, la structure du talc non déshydroxylé restant peu modifiée par rapport à la structure d'origine. La transition talc -> enstatite est réalisée, au moins localement, par déplacement de fronts de réaction de type biopyribole. L'enstatite ainsi formée est sous forme orthorhombique mais reste fortement désorganisée aux températures proches de la déshydroxylation. Entre 1000 et 1100°C une transition de phase vers le polytype protoenstatite réorganise la phase MgSiO_3 .

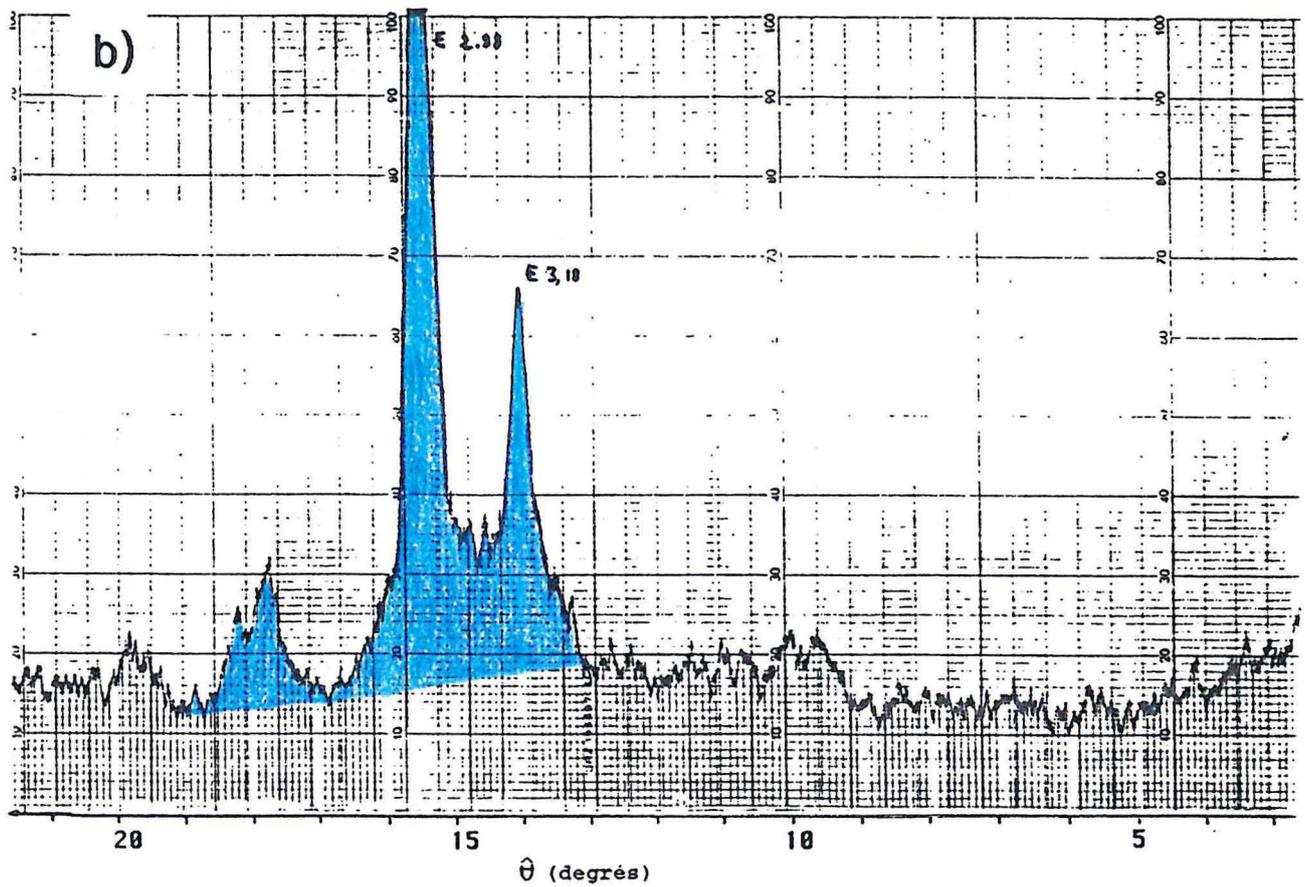
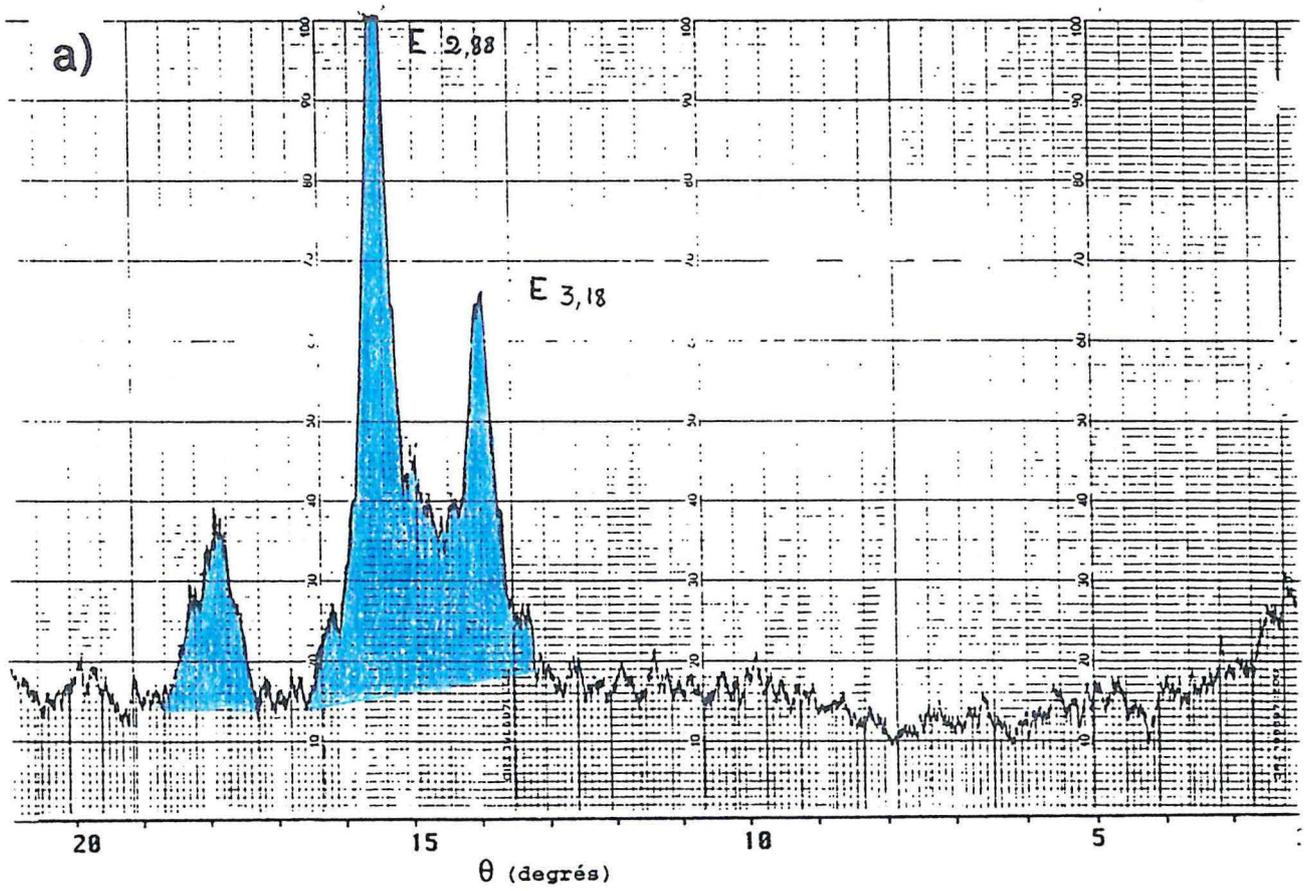


Figure 7.5 : Diffractogrammes X des produits de décomposition du talc 0083 calciné a) à 950°C et b) à 1000°C .

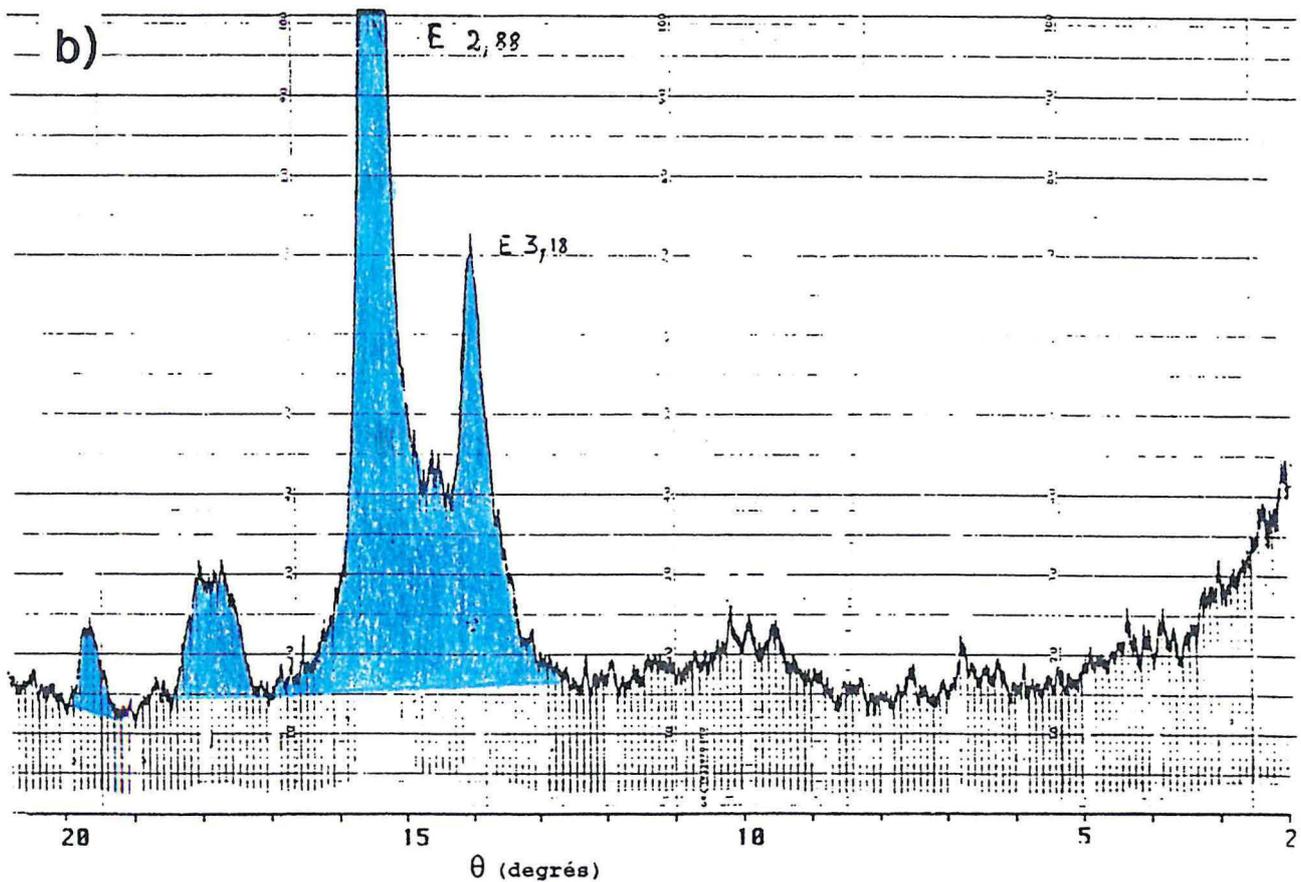
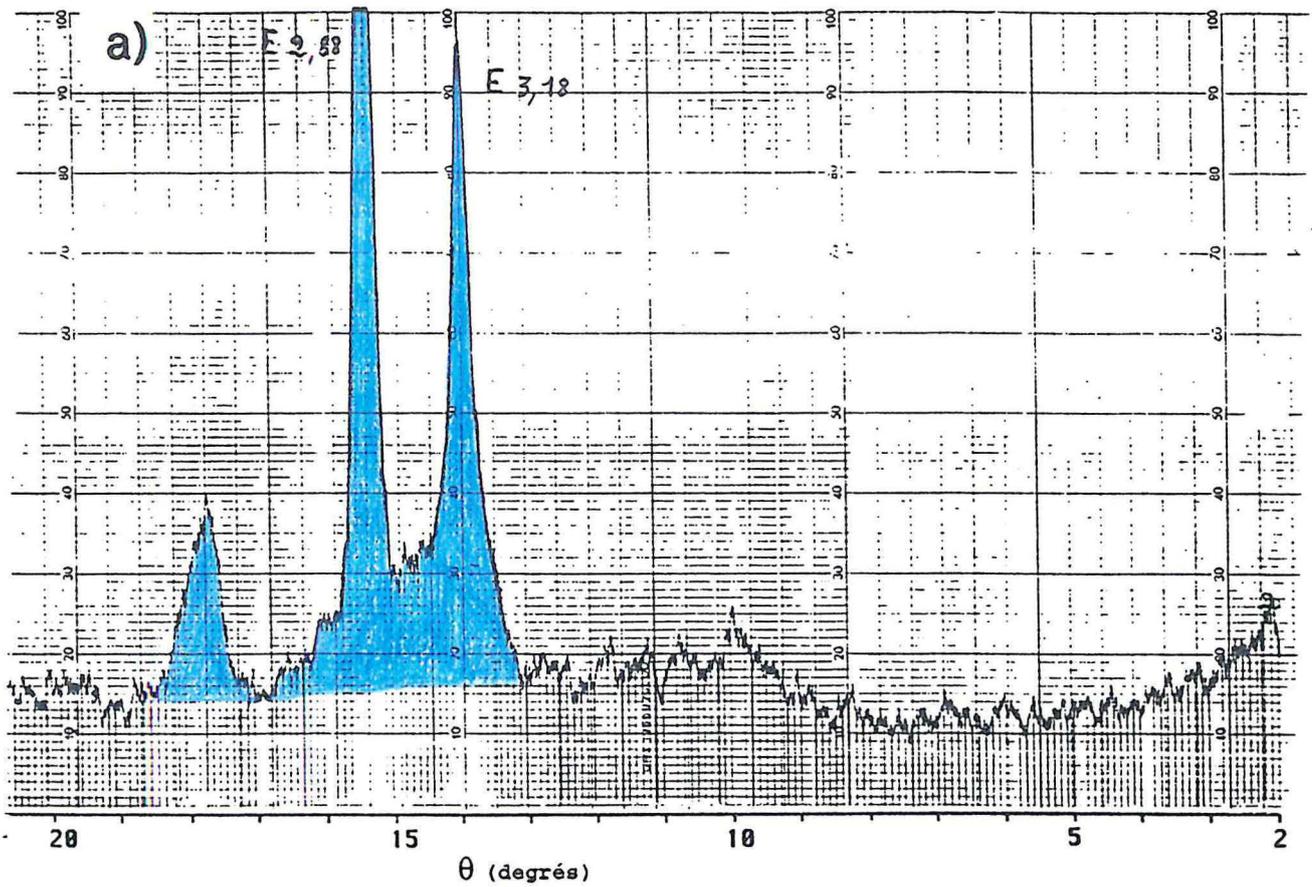


Figure 7.6 : Diffractogramme X des produits de décomposition a) du talc 0083 calciné à 1100°C et b) du talc 00 calciné à 1050°C dans les conditions de thermogravimétrie.

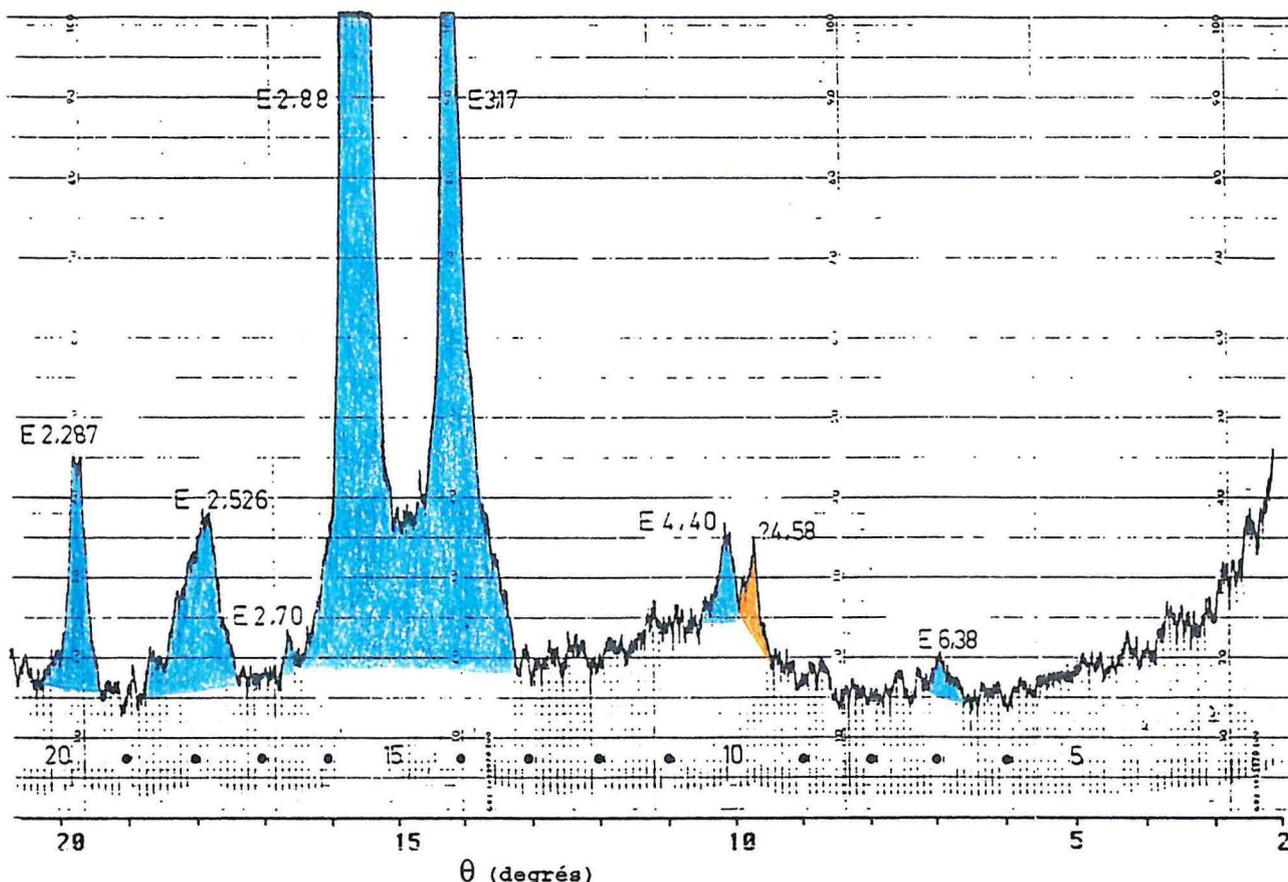


Figure 7.7 : Diffractogramme X d'un talc macrocristallin calciné à 1100°C au four pendant 4h30.

7.1.2. Spectroscopie InfraRouge

Des spectres d'interférométrie InfraRouge ont été réalisés en transmission (tous les 100°C) et en réflexion diffuse (tous les 50°C) sur les échantillons préalablement calcinés. Comme le montrera la 8^{ème} partie de ce mémoire, la chlorite subit des modifications importantes entre 700 et 800°C. Ces changements ont une influence considérable sur l'évolution des profils des spectres IR. Cependant, dans le cas du talc 0083, l'expérience a montré que les 12% de chlorite contenus dans l'échantillon ne montraient de contributions que dans la zone spectrale 4000-2500 cm⁻¹ ce qui correspond aux hydroxyles structuraux de la chlorite. Pour l'échantillon 0083, ces derniers sont éliminés entre 700 et 750°C et les spectres obtenus peuvent être considérés comme représentatifs de talc pur.

7.1.2.1. Réflexion diffuse

L'ensemble des spectres obtenus entre 750 et 1100°C sont présentés figure 7.8. Les premières modifications du talc peuvent être observées de manière significative à partir de 800°C :

- diminution de l'épaule de substitution du magnésium par le fer (3660 cm^{-1}) ;
- apparition d'hydroxyles résiduels liés au silicium (Si-OH libres 3745 cm^{-1}) ;
- apparition d'une large bosse centrée vers 3200 cm^{-1} caractéristique d'eau physisorbée que ce soit en surface ou au sein de micropores. Cette "bosse" est accompagnée d'un épaulement côté basse fréquence de la bande de valence localisée vers 1650 cm^{-1} ;
- réorganisation diffuse du réseau silicaté de part et d'autre de la bande à 1000 cm^{-1} .

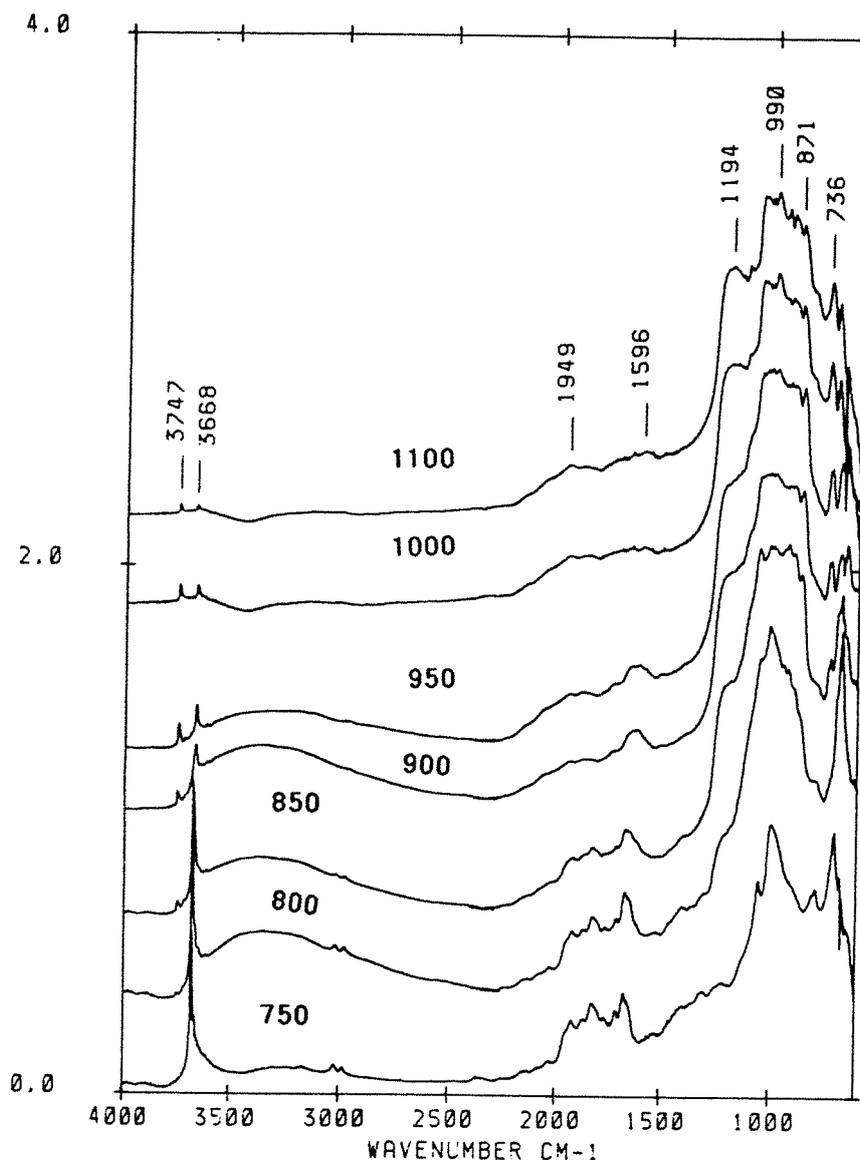


Figure 7.8 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse du talc 0083 calciné entre 750 et 1100°C.

Au delà de 800°C, les modifications entrevues précédemment se poursuivent avec la décroissance significative de la bande de valence des hydroxyles structuraux (3676 cm⁻¹). Celle-ci ne disparaît totalement qu'après calcination à 950°C. La vibration OD (2710 cm⁻¹) ainsi que les deux bandes localisées à 2980 et 3920 cm⁻¹ suivent le même profil d'évolution. Une nouvelle famille d'hydroxyles résiduels localisée à 3666 cm⁻¹ s'ajoute à celle observée à 3745 cm⁻¹. Il est difficile à ce stade de dire si ces nouveaux hydroxyles sont comme les précédents, liés à la silice, ou si ils correspondent à des défauts de l'enstatite. La quantité d'hydroxyles résiduels est maximale à 950°C puis diminue à partir de 1000°C.

Le phénomène de rétention d'eau est confirmé par sa contribution vers 3200 cm⁻¹ et une large bande vers 1630 cm⁻¹. Cette dernière apparaît très nettement à 900 et 950°C puis disparaît à 1000°C.

Le réseau silicaté se réorganise complètement mettant en évidence une phase siliceuse (massif entre 1200 et 1100 cm⁻¹) et un massif large entre 1050 et 850 cm⁻¹ pour lequel la superposition de bandes de combinaisons rend les attributions délicates. La position des différentes bandes ainsi que leur intensité relative évoluent jusqu'à 1100°C.

Afin de déterminer le degré de transformation du talc à 800°C, le spectre de l'échantillon 0083-800 a été simulé par combinaison linéaire des spectres obtenus sur les échantillons 0083-700 et 900°C. Les résultats sont présentés figure 7.9. Le degré de transformation se situe entre 30 et 50% mais l'ensemble des bandes observées entre 1200 et 600 cm⁻¹ ne peuvent être simulées de manière stricte. Cela indique, soit la présence de phases intermédiaires de transformation du talc vers l'enstatite et la silice, soit la présence de phases différentes en surface des particules. Il est possible que la loi d'additivité ne soit pas conservée sur toute la gamme du spectre.

7.1.2.1. Transmission

Les spectres obtenus sont présentés figure 7.10. Comme en réflexion diffuse, les premières modifications apparaissent à 800°C mais n'affectent que la zone spectrale concernant les vibrations de valence Si-O-Si. A partir de 900°C on note une très forte influence des bandes caractéristiques de l'enstatite alors que la silice n'apparaît qu'en épaulement vers 1200 cm⁻¹. Une bande située vers 890 cm⁻¹ correspond à la forstérite. Celle-ci disparaît à 1100°C probablement à cause de son instabilité en présence de silice à cette température (Koltermann, 1962 ; Brindley et Hayami, 1965). Les bandes correspondant aux hydroxyles résiduels apparaissent de manière atténuée.

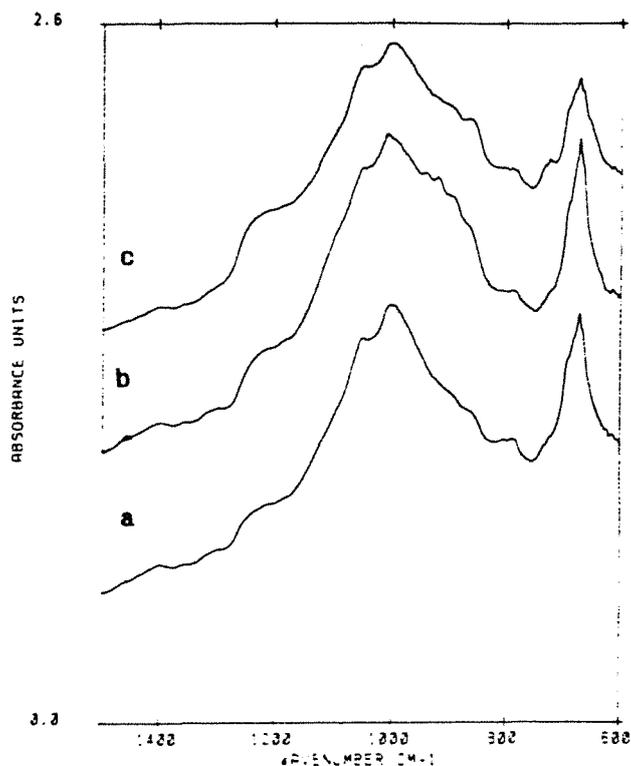


Figure 7.9 : Simulation de l'interférogramme en réflexion diffuse de l'échantillon 0083-800°C par combinaison linéaire des spectres obtenus sur les échantillons 0083-700 et 0083-900 : a) 25% 0083-900, b) spectre expérimental et c) 50% 0083-900.

Comme pour la réflexion diffuse, le spectre de l'échantillon calciné à 800°C a été simulé par combinaison linéaire des spectres réalisés sur les échantillons calcinés à 700 et 900°C. Les résultats obtenus sont illustrés figure 7.11. La qualité de la ressemblance entre les spectres simulés et le spectre original indique que la transformation du talc n'implique pas de phases intermédiaires et il est raisonnable de penser qu'à 800°C, 45% du talc s'est déjà transformé sous forme d'enstatite et de silice.

7.1.2.3. Analyse des hydroxyles résiduels

De manière générale, la présence d'hydroxyles au sein de minéraux anhydres est pénalisante vis à vis de leurs propriétés mécaniques, surtout si ces hydroxyles sont localisés au cœur de la structure cristalline. Ils sont alors l'expression de la présence de dislocations et autres défauts de cristallisation (voir Ingrin et al, 1989). Il convient donc de caractériser l'origine et la nature des OH résiduels issus de la décomposition du talc.

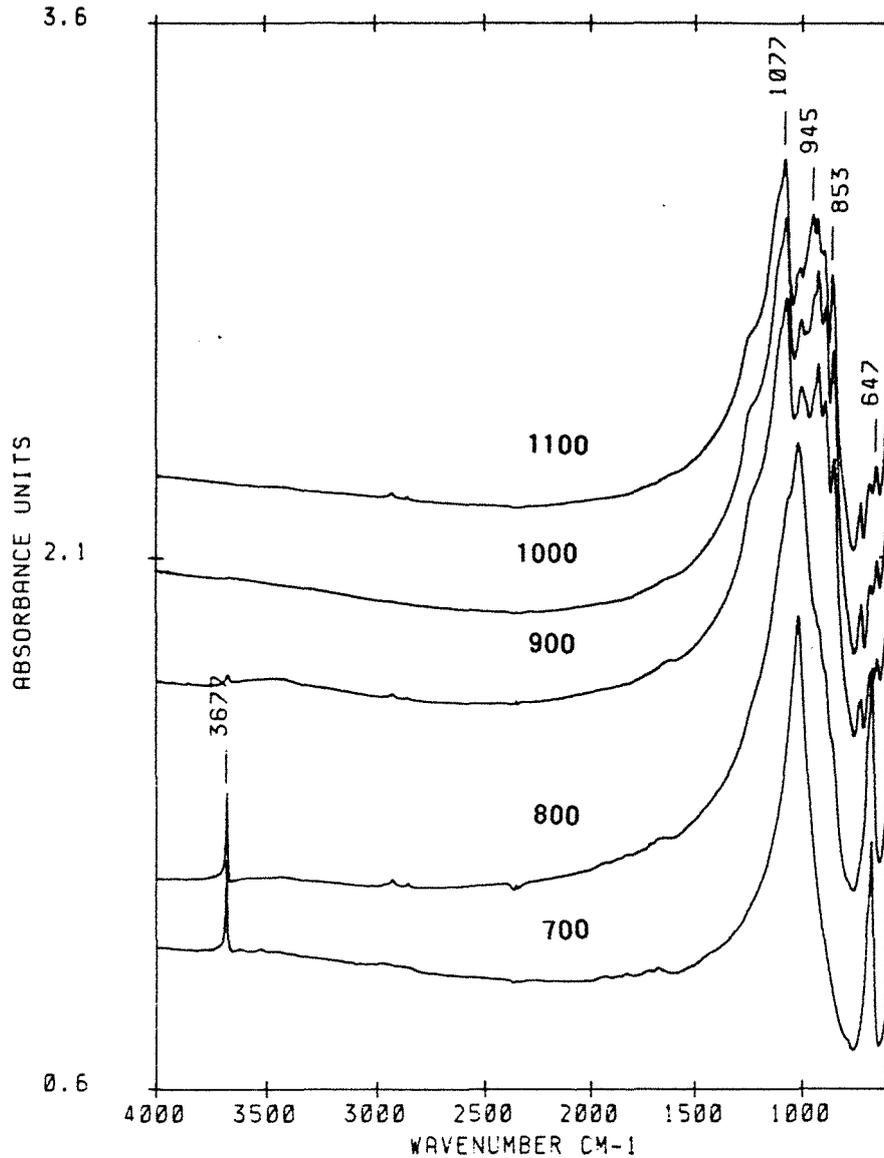


Figure 7.10 : Interférogramme en transmission du talc 0083 calciné entre 700 et 1100°C.

Les spectres de chlorite calcinée montrent que les hydroxyles résiduels (3745 et 3666 cm⁻¹) sont caractéristiques du talc (voir chapitre 8). Les phases de haute température de la chlorite ne présentent que des hydroxyles libres (3745 cm⁻¹) et en faible quantité. Les OH libres peuvent être attribués à des groupements libres de surface. Par contre, l'origine exacte des OH localisés à 3666 cm⁻¹ est plus délicate à déterminer. Il semble cependant que, vue la résolution obtenue sur cette bande, il ne s'agisse pas de silanols couplés. Afin de mieux caractériser ces deux familles d'OH résiduels, l'échantillon 00C-900°C a été étudié de manière plus approfondie par analyse en cellule de pression et de température contrôlée, par estérification des OH de surface par du méthanol, par adsorption de sondes organiques acides et basiques et par immersion dans H₂O (30 jours, 30°C) et D₂O (15 jours, 60°C).

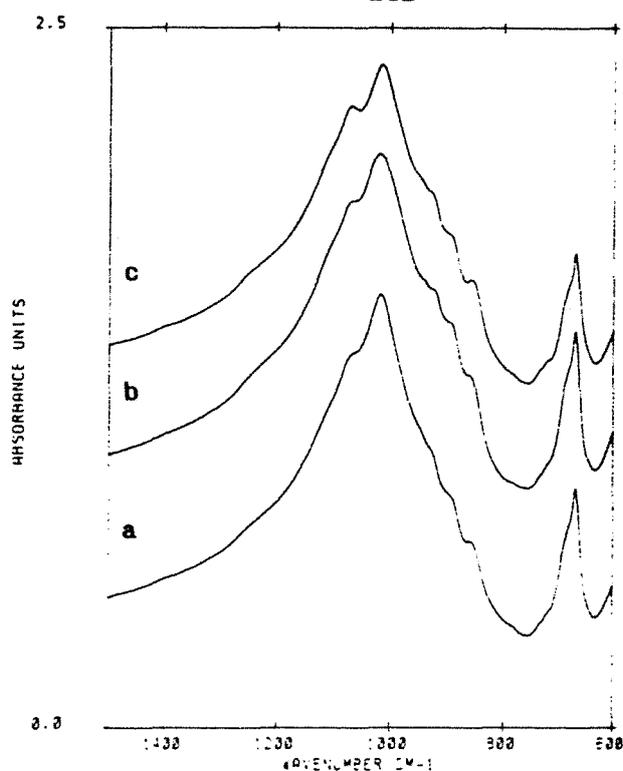


Figure 7.11 : Simulation de l'interférogramme en transmission de l'échantillon 0083-800°C par combinaison linéaire des spectres obtenus sur les échantillons 0083-700 et 0083-900 : a) 40% 0083-900, b) spectre expérimental et c) 50% 0083-900.

L'analyse en cellule de pression et de température contrôlée (figure 7.12) n'apporte pas de renseignements conséquents sur le comportement et la localisation des ces hydroxyles : ils sont stables jusqu'à 450°C sous vide ; l'eau d'hydratation et de remplissage de pores est éliminée par ce traitement sans faire augmenter la bande à 3745 cm^{-1} : il n'y a donc pas de silanols géminés à la surface du talc calciné. Ces hydroxyles sont donc stables.

Si, dans notre cas, le traitement au méthanol n'a donné aucun résultat, Clauss (1992) a montré qu'il est possible d'estérifier une partie des OH à 3745 cm^{-1} par des alcools à plus longue chaîne. L'adsorption de sondes acides et basiques montre que seule une faible partie des hydroxyles à 3745 cm^{-1} sont accessibles et qu'ils sont à caractère basique, confirmant le résultat de Clauss (1992).

L'influence de l'immersion dans l'eau pendant 30 jours est présentée figure 7.12. Tout d'abord, il apparaît une bande large vers 3600 cm^{-1} qui se superpose à la bande localisée à 3666 cm^{-1} . Il est donc difficile de quantifier le degré d'évolution des hydroxyles à 3666 cm^{-1} . Il semble cependant que cette bande ne soit pas modifiée de manière importante lors de l'immersion. Par contre, la bande localisée à 3745 cm^{-1} voit son intensité diminuer faiblement : cela peut être interprété comme la formation de silanols géminés qui sont à l'origine du massif vers 3600 cm^{-1} et qui mobilisent les silanols initialement libres de la surface.

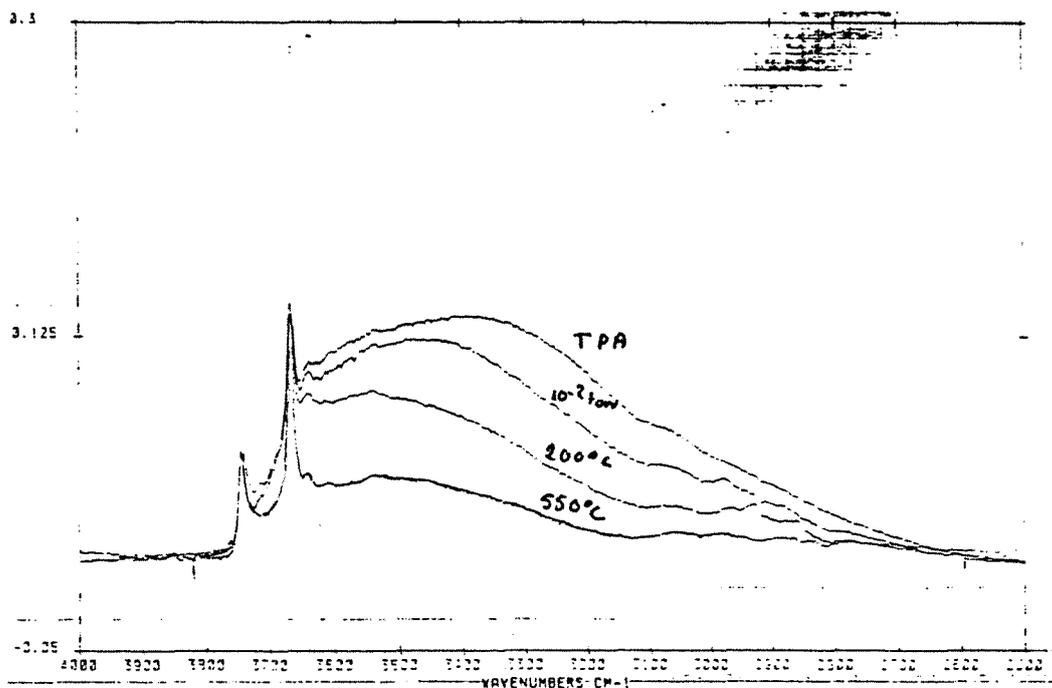


Figure 7.12 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse de l'échantillon 00C-900°C après conditionnement sous vide et à différentes températures.

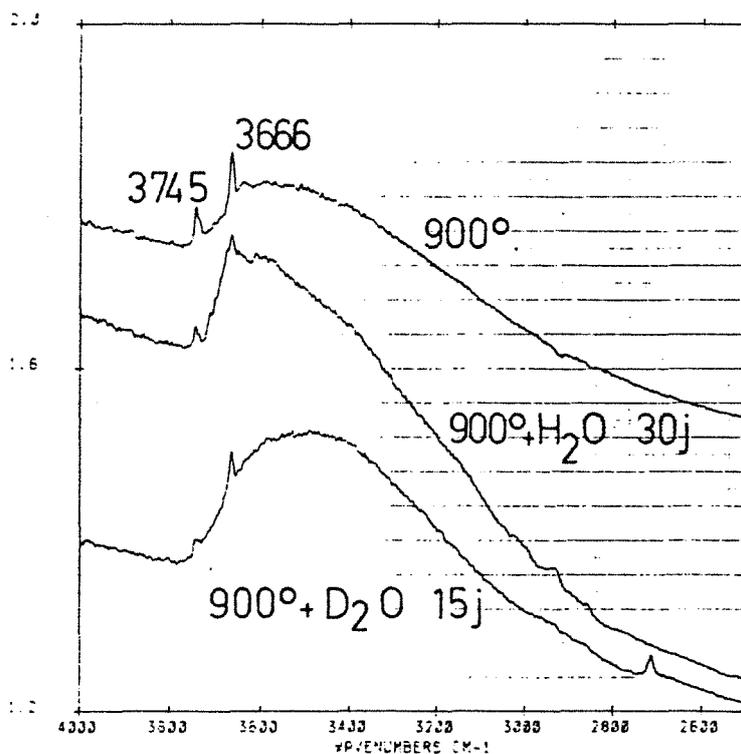


Figure 7.13 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse de l'échantillon 00C-900°C après immersion dans H₂O (30 jours, 30°C) et D₂O (15 jours, 60°C).

La diminution de la bande à 3745 cm^{-1} est du même ordre de grandeur lorsque l'échantillon est immergé dans le D_2O . La deutération ne fait apparaître qu'une seule bande nouvelle localisée à 2713 cm^{-1} . Le rapport des nombres d'onde des bandes des espèces OH et OD est de 1,38 et 1,35 pour les OH localisés à 3745 et 3666 cm^{-1} respectivement. Au vu de la valeur de ces rapports, il est difficile de conclure quant à l'espèce deutérée.

En conclusion, seule une partie des hydroxyles à 3745 cm^{-1} sont superficiels ; ils ont un caractère basique. L'immersion dans l'eau entraîne l'hydroxylation de la surface et la formation de silanols géminés. Les hydroxyles localisés à 3666 cm^{-1} ne sont pas mobilisables et donc internes. Il est probable que ces hydroxyles soient liés aux fronts de transformation du talc en enstatite ou à des défauts de cristallisation de l'enstatite : Si-OH dans un environnement Mg^{2+} .

7.1.2.5. Conclusions

La déshydroxylation du talc débute entre 750 et 800°C et n'est terminée qu'entre 900 et 950°C . De l'eau est alors fixée soit en surface des particules soit au niveau de pores développés lors de la transformation du talc. L'enstatite comme la silice sont observées en transmission comme en réflexion diffuse. Il semble que la silice soit plutôt localisée en bordure des particules ; elle contient des hydroxyles résiduels dont seulement une faible fraction est localisée en surface des particules. L'enstatite serait localisée plus au cœur des particules et contient des hydroxyles réfractaires plus difficiles à mobiliser. La quantité d'hydroxyles résiduels diminue quand la température de calcination augmente mais il en reste encore après calcination à 1100°C .

7.1.3. Transformations à l'échelle élémentaire des échantillons calcinés

Dans le cas du talc, deux traceurs peuvent être utilisés : le fer III en spectroscopie UV-Visible et l'isotope 29 du silicium en résonance magnétique nucléaire.

7.1.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres obtenus entre 800 et 200 nm sont présentés figure 7.14 après avoir été dérivés deux fois par rapport à la longueur d'onde incidente. Les positions des pics d'absorption, caractérisés figure 7.14 par des minima sont reportées tableau 7.2.

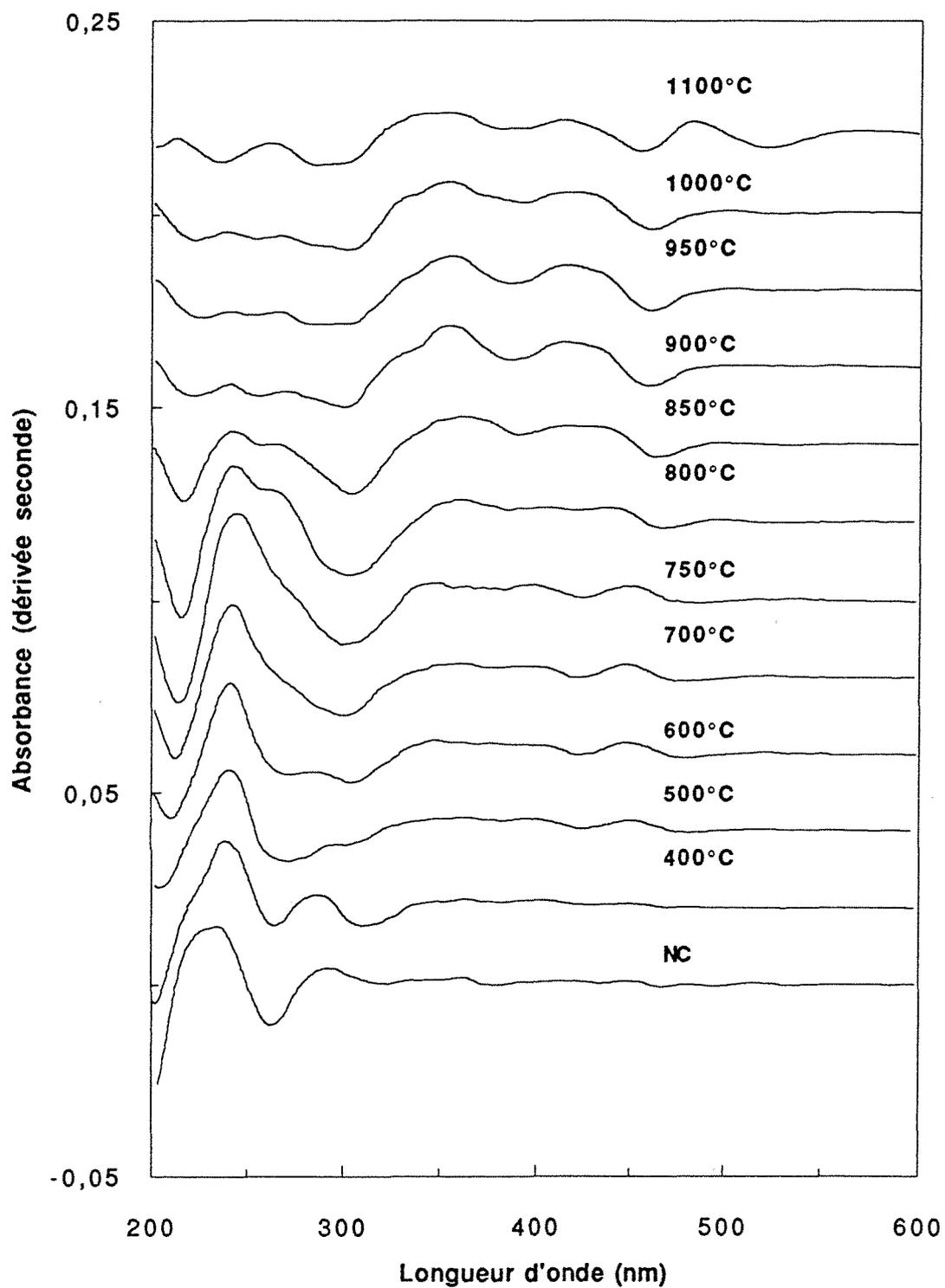


Figure 7.14 : Spectres UV-Visibles dérivés deux fois du talc 0083 non calciné (NC) et calciné entre 400 et 1100°C.

T °C	vers 200 nm	vers 260 nm	280-320 nm	380-430 nm	460-480 nm	autres bandes
NC	202	262	323	379	-	
400	203	264	312	-	-	
500	204	271	299	427	480	
600	211	279	305	427	480	
700	213		301	424	480	
750	213		301	426	480	
800	215	257	303	423	469	
850	216	259	304	392	465	
900	223	257	301	389	461	
950	227	253	285-304	388	463	
1000	223	253	285-304	395	461	
1100	200	236	288-301	389	459	524

Tableau 7.2 : Positions des bandes d'adsorption UV-Visible du talc 0083 non calciné (NC) et calciné entre 400 et 1100°C.

Les spectres des échantillons calcinés à 400 et 450°C d'une part, et à 500 et 550°C d'autre part sont identiques. Dans le domaine du visible (800-400 nm), les différentes bandes observées sont identiques à celles observées dans le cas d'échantillons chloriteux calcinés, à savoir deux bandes vers 420 et 480 nm entre 500 et 750°C et deux bandes vers 400 et 460 nm entre 850 et 1100°C (voir § 8.1.3.3.2). L'évolution de l'amplitude de ces différentes bandes est similaire à celles observées pour les deux chlorites. Le spectre de l'échantillon calciné à 1100°C met en évidence une nouvelle absorption vers 530 nm accompagné d'une très large bande centrée sur 700 nm. La bande vers 530 nm est caractéristique de l'hématite. Les modifications observées entre 1000 et 1100°C indiquent un phénomène de ségrégation du fer. Dans ce cas, le couplage Fe^{3+} - Fe^{3+} entraîne l'augmentation de l'absorbance vers 530 nm (Sherman et al, 1985, Allard et al, 1992).

C'est dans le domaine ultra-violet que les évolutions sont les plus importantes. C'est le domaine des transferts de charge oxygène-fer III. Les courbes de la figure 7.15 présentent l'évolution des valeurs d'absorbances mesurées aux maxima entre 200 et 400 nm. L'amplitude de la bande située entre 200 et 220 nm reste constante jusqu'à 800°C puis décroît lors de la déshydroxylation du talc. L'amplitude de la bande entre 240 et 260 nm décroît entre 700 et 750 °C, lors de la déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite tandis que l'amplitude de la bande entre 300 et 320 nm augmente. Cette dernière bande diminue à partir de 850°C. Ces évolutions sont relativement différentes de celles observées pour la chlorite calcinée entre 800 et 1100°C dans la mesure où la bande vers 300 nm n'est pas observée pour les échantillons d'origine chloriteuse et où l'amplitude diminue beaucoup moins. Cela dénote un statut du fer différent, peut être lié à la faible quantité de forstérite dans ce système talqueux.

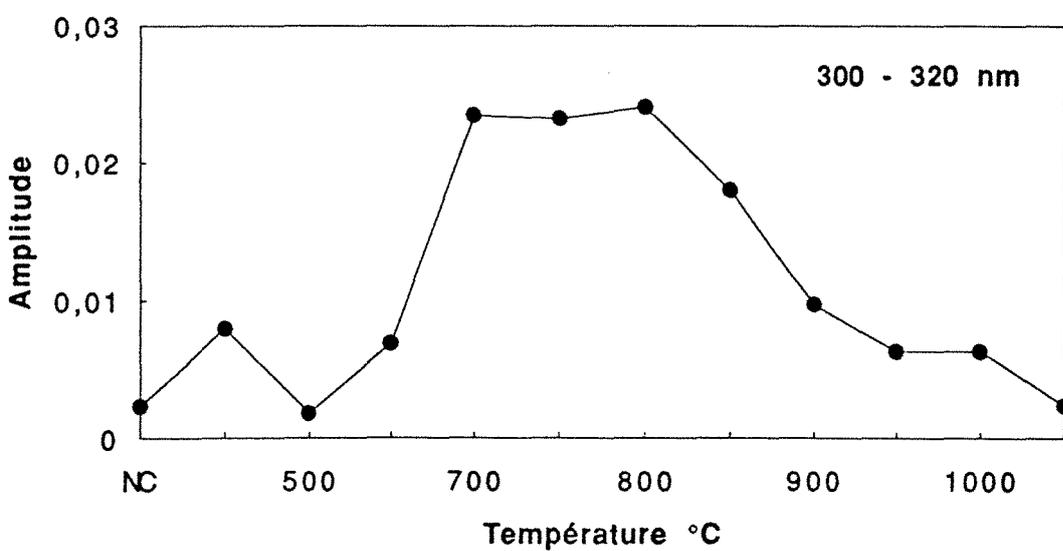
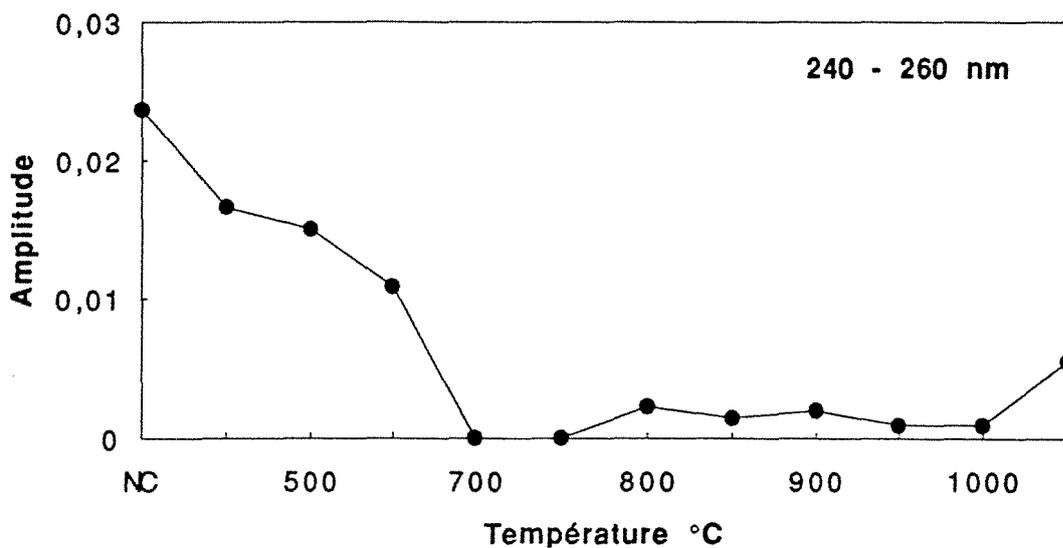
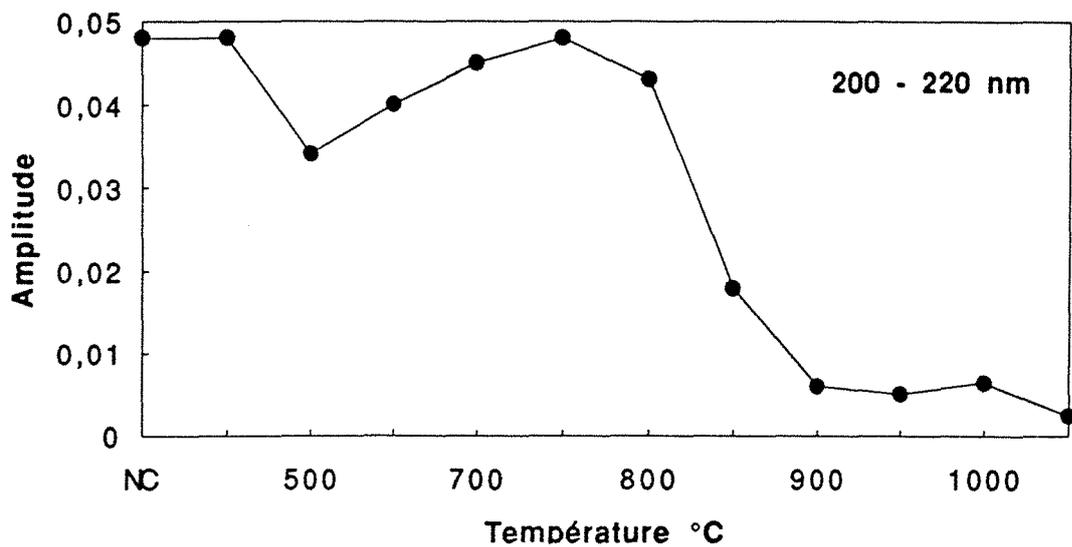


Figure 7.15 : Evolution de l'amplitude de différentes transitions en fonction de la température de calcination

En conclusion, la spectrométrie UV-Visible permet d'observer la modification du statut du fer III à partir de 800°C, température de début de déshydroxylation du talc. Le fer ferrique semble localisé dans l'enstatite mais une remobilisation a lieu entre 1000 et 1100°C, entraînant la ségrégation en clusters d'hématite.

7.1.3.3. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de ^{29}Si ont été réalisés par simple impulsion et par polarisation croisée tant que la quantité de protons contenus dans le solide le permettait. La quantité de chlorite de l'échantillon 0083 est suffisamment faible pour ne pas perturber les résultats.

7.1.3.3.1. Déshydroxylation du talc

Les spectres obtenus entre 750 et 900 °C sont présentés figures 7.16 a et b. Les échantillons calcinés jusqu'à 750°C ne présentent aucune évolution. Par contre, un nouveau pic de résonance, caractéristique de l'enstatite, apparaît très nettement vers -83 ppm pour l'échantillon calciné à 800°C. Cette résonance est absente dans le spectre réalisé en polarisation croisée. A 850°C, la résonance à -83 ppm augmente alors que le signal correspondant au talc diminue. A 900°C, il reste un faible signal à -98 ppm en simple impulsion comme en polarisation croisée. A ce stade, les résonances caractéristiques de l'enstatite et de la silice (-110 ppm) peuvent être observées. Il apparaît aussi une résonance supplémentaire de faible amplitude à -92 ppm. Cette valeur permet de classer cette phase comme étant intermédiaire, de type biopyribole, entre un réseau tétraédrique à deux dimensions de type Q_3 et à une dimension de type Q_2 (chaîne linéaire).

L'évolution de la déshydroxylation du talc peut être suivie en traçant l'intensité relative du pic à -98 ppm (Figure 7.17). La courbe obtenue par polarisation croisée montre bien la déshydroxylation du talc entre 750 et 950°C. Par contre, d'après la courbe obtenue par simple impulsion, il semble que quelques modifications interviennent avant la déshydroxylation du talc et aux premiers stades de la réaction (750-800°C). Ce phénomène peut être interprété comme résultant de la relaxation de défauts cristallins.

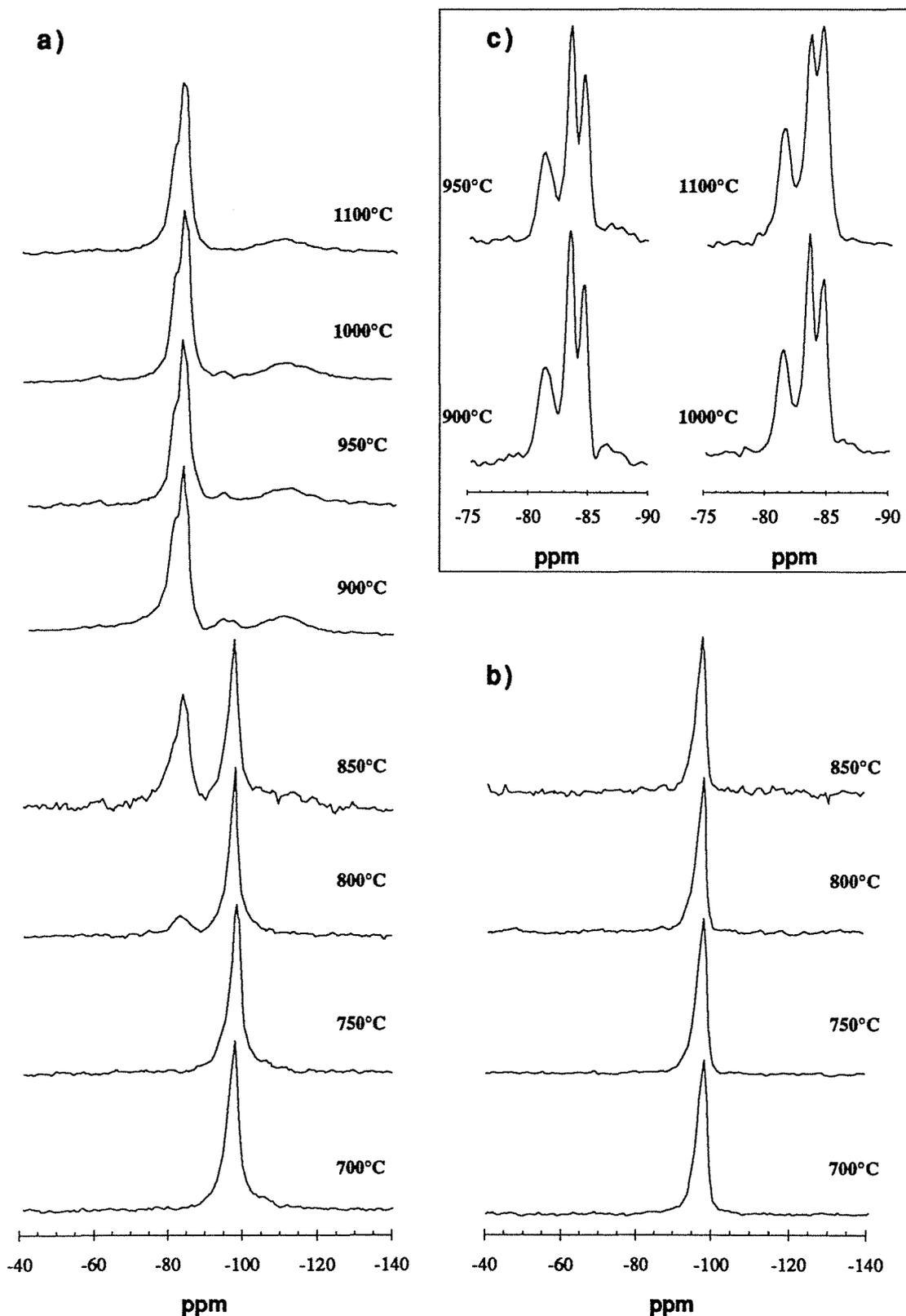


Figure 7.16 : Spectres RMN haute résolution du ^{29}Si réalisés sur les échantillons de talc 0083 calciné. a) simple impulsion, multiplication exponentielle des FID. b) Polarisation croisée, multiplication exponentielle des FID. c) simple impulsion, multiplication gaussienne des FID.

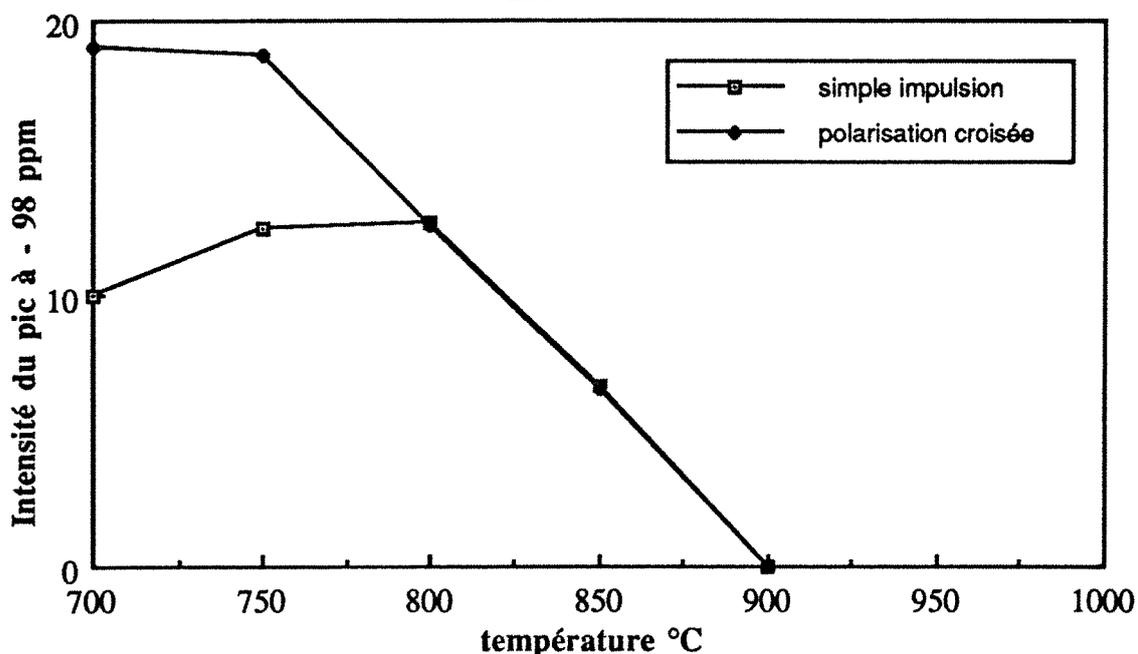


Figure 7.17 : Evolution de l'intensité du pic à -98 ppm en fonction de la température de calcination du talc 0083.

7.1.3.3.2. Les phases haute température

Les spectres obtenus avec les échantillons calcinés de 950 à 1100°C sont présentés figure 7.16 a et c. A partir de 950°C, le talc a complètement disparu. La résonance à -92 ppm disparaît à 1100°C. Un petit pic supplémentaire est présent sur les échantillons calcinés à 950 et 1000°C. Il est localisé à -61 ppm et correspond à la forstérite. Malgré le fait qu'il n'ait pas été décelé à 900°C, il est probable que cette forstérite provienne de la recristallisation de la chlorite. Comme en spectrométrie infrarouge par transmission, la forstérite disparaît à 1100°C après recombinaison avec la silice.

Comme cela a été signalé chapitre 2.2.1, l'orthoestatite est composée de deux chaînes silicatées différentes : on doit donc s'attendre à obtenir au moins deux résonances pour ce minéral. Cela est confirmé par le caractère composite de la résonance à -83 ppm (Figure 7.16a). Afin de mieux séparer les différents pics de l'enstatite, les spectres ont été recalculés par multiplication gaussienne des FID (Figure 7.16c). Ces spectres montrent que le pic de l'enstatite n'est pas composé de deux mais de trois résonances : -81,5 ; -83,5 et -84,6 ppm. Les intensités relatives de chaque résonance sont stables jusqu'à 1000°C. Par contre, à 1100°C, la résonance à -84,6 ppm augmente fortement. Les résonances à -81,5 et -83,5 sont caractéristiques de l'orthoestatite (Smith et al., 1983). Or, le déplacement chimique est fonction de différents paramètres structuraux des tétraèdres : longueur de la liaison Si-O, angle Si-O-Si, environnement cationique. Pour l'orthoestatite, les distances Si-O sont 1,628 et

1,640Å pour les chaînes A et B respectivement. On sait que quand la distance Si-O diminue, le déplacement chimique augmente en valeur absolue. La résonance -84,6 ppm correspondrait donc à des siliciums pour lesquels la distance Si-O est plus faible que celle des chaînes A et B. C'est, entre autre, le cas de la protoenstatite constituée d'une seule chaîne silicatée et pour laquelle la distance Si-O est évaluée à 1,622Å (Smyth, 1974).

En résumé, les trois résonances sont attribuées de la manière suivante :

- 81,5 chaînes B de l'orthoestatite
- 83,5 chaînes A de l'orthoestatite
- 84,6 chaînes de la protoenstatite

7.1.3.3.3. Conclusions

Les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire montrent que la déshydroxylation du talc débute entre 750 et 850°C. Une **phase intermédiaire entre le talc et l'enstatite** est présente de 900 à 1000°C. L'enstatite est formée de trois chaînes silicatées différentes indiquant un caractère composite de la phase recristallisée et refroidie. Deux résonances sont attribuées à l'orthoestatite, la troisième correspondrait à la protoenstatite. Il est probable que ce caractère soit hérité de la structure initiale du talc dans la mesure où les rapports d'intensité entre les trois résonances sont stables jusqu'à 1000°C. Par contre, à 1100°C, comme le prévoit le diagramme de phase de l'enstatite, il y a recristallisation de l'ortho en protoenstatite. La structure de l'orthoestatite est figée lors du refroidissement. Cette réaction correspond à la transition de phase déjà mise en évidence par diffraction des rayons X.

7.1.4. Conclusions sur les transformations structurales du talc

L'étude cristallographique du talc de Trimouns calciné entre 700 et 1100°C conduit aux conclusions suivantes :

- Le talc ne subit pas de transformations cristallographiques majeures tant que la température de calcination n'excède pas 750°C. Seules quelques relaxations de défauts de cristallisation interviennent.

- La déshydroxylation a lieu sur une large gamme de température. Elle débute entre 750 et 800°C et est achevée entre 900 et 950°C. La déshydroxylation entraîne la diminution progressive des domaines de diffusion cohérente. Pour l'échantillon calciné à 800°C, les résultats de spectroscopie infrarouge et de RMN du ²⁹Si sont contradictoires : la première méthode indique que 45% du réseau silicaté est modifié à cette température tandis que la seconde indique 35% de déshydroxylation (polarisation croisée) sans modification conséquente de la structure (simple impulsion).

• **La recristallisation en enstatite ne suit pas immédiatement la déshydroxylation.** L'enstatite apparaît d'abord sous une forme mal cristallisée à 800 et 850°C et comme un mélange d'enstatite s.s. et de protoenstatite. Entre 1000 et 1100°C a lieu une transition de phase enstatite -> protoenstatite.

• **Des hydroxyles résiduels, caractéristiques de défauts de cristallisation sont stables jusqu'à 1000°C.** Une première famille correspond à des silanols libres dont une fraction est superficielle et de caractère basique. Une deuxième famille correspond à des hydroxyles inaccessibles liés à des structures mal cristallisées et intermédiaires entre le talc et l'enstatite.

• **Le fer III semble être localisé dans l'enstatite, mais, lors de la transition enstatite -> protoenstatite, une partie du fer est expulsée sous forme d'hématite.**

7.2. Transformations physicochimiques

Comme l'a montré Clauss (1992), la déshydroxylation du talc entraîne d'importantes modifications des propriétés physicochimiques telles que la blancheur, la mouillabilité (hydrophobie), l'énergie de surface ... Il s'agit, dans cette partie, d'analyser les interactions du talc calciné avec :

- les ondes lumineuses que ce soit en réflexion diffuse (couleur) ou en transmission (opacité) ;
- les sondes gazeuses, afin de déterminer les propriétés texturales ; cette partie est complétée en utilisant des méthodes de granulométrie et de microscopie ;
- l'eau quand il est mis en suspension.

7.2.1. Coloration et opacité des poudres de talc calciné

Les propriétés optiques du talc ont été observées selon deux méthodes :

- la spectrométrie UV-Visible afin de déterminer l'évolution des paramètres de coloration en fonction de la température de transformation. Les paramètres de coloration sont calculés à partir des spectres UV-Visibles exprimés en réflectance et selon la norme CIELab.
- la mesure d'opacité, paramètre important dans le domaine des charges minérales.

L'évolution des paramètres obtenus en fonction de la température de calcination est présentée figure 7.18. D'après l'évolution des paramètres a^* et b^* , la calcination du talc provoque :

- l'augmentation de la tendance rouge ($+a^*$) qui atteint son maximum vers 750°C et reste pratiquement stable jusqu'à 1100°C ;
- l'augmentation de la tendance jaune ($+b^*$) qui atteint un maximum à 950°C .

A la fin de la déshydroxylation du talc (900°C), on observe une perte de luminance (L) et de brillance (Y qui varie parallèlement à L). Aux autres températures, ces paramètres restent stables.

L'indice de blanc diminue avec la température de calcination tandis que l'indice de jaune augmente. Ces paramètres sont à peu près stabilisés à partir de 900°C . On observe un léger gain de blancheur entre 950 et 1100°C mais la tendance s'inverse entre 1000 et 1100°C à cause de l'exsolution d'hématite. Les valeurs observées pour les échantillons de haute température sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la chlorite verte (voir chapitre 8.3).

L'opacité est maximale à 900°C , lorsque L est minimal. Une seconde augmentation est détectée entre 1000 et 1100°C .

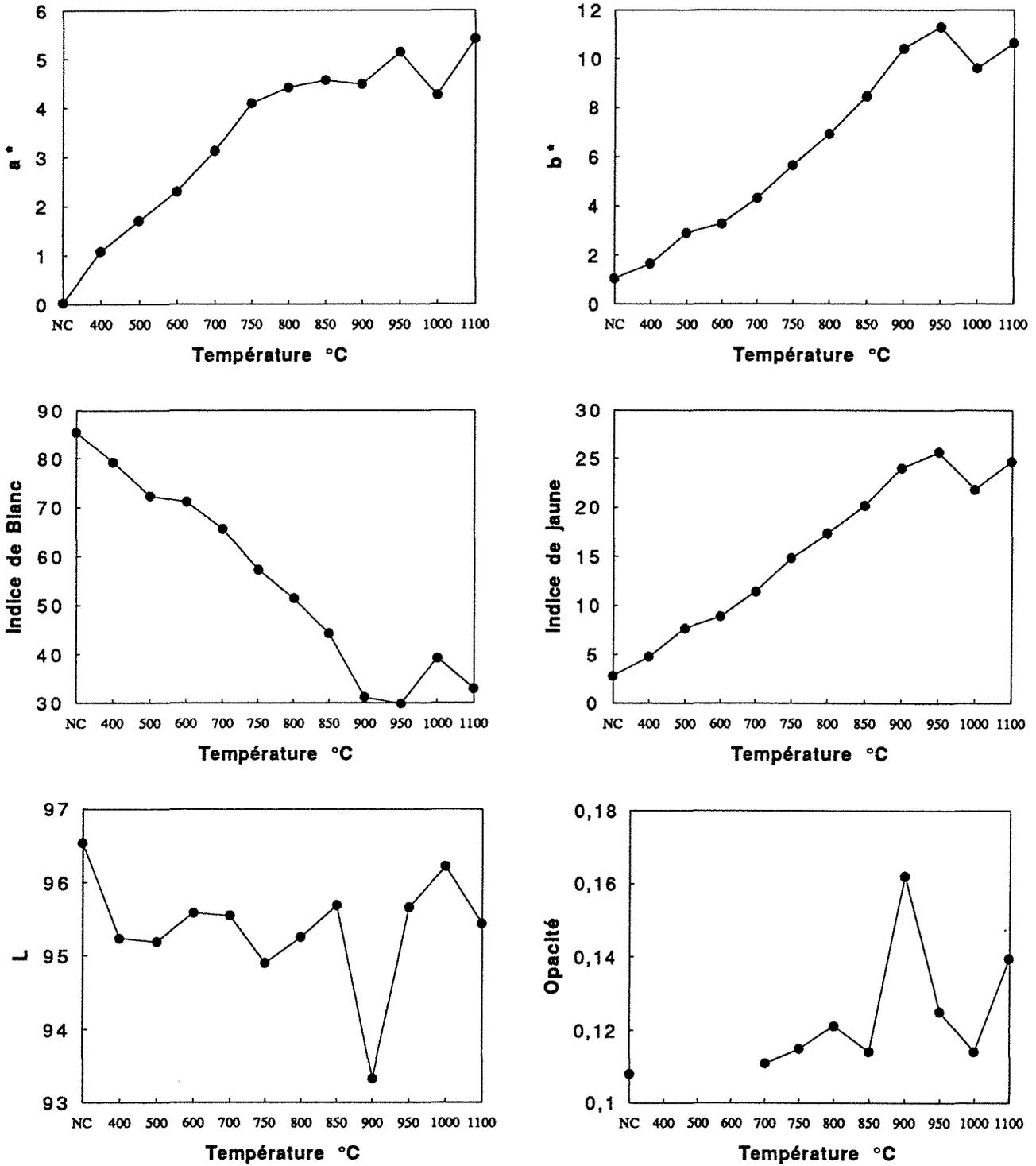


Figure 7.18 : Evolution des paramètres de coloration et d'opacité du talc 0083 non calciné (NC) et calciné entre 400 et 1100°C

7.2.2. Propriétés texturales du talc calciné

Clauss (1992) a montré que la calcination du talc n'entraîne pas de modifications texturales importantes. Cependant, la calcination de macrocristaux de talc (origine géodique) entraîne, d'une part, un comportement non plus élastique mais cassant, d'autre part, un phénomène d'exfoliation (Photo 7.1). Il convient donc de déterminer si les modifications de comportement observées à l'échelle macroscopique ont une influence à l'échelle des particules microscopiques.

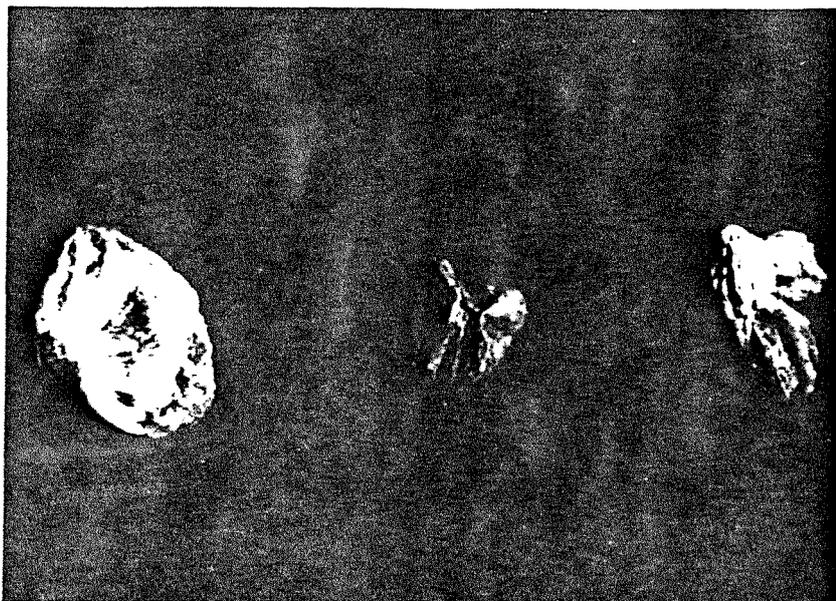
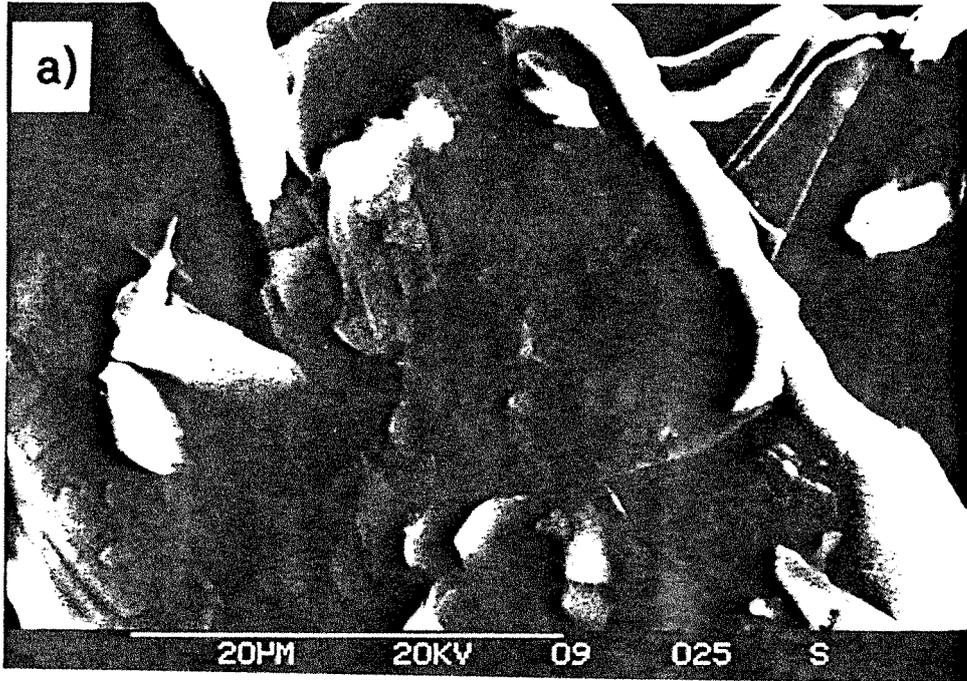


Photo 7.1 : Talc géodique initial (à gauche) et calciné à 1100°C (au milieu et à droite).

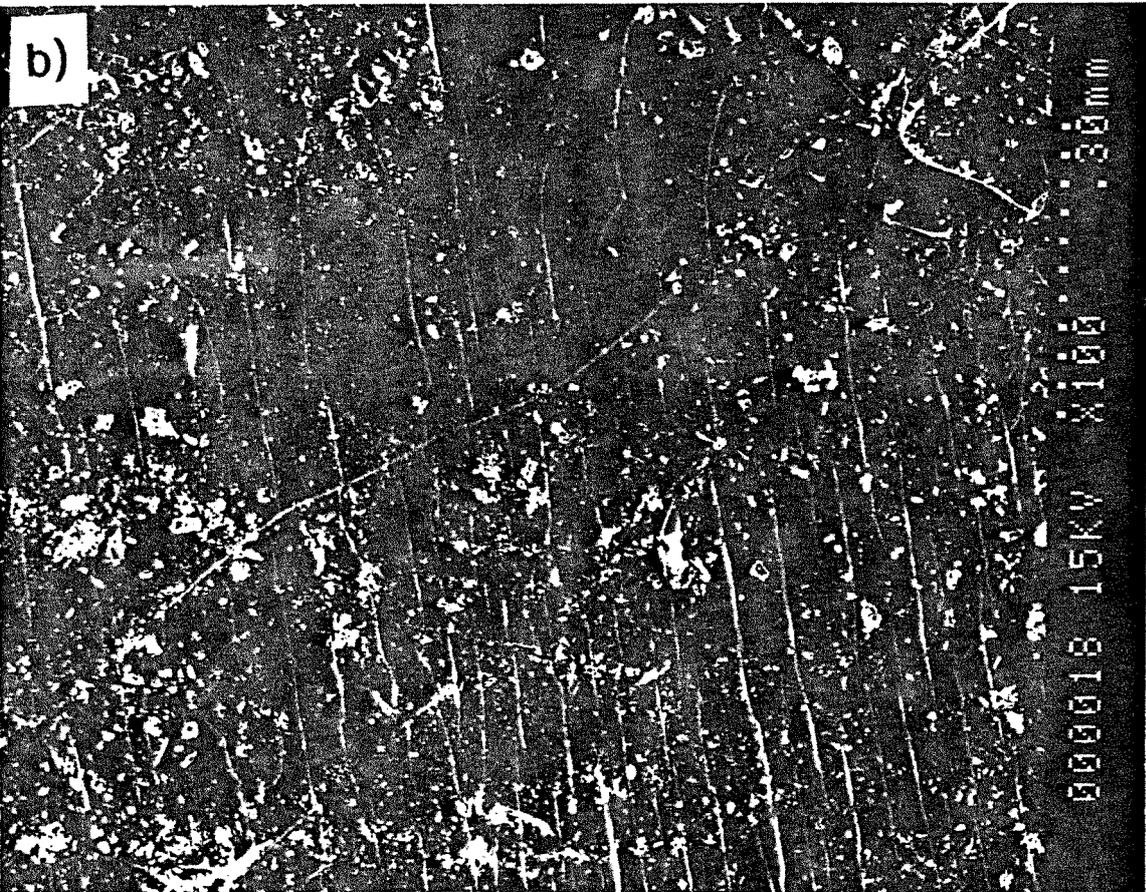
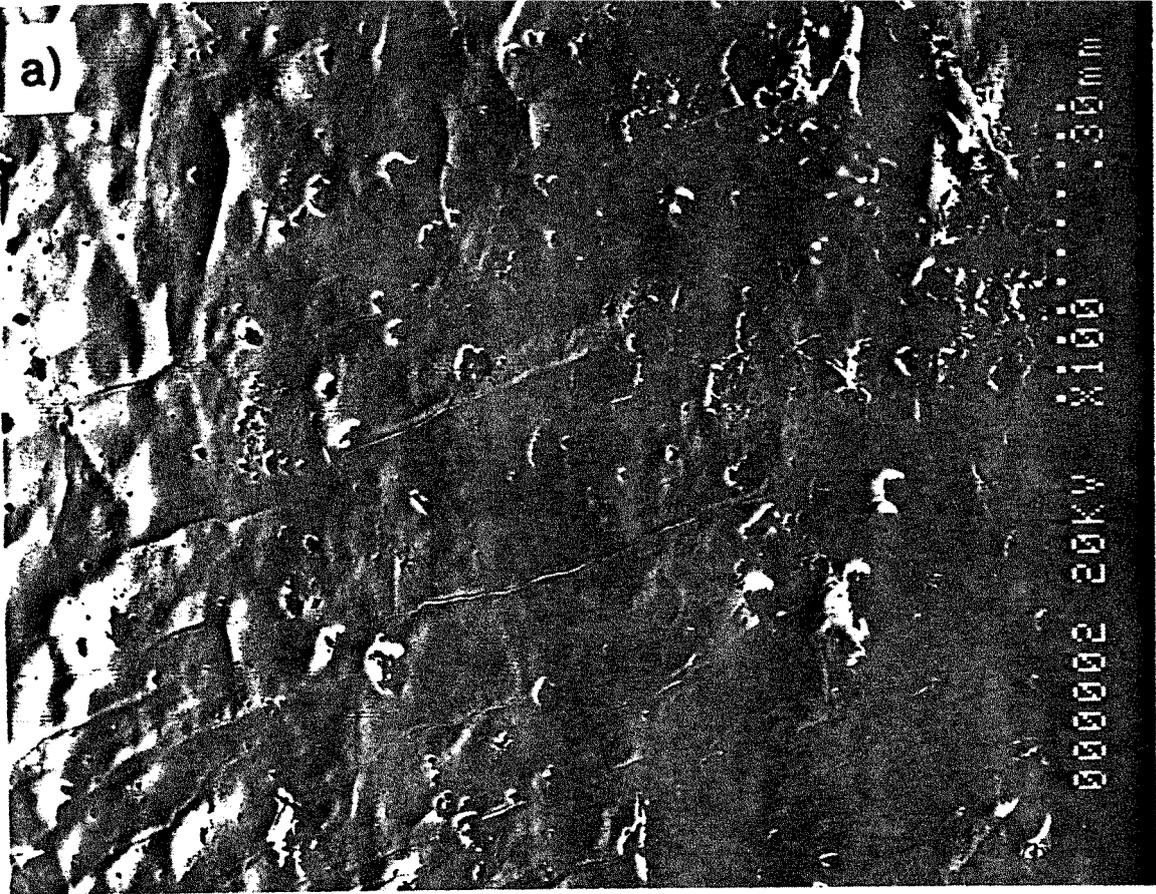
7.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

Si les images de microscopie à balayage ne permettent pas conclure quant à la taille des particules, elles montrent que :

- la forme n'est globalement pas modifiée (photos 7.2 a et b),
- la surface de macroparticules présente un réseau dense de fissures dans plusieurs directions (photos 7.3 a et b, 7.4 a et b) et la surface n'est plus plate mais "gondolée" (photo 7.3b)



Photos 7.2 : Microscopie électronique à balayage : a) et b) particule de talc 0083 calciné à 1100°C.



Photos 7.3 : Microscopie électronique à balayage : a) réseau de fissures sur talc géodique calciné à 1100°C (électrons secondaires) ; b) déformation de la surface et fissuration d'un talc géodique calciné à 1100°C (électrons rétrodiffusés).

- si certaines fissures peuvent être attribuées à la manipulation de particules cassantes, la photo 7.4b montre l'intersection de deux fissures. La première (1 sur la photo) traverse toute la particule et peut être d'origine mécanique, tandis que la seconde (2 sur la photo) ne met en jeu qu'une partie des feuillets initiaux et ne peut être d'origine mécanique.

- des figures d'exfoliations peuvent être observées (Photos 7.5 a et b).

Les fissures ont une extension observable l'ordre de 10 à 50 μm sur les grandes particules. Leur ouverture est constante, de l'ordre de 100 nm.

Les modifications observées à l'échelle macroscopique peuvent donc se développer à l'échelle microscopique. Il reste cependant à les confirmer par d'autres méthodes. Les courbes de distribution granulométrique devraient pouvoir nous renseigner sur les modifications de forme et de taille. A partir des isothermes d'adsorption de gaz, les fissures ne seront prises en compte que comme surface externe car leur ouverture sort de l'échelle de la mésoporosité. Si l'exfoliation, observée très localement, est relativement développée, elle devrait engendrer des mésopores de type biseau détectable par désorption d'azote à 77K.

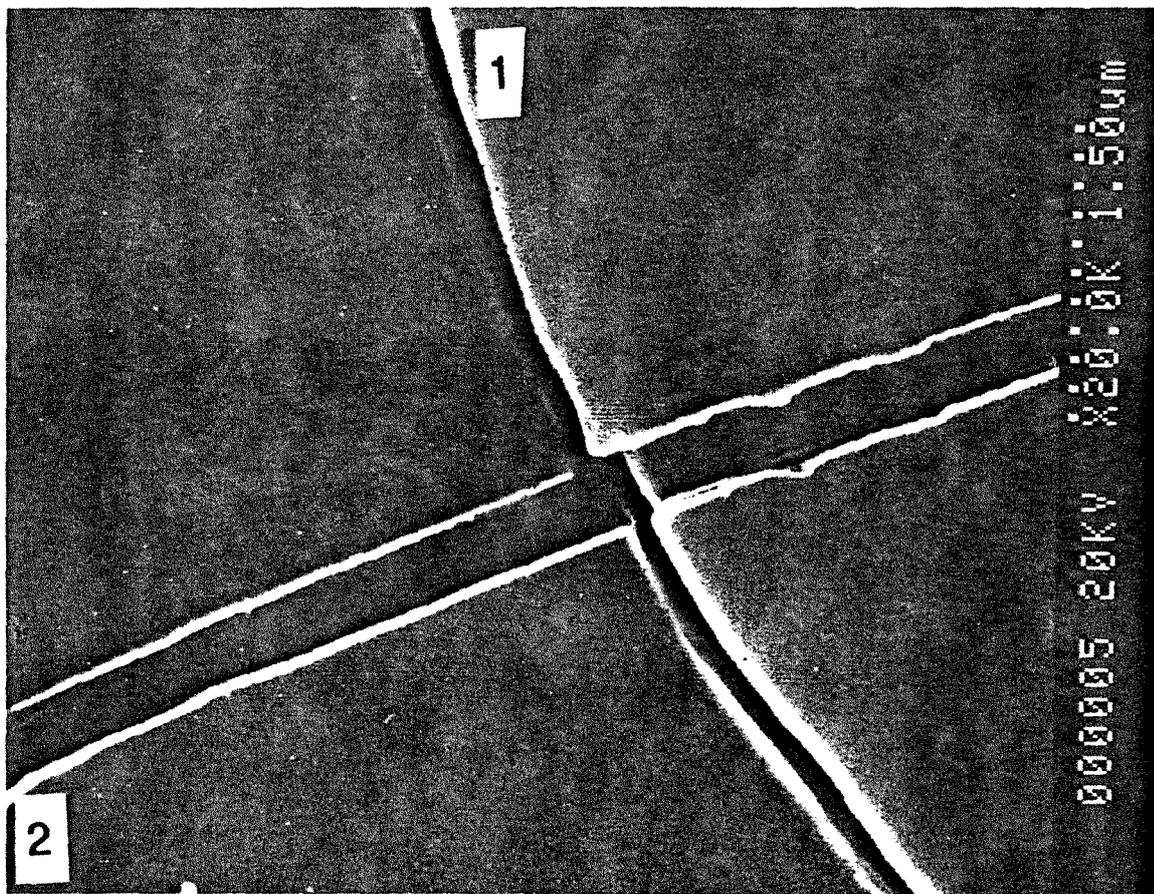
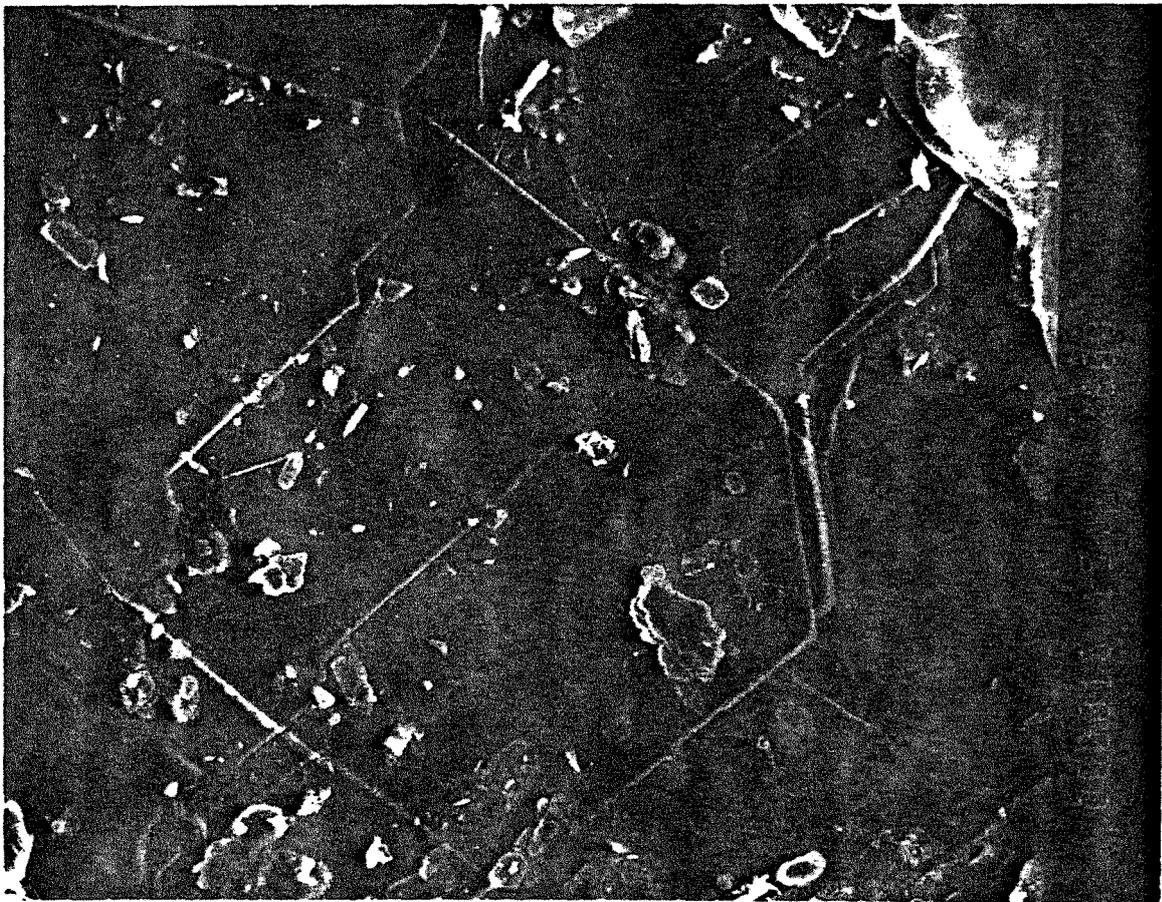
7.2.2.2. Granulométrie

7.2.2.2.1. Analyse par sédimentation libre

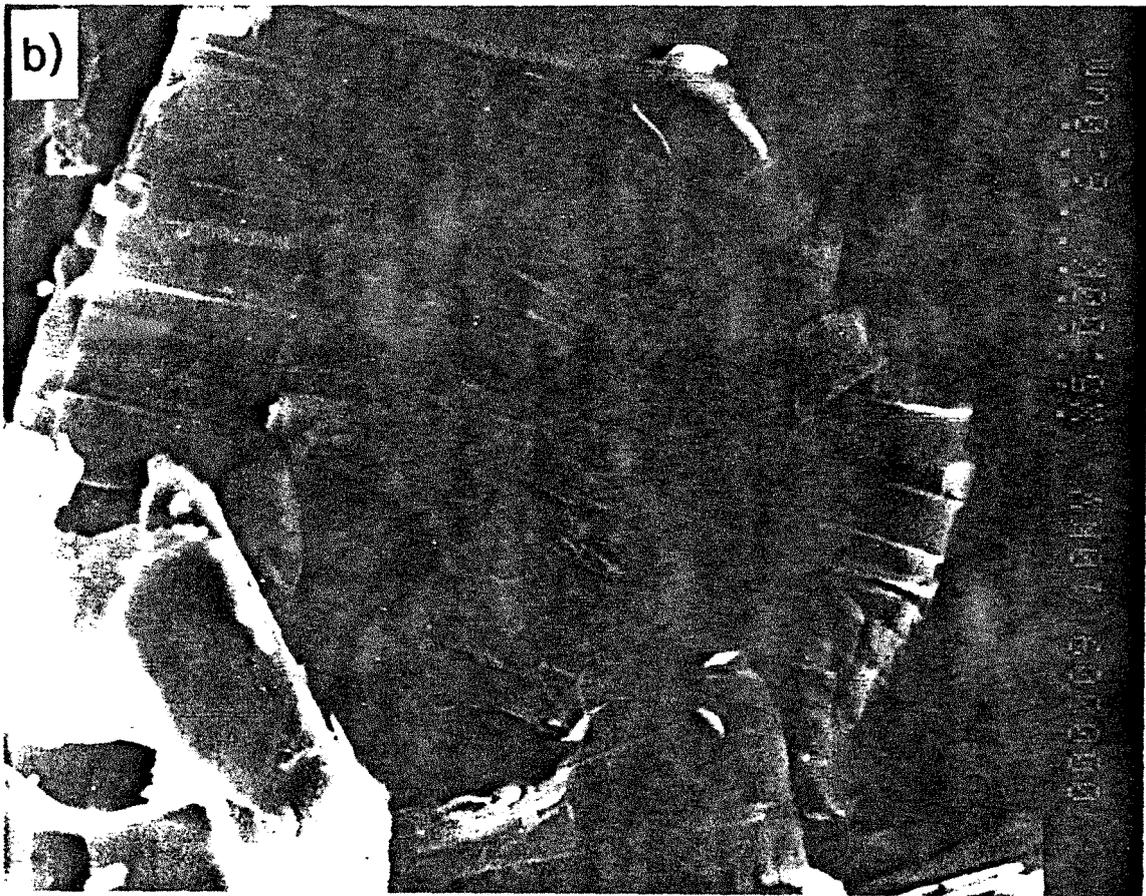
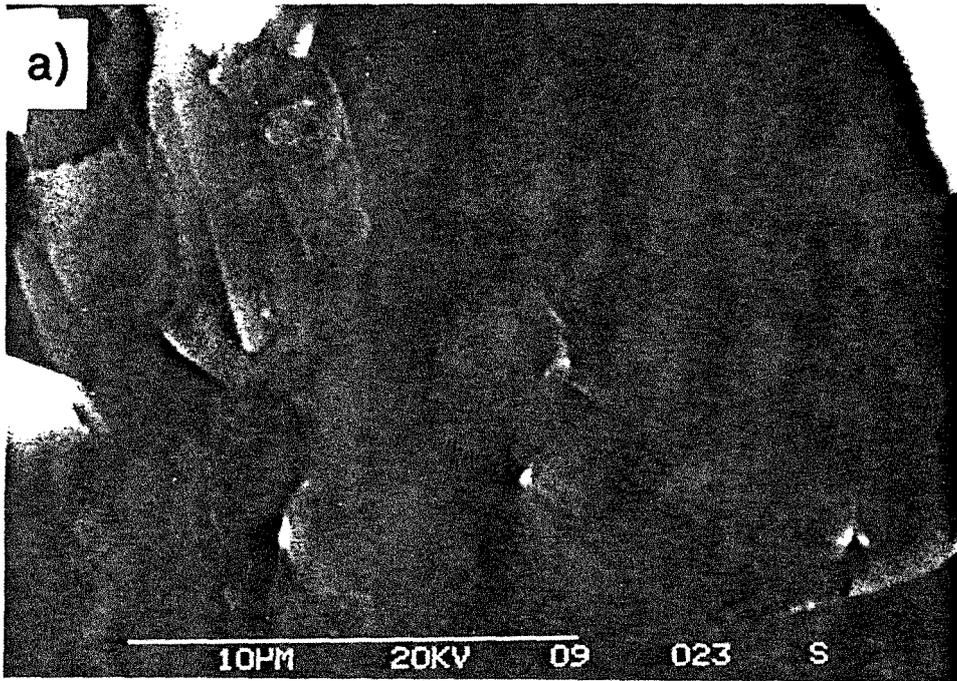
Les courbes obtenues par la méthode de sédimentation ont été réalisées à un pas de 100°C. Elles sont présentées figure 7.19. Les différents paramètres mesurés à partir de ces courbes sont consignés dans le tableau 7.3. Jusqu'à 700°, la distribution de taille n'évolue pas. A 800°C, quelques modifications apparaissent dans le domaine des petites tailles. L'échantillon calciné à 900°C présente un comportement particulier : la courbe obtenue présente un profil typique de floculation. L'ajout de dispersant permet de retrouver le profil observé à partir de l'échantillon calciné à 800°C, montrant que la floculation est liée à des variations de charge superficielle des particules. Les échantillons calcinés à 1000 et 1100°C sont peu différents de l'échantillon calciné à 800°C.

L'analyse de la colonne 5 du tableau 7.3 montre que les courbes sont symétriques par rapport au d_{50} sauf pour l'échantillon calciné à 1100°C. Cela indique que toutes les particules de l'échantillon calciné à 900°C participent à la floculation et, pour l'échantillon calciné à 1100°C, la taille moyenne des grosses particules n'a que peu évolué alors que le nombre de petites particules a diminué. Nous avons là un indice de frittage qui se traduit par le collage des petites particules sur les plus grosses ou entre elles.

Le degré d'étalement des courbes, estimé par le paramètre de la colonne 6, diminue avec la température de transformation mais varie peu pour les échantillons haute température.



Photos 7.4 : Microscopie électronique à balayage : talc géodique calciné à 1100°C.



Photos 7.5 : Microscopie électronique à balayage : exfoliation : a) talc 0083 calciné à 1100°C ; b) talc géodique calciné à 1100°C.

Echantillon	d ₂₀	d ₅₀	d ₈₀	$\frac{d_{80}+d_{20}}{2}$	$\frac{d_{80}-d_{20}}{d_{50}}$
Brut -> 700°C	4,8	10,5	18,5	11,7	1,3
800°C	5,6	12,0	18,0	11,8	1,0
900°C	12,0	13,5	16,0	14,0	0,3
1000°C	6,0	12,5	19,0	12,5	1,0
1100°C	6,6	11,5	19,0	12,8	1,1

Tableau 7.3 : Paramètres granulométriques mesurés par sédimentation libre à partir des échantillons 0083 calcinés à différentes températures.

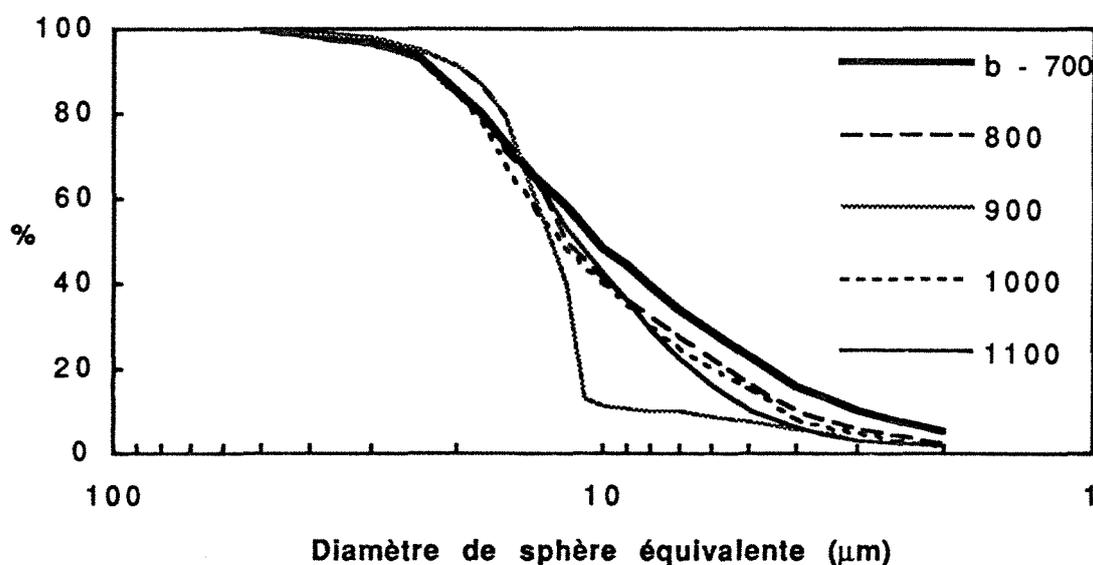


Figure 7.19 : Courbes de distribution granulométrique de l'échantillon 0083 calciné à différentes températures obtenues par sédimentation libre (b-700 = échantillons bruts et calcinés jusqu'à 700°C).

7.2.2.2. Analyse par diffraction laser

Les résultats obtenus par diffraction laser sont présentés figures 7.20 et 7.21. et tableau 7.4. Cette méthode met en évidence des tendances à l'agrégation que l'on peut comparer aux phénomènes de floculation observés par sédimentation. Les échantillons en cause sont ceux calcinés à 600, 700 et 750°C et dans une moindre mesure, ceux calcinés à 500 et 650°C. On peut remarquer que dans ce cas, les températures de calcination mises en causes sont celles de transformation de la chlorite. Dans tous les cas, l'ajout d'une dose de dispersant supplémentaire ou la modification de la dynamique d'agitation permet de retrouver le profil "standard". La

courbe de l'échantillon calciné à 1100°C est, comme en sédimentation, déplacée vers les fortes tailles. Il semble donc, que pour cette température, il y ait eu frittage de la poudre.

L'analyse du degré de symétrie montre que, dans tous les cas, il y a au moins un léger décalage vers les fortes tailles. Cela traduit soit une hétérogénéité de population de taille, c'est à dire une répartition en plusieurs familles de particules, soit une hétérogénéité de taille par particule ce qui est de toute façon le cas pour des phyllosilicates. En condition d'agrégation, les écarts deviennent spectaculaires, montrant l'hétérogénéité des populations de tailles.

Le paramètre d'étalement de la colonne 6 montre, comme par sédimentation, un ressèremement quand la température augmente. Contrairement à la floculation observée par sédimentation, l'agrégation entraîne l'augmentation de ce paramètre car la vitesse des particules est imposée par la dynamique de circulation du fluide porteur dans la cuve d'analyse. Cela se traduit par l'augmentation de la taille des particules (taille des floes).

Echantillon	d ₂₀	d ₅₀	d ₈₀	$\frac{d_{80}+d_{20}}{2}$	$\frac{d_{80}-d_{20}}{d_{50}}$
400°C	6,1	14,8	30,1	18,1	1,6
450°C	6,0	14,1	27,0	16,5	1,5
500°C	7,1	16,0	34,3	20,7	1,7
550°C	6,2	14,4	27,6	16,9	1,5
600°C	9,0	22,2	88,4	48,7	3,6
650°C	7,0	15,6	30,4	18,7	1,5
700°C	12,6	46,5	149	80,8	2,9
750°C	10,0	28,1	249	130,0	8,5
800°C	7,1	15,1	27,9	17,5	1,4
850°C	7,6	16,0	29,0	18,3	1,3
900°C	7,3	15,9	29,0	19,2	1,2
950°C	7,5	16,0	29,0	18,3	1,3
1000°C	7,3	16,5	32,6	20,0	1,5
1100°C	9,2	18,8	32,6	20,9	1,2

Tableau 7.4 : Paramètres granulométriques mesurés par diffraction laser à partir des échantillons 0083 calcinés à différentes températures.

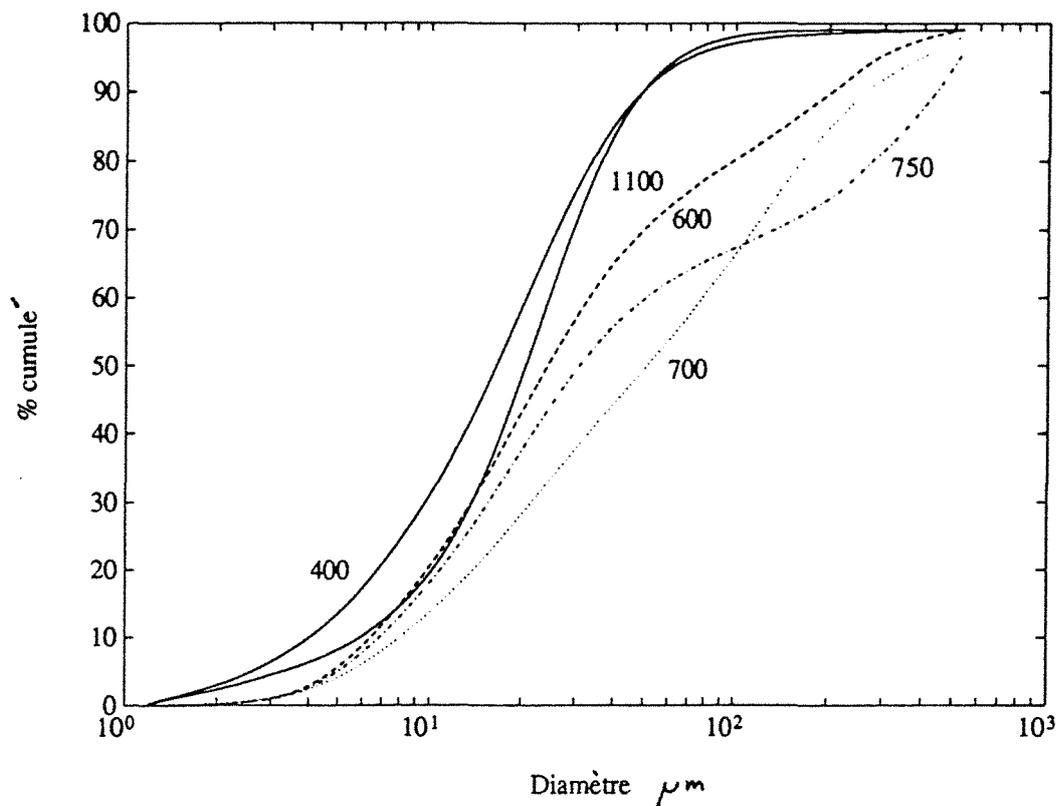


Figure 7.20 : Distributions granulométriques obtenues par diffraction laser à partir du talc 0083 calciné à différentes températures. Toutes ces analyses ont été réalisées avec les mêmes quantités de dispersant.

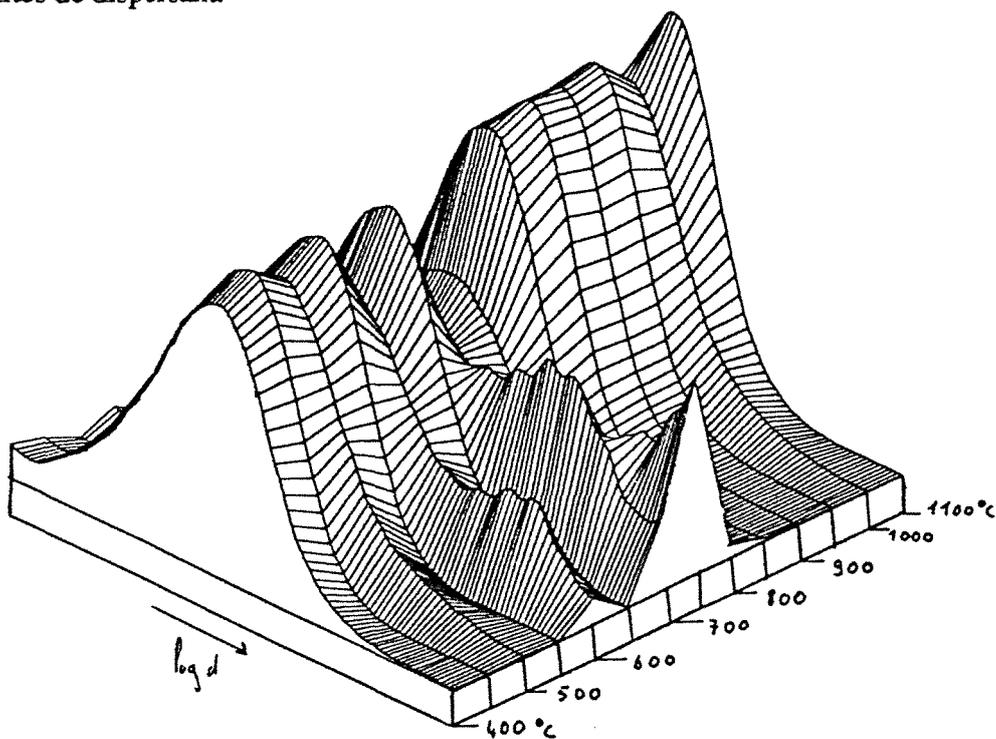


Figure 7.21 : Bloc diagramme représentant l'évolution de la distribution granulométrique en fonction de la température de calcination (Condition standard).

Les courbes obtenues peuvent être analysées en termes statistiques en ajustant les courbes de fréquence par des lois normales. Ces traitements ont été réalisés à partir des courbes ne montrant pas ou peu de phénomènes d'agrégation (pour 0083-700 et 750, les courbes défloculées ont été utilisées). Ces courbes peuvent en général être ajustées à l'aide de deux gaussiennes (dans un repère logarithmique). Les résultats sont reportés dans le tableau 7.5 ; les figures 7.22 et 7.23 donnent des exemples d'ajustement. Quand la mesure n'est pas perturbée par les phénomènes d'agrégation, les résultats sont relativement stables. A 1100°C, le diamètre moyen des deux classes est légèrement décalé vers des tailles supérieures. Cela peut être attribué au frittage.

La contribution de la première classe, huitième colonne de ce tableau, est constante, même après frittage. De manière assez surprenante, cette valeur est comparable au rapport surface latérale/surface totale déterminé par décomposition de l'isotherme d'adsorption d'argon à faible pression relative.

Echantillon	d_{m1}	σ_1	% ₁	d_{m2}	σ_2	% ₂	$\frac{\%_1}{\%_1 + \%_2}$
400°C	4,0	0,30	16,6	19,6	0,33	82,5	16,8
450°C	4,8	0,22	16,3	18,6	0,30	80,2	16,9
500°C	5,4	0,24	12,7	19,3	0,34	82,6	13,3
550°C	5,5	0,26	23,4	20,6	0,28	75,1	23,7
600°C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
650°C	5,5	0,22	18,0	20,7	0,30	79,7	18,4
700°C	6,5	0,26	9,8	20,7	0,35	78,6	12,5
750°C	5,6	0,25	18,4	20,9	0,30	78,9	18,9
800°C	5,1	0,25	15,9	19,3	0,28	80,8	16,4
850°C	5,4	0,25	15,3	20,4	0,28	82,7	15,6
900°C	5,6	0,27	15,9	21,1	0,27	79,9	16,6
950°C	6,4	0,26	14,7	21,1	0,27	81,0	15,4
1000°C	5,7	0,26	14,1	20,9	0,29	78,4	15,2
1100°C	7,2	0,26	14,1	24,0	0,25	80,5	14,9

Tableau 7.5 : Paramètres obtenus par ajustement des courbes de distribution granulométrique réalisées par diffraction laser. Modèle lognormal à base 10. Les modes sont donnés en coordonnée directe.

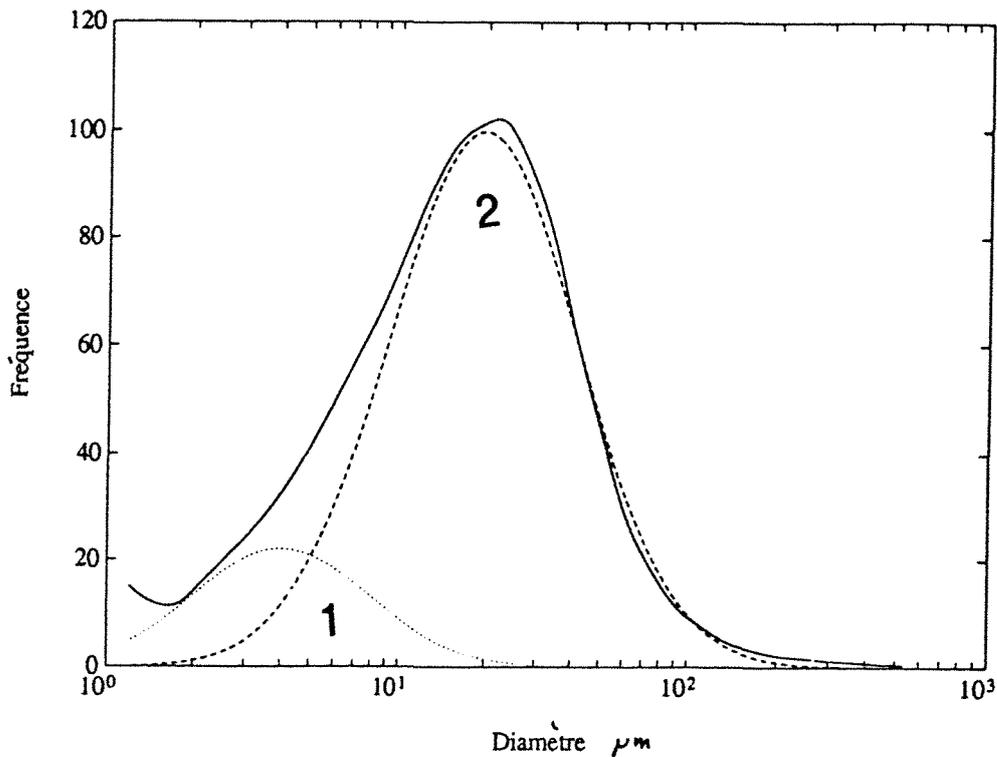


Figure 7.22 : Décomposition de la courbe de distribution granulométrique du talc 0083 calciné à 400°C (analyse réalisée par diffraction laser).

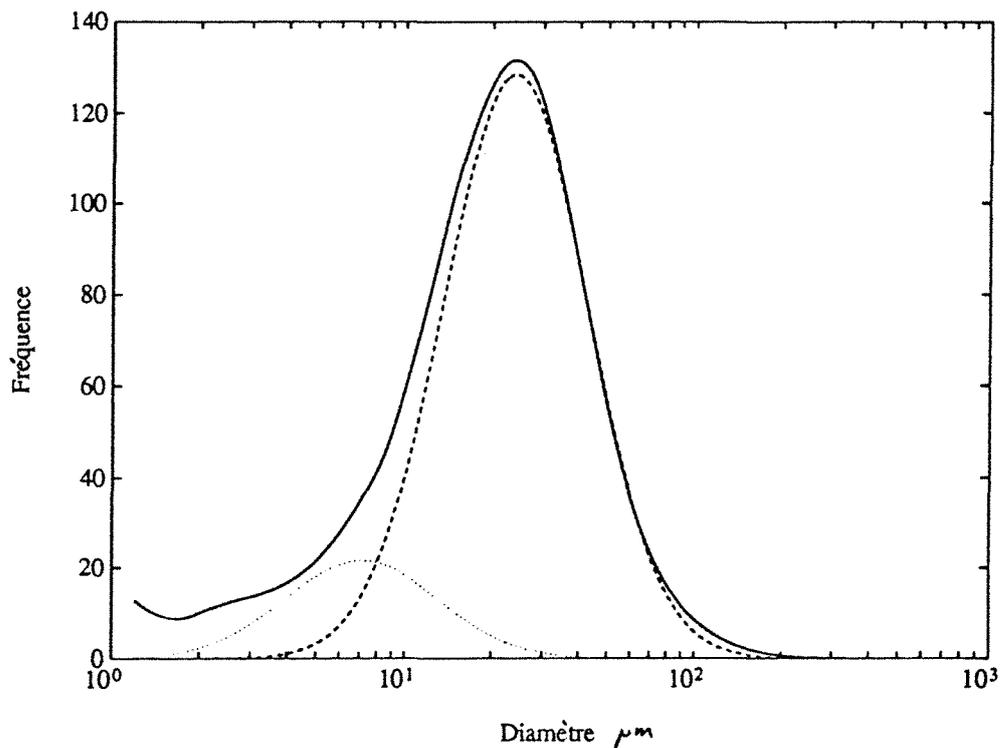


Figure 7.23 : Décomposition de la courbe de distribution granulométrique du talc 0083 calciné à 1100°C (analyse réalisée par diffraction laser).

7.2.2.2.3. Conclusions sur l'analyse granulométrique

Contrairement à ce qui était prévu, l'analyse granulométrique ne donne que peu d'informations quant aux variations de textures des échantillons talqueux calcinés. Seul l'échantillon traité à 1100°C a subi quelques modifications indiquant le frittage des particules.

Cependant, les deux méthodes mettent en évidence des différences de comportement des suspensions. La méthode par sédimentation montre que l'échantillon calciné à 900°C présente un phénomène de floculation. Par diffraction laser des phénomènes d'agrégation sont observés aux températures de transformation du feuillet mica de la chlorite. Il est surprenant de constater que les échantillons mis en cause sont différents pour les deux méthodes. Il semble qu'il faille invoquer des mécanismes distincts pour expliquer ces différences de comportement.

7.2.2.3. Analyse texturale et énergétique superficielle par adsorption d'azote et d'argon à 77K

L'analyse texturale a été réalisée par volumétrie point par point d'adsorption/désorption d'azote à 77K et par volumétrie d'adsorption en quasi-équilibre d'argon à 77K à très faible pression relative.

7.2.2.3.1. Volumétrie d'adsorption et de désorption d'azote à 77K

Les isothermes ont été réalisées sur les échantillons calcinés entre 700 et 1100°C et dégazés à 200°C. Les isothermes sont reportées sur les figures 7.24 et 7.25. Les résultats numériques des traitements par les méthodes BET et du t-plot sont consignés dans le tableau 7.6.

Les isothermes d'adsorption conservent toujours la même forme. Par contre, l'hystérèse à la désorption augmente à partir de 850°C, indiquant la modification de la mésoporosité. Ces variations restent cependant de faible amplitude.

Les variations de surface et de volume microporeux sont à peine significatives sauf à 1100°C où le frittage provoque la diminution de la surface spécifique de 32%. Les constantes énergétiques BET diminuent de 700 à 900°C, température à partir de laquelle les valeurs se stabilisent.

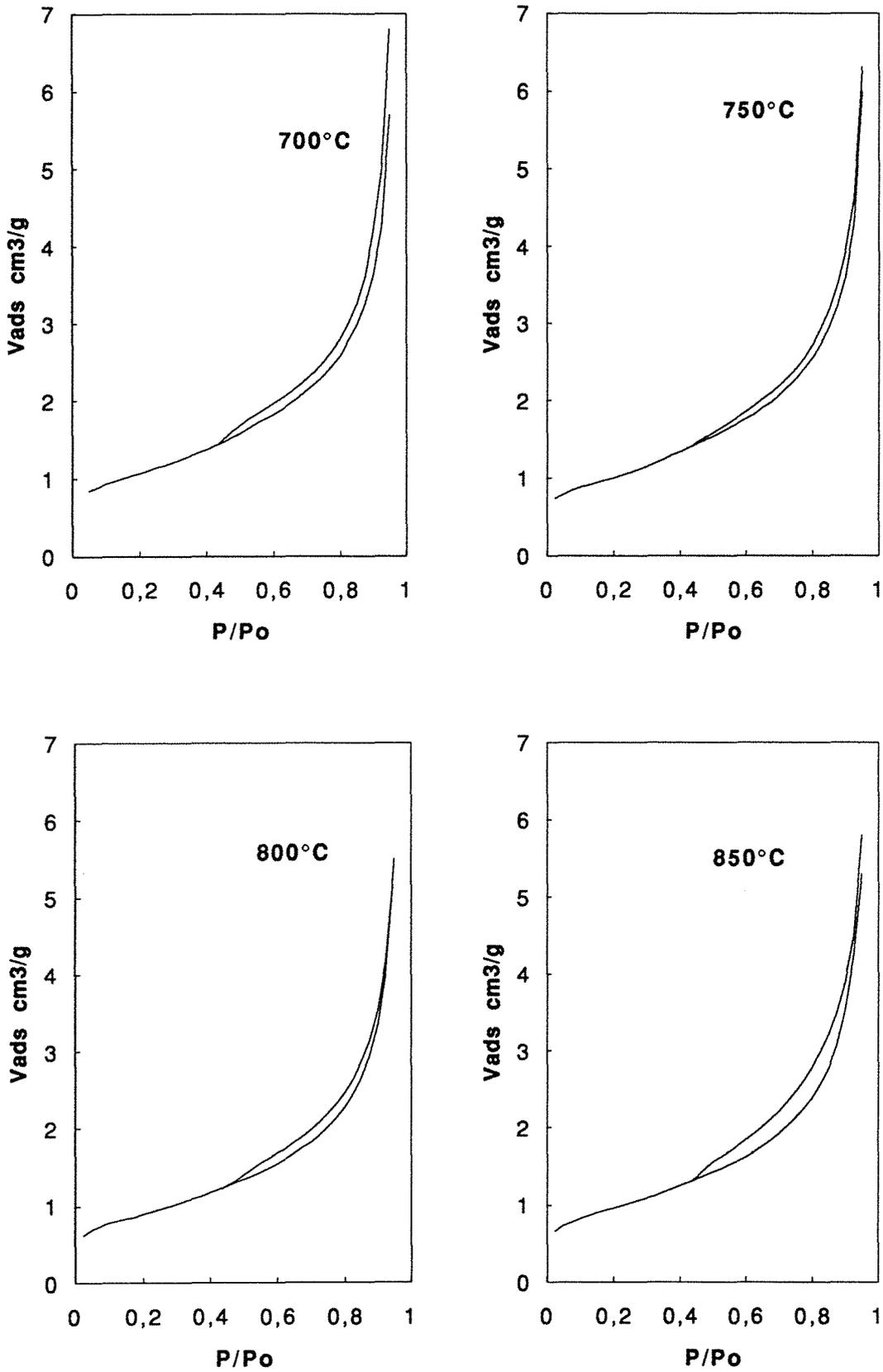


Figure 7.24 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K réalisées à partir du talc 0083 calciné entre 700 et 850°C.

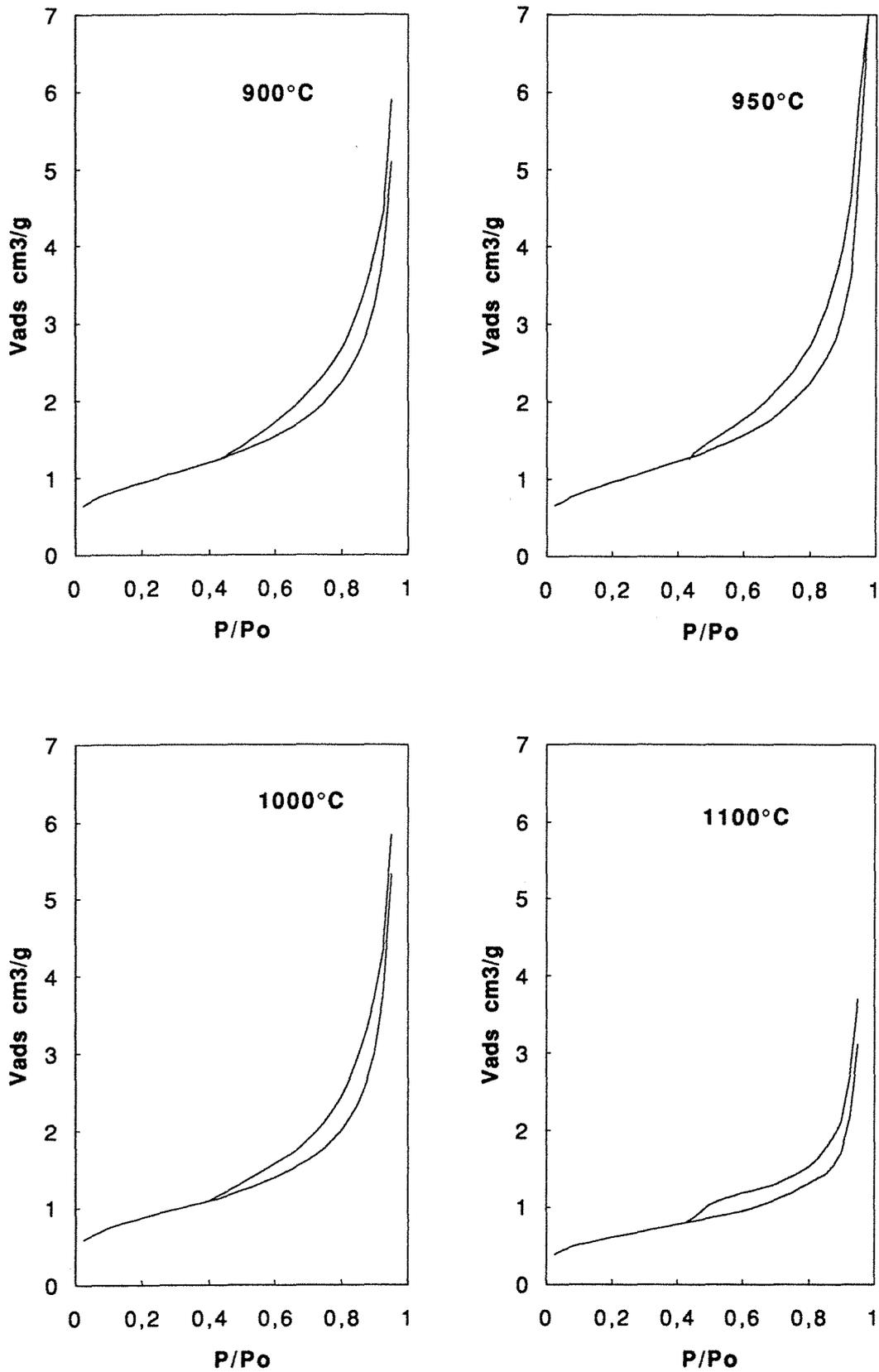


Figure 7.25 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K réalisées à partir du talc 0083 calciné entre 900 et 1100°C.

Température °C	C BET	V mono cm ³ /g STP	S BET m ² /g	Vmicro cm ³ /g STP	S hors micro m ² /g
700	364	0,86	3,75	0,25	2,9
750	228	0,82	3,58	0,17	2,9
800	212	0,72	3,16	0,10	2,9
850	158	0,79	3,43	0,13	3,0
900	116	0,78	3,40	0,15	2,8
950	139	0,79	3,43	0,15	2,8
1000	113	0,72	3,16	0,13	2,6
1100	133	0,49	2,16	0,10	1,8

Tableau 7.6 : Résultats des traitements BET et t-plot à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77K sur les échantillons de talc 0083 calcinés entre 700 et 1100°C.

Les courbes de distribution de mésopores (Figure 7.26) sont calculées à partir de la branche de désorption et en considérant un modèle de pores à parois parallèles. Ces courbes montrent une augmentation du volume de mésopores de forte taille (>300Å). Cependant, rien ne permet de conclure quant à une éventuelle exfoliation.

7.2.2.3.2. Volumétrie continue d'adsorption d'argon à 77K

Les isothermes ont été réalisées sur les échantillons calcinés entre 750 et 1100°C et dégazés à 200°C. Les isothermes dérivées par rapport à ln P/Po et les résultats numériques sont reportés figure 7.27 et tableau 7.7.

Les isothermes dérivées présentent un maximum correspondant à l'adsorption sur les surfaces basales du talc à ln P/Po = -4 pour l'échantillon calciné à 750°C. Le maximum se déplace vers des soussaturations plus faibles en valeur absolue à 800 et 850°C pour disparaître à 900°C. Cela traduit un déplacement des énergies d'interactions normales que l'on retrouve dans l'évolution des constantes énergétiques BET (tableau 7.7).

Température °C	C BET	Vmono cm ³ /g STP	S m ² /g
750	54	1,06	3,92
800	46	0,78	2,88
850	36	0,88	3,25
900	31	0,90	3,35
950	33	0,85	3,17
1000	32	0,80	2,98
1100	33	0,55	2,03

Tableau 7.7 : Résultat du traitement BET des isothermes d'adsorption d'argon à 77K réalisées sur le talc 0083 calciné entre 750 et 1100°C.

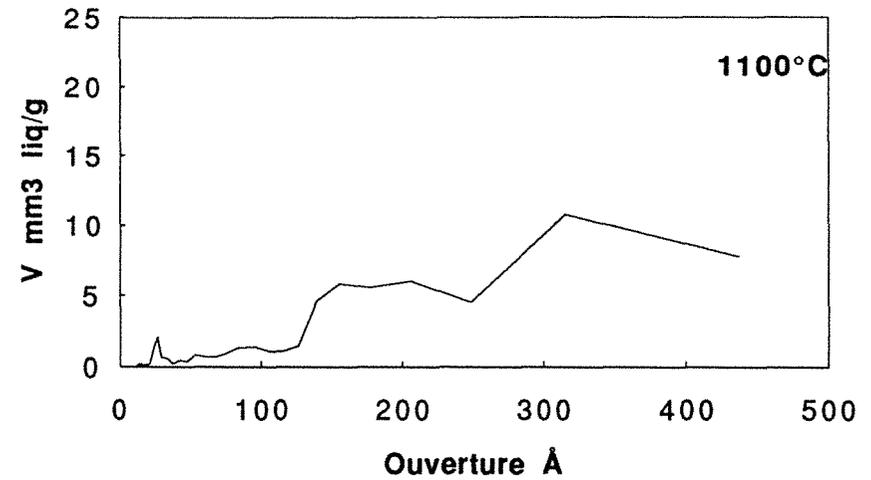
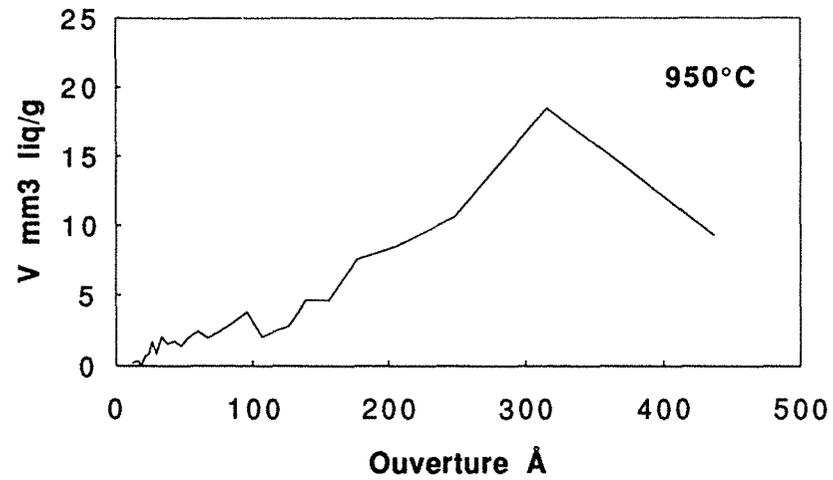
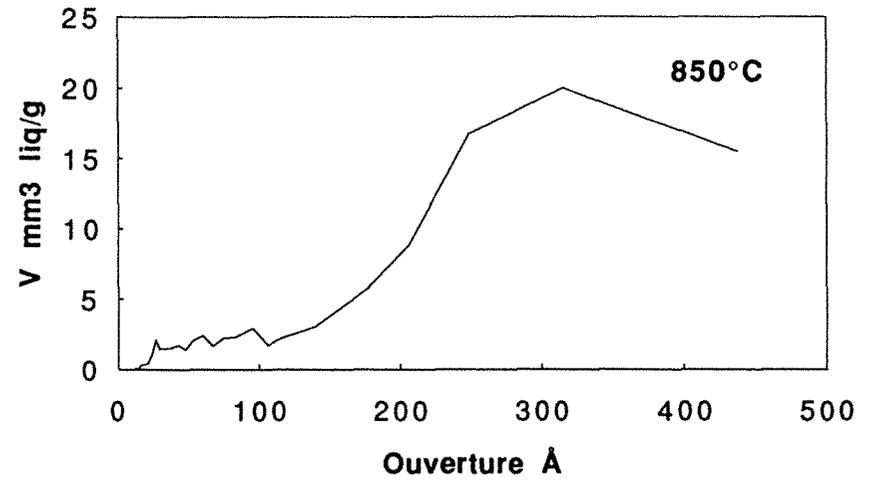
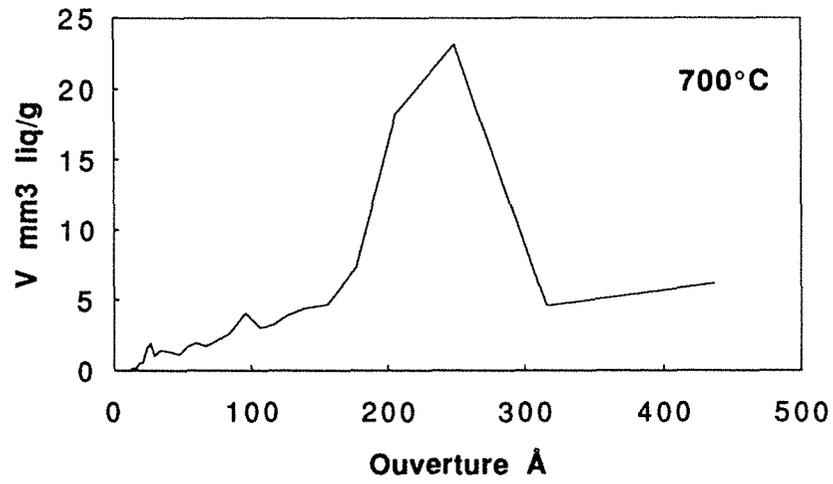


Figure 7.26 : Courbe de distribution des mésopores du talc 0083 calciné à 700, 850, 950 et 1100°C.

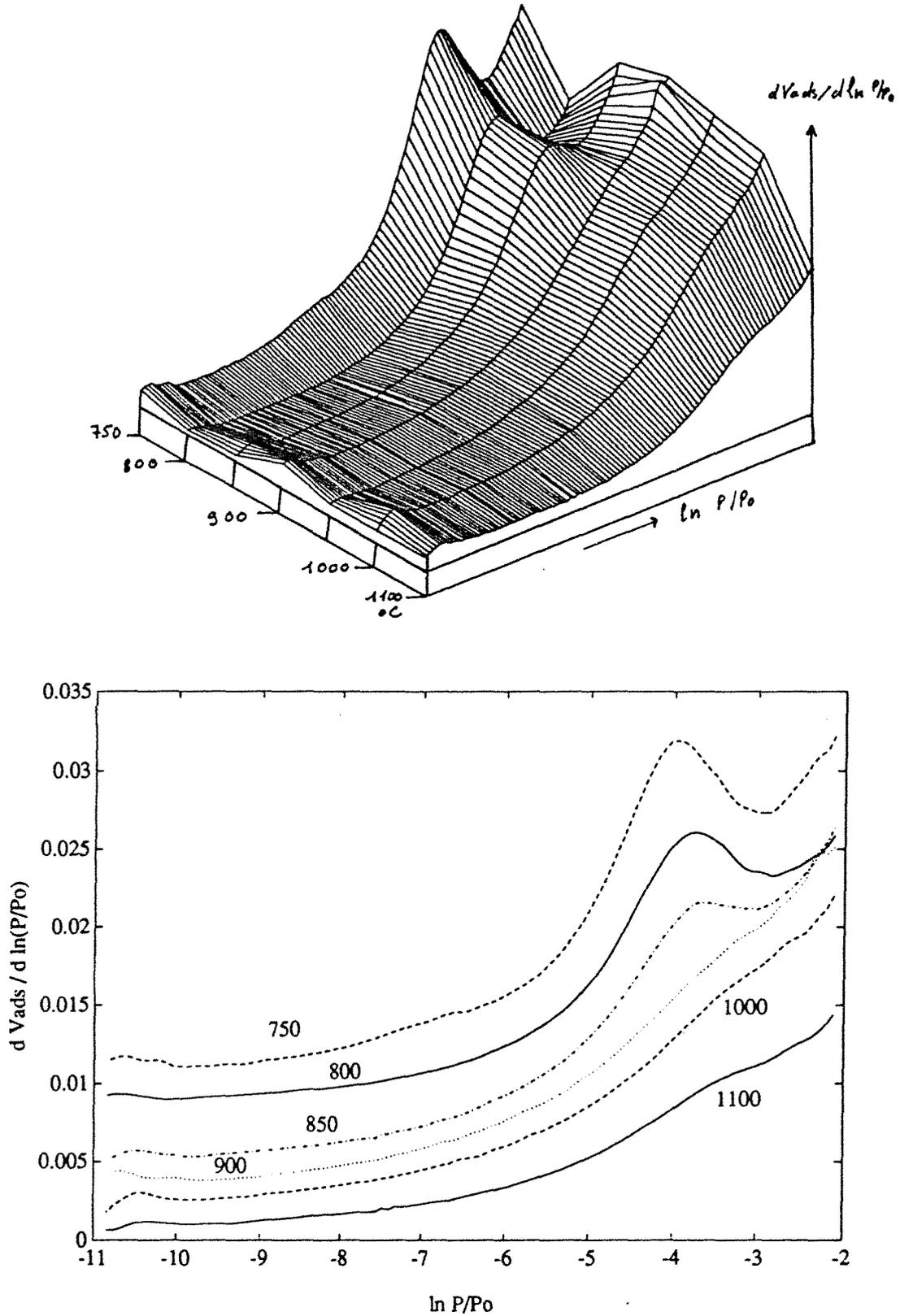


Figure 7.27 : Isothermes dérivées d'adsorption d'argon à 77K sur le talc 0083 calciné entre 750 et 1100°C.

Les surfaces spécifiques, comme les constantes énergétiques BET, évoluent de la même manière qu'avec les isothermes d'adsorption d'azote. Afin d'analyser les propriétés énergétiques superficielles pour tous les échantillons, les isothermes ont été traitées suivant la méthode décrite en annexe 5, en calculant par moindres carrés la courbe de distribution des énergies d'interaction. Les résultats sont reportés figure 7.28.

Les courbes obtenues indiquent la présence de sites de forte énergie (micropores détectés par adsorption d'azote). La classe de faible énergie (9,5 kJ/mole) correspondant aux surfaces basales est relativement homogène à 750°C et devient plus large à 800°C, indiquant l'augmentation de l'hétérogénéité énergétique de ces surfaces. Après calcination à haute température, les sites de faibles énergies sont divisés en deux classes relativement larges, la première vers 9,5 kJ/mole et la seconde vers 8,7 kJ/mole. Une troisième classe apparaît à des énergies d'interactions plus faibles mais elle reste mal définie car elle se situe à la limite de calcul de la méthode.

7.2.2.3.3. Conclusions sur les résultats d'adsorption de gaz

L'analyse texturale par adsorption d'azote à 77K montre que **la surface géométrique des grains de talc calciné entre 700 et 750°C présente peu de variations**. La surface spécifique hors micropores (comme le volume microporeux) reste pratiquement constante jusqu'à 1000°C puis diminue de **30%** lorsque le frittage intervient. Aucune variation conséquente n'apparaît dans le domaine des mésopores.

L'adsorption d'azote et d'argon montre que l'énergie de surface des échantillons déshydroxylés et recristallisés diminue. Cela se manifeste par la **perte de l'homogénéité de la distribution énergétique des surfaces basales**. Le chapitre 8.2 montrera qu'il en est de même pour les échantillons de chlorite calcinés au delà de 800°C.

7.2.2.4 Conclusions sur la texture du talc calciné

Les résultats obtenus à partir des différentes méthodes montrent que la géométrie des grains de talc n'est pas modifiée tant que la température de calcination n'excède pas 1000°C. Au delà de cette température, le frittage augmente la granulométrie moyenne de la poudre calcinée au détriment des particules les plus fines et provoque la diminution de la surface spécifique.

Le talc calciné à 1000 et 1100°C présente des fissures au sein des particules. Ces fissures ont une ouverture de l'ordre de 100 nm et peuvent résulter de fentes de retrait lors du refroidissement des échantillons en sortie de four et de chocs mécaniques secondaires à cause de la perte du caractère élastique du talc. Cependant, le développement de ces fissures n'augmente pas de manière significative la surface spécifique de l'échantillon.

La distribution énergétique superficielle des plans basaux du talc, initialement pratiquement homogène, devient hétérogène lors de la déshydroxylation et de la recristallisation. Cette hétérogénéité va dans le sens du développement de sites de faibles énergies.

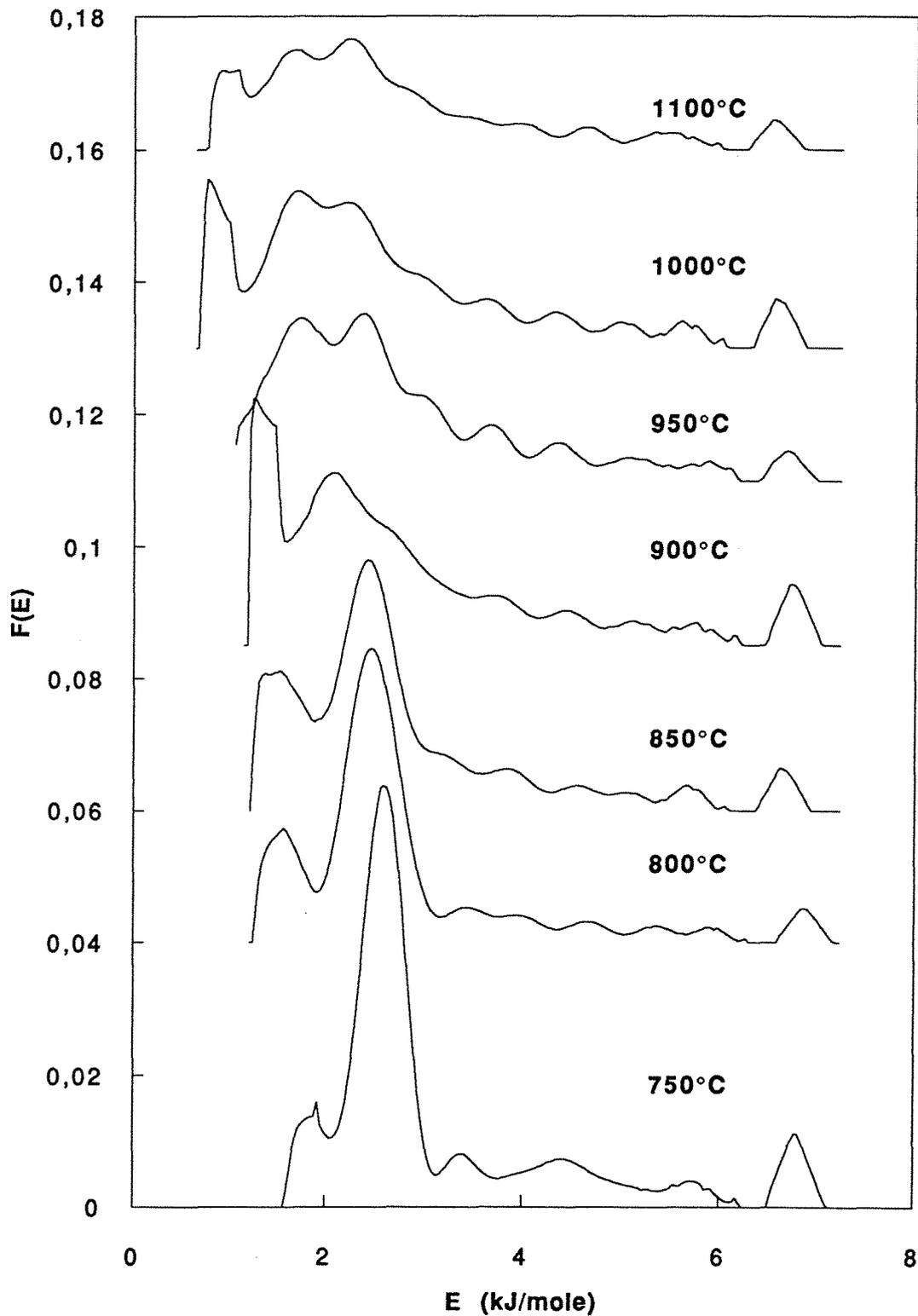


Figure 7.28 : Distribution des énergies superficielles normales calculées à partir des isothermes d'adsorption d'argon à 77K sur le talc calciné entre 750 et 1100°C. L'axe des abscisses est exprimé sous la forme $E = E_r - E_l$ où E_r est l'énergie réelle du site et E_l l'énergie de liquéfaction de l'argon à 77K ($\approx 6,7$ kJ/mole).

7.2.3. Comportement des suspensions de talc calciné

Le comportement des suspensions de talc calciné a été analysé en immergeant le talc pendant 30 jours à 30°C et en établissant les courbes pH-potentiel ζ des produits obtenus après calcination.

7.2.3.1. Stabilité en milieu confiné

Les poudres ont été équilibrées dans l'eau distillée deux fois pendant 30 jours à 30°C et en réacteur fermé. Les suspensions sont ensuite analysées en mesurant le pH d'équilibre puis solides et liquides sont séparés par centrifugation. Le fer et de l'aluminium en solution ont été dosés tandis que les fractions solides ont été analysées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge en transmission.

Les résultats des dosages sont présentés tableau 7.8. Le pH augmente à partir de 600°C et est maximal à 700 et 800°C. Il rediminue à partir de 900°C pour atteindre des valeurs proches du pH d'équilibre du produit initial non calciné.

Les concentrations de magnésium en solution diminuent à partir de 600°C, en relation avec l'augmentation du pH. La figure 7.29 montre que ces points se rapprochent de la limite de solubilité du magnésium en solution. La solubilité du magnésium est la plus faible lorsque le talc est calciné à 1100°C. Par contre, de l'aluminium passe en solution à partir de 900°C.

T°C	[Mg] mg/l	[Al] mg/l	pH
0	1.54	0	7.6
400	1.40	0	7.8
500	1.63	0	7.5
600	0.76	0	8.2
700	0.85	0	8.8
800	1.44	0	8.7
900	2.44	0	8.4
1000	2.41		7.8
1100	0.90		7.2

Tableau 7.8 : Concentration en magnésium et en fer et pH des solutions de confinement du talc 0083 calciné à différentes températures.

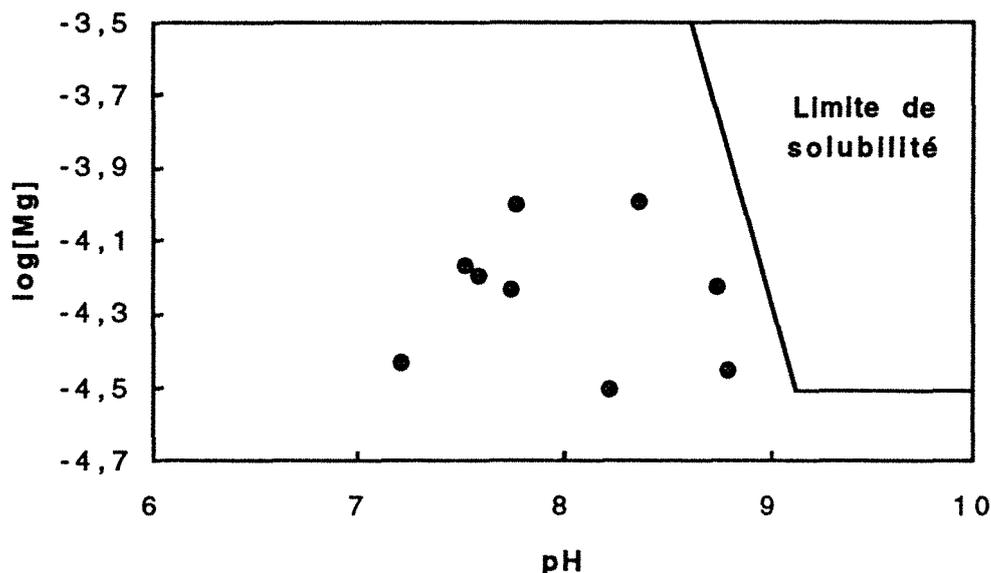


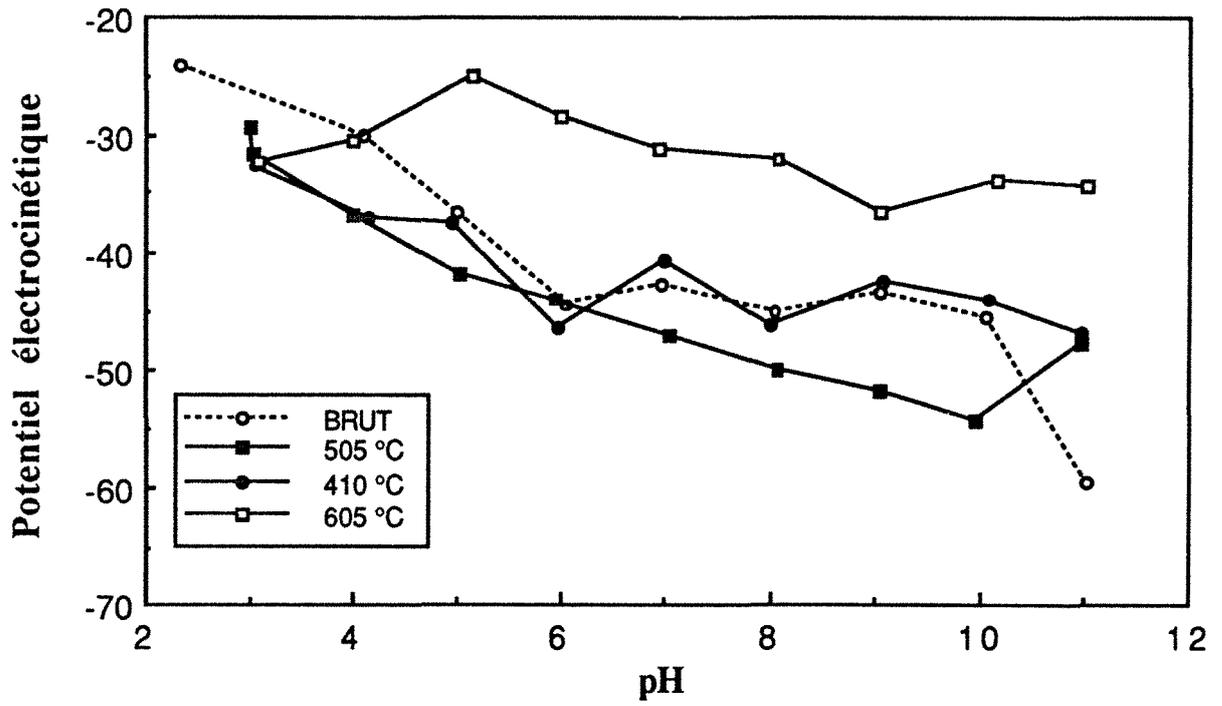
Figure 7.29 : Diagramme de stabilité du magnésium passé en solution pendant l'immersion du talc 0083 calciné entre 400 et 1100°C (avec un pas de 100°C).

Les diffractogrammes X montrent que les fractions solides ne présentent pas de modifications structurales. Les interférogrammes infrarouge indiquent l'augmentation de l'eau physisorbée et chimisorbée. Ce phénomène a été mentionné au paragraphe 7.1.2.3. lors de l'analyse des hydroxyles résiduels. L'intensité du massif d'eau entre 3700 et 3200 cm^{-1} diminue à 1100°C. Cela n'est peut être qu'une conséquence de la diminution de la surface spécifique résultant du frittage des poudres.

7.2.3.2. Potentiels électrocinétiques

Les diagrammes pH-potentiel ζ ont été établis en solution NaCl 10^{-2} molaires. Les courbes sont présentées figure 7.30. Elles ne montrent pratiquement pas d'évolution jusqu'à 500°C. A 600 et 700°C, on observe une remontée des courbes vers des potentiels moins négatifs. Ce comportement est en partie lié à la présence de chlorite (voir chapitre § 8.3.3.2.). Il est cependant étonnant de constater que les suspensions majoritairement talqueuses aient un comportement de chlorite calcinée. La diffusion de l'eau de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite le long des surfaces du talc est peut être à l'origine de modifications de la chimie de surface de ce dernier. Il serait cependant intéressant de vérifier si ce phénomène intervient dans le cas d'un talc pur : ce comportement serait alors l'expression de modifications de la nature et de la concentration des groupements superficiels du talc.

a)



b)

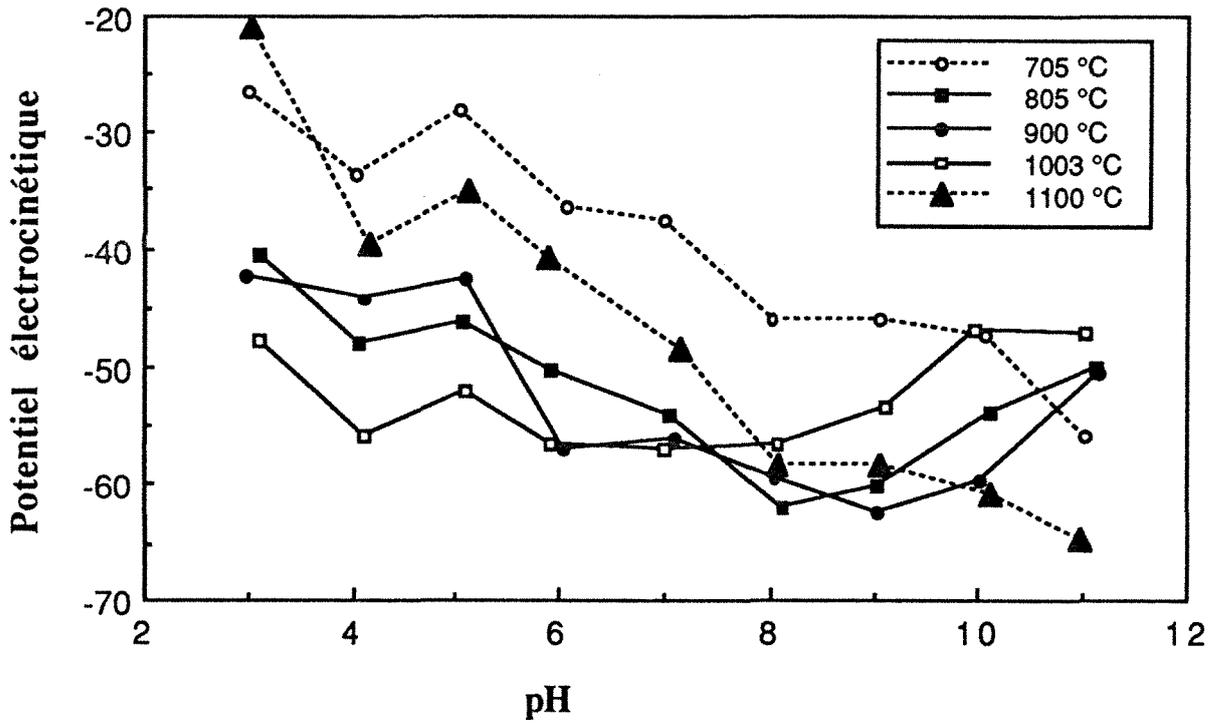


Figure 7.30 : Diagrammes pH-potentiel électrocinétique du talc 0083 calciné à différentes températures.

Les courbes redescendent à partir de 800°C pour atteindre des potentiels de -60 mV vers les pH d'équilibre. Entre 800 et 1000°C, on observe l'influence de l'oxyde de magnésium par la remontée des courbes à pH basique. Ce phénomène disparaît à 1100°C. Les potentiels observés aux pH acides montrent que les surfaces sont plus proches de la silice (théoriquement de l'ordre de 2,2) que de l'enstatite (théoriquement de l'ordre de 3 à 4). A 1100°C, le potentiel devient moins négatif à pH acide indiquant vraisemblablement l'augmentation de l'influence de l'enstatite en surface. Il est possible que le changement de comportement observé à 1100°C soit en relation avec la transition de phase enstatite / protoenstatite.

7.2.4. Conclusions sur les modifications physicochimiques du talc calciné

Les principales modifications observées lors de la déshydroxylation du talc et de sa recristallisation en enstatite et en silice sont des modifications de couleurs et de texture :

La calcination entraîne la coloration du talc calciné sous l'effet de la modification du statut du fer. A 900°C, la désorganisation du réseau entraîne une perte de luminance importante et une augmentation concomitante de l'opacité.

Les modifications texturales les plus importantes sont le développement de fissures et l'exfoliation. Cependant, ces deux phénomènes ne provoquent pas d'augmentation conséquentes de la surface spécifique. Le frittage a lieu entre 1000 et 1100°C, entraînant une diminution de surface spécifique de 30%.

Enfin, la modification des sites de surfaces provoque des variations de potentiel électrocinétique qui permettent d'expliquer les phénomènes d'agrégation observés par diffraction laser lorsque la quantité de défloculant n'est pas augmentée entre 600 et 750°C. Par contre, la floculation observée lors de l'analyse granulométrique par sédimentation de l'échantillon calciné à 900°C n'est pas expliquée.

7.3. Conclusions sur les transformations du talc sous l'effet de la température

L'étude du talc de Trimouns calciné entre 700 et 1100°C montre que **la déshydroxylation débute entre 750 et 800°C**. A cette température, la réaction est déjà de l'ordre de 45%. Les produits de recristallisation sont l'enstatite et de la silice amorphe, invisible par diffraction des rayons X mais mise en évidence par spectroscopie RMN du ^{29}Si . Cependant, **des défauts de cristallisation** peuvent être mis en évidence par RMN. Les ions silicium correspondants présentent une organisation intermédiaire entre le talc et l'enstatite. Ils disparaissent à 1100°C.

L'enstatite recristallise sous deux formes : l'orthoestatite (enstatite s.s.) et la protoestatite. Entre 1000 et 1100°C, une transition de phase entraîne l'augmentation de la quantité de protoestatite aux dépens de l'orthoestatite. Cependant, les deux phases sont toujours présentes à 1100°C.

Aux défauts de cristallisation peuvent être associés **deux familles d'hydroxyles résiduels**. Les premiers, dont le nombre d'onde est 3666 cm^{-1} , sont intraparticulaires et peuvent être attribués à des Si-OH dans un environnement de magnésium. Les seconds, Si-OH isolés de nombre d'onde 3745 cm^{-1} sont en majorité intraparticulaires et les quelques hydroxyles externes présentent un caractère basique. Les deux familles d'hydroxyles sont pratiquement éliminées après calcination à 1100°C.

La déshydroxylation du talc et sa recristallisation fait **perdre au talc ses propriétés élastiques** initiales : les particules deviennent cassantes et des **fissures** apparaissent. Une partie de ces fissures peuvent être attribuées à des phénomènes de retrait lors du refroidissement ; la manipulation des poudres entraîne sans aucun doute le développement de fissures supplémentaires.

Finalement, la calcination du talc n'engendre **pas de variations importantes de la surface spécifique** tant que la poudre n'est pas frittée. Ce phénomène intervient entre 1000 et 1100°C et provoque une chute de la surface spécifique de 30%.







Légende des figures

Liste des symboles

00C : mélange commercial 00C
 0083 : mélange commercial 0083
 An : Anatase
 A : Apatite
 C : Chlorite
 Ce : Composé à base de cérium
 CN : Chlorite Noire
 CV : Chlorite Verte
 D : Dolomie
 E : Enstatite
 F.H. : Feuille Hydroxyde
 F.M. : Feuille 2:1 ou Feuille Mica
 F : Forstérite
 Mn : Oxy-hydroxyde de Mn
 NC : brut non calciné
 Q : Quartz
 S : Spinelle
 T : Talc
 TPA : Température et pression
 ambiantes

DRX : Code des couleurs

 Talc
 Chlorite
 Enstatite
 Protoenstatite
 Forstérite
 Spinelle
 Autres phases



8. ETUDE DES MODIFICATIONS DE LA



CHLORITE PAR TRAITEMENT THERMIQUE

La littérature concernant le comportement de la chlorite sous l'effet de traitements thermiques est relativement succincte. Les modifications structurales, texturales et superficielles de la chlorite ont donc été étudiées de manière plus détaillée que pour le talc. Pour cela, deux chlorites ont été utilisées :

- la chlorite verte sous forme de poudre et sous forme d'esquilles centimétriques ;
- la chlorite noire sous forme de poudre.

Les lots de chlorite verte ne sont pas totalement homogènes et la quantité de talc varie de 0 à quelques %. L'étude d'échantillons calcinés sous forme d'esquilles peut paraître anecdotique par rapport au sujet général de ce mémoire. Il est cependant apparu nécessaire de vérifier si les différences de profils des thermogrammes traduisent effectivement des variations cristallochimiques.

Ce chapitre est scindé en trois grandes parties. La première concerne l'étude des propriétés cristallochimiques de la chlorite calcinée à différentes températures. Dans la seconde partie, les propriétés énergétiques superficielles et texturales de la chlorite calcinée seront étudiées à partir des techniques d'adsorption à l'interface solide / gaz. La dernière partie concerne l'analyse de la coloration, l'opacité, la granulométrie et le comportement en suspension des poudres calcinées.

8.1. Modifications cristallochimiques de la chlorite calcinée

Comme cela fut le cas avec le talc, les thermogrammes présentent un décalage en température entre la calcination dynamique et la calcination à l'équilibre (Figure 8.1). Lors de la calcination au four, la déshydroxylation du feuillet hydroxyde débute à 500°C, ce qui est légèrement inférieur à la température obtenue par ATVTC, et est terminée 550°C. Pour cette réaction, l'écart de température entre les thermogrammes réalisés au four pendant 2h00 et l'ATG (2°/mn) est de l'ordre de 60°C. Le passage entre la déshydroxylation du feuillet hydroxyde et la déshydroxylation du feuillet mica est réalisé de manière continue. La déshydroxylation du feuillet mica s'accélère entre 700 et 750°C lors de la calcination au four ; le phénomène est décalé de 40°C par rapport à l'ATG. Finalement, comme on devait s'y attendre, c'est l'ATVTC qui donne les températures de transformation les plus proches de celles que l'on observera lors des calcinations au four.

Afin de d'analyser les modifications cristallochimiques de la chlorite calcinée, différentes méthodes spectroscopiques ont été mises en œuvre :

- la diffraction des rayons X pour l'étude des transformations à l'échelle de la maille cristalline ;
- la spectroscopie infrarouge pour l'étude à l'échelle des interactions interatomiques ;
- les spectroscopies UV-Visible, résonance magnétique nucléaire et résonance paramagnétique électronique pour l'étude à l'échelle atomique du fer, du silicium et de l'aluminium.

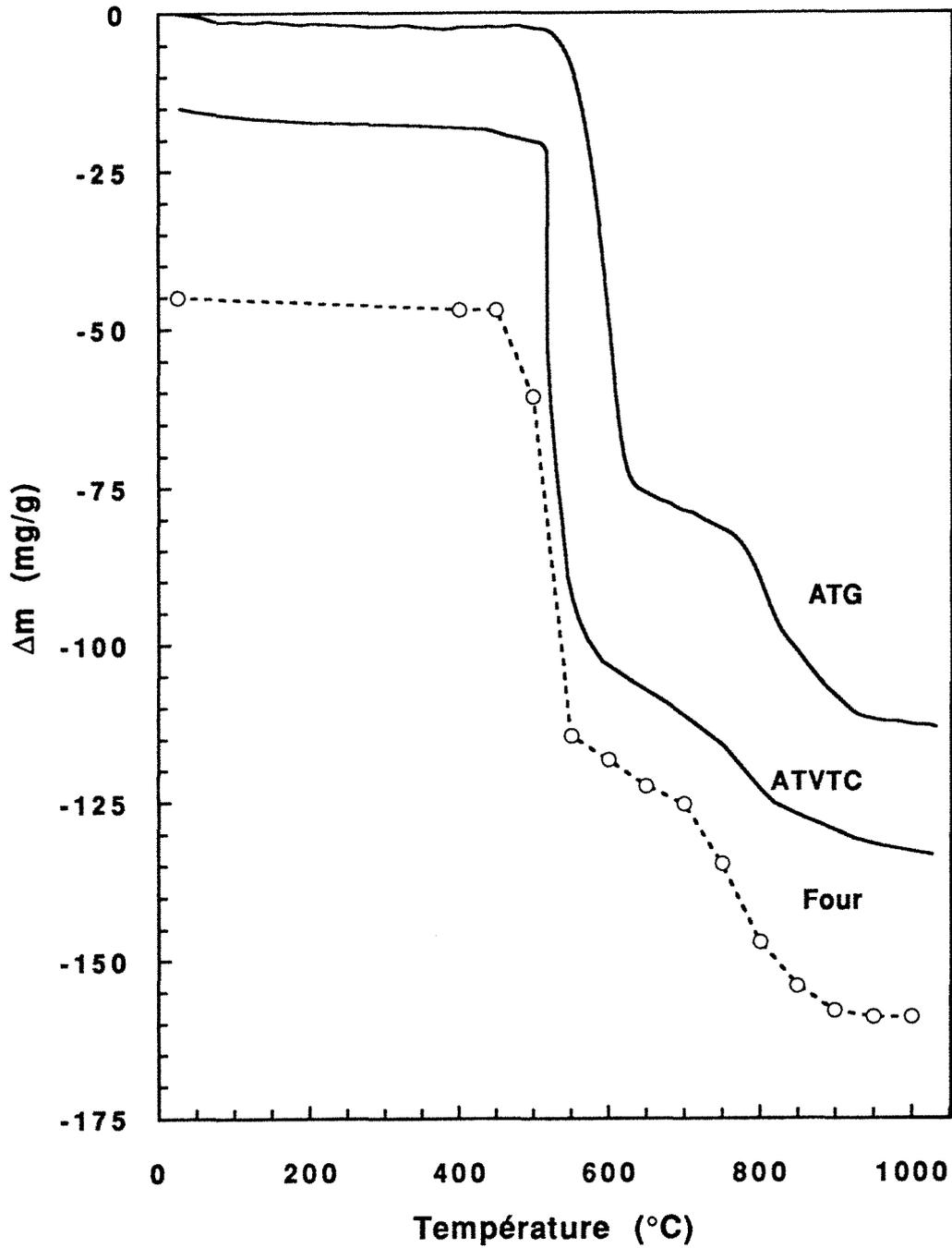


Figure 8.1 : Thermogrammes de la Chlorite Noire obtenus par ATG (2°/mn), ATVTC, et calcination au four pendant 2h00.

8.1.1. Diffraction des rayons X

8.1.1.1. Déshydroxylation du feuillet hydroxyde

Les transformations de la chlorite, aux températures de déshydroxylation du feuillet hydroxyde, ont été observées sur les échantillons calcinés au four, sous forme de poudre et sous forme de plaquettes ainsi que par calcination sous vide de la chlorite noire et acquisition in situ des spectres à différentes températures.

8.1.1.1.1. Les poudres sorties du four

Les spectres des figures 8.2 et 8.3 montrent que les premières transformations de la chlorite ont lieu à partir de 500°C. Ces transformations sont terminées entre 500 et 550°C. La chlorite calcinée entre 550 et 700°C ne présente alors plus d'évolution importante. La déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite entraîne donc la formation d'une phase minérale stable sur un domaine de température de 200°C. Entre 700 et 750°C le début de la déshydroxylation du feuillet mica engendre de nouvelles transformations.

Les transformations observées sont similaires pour les deux séries CV et CN. Elles se traduisent par :

- **l'apparition d'une raie vers 27 Å.** Cette raie sera notée (00,1/2) afin de conserver l'indexation initiale de la chlorite. Elle correspond à la formation d'une surstructure irrégulière du feuillet initial à 14 Å comme l'avaient soulignée Brindley et Chang (1974). Un massif large vers 9,4 Å, superposé à la réflexion (001) du talc, apparaît de la même manière et correspond à la troisième harmonique de la réflexion à 27 Å. Comme le montrent les figures 8.3a et 8.4, l'intensité de la réflexion à 27 Å varie selon les échantillons : elle est plus importante pour CV600 que pour CN600. Ces deux raies disparaissent entre 700 et 750°C.

- **le déplacement des raies vers de plus faibles équidistances** (Tableaux 8.1 et 8.2, Figures 8.5 a et b). Le changement d'équidistance est réalisé de manière brusque entre 450 et 500°C pour la chlorite verte alors que pour la chlorite noire, seule la réflexion (001) présente une variation brutale tandis que les réflexions (004) et (005) varient de manière plus lente. Les réflexions basales de la chlorite verte restent relativement rationnelles, ce qui n'est pas le cas de la chlorite noire pour laquelle l'équidistance mesurée à partir de la raie (001) reste toujours inférieure à l'équidistance calculée à partir des raies (004) et (005). L'interstratification de talc, de vermiculite ou de mica (De Parseval, 1992) avec cette chlorite ne semble donc pas affectée par la déshydroxylation du feuillet hydroxyde. Au delà de 500°C, de faibles variations interviennent (l'équidistance d_{003} a été observée invariante).

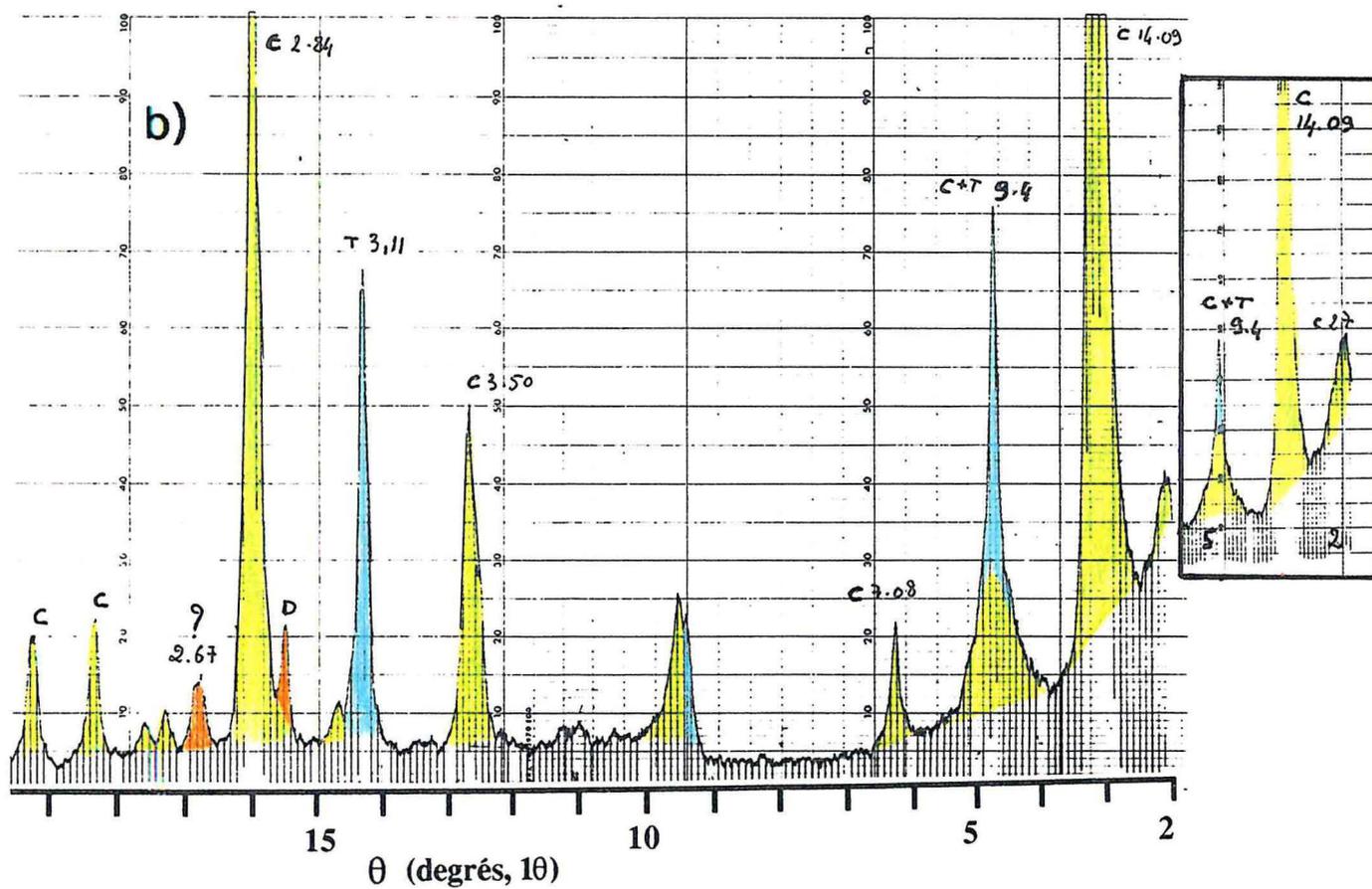
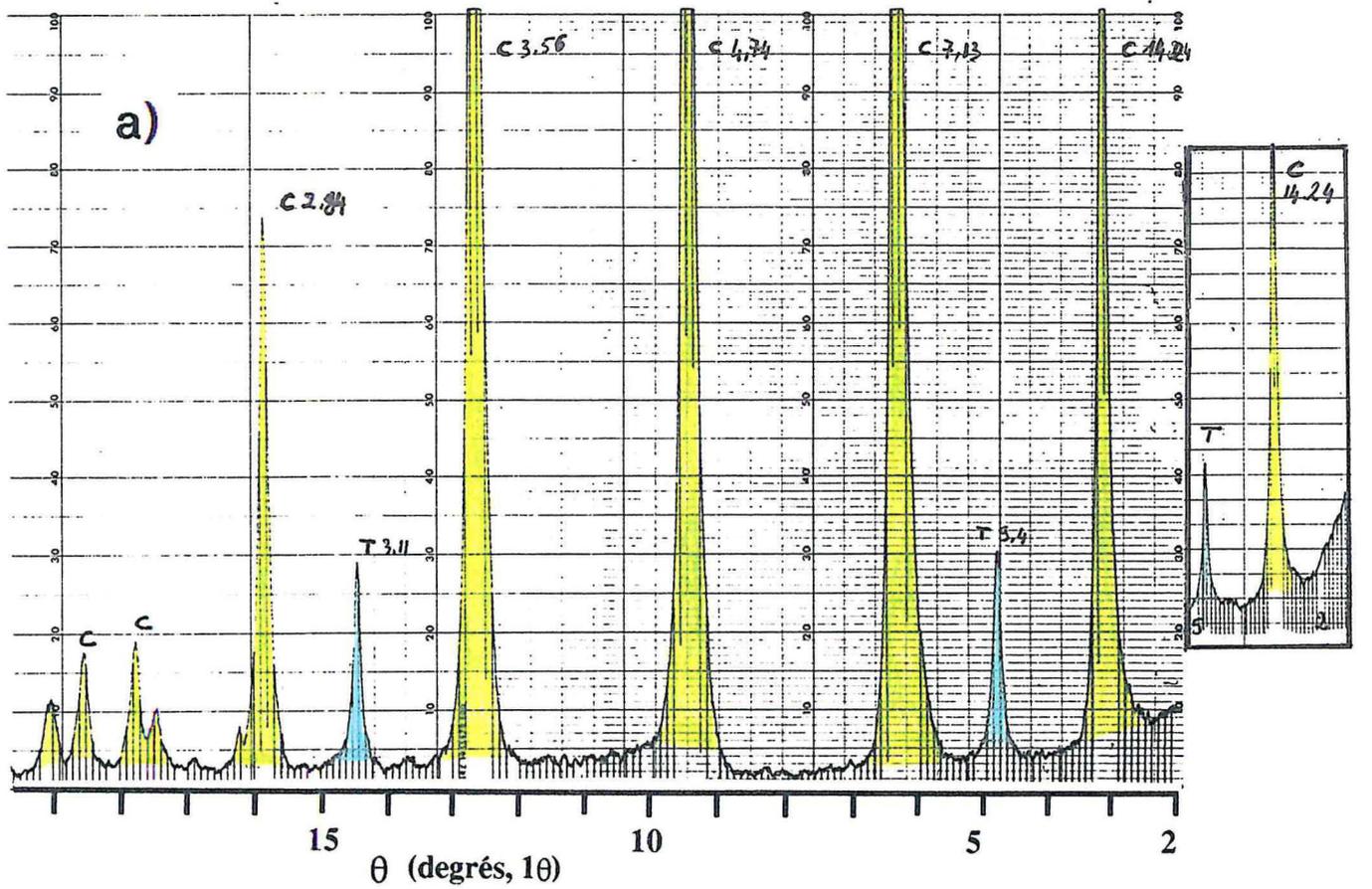


Figure 8.2 : Diffractogramme X de la Chlorite Verte calcinée a) à 450°C et b) à 500°C.

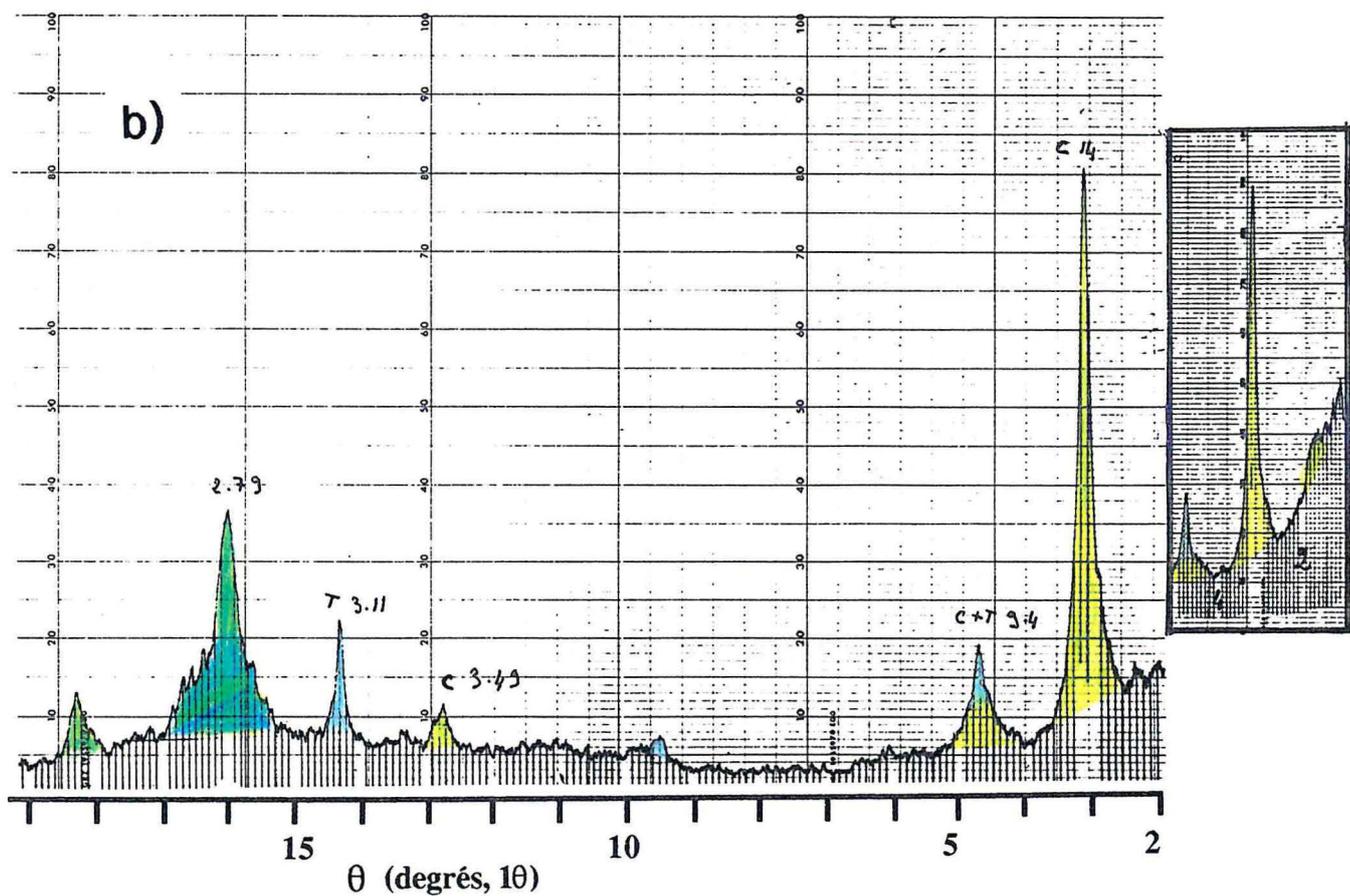
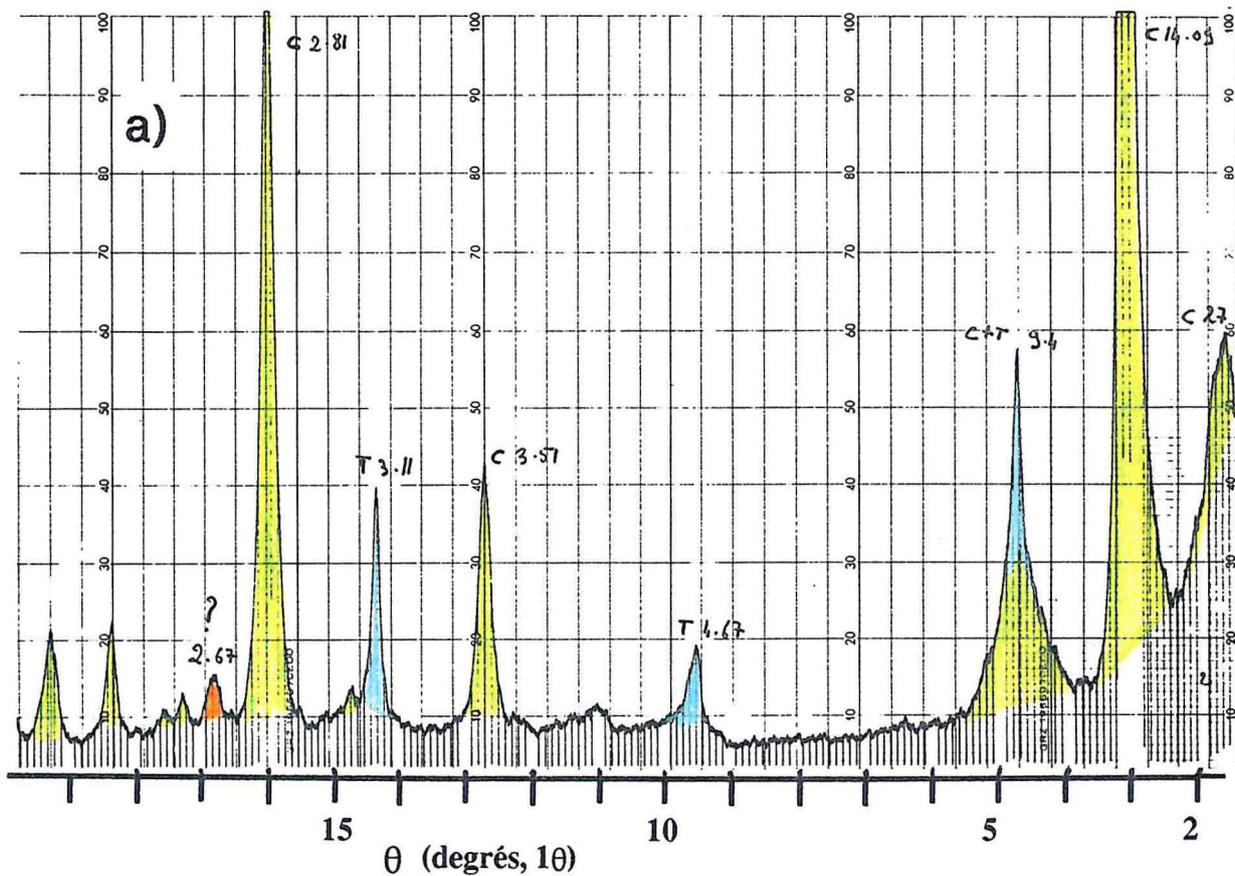


Figure 8.3 : Diffractogramme X de la Chlorite Verte calcinée a) à 600°C et b) à 750°C.

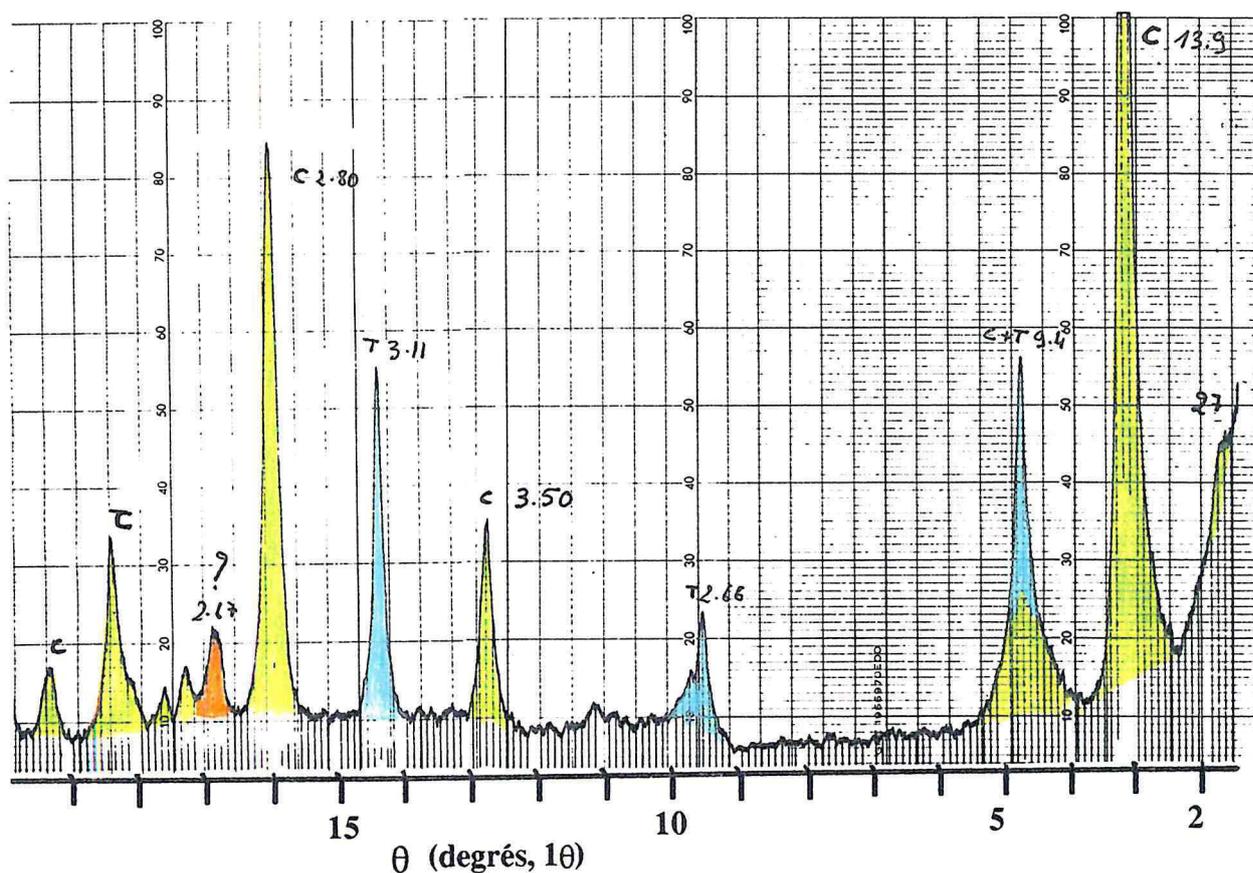


Figure 8.4 : Diffractogramme X de la Chlorite Noire calcinée à 600°C.

- des variations d'intensité des différentes réflexions basales (Tableaux 8.3 et 8.4, Figure 8.6) se traduisant par l'augmentation de l'intensité de la raie (001), la quasi disparition des raies (002) et (003), la diminution de la raie (004) et la stabilité de la raie (005). La figure 8.7 montre cependant, que la raie (005) n'évolue pas de manière continue comme la raie (004) mais disparaît au profit d'une nouvelle raie qui doit être considérée comme étant la dixième harmonique de l'interstratification.

- l'atténuation et la disparition des raies non basales indiquant que des transformations ont eu lieu selon le plan (a,b) du minéral. Deux nouvelles raies apparaissent à 2,66 et 1,70 Å. S'il est possible de les attribuer à de l'hématite, la raie à 2,66 apparaît lors des essais sous vide (voir § 8.1.1.1.4.) où c'est la magnétite qui devrait se former.

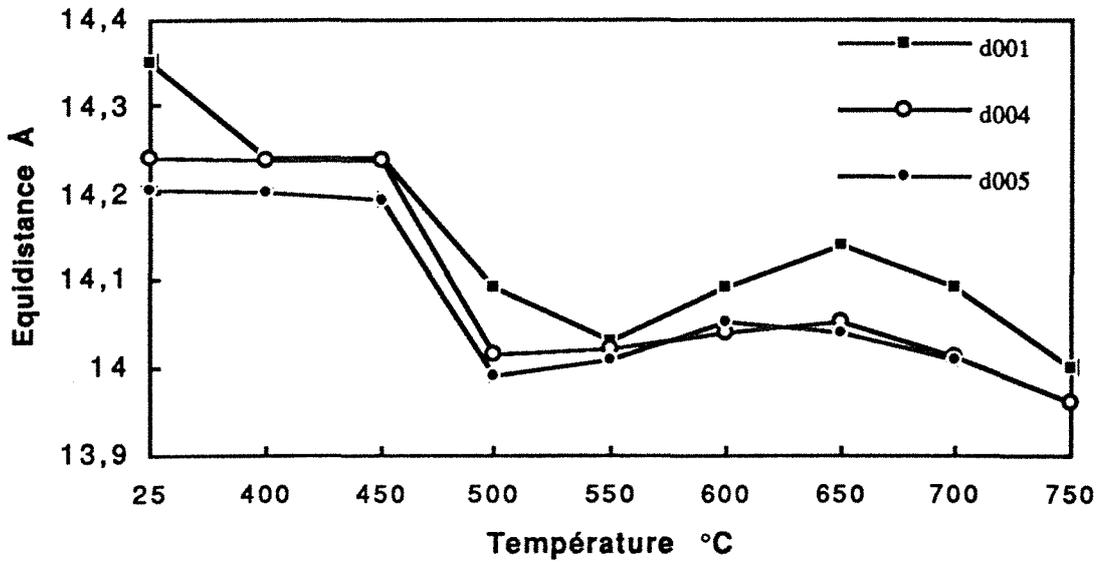
Température °C	d 001 Å	d 002 Å	d 003 Å	d 004 Å	d 005 Å
NC	14,35	7,14	4,74	3,560	2,841
400	14,24	7,13	4,74	3,559	2,840
450	14,24	7,13	4,74	3,559	2,838
500	14,09	7,08	nm	3,504	2,798
550	14,03			3,505	2,802
600	14,09			3,510	2,810
650	14,14			3,513	2,808
700	14,09			3,503	2,802
750	14,00			3,490	nm

Tableau 8.1 : Variations des équidistances basales mesurées sur les cinq premières raies basales de la Chlorite Verte.

Température °C	d 001 Å	d 002 Å	d 003 Å	d 004 Å	d 005 Å
NC	14,06	7,07	7,73	3,540	2,834
400	13,99	7,04	4,72	3,536	2,833
450	14,02	7,04	4,72	3,532	2,829
500	13,80			3,537	2,815
550	13,80			3,496	2,807
600	13,86			3,501	2,803
650	13,80			3,491	2,809
700	13,80			3,498	2,803
750	13,80			3,489	2,793

Tableau 8.2 : Variations des équidistances basales mesurées sur les cinq premières raies basales de la Chlorite Noire.

a)



b)

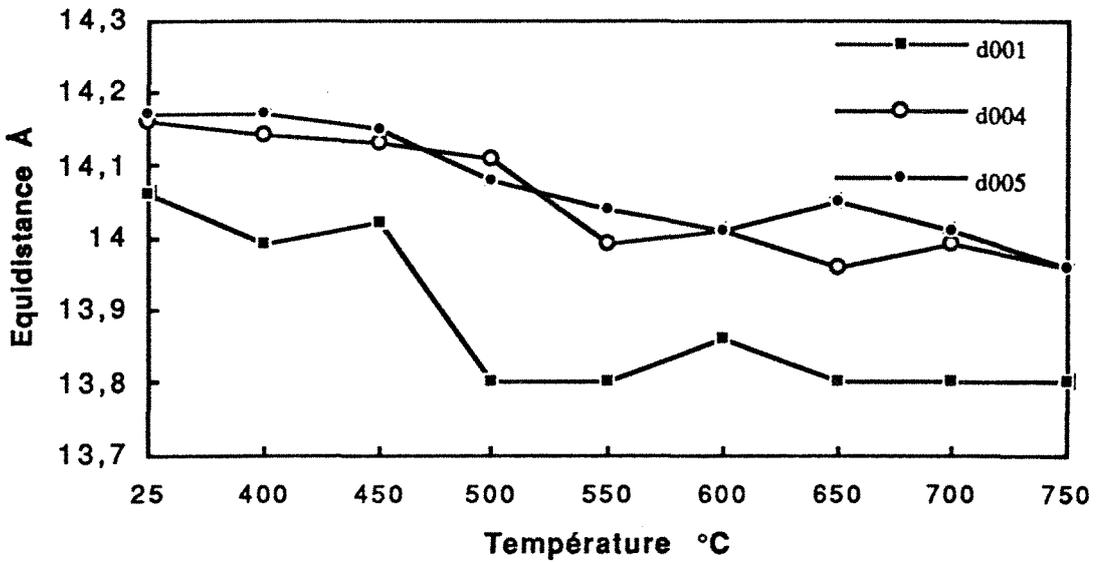


Figure 8.5 : Evolution de l'équidistance basale de la chlorite à partir des raies (001), (004) et (005) en fonction de la température de calcination. a) : Chlorite Verte ; b) : Chlorite Noire.

T°C	I 00,1/2	I 002	I 003	I 004	I 005
NC	0,00	2,18	2,17	2,40	0,58
400	0,00	2,25	2,33	2,56	0,54
450	0,00	2,02	2,24	2,29	0,50
500	0,07	0,34	0,05	0,10	0,26
550	0,06	0,01	0,04	0,09	0,25
600	0,06	0,00	0,02	0,05	0,17
650	0,06	0,00	0,02	0,05	0,14
700	0,09	0,01	0,02	0,07	0,19
750	0,15	0,01	0,05	0,08	0,42

Tableau 8.3 : Evolution des intensités de la raie de surstructure et des raies basales de la Chlorite Verte. Les intensités sont normées par rapport à l'intensité de la raie (001) de chaque échantillon.

T°C	I002	I003	I004	I005
NC	2,17	1,99	2,26	0,84
400	2,33	2,33	2,50	0,92
450	2,00	2,14	2,42	0,86
500	0,30	0,36	0,46	0,39
550	0,00	0,00	0,15	0,44
600	0,00	0,00	0,16	0,48
650	0,00	0,00	0,15	0,35
700	0,00	0,00	0,12	0,27
750	0,00	0,00	0,07	0,27

Tableau 8.4 : Evolution des intensités des raies basales de la Chlorite Noire, normées par rapport à l'intensité de la raie (001) de chaque échantillon.

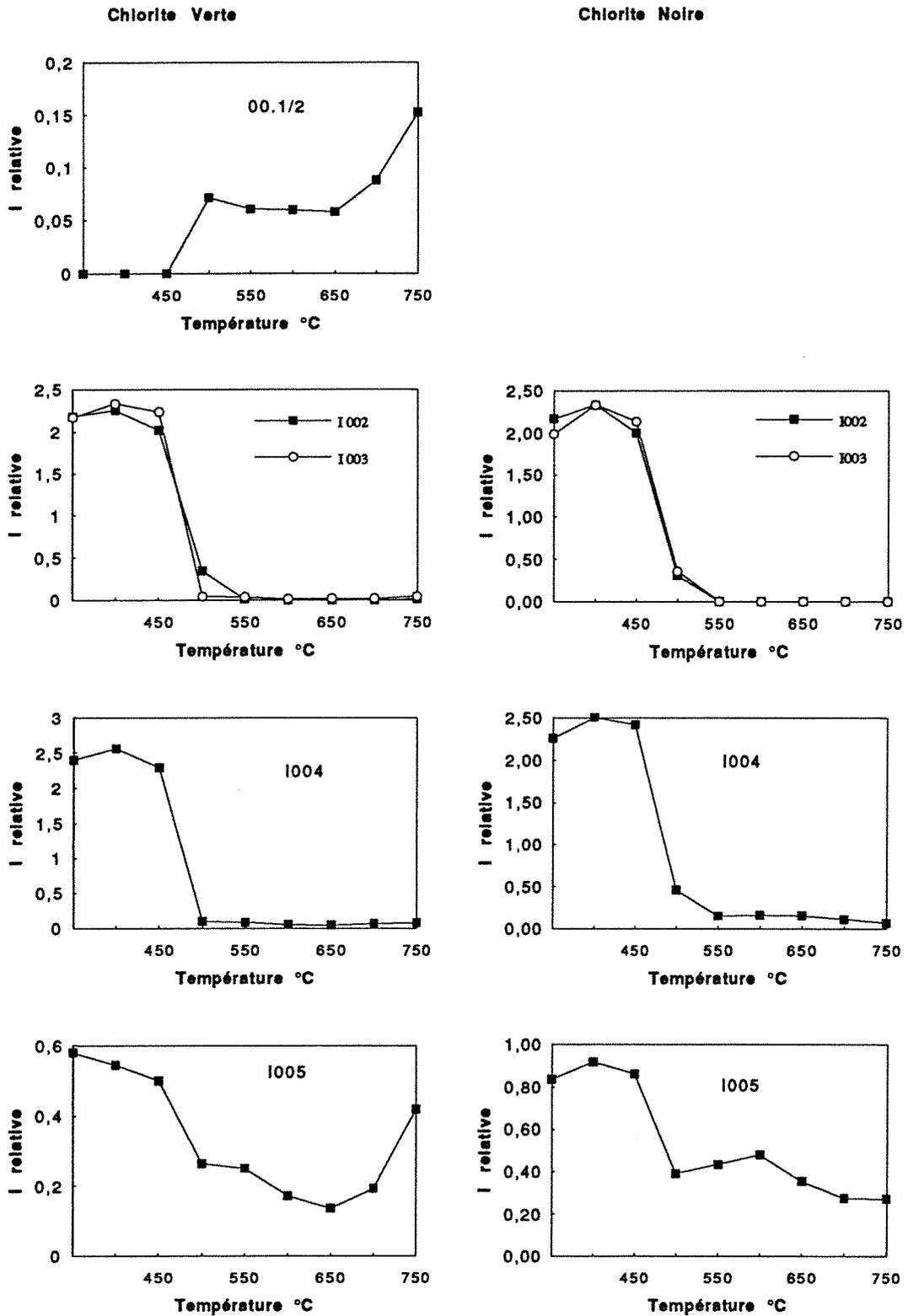


Figure 8.6 : Evolution des intensités relatives des raies basales des deux chlorites en fonction de la température de calcination ; les intensités sont normées par rapport à la raie (001).

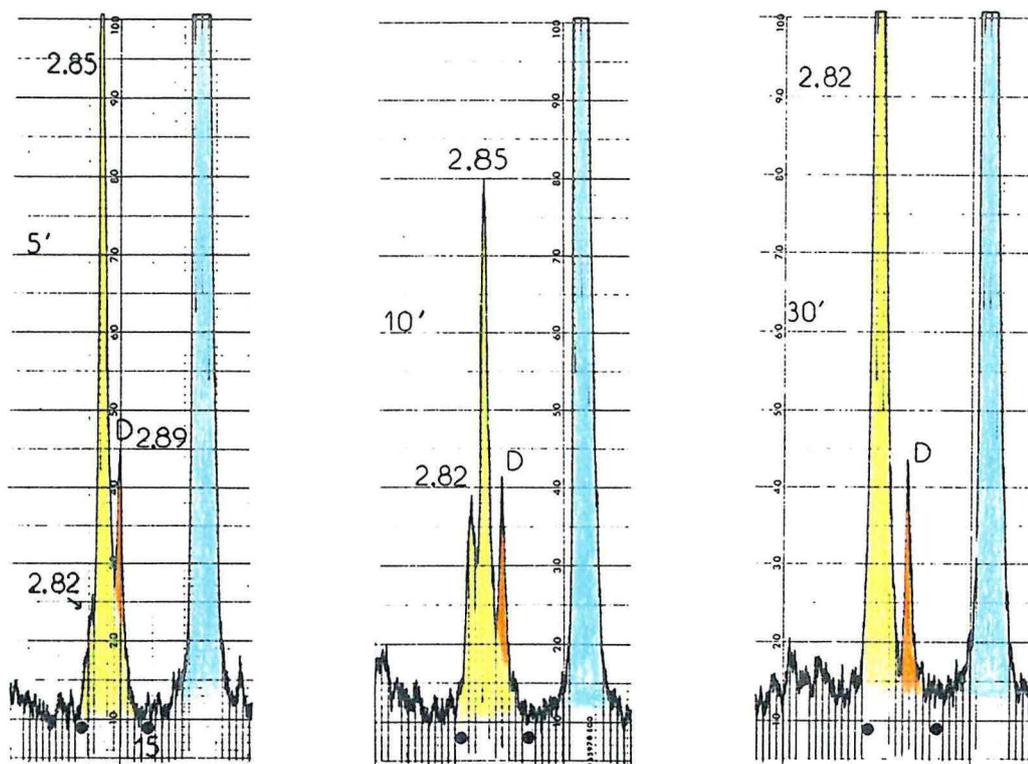


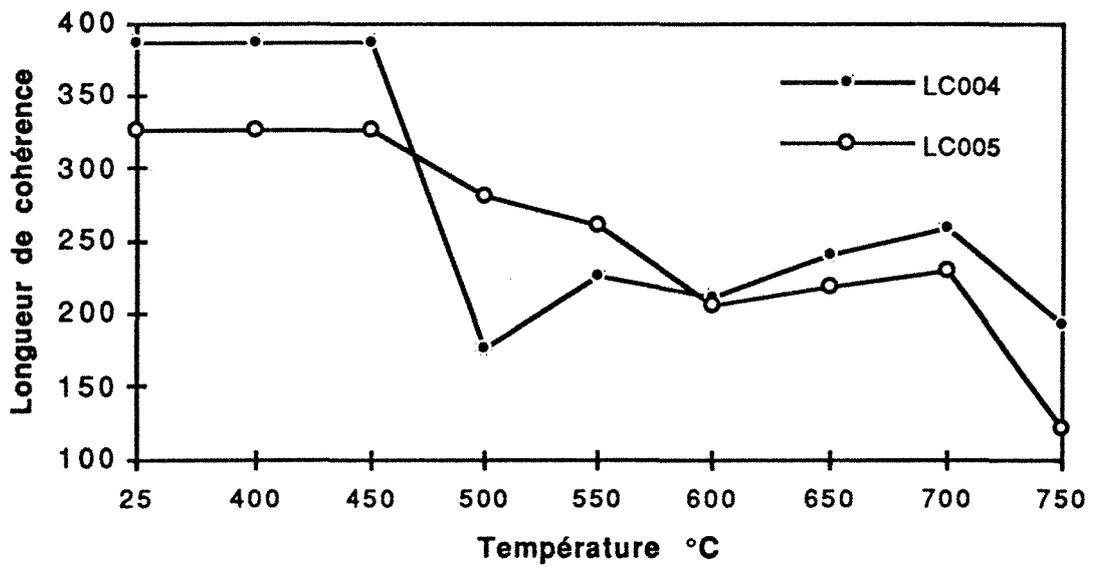
Figure 8.7 : Evolution de la raie (005) de la chlorite 00C calcinée à 600°C pendant a) 5 mn ; b) 10 mn et c) 30 mn. D = Dolomie.

- la diminution des longueurs de cohérence (Tableaux 8.5, Figures 8.8 a et b). Ces paramètres ont été calculés à titre indicatif dans la mesure où les préparations ne peuvent être considérées comme parfaitement orientées. Cependant, la réalisation de préparations orientées (Tableau 8.5, valeurs entre parenthèses) montre que les spectres obtenus à partir de la chlorite noire peuvent être considérés comme orientés, ce qui n'est pas le cas pour la chlorite verte. Ces résultats montrent néanmoins que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite entraîne une diminution de l'ordre de 30% des longueurs de cohérence.

8.1.1.1.2. Calcination et observation in situ de la transformation de la chlorite noire

Le dispositif de pression et de température contrôlée décrit par Berend (1991) a permis de réaliser la transformation de la chlorite noire sous vide et de collecter les spectres de diffraction des rayons X à différentes températures. Des paliers de 35 à 45 mn ont été réalisés par sauts de température de 40°C entre 360 et 680°C. Les spectres obtenus (Figure 8.9) ont permis de mesurer directement l'évolution des équidistances (Tableau 8.6 et Figure 8.10) et des intensités (Tableau 8.7 et Figure 8.11) en fonction de la température de calcination.

a)



b)

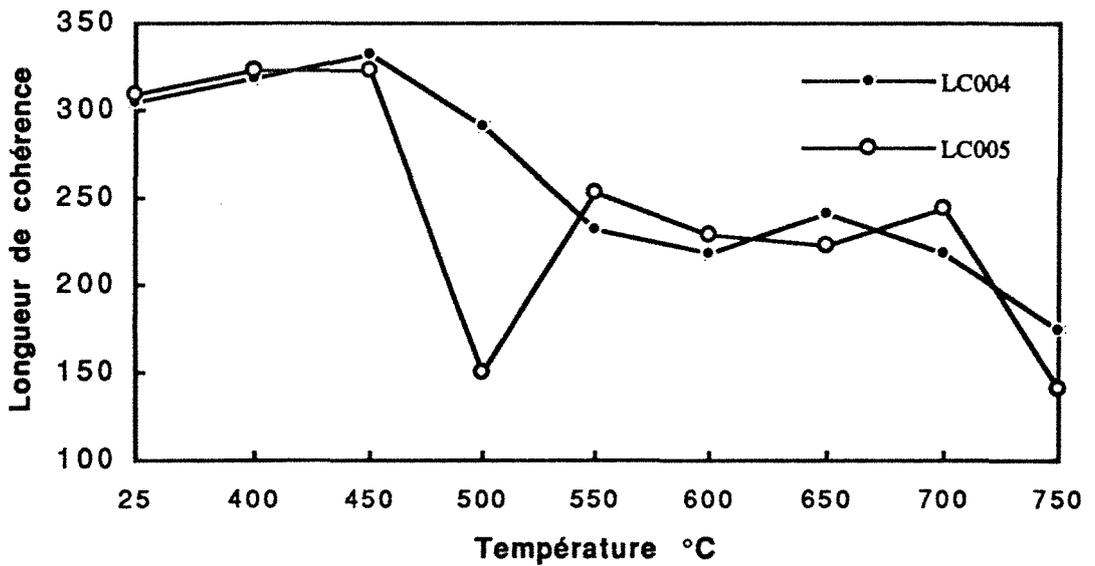


Figure 8.8 : Evolution des longueurs de cohérence mesurées sur les raies (004) et (005) en fonction de la température de calcination ; a) Chlorite Verte ; b) Chlorite Noire.

T°C	Chlorite Verte		Chlorite Noire	
	LC004 Å	LC005 Å	LC004 Å	LC005 Å
25	386 (251)	326 (255)	304 (321)	308 (297)
400	386	326	317	322
450	386	326	332	322
500	176	280	290	150
550	226	260	232	253
600	210 (188)	206 (264)	218 (203)	229 (230)
650	240	218	241	222
700	258	230	218	244
750	192	122	174	140

Tableau 8.5 : Evolution des longueurs de cohérences selon l'axe z des chlorites calcinées à diverses températures. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues à partir de préparations orientées.

Les équidistances basales ont été calculées en considérant que le talc conserve son équidistance initiale à 9,34 Å, ce qui n'est probablement pas strictement le cas. Si les valeurs sont donc à considérer avec précaution, elles évoluent de la même manière que pour les échantillons calcinés au four.

Le calcul des intensités, normées par rapport au temps d'acquisition des spectres, montre que, la raie (001) du talc ne présente pas d'évolution majeure, les raies basales de la chlorite évoluent de la même manière que pour les échantillons calcinés au four. La figure 8.11 montre que l'intensité de la raie (001) de la chlorite est multipliée par 10 à l'issue de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde tandis que la raie (005) conserve son intensité initiale.

Lors du refroidissement de l'échantillon, l'intensité des raies (00,1/2), (001) et (004) diminue (spectre noté 680-17°C de la figure 8.9) tandis que les autres raies conservent leur intensité mesurée à haute température. De la même manière, les équidistances basales évoluent lors du refroidissement. Ces modifications peuvent être liées à la variation des facteurs de structure entre 680°C et la température ambiante tout comme à l'évolution de l'échantillon vers le début de la déshydroxylation du feuillet mica, comme l'a montré l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée réalisée sous vide (Figures 8.1).

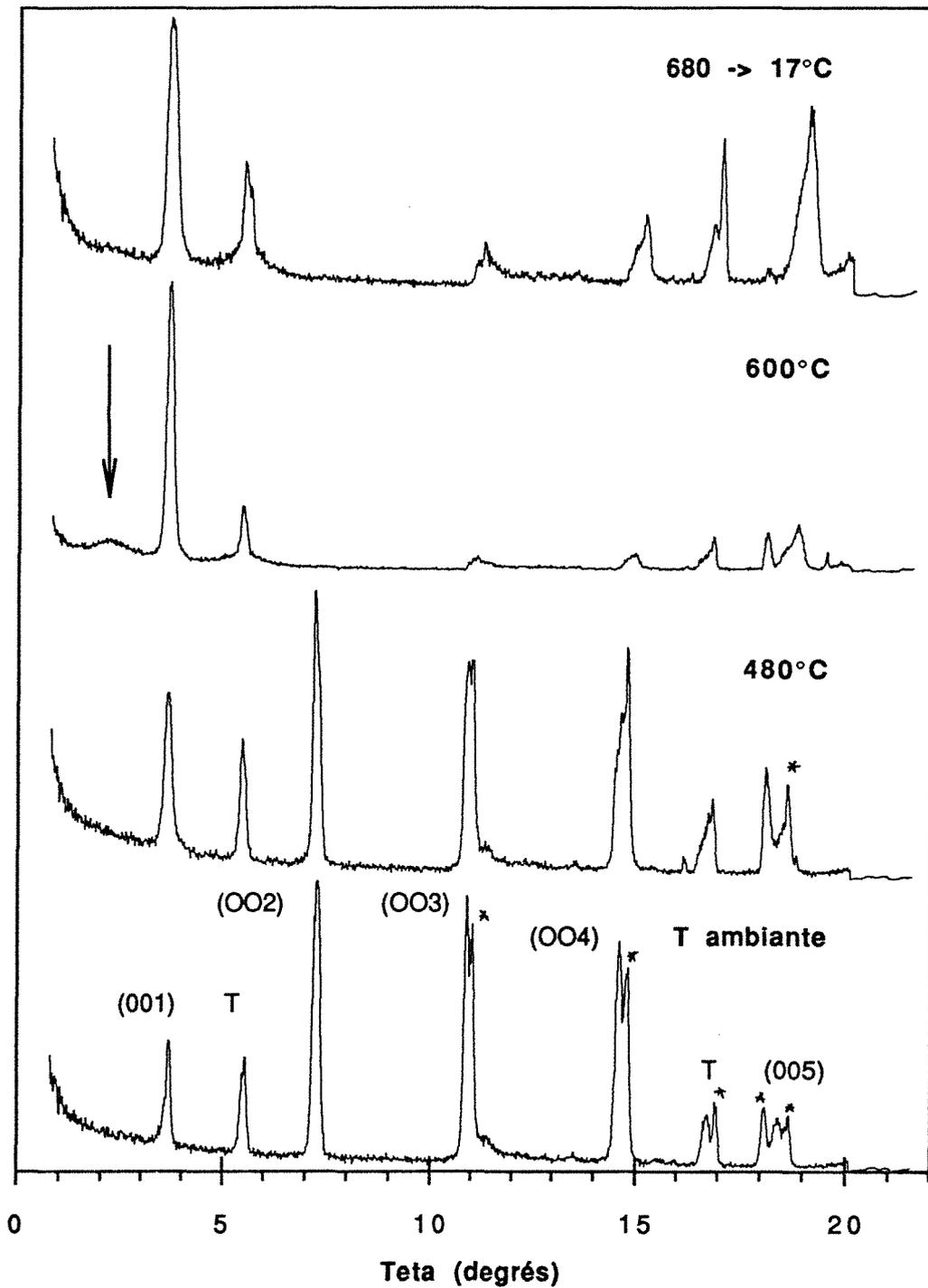


Figure 8.9 : Diffractogramme X haute température de la Chlorite Noire calcinée sous vide. Les étoiles correspondent à des défocalisations. La flèche indique la réflexion à 27 \AA .

Température °C	d 001/2 Å	d 001 Å	d 002 Å	d 003 Å	d 004 Å	d 005 Å
17		14,01	7,09	4,75	3,557	2,828
320		13,97	7,09	4,76	3,568	2,837
360		13,99	7,11	4,75	3,563	2,832
400		13,99	7,08	4,75	3,557	2,828
440		13,99	7,10	4,75	3,541	2,824
480		13,97	7,07	4,74	3,538	2,813
520	23,4	13,91	7,04		3,489	2,787
560	23,1	13,90			3,479	2,771
600	23,7	13,89			3,472	2,765
640	23,4	13,89			3,459	2,762
680	24,4	13,85			3,453	2,755
680 - 17		13,96			3,416	2,730

Tableau 8.6 : Evolution des équidistances basales de la Chlorite Noire calcinée sous vide. (les équidistances sont normées par rapport à la raie (001) du talc supposée invariante à 9.4 Å).

Température °C	I 00,1/2	I 001	I 002	I 003	I 004	I 005
17		4,6	19,9	12,6	15,6	7,2
320		6,3	19,5	12,9	14,9	6,3
360		6,6	15,2	12,9	14,8	6,5
400		6,7	19,1	13,1	15,4	6,2
440		6,8	14,7	12,4	15,7	6,3
480		10,3	16,0	10,2	15,9	7,0
520	1,45	43,1	1,0		4,9	6,4
560	1,03	45,7			4,6	5,7
600	1,87	46,9			3,9	6,6
640	1,92	47,9			3,5	7,1
680	1,02	47,8			3,9	6,5
680-17	0,00	16,9			2,2	6,6

Tableau 8.7 : Evolution des intensités des raies basales de la Chlorite Noire calcinée sous vide. Les intensités sont normées par rapport au temps de comptage.

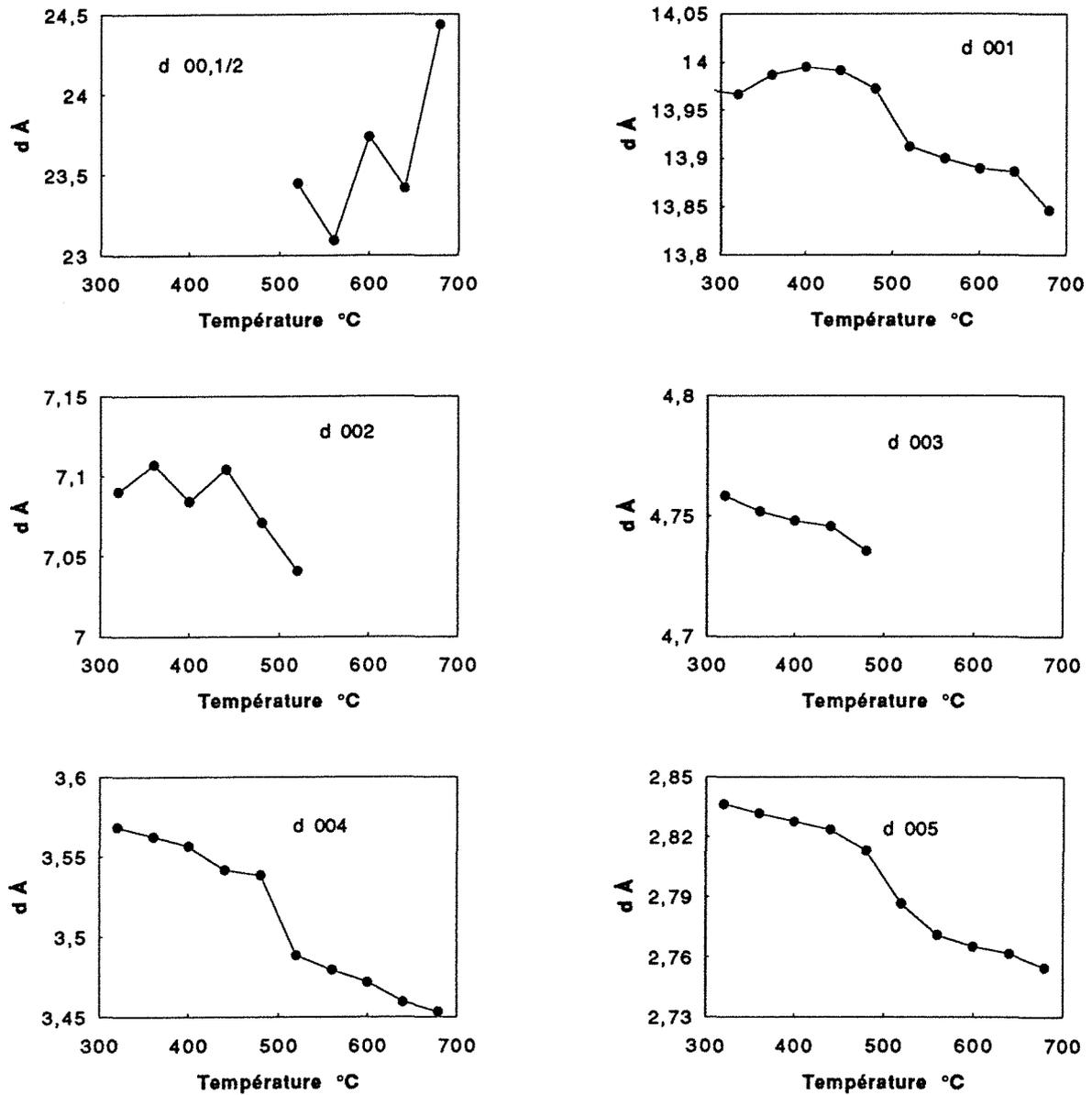


Figure 8.10 : Evolution des équidistances basales en fonction de la température de calcination sous vide de la Chlorite Noire.

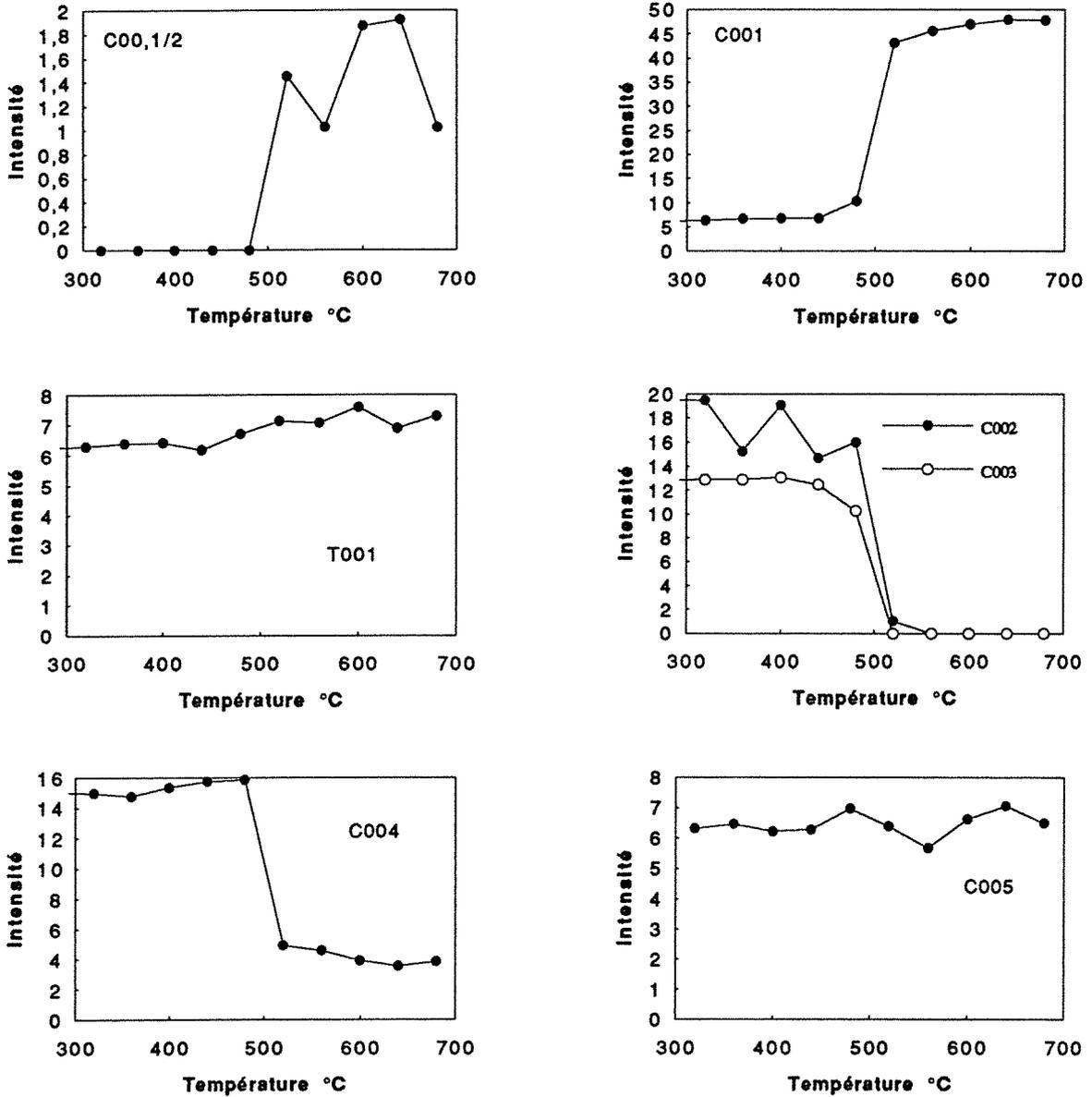


Figure 8.11 : Evolution des intensités des raies basales de la Chlorite Noire calcinée sous vide. C = Chlorite, T = Talc.

8.1.1.1.3. Esquilles de chlorite verte.

Les analyses thermiques ont montré que, lorsque la chlorite est calcinée sous forme d'esquilles, la température de déshydroxylation du feuillet hydroxyde est fortement augmentée (figures 8.12 et 8.13).

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur des échantillons centimétriques calcinés entre 500 et 700°C montrent qu'il n'apparaît aucune modification structurale à 500°C (Figure 8.12 a et b).

A 600°C (Figure 8.13a), on peut observer l'augmentation de l'intensité de la raie (001), l'apparition de la raie à 9,3 Å et la diminution de l'intensité des raies non basales. Ces modifications montrent que la déshydroxylation a débuté mais n'est pas complète à cette température. De plus, les équidistances basales restent inchangées à cette température.

L'échantillon calciné à 700°C, pendant 4h30, présente des modifications proches de celles observées à partir des poudres (Figure 8.13b). Cependant, si les intensités des raies (002) et (003) ont fortement diminué, elles restent de l'ordre de grandeur de celle de la raie (004). Les équidistances mesurées à partir de ces trois dernières raies restent identiques aux équidistances initiales tandis que la raie (005) passe de 2,83 Å à 2,79 Å avec cependant un épaulement à 2,83 Å. De plus, la raie à 9,3 Å est pratiquement inexistante, l'intensité de la raie (001) a fortement diminué et présente un épaulement vers 12 Å. Les raies non basales ont pratiquement disparu et les raies encore existantes ont fortement diminué en intensité et se sont élargies, traduisant le caractère désordonné de la structure parallèlement au plan (a,b).

Ainsi, le solide obtenu après calcination sous forme d'esquille présente une **structure différente** de celle résultant de la transformation des poudres. Il n'est pas possible, à ce stade, de dire si l'évolution des raies (002) (003) et (005) traduit la présence de zones où la chlorite n'est pas entièrement transformée ou si elle résulte de la structure générale de la chlorite calcinée sous cette forme.

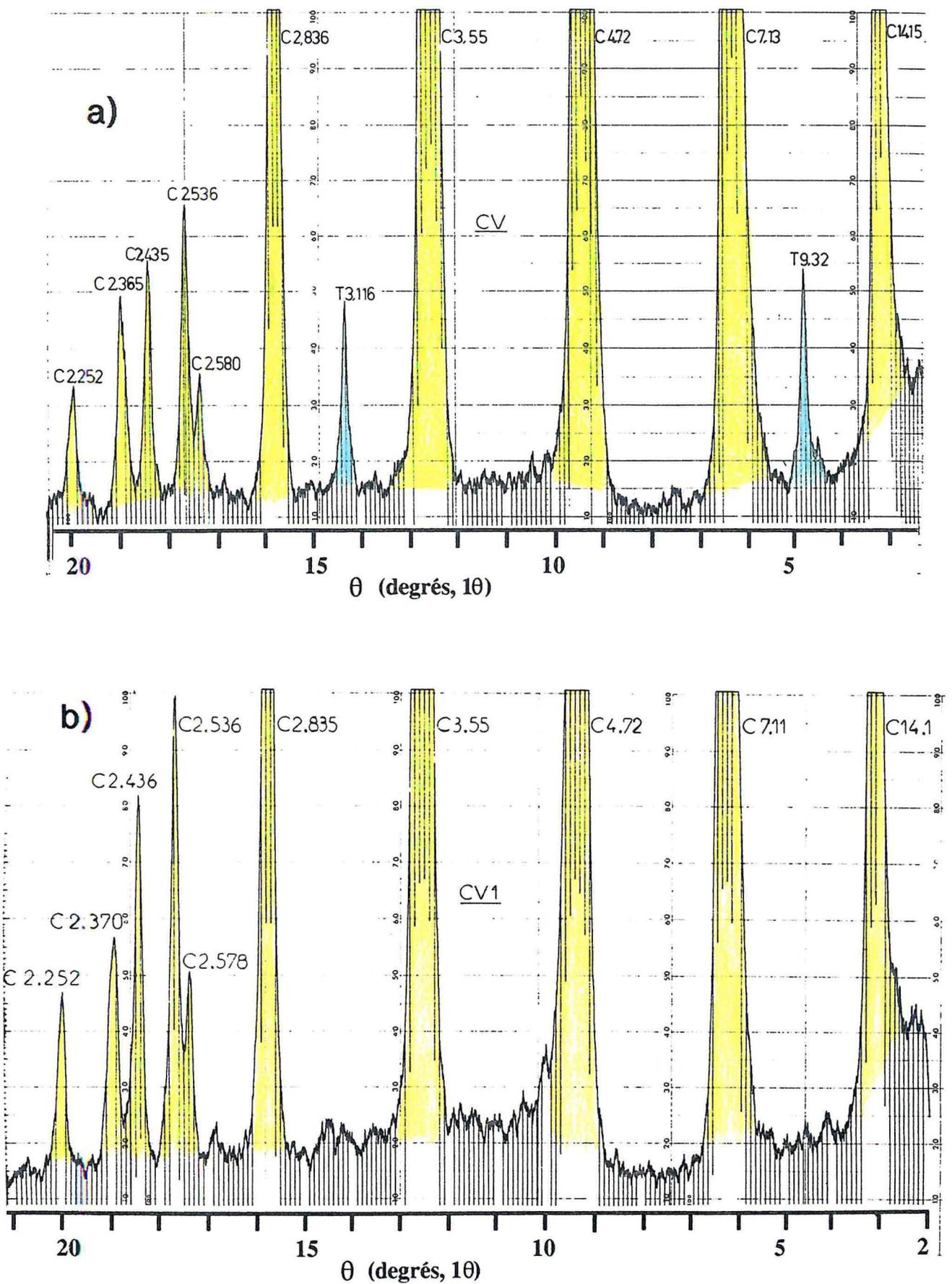


Figure 8.12 : Diffractogrammes X de Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles. a) : brut non calcinée et b) calcinée à 500°C.

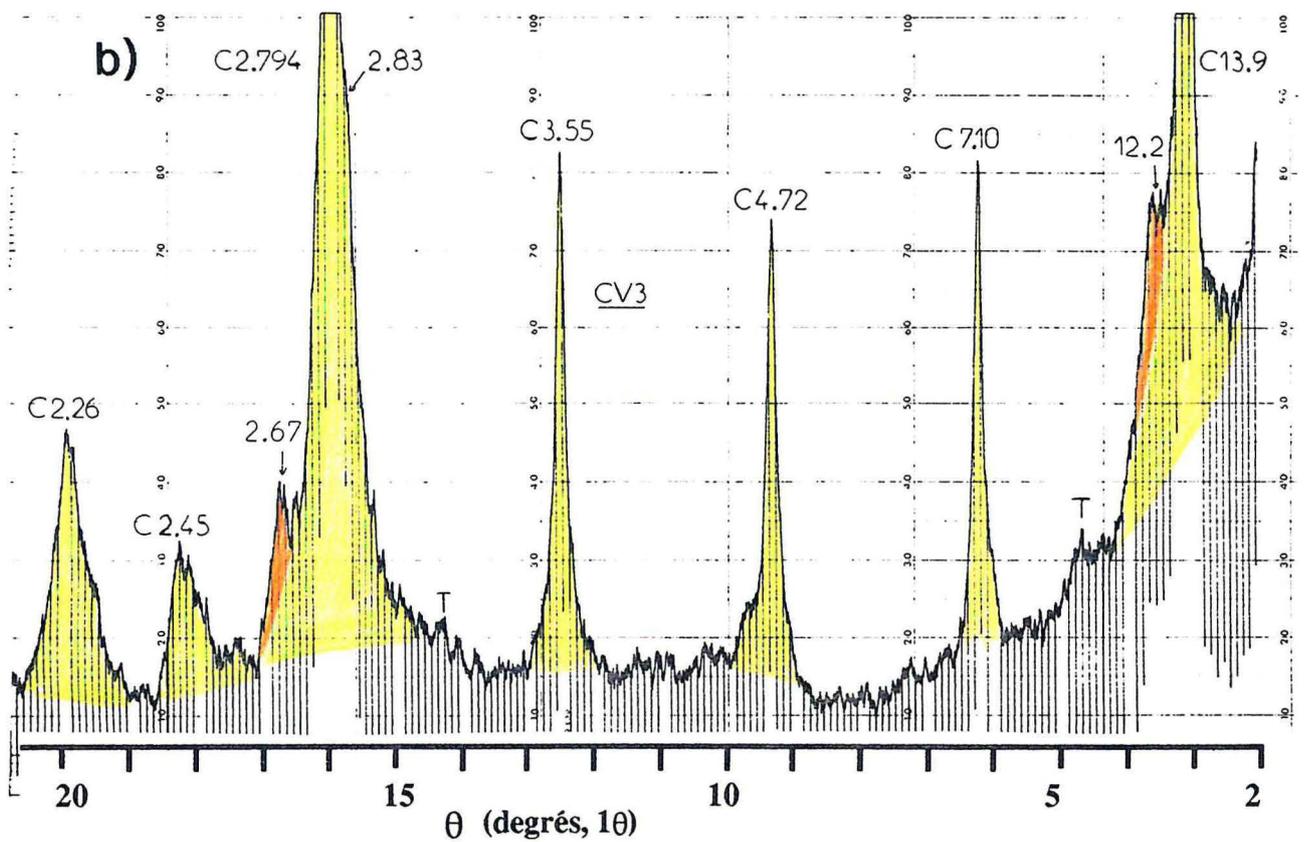
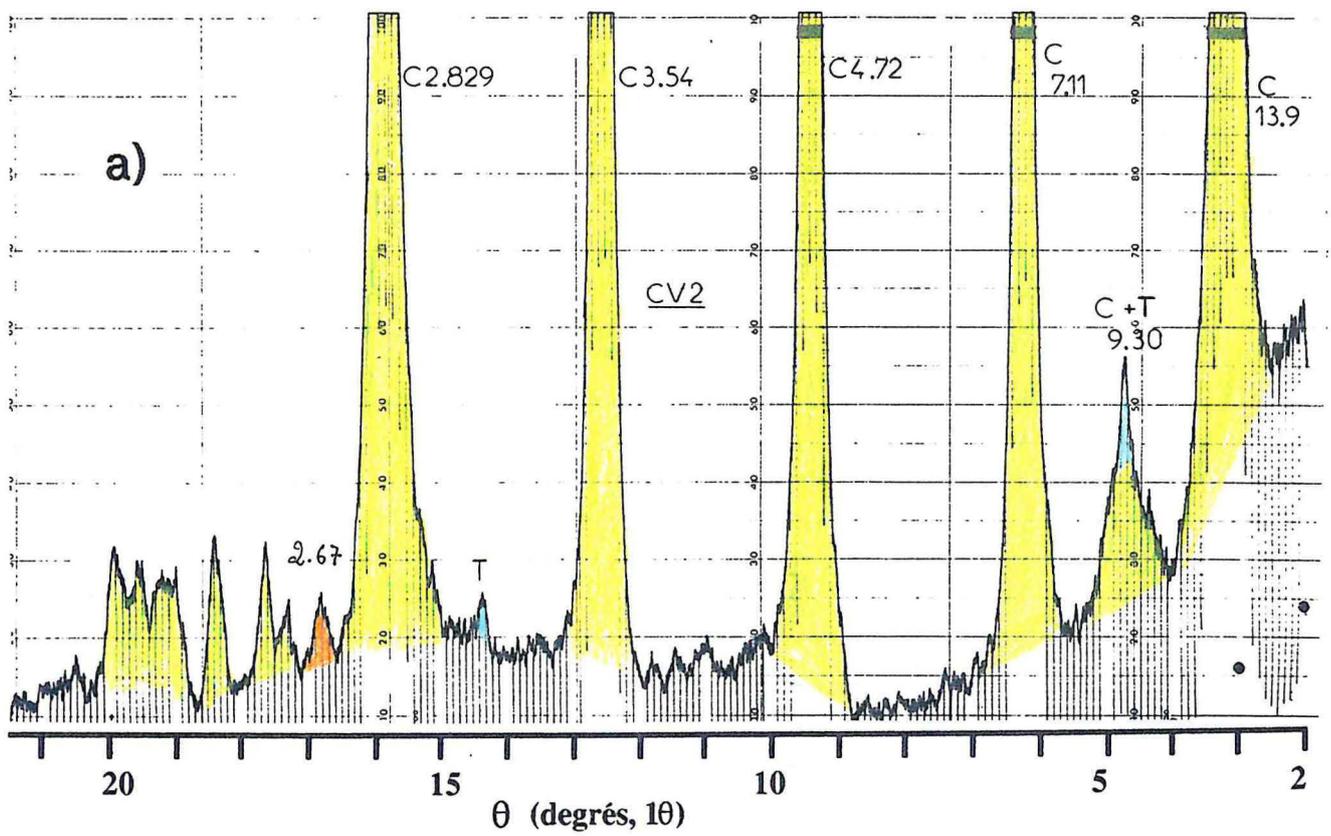


Figure 8.13 : Diffractogrammes X de Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles. a) : calcinée à 600°C et b) calcinée à 700°C.

8.1.1.2. Déshydroxylation du feuillet mica

8.1.1.2.1. Calcination sous forme de poudres

Comme pour la déshydroxylation du feuillet hydroxyde, les modifications observées lors de la déshydroxylation du feuillet mica et de la recristallisation en enstatite, forstérite et spinelle sont similaires pour les deux séries de chlorite. Ces transformations se traduisent de la manière suivante sur les diffractogrammes (Figures 8.14 et 8.15) :

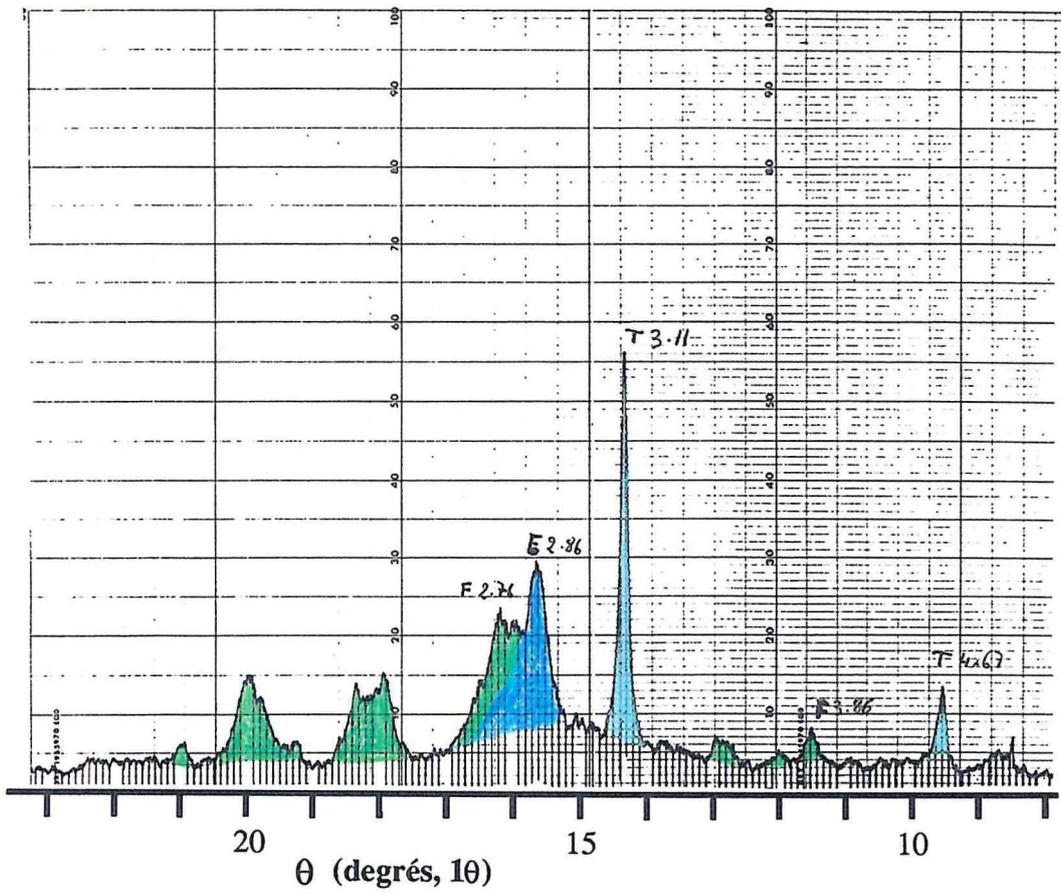
- **La déshydroxylation du feuillet 2:1** débute entre 700 et 750°C. Les transformations observées correspondent à la diminution de l'intensité des raies basales de la "métachlorite" et à l'apparition d'un massif large centré vers 2,9 Å. On peut considérer que la déshydroxylation est totalement réalisée entre 750 et 800°C pour la chlorite verte et 800 et 850°C pour la chlorite noire.

- **La recristallisation en forstérite** débute dès 800°C avec l'apparition de raies larges : (021) et (112). Les raies majeures sont toutes présentes à 900°C. Leurs évolutions montrent que la cristallinité ne présente pas modifications considérables tandis que les intensités sont maximales à 950°C puis diminuent entre 950 et 1100°C. La position de la raie (130) range la forstérite vers le pôle pur magnésien, très peu ou pas substitué en fer.

- **La recristallisation en enstatite** débute elle aussi dès 800°C. Cependant seule la raie (610) est observable et reste relativement large. L'intensité de cette raie augmente et s'affine entre 1000 et 1100°C. Ce n'est qu'à cette dernière température que l'enstatite apparaît bien cristallisée avec l'individualisation de la raie à 3,15 Å.

- Si la réaction exothermique détectée par analyse thermique différentielle correspond à **une recristallisation en spinelle**, celle-ci se présente sous forme très mal cristallisée entre 900 et 1000°C et ce n'est qu'à 1100°C qu'elle apparaît de manière nette. En raison de sa superposition avec la raie (112) de la forstérite, la raie d'équidistance 2,44 Å ne peut être utilisée pour la détection ni l'analyse de l'évolution du spinelle. Les équidistances observées à 1100°C sont 2,019 et 4,66 Å pour la chlorite verte ; 2,024 Å pour la chlorite noire. A partir du paramètre de maille (8,08Å, réseau cubique), on peut déduire que comme pour la forstérite, les spinelles issus de la transformation des deux chlorites sont magnésiens et ne sont pas ou peu substitués en fer. Deux paramètres, à savoir la taille des cristallites et leur organisation sont vraisemblablement à l'origine de la mauvaise résolution des bandes du spinelle. A l'issue de la réaction exothermique, les cristallites de spinelle restent sous forme d'aggrégats fortement désorganisés. Il faut atteindre des températures plus importantes pour permettre la diffusion à l'état solide sur des échelles suffisamment importantes pour que les cristallites atteignent des tailles conséquentes et/ou le réseau cristallin s'organise.

a)



b)

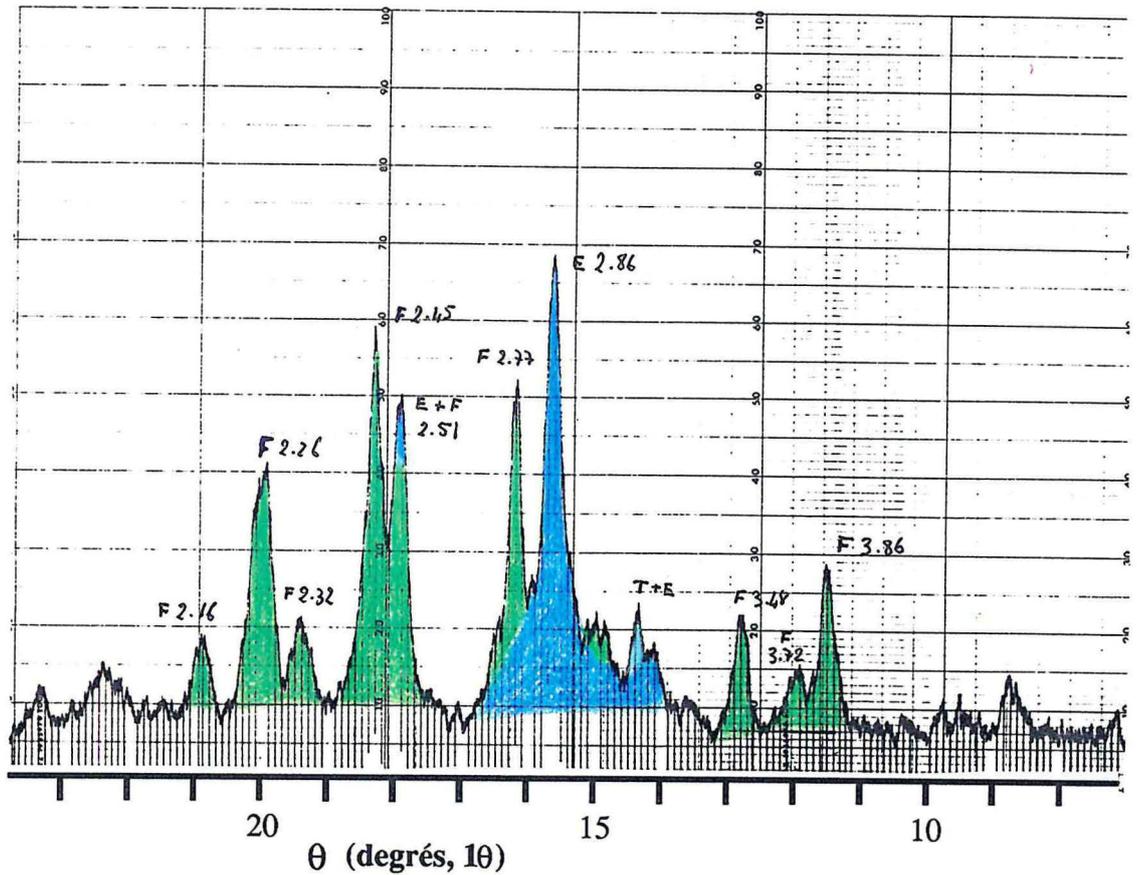


Figure 8.14 : Diffractogrammes X de la Chlorite Verte calcinée à a) 800 et b) 900°C.

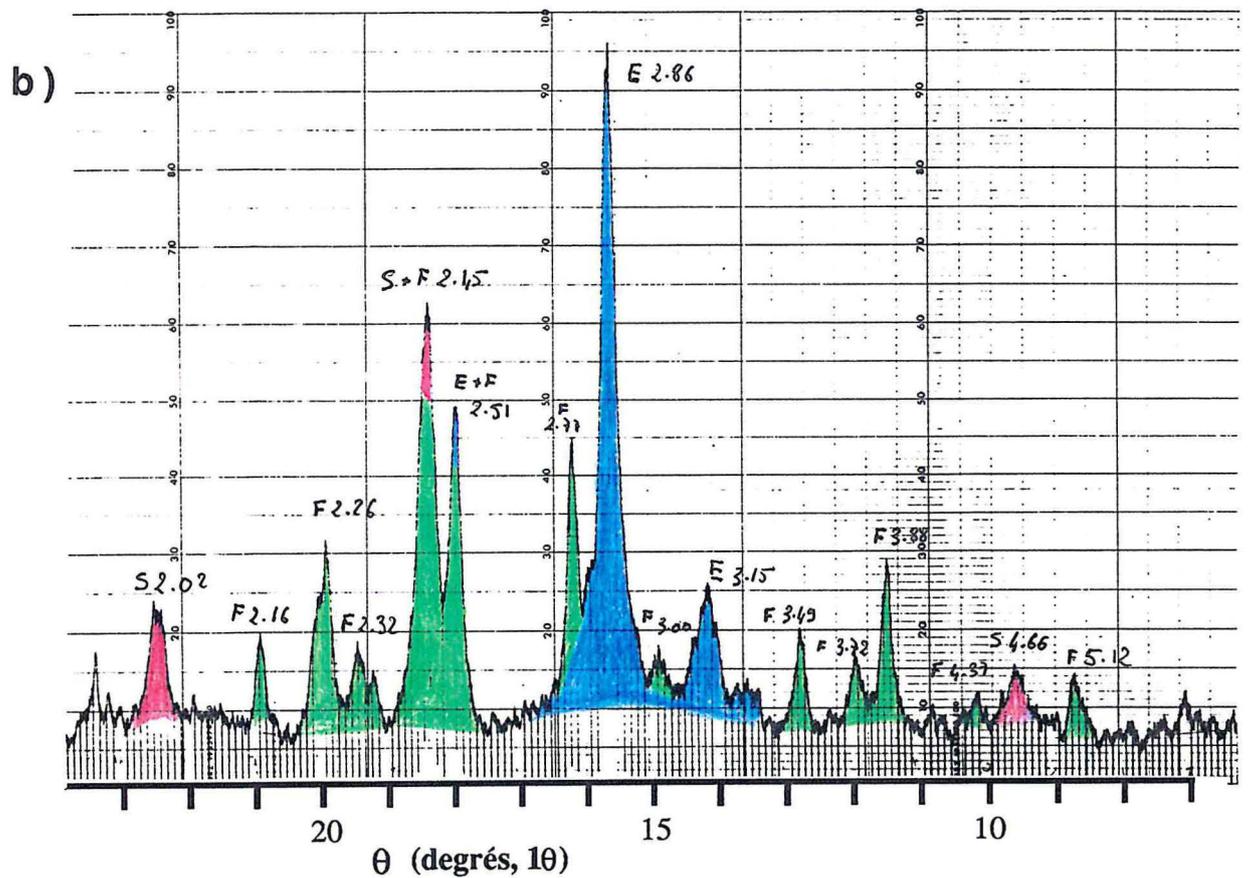
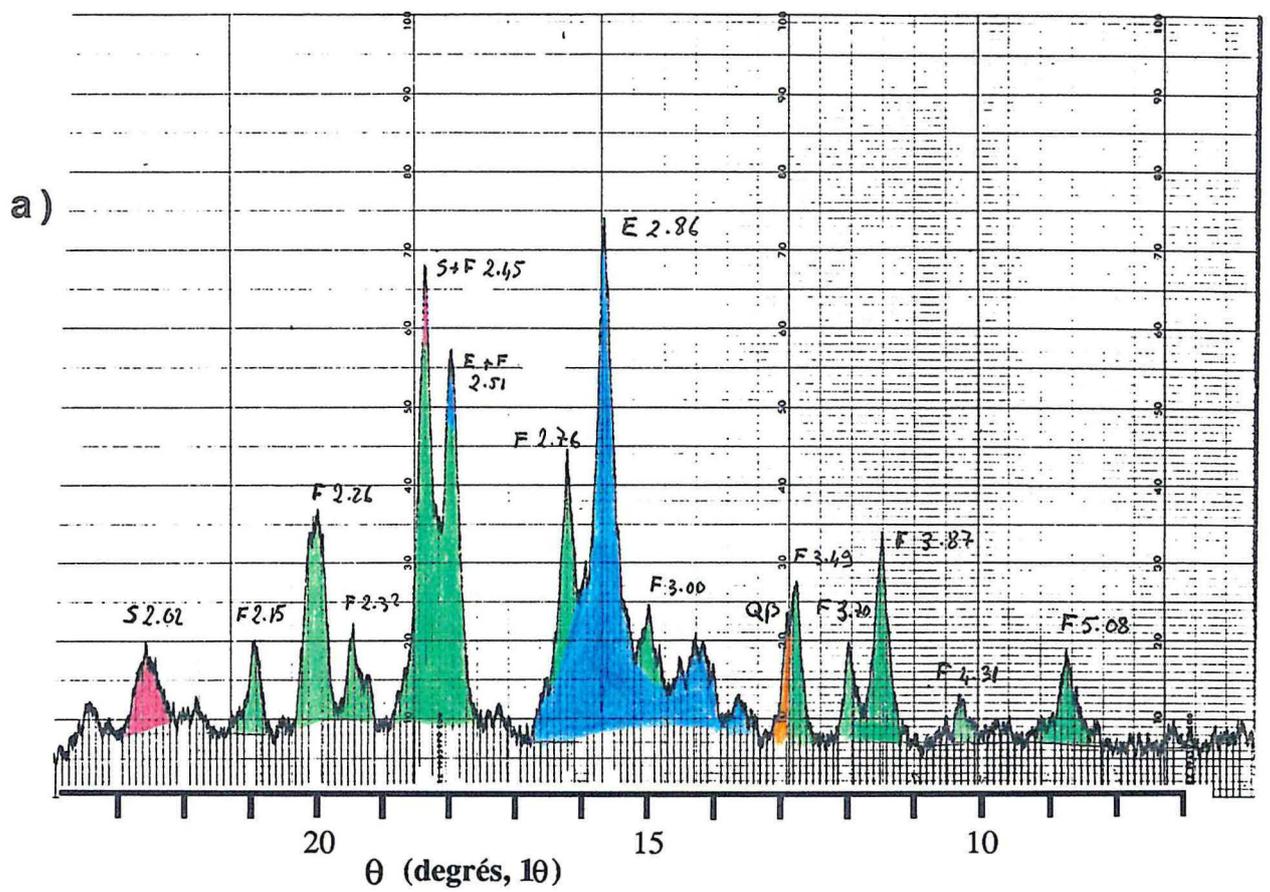


Figure 8.15 : Diffractogrammes X de la Chlorite Verte calcinée à a) 1000 et b) 1100°C.

Dans les tableaux 8.8 à 8.11 sont reportées les équidistances et les intensités des principales réflexions observées entre 8 et 23° pour la chlorite verte et entre 11 et 23° pour la chlorite noire (les spectres n'ont pas été mesurés entre 8 et 11° pour cette série). On notera que les équidistances des différentes réflexions de la forstérite comme de l'enstatite sont similaires pour les deux chlorites et qu'aucune variation significative n'apparaît entre les différentes températures. Seule la position de la raie de l'enstatite située vers 3,16 Å varie quelque peu du fait de sa largeur et de sa mauvaise définition entre 800 et 1000°C. La raie de la forstérite située vers 3,49 Å est une raie relativement mal définie avec entre autre des dédoublements entre 950 et 1000°C.

T°C	Forstérite									Enstatite		
	(020)	(110)	(021)	(101)	(111, 120)	(121, 002)	(130)	(131)	(112)	(330)	3,15Å	(610)
800	L	-	3,864	L	L	-	2,761	2,499	2,450	-	-	2,86
850	5,08	-	3,863	3,72 _L	3,484	2,98 _L	2,765	2,505	2,452	-	3,124 _L	2,864
900	5,08	-	3,864	3,72 _L	3,477	2,98 _L	2,761	2,499	2,449	3,25 _L	3,16-3,11	2,860
950	5,09	-	3,880	3,72	3,485	2,991	2,765	2,506	2,457	3,26 _L	3,13 _L	2,864
1000	5,08	4,31	3,872	3,704	3,49-3,45	2,996	2,761	2,506	2,453	3,36 _L	3,12-3,15	2,860
1100	5,12	4,37	3,880	3,720	3,490	2,996	2,769	2,510	2,453	3,28 _L	3,15	2,864

Tableau 8.8 : Chlorite Verte : Equidistances calculées à partir des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite. L = massif large.

T°C	Forstérite							Enstatite		
	(021)	(101)	(111,120)	(121, 002)	(130)	(131)	(112)	(330)	3,15Å	(610)
800	3,88 _L	3,74 _L	3,46 _L	-	2,761	L	L	-	-	2,864
850	3,864	3,74 _L	3,477	L	2,761	2,504	2,447	-	-	2,855-2,873
900	3,872	3,72 _L	3,484	2,98 _L	2,764	2,506	2,452	-	3,14 _L	2,864
950	3,872	3,72	3,497-3,474	2,97 _L	2,764	2,503	2,451	L	3,14 _L	2,864
1000	3,870	3,716	3,482-3,410	2,98 _L	2,761	2,504	2,450	3,35	3,16 _L	2,864
1100	3,880	3,720	3,490	2,996	2,765	2,509	2,453	3,34	3,15	2,864

Tableau 8.9 : Chlorite Noire : Equidistances calculées à partir des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite. L = massif large.

Les intensités sont celles mesurées directement sur les diffractogrammes et n'ont pu être normées, faute d'étalon interne. On constatera cependant que les phénomènes évoluent dans le même sens pour les deux chlorites, à savoir l'augmentation de l'intensité des raies de l'enstatite et la diminution de celles de la forstérite entre 900 et 1100°C.

La cristallinité de la forstérite et de l'enstatite peut être analysée en terme de largeur à mi-hauteur des raies (130) pour la forstérite et (610) pour l'enstatite. La figure 8.16 montre que la cristallinité des deux espèces observées selon ces directions est la même pour les deux séries de chlorite et augmente légèrement avec la température de calcination.

T°C	Forstérite							Enstatite		Spinelle	
	(020)	(021)	(101)	(111, 120)	(121, 002)	(130)	(131)	(112)	3,15Å	(610)	(400)
800	13	30	13	-	-	50	70	65	-	155	-
850	20	48	18	33	21	54	100	113	20	125	10
900	17	54	18	36	10	80	103	126	26	155	14
950	25	65	23	35	15	80	116	143	25	172	21
1000	28	67	32	51	20	60	124	150	18	168	24
1100	20	55	25	32	10	64	104	136	35	221	35

Tableau 8.10 : Chlorite Verte : Intensités des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite et du spinelle.

T°C	Forstérite						Enstatite		Spinelle	
	(021)	(101)	(111,1 20)	(121,0 02)	(130)	(131)	(112)	3,15Å	(610)	(400)
800	42	12	26	-	57	107	103	-	183	-
850	72	20	45	15	110	155	132	-	208	-
900	88	27	51	26	112	172	152	45	200	16
950	88	37	46	25	110	180	172	40	227	15
1000	77	37	57	15	104	156	181	56	260	31
1100	68	38	40	12	93	175	210	103	335	100

Tableau 8.11 : Chlorite Noire : Intensités des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite et du spinelle.

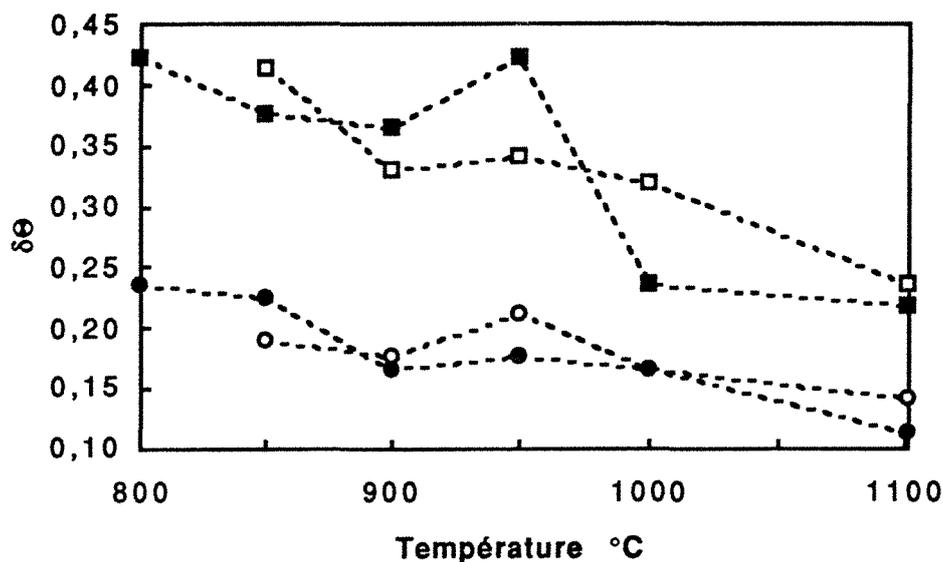


Figure 8.16 : Evolution de la cristallinité de l'enstatite (carrés) et de la forstérite (ronds) en fonction de la température de calcination de CV (figurés blancs) et de CN (figurés noirs). Les cristallinités sont exprimées par la largeur angulaire à mi-hauteur des raies (130) pour la forstérite et (610) pour l'enstatite. La cristallinité augmente quand la largeur angulaire, $\delta\theta$, diminue.

8.1.1.2.2. Calcination sous forme d'esquilles

La calcination d'esquilles montre que la déshydroxylation du feuillet mica a lieu entre 700 et 800°C comme avec les poudres (Figure 8.17a). Là encore, c'est la forstérite qui semble cristalliser le plus rapidement.

Les diffractogrammes obtenus à 900°C sont similaires, pour les esquilles calcinées directement à cette température comme pour celles préalablement calcinées à 700°C pendant 4h30. Sur ces spectres (Figure 8.17b) apparaissent deux nouvelles réflexions étrangères aux phases observées jusqu'à maintenant. Ces réflexions, très fines, correspondent à des équidistances de 3,45 et 1,720 Å qui sont caractéristiques du quartz β. De tels phénomènes sont mentionnés par Bradley et Grim (1951) dans le cas de la calcination de montmorillonite à 1000°C et par Segnit et Geld (1971) qui ont calciné à cette même température un mélange de kaolinite et de MgO avec une stoechiométrie de clinochlore !

La présence de quartz β est anormale à température ambiante car il devrait subir une transition réversible en quartz α vers 570°C. Bradley et Grim interprètent le blocage du quartz sous la forme β par la présence de petits cations tels que Li^+ , Na^+ ou Mg^{2+} dans les chenaux formés par les oxygènes non liés selon la direction 00l du quartz. Il est vraisemblable que le dédoublement de la raie à 3,49 Å, observé sur les poudres à 950 et 1000°C, révèle la présence de quartz β.

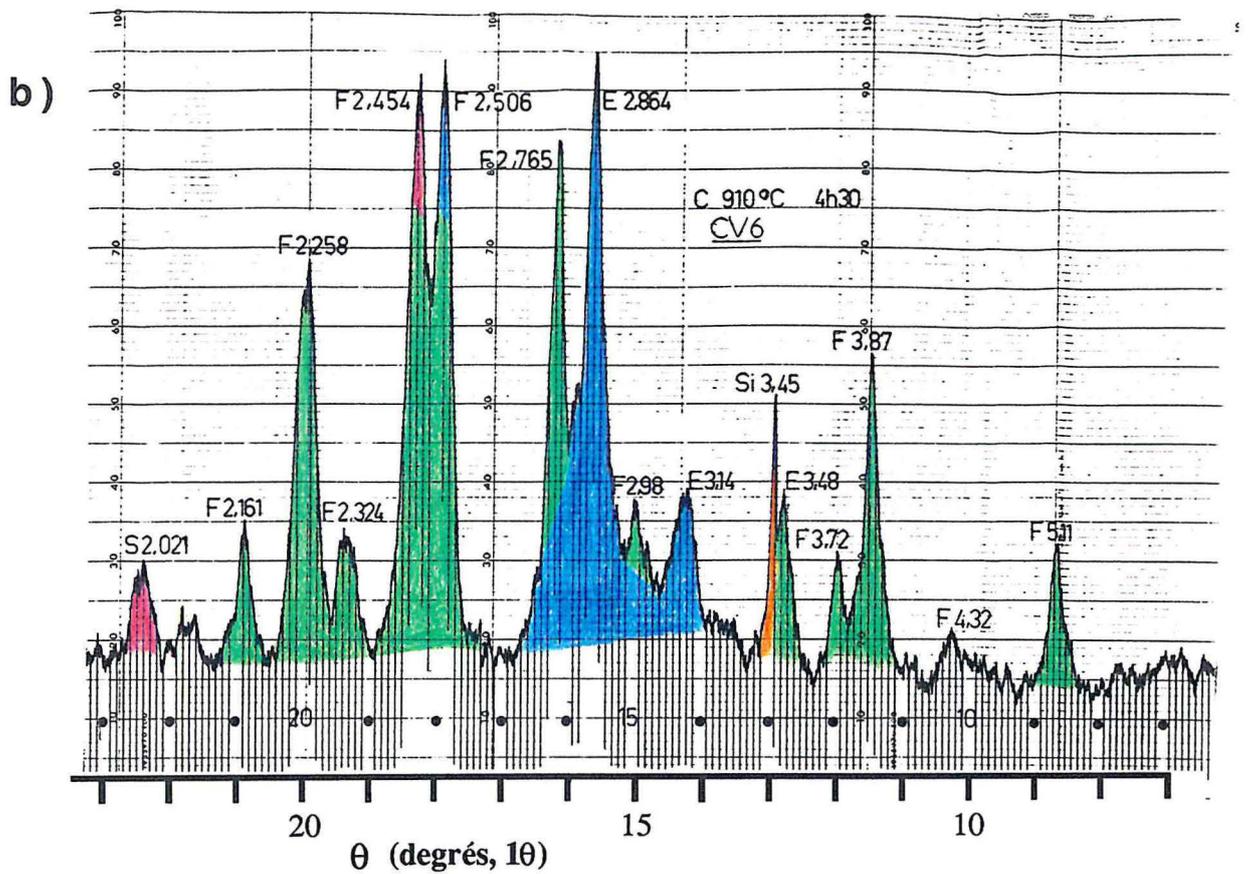
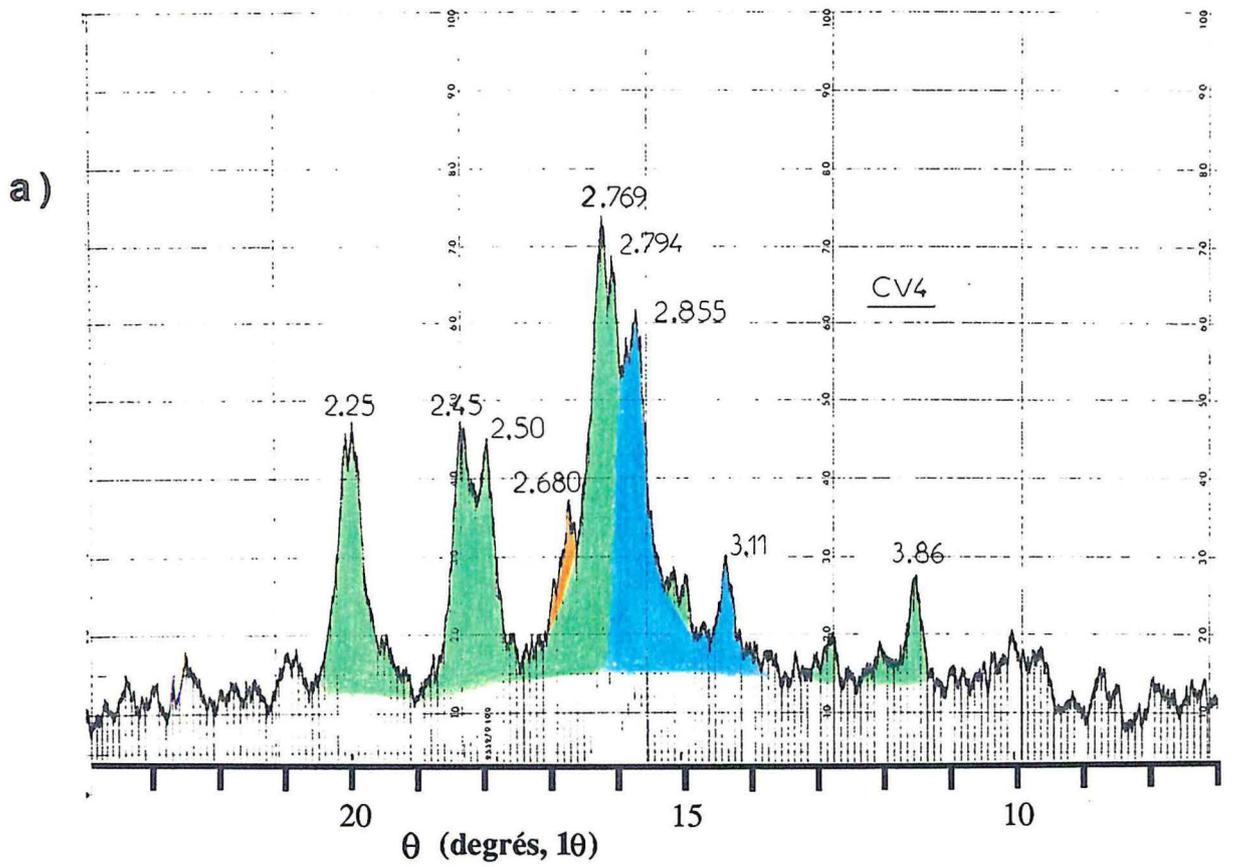


Figure 8.17 : Diffractogrammes X de la Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles a) : à 800°C (C4) et b) à 900°C (C5).

Comme à 900°C, l'histoire thermique des échantillons n'a pas d'influence sur les profils de diffractions après calcination à 1100°C. Ainsi, sur les échantillons C7, C8 et C9, on observe l'augmentation de l'intensité des raies du spinelle et de l'enstatite tandis que l'intensité de celles de la forstérite diminue (Figure 8.18). A cette température, le quartz β a disparu.

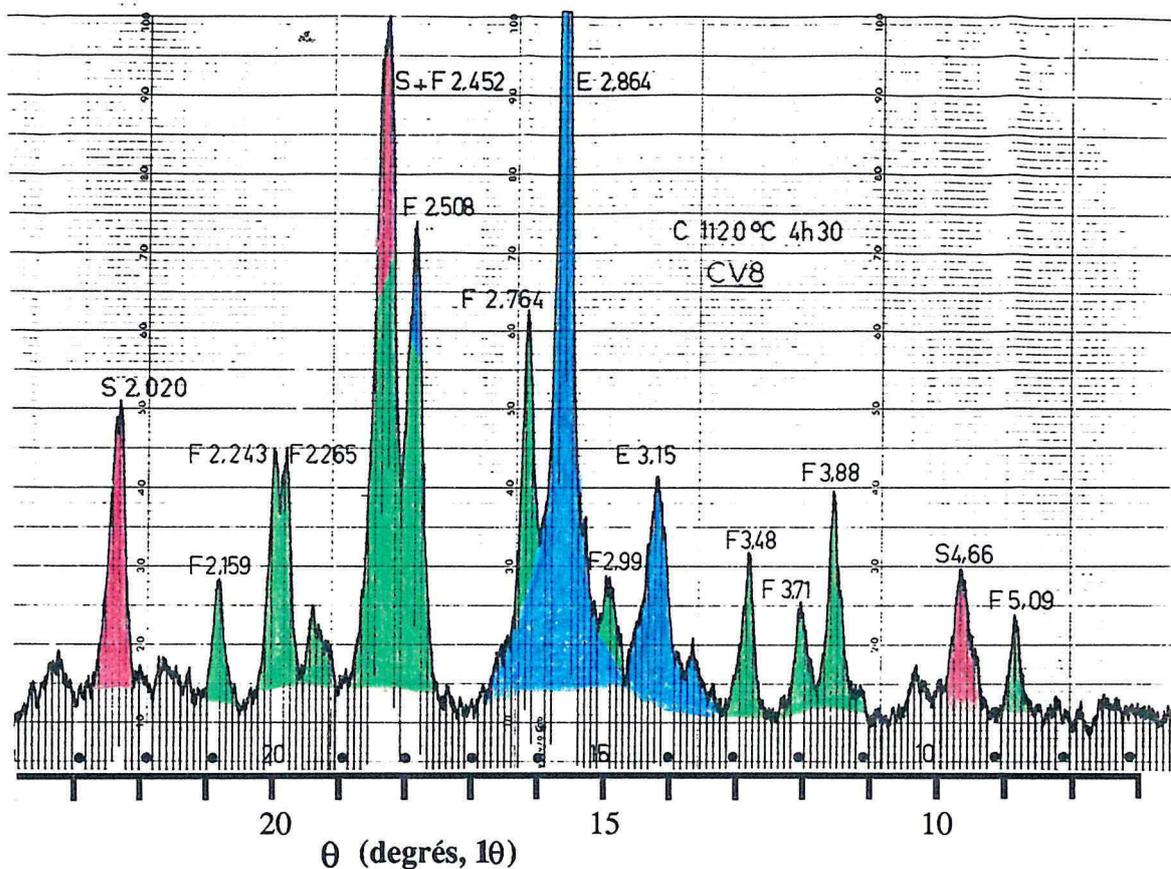


Figure 8.18 : Diffractogramme X de la Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles à 1100°C (C8)

8.1.1.3. Conclusions sur les résultats de diffraction X

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont compatibles avec ceux décrits dans la littérature, à savoir :

- la formation d'une **phase intermédiaire stable entre 550 et 700°C** et qui présente la particularité de développer une structure à deux unités de 14 Å.
- à l'issue de la déshydroxylation du feuillet 2:1, les **produits de recristallisation à 1100°C** sont l'enstatite, la forstérite et le spinelle, que ce soit pour les poudres ou les esquilles.

On notera cependant que :

- lorsque la chlorite est calcinée sous forme d'esquilles, les **températures de transformation et les phases intermédiaires diffèrent** de celles obtenues à partir des poudres.
- le quartz β est un **intermédiaire de recristallisation**.
- La quantité de forstérite est **maximale vers 950°C** et diminue entre 950 et 1100°C.
- l'enstatite et le spinelle sont **relativement mal cristallisés** en dessous de 1100°C.

8.1.2. Spectroscopie InfraRouge

La spectroscopie InfraRouge permet d'étudier l'environnement des hydroxyles structuraux, des cations des feuillets octaédriques comme tétraédriques et de l'eau adsorbée. De plus, cette méthode est sensible au désordre à courte distance comme l'ont montré Bachiorini et al. (1986) et Delmastro et al. (1989) pour les produits de déshydroxylation de la kaolinite et de la montmorillonite. Ainsi, la largeur d'une bande est fonction de l'état ordre/désordre de l'environnement d'un groupement donné. C'est aussi par spectroscopie IR qu'a été mis en évidence l'aluminium pentavalent, formé lors de la déshydroxylation de phyllosilicates dioctaédriques tels que kaolinite et montmorillonite (Heller et al., 1962 ; Delmastro et al., 1989). De manière surprenante, aucune publication ne fait état d'étude des produits de déshydroxylation des chlorites par spectrométrie infrarouge.

L'étude par spectrométrie IR des transformations thermiques des chlorites magnésiennes de Trimouns a été réalisée à partir de différentes techniques :

- par analyse conventionnelle en transmission et en réflexion diffuse ;
- par microscope infrarouge en transmission ;
- par modification et analyse in situ en réflexion diffuse ou en transmission à l'aide d'accessoires à pression et température contrôlées.

8.1.2.1. Déshydroxylation du feuillet hydroxyde

8.1.2.1.1. *Transmission*

Les interférogrammes réalisés par transmission sont présentés figures 8.19 et 8.20 pour la chlorite verte et la chlorite noire respectivement.

En ce qui concerne la chlorite verte (Figure 8.19), la disparition des bandes situées à 3570 et 3420 cm^{-1} montre que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde est réalisée dès 500°C. Seule reste alors à 3670 cm^{-1} la bande correspondant aux hydroxyles du feuillet 2:1. Sa largeur indique une distribution de la nature des cations et des liaisons hydrogènes selon un schéma différent à celui du talc pour lequel chaque type d'environnement est caractérisé par une bande fine bien individualisée. Vers 1650 cm^{-1} apparaît un massif large et de faible intensité pouvant être attribué à de l'eau dont l'origine sera discutée plus loin. Dans le domaine spectral 1100-400 cm^{-1} , on observe :

- l'élargissement du massif situé à 1000 cm^{-1} et correspondant aux vibrations de valence du réseau Si-O-Si avec un épaulement à basse fréquence : 899 cm^{-1} .

- la disparition de la vibration à 750 cm^{-1} ainsi que la diminution d'intensité et l'élargissement des bandes à 670 et 827 cm^{-1} . Cette dernière est déplacée à 811 cm^{-1} .

- les bandes situées entre 450 et 470 cm^{-1} ne sont pas affectées.

Les différents spectres ne mettent pas en évidence la présence d'aluminium pentavalent.

Ainsi que l'ont montré les résultats de diffraction des rayons X, aucun changement significatif n'apparaît entre 500 et 700°C. Après calcination à 750°C, une partie des hydroxyles du feuillet 2:1 a disparu et de nouveaux arrangements ont lieu au niveau du réseau silicaté : le massif centré sur 1000 cm^{-1} s'est considérablement élargi.

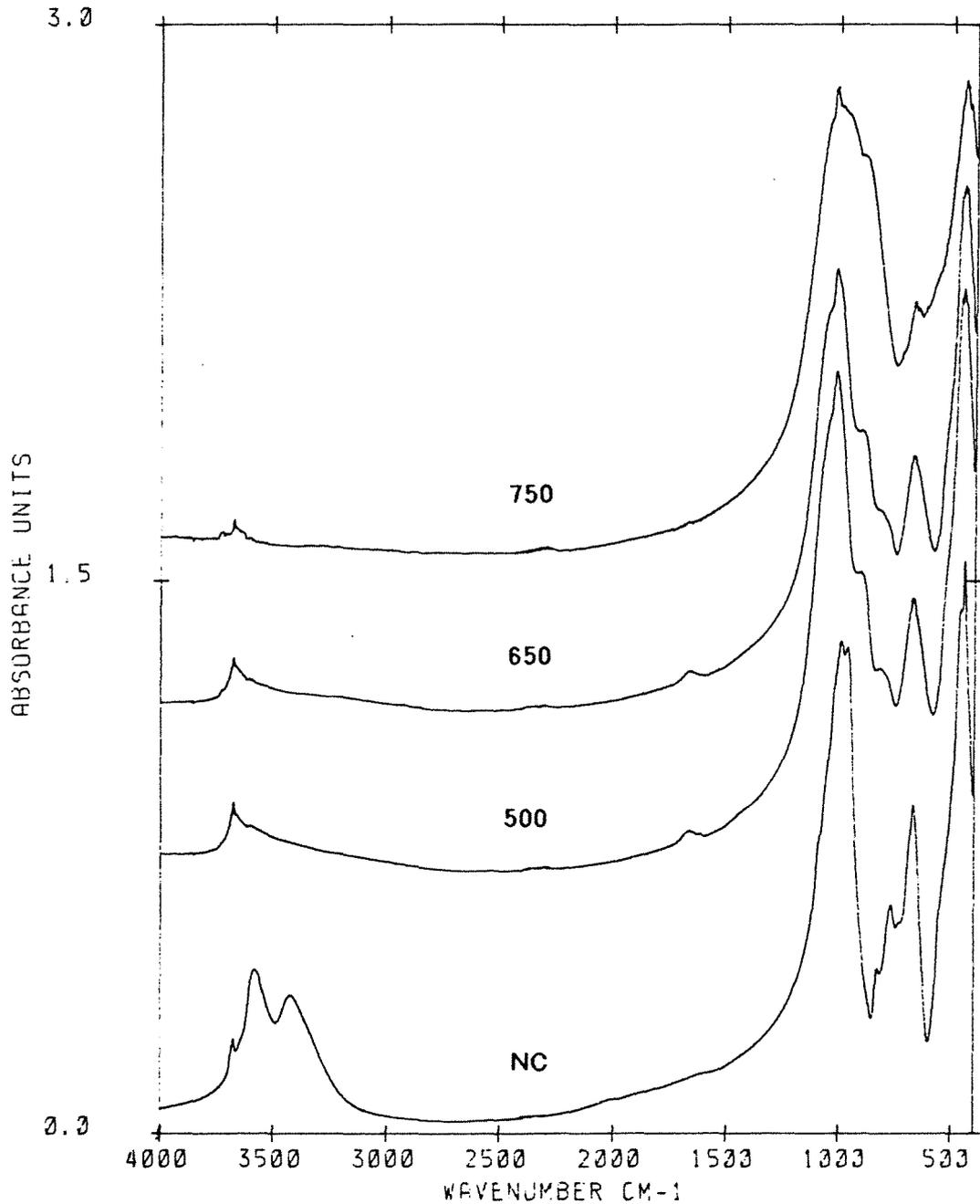


Figure 8.19 : Interférogrammes InfraRouge en transmission de la Chlorite Verte initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

La chlorite noire a un comportement similaire à celui de la chlorite verte. Cependant, les spectres de la figure 8.20 font apparaître que :

- la déshydroxylation n'est pas totalement terminée à 500°C. Les bandes caractéristiques des hydroxyles de l'interfeuillelet migrent de 3570 à 3593 cm^{-1} et de 3420 à 3447 cm^{-1} .

- la vibration caractéristique des hydroxyles du feuillet 2:1 est beaucoup moins visible que dans le cas de la chlorite verte et semble superposée avec celle du talc.

- aucune vibration n'est visible vers 1650 cm^{-1} à cette échelle d'observation.

- l'épaule à 888 cm^{-1} et la bande large à 794 cm^{-1} sont nettement moins visibles.

Les positions sont légèrement différentes de celles de la chlorite verte.

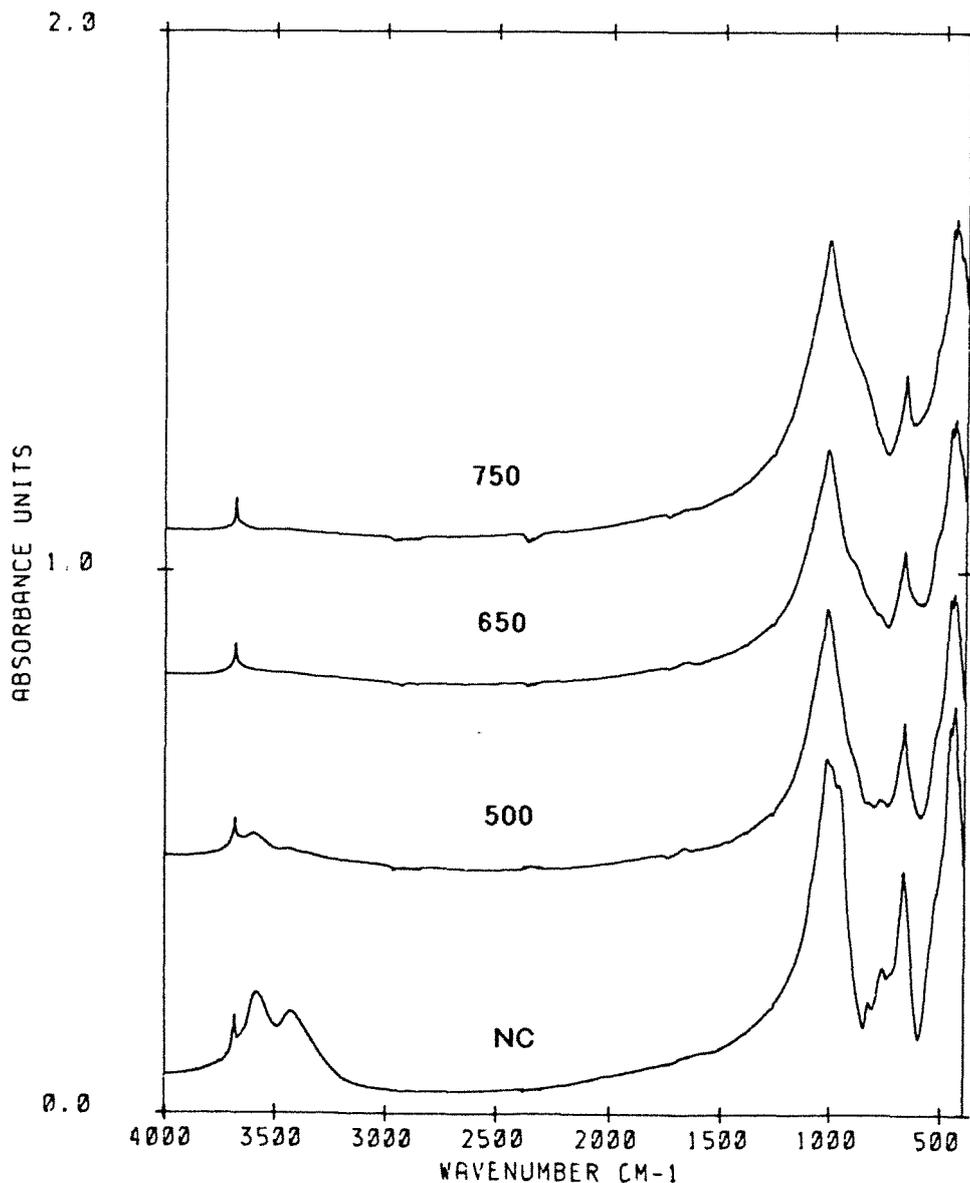


Figure 8.20 : Interférogrammes InfraRouge en transmission de la Chlorite Noire initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

8.1.2.1.2. Réflexion diffuse

Les spectres réalisés en réflexion diffuse sont présentés figures 8.21 et 8.22. Si ils confirment les phénomènes observés par transmission, ils mettent en plus nettement en évidence les bandes relatives aux vibrations de déformation de la molécule d'eau entre 1700 et 1600 cm^{-1} . Le massif correspondant est formé de deux bandes :

- la première, large, a son maximum qui varie entre 1650 et 1660 cm^{-1} . Elle correspond à une configuration de type glace.

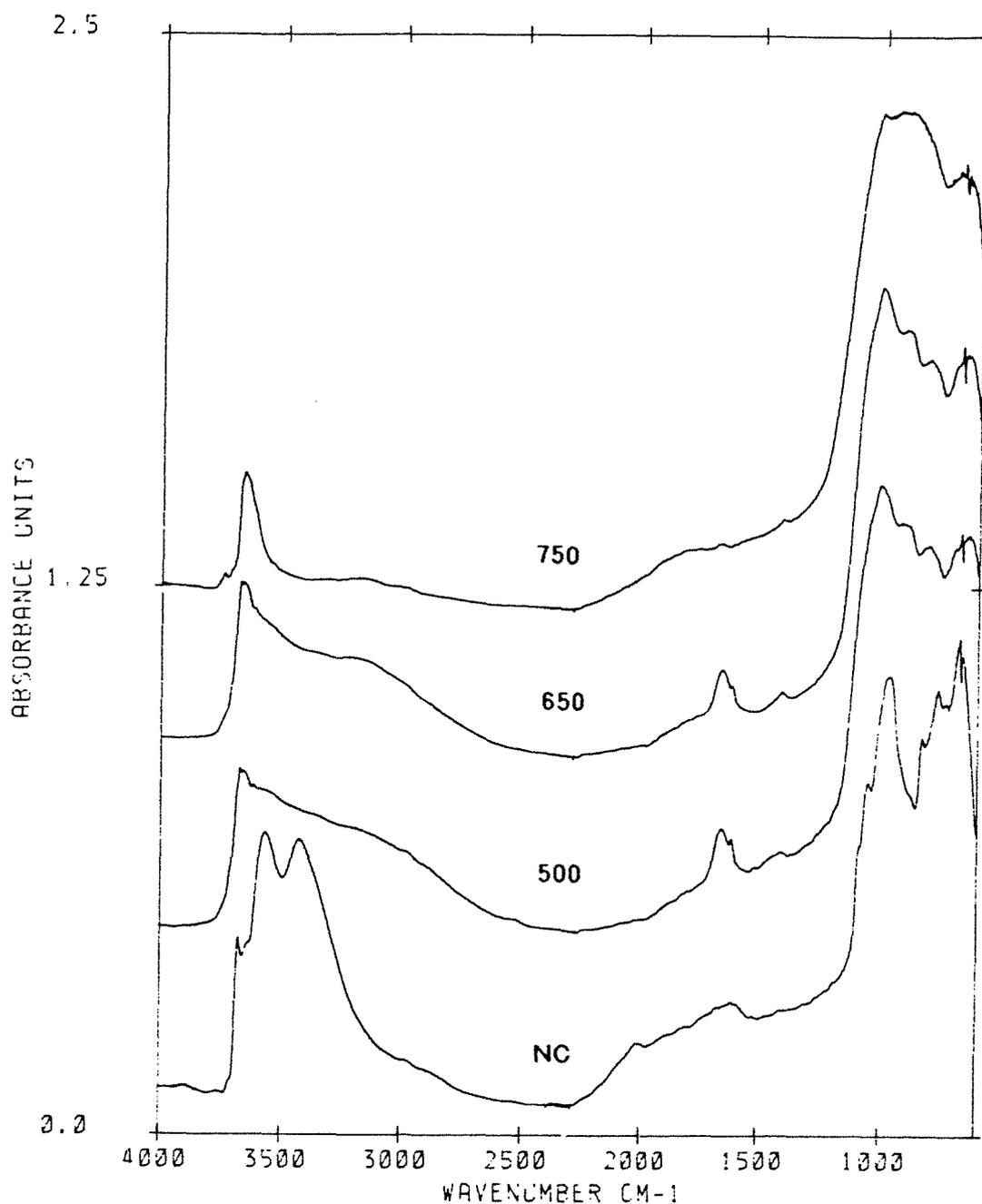


Figure 8.21 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite verte initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

- la seconde, fine, vibre entre 1610 et 1615 cm^{-1} . Elle traduit l'interaction forte entre les molécules d'eau et des cations superficiels comme cela a été observé pour la sépiolite (Rautureau et Tchoubar, 1976).

De tels doublets sont classiquement observés sur les spectres relatifs à des phyllosilicates particuliers que sont la sépiolite et l'attapulгите. Ces derniers sont composés de feuillets de type talc organisés en quinconce. Cette organisation est à l'origine du développement d'ultramicropores structuraux qui sont naturellement remplis d'eau dont certaines molécules interagissent fortement avec les magnésiums de bordure des feuillets talc élémentaires.

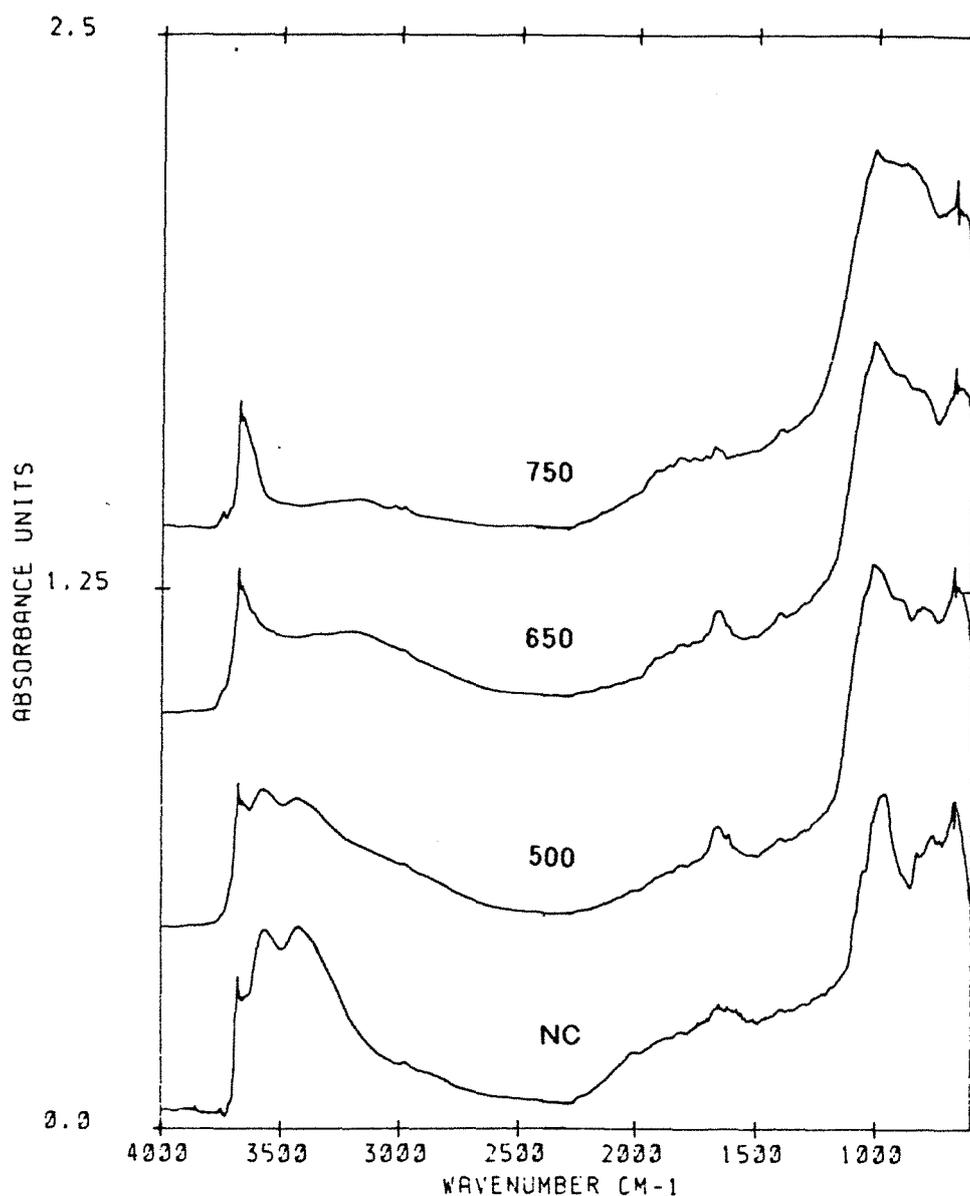


Figure 8.22 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

L'intensité des bandes d'eau, et donc la quantité d'eau, est plus importante pour la chlorite verte que pour la chlorite noire (qui contient quelques 20% de talc). Les spectres obtenus à partir de la chlorite verte calcinée mettent en plus en évidence l'augmentation de la quantité de carbonates (bande à 1470 cm^{-1}) ; le phénomène est beaucoup moins net pour la chlorite noire.

En ce qui concerne les échantillons de chlorite verte calcinée sous forme d'esquilles, les interférogrammes réalisés en réflexion diffuse confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X : aucune modification significative à 500°C , déshydroxylation partielle à 600°C (Figure 8.23). Le spectre obtenu à partir de l'échantillon calciné à 700°C ne met pas d'eau physisorbée en évidence.

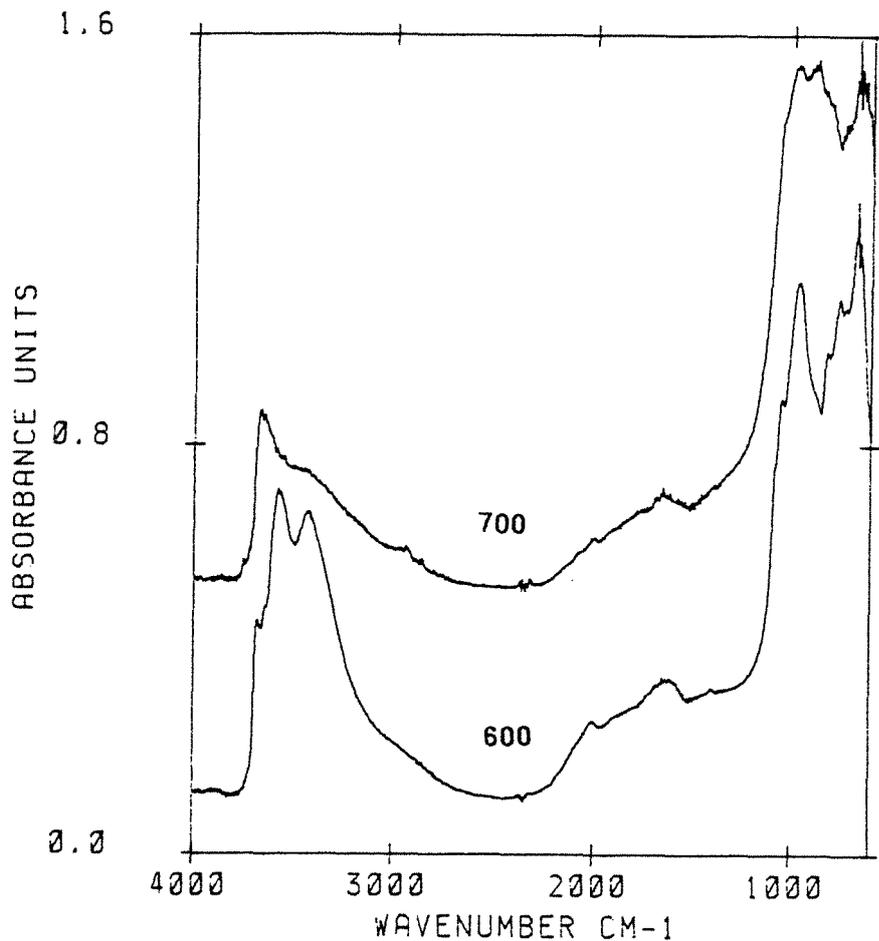


Figure 8.23 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquille à 600°C et 700°C .

8.1.2.1.3. Apport de la microscopie infrarouge

L'association de la microscopie à la spectroscopie infrarouge permet de sélectionner de manière précise, au sein d'un échantillon, les zones sur lesquelles les spectres sont réalisés. Ainsi, les échantillons de chlorite noire calcinée entre 450 et 750°C ont été passés en revue par cette méthode.

Constatations préliminaires : dans ces échantillons apparaissent deux types de particules : les unes sont brun-foncées et peuvent contenir des inclusions opaques, les autres sont translucides et incolores. Les particules brunes sont de taille variable et mettent toujours en évidence une association talc-chlorite tandis que les particules incolores sont toujours de petite dimension (inférieure à 50µm) et sont constituées soit de talc, soit de chlorite.

Résultats (Figures 8.24 a et b):

- Quelque soit la taille des particules analysées, les spectres obtenus sur l'échantillon calciné à 450°C montrent l'absence de modification significative.

- Les petites particules et les bordures des grandes particules de l'échantillon calciné à 500°C ont perdu leurs hydroxyles de l'interfeuillelet tandis que le cœur des grandes particules n'a pratiquement pas évolué (Figure 8.24a).

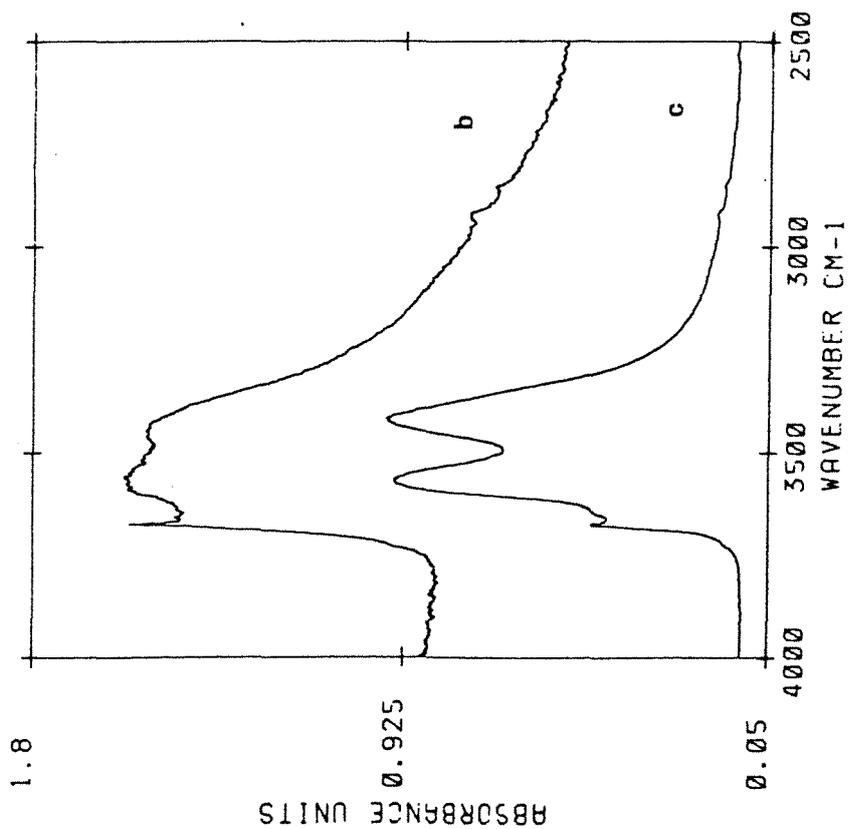
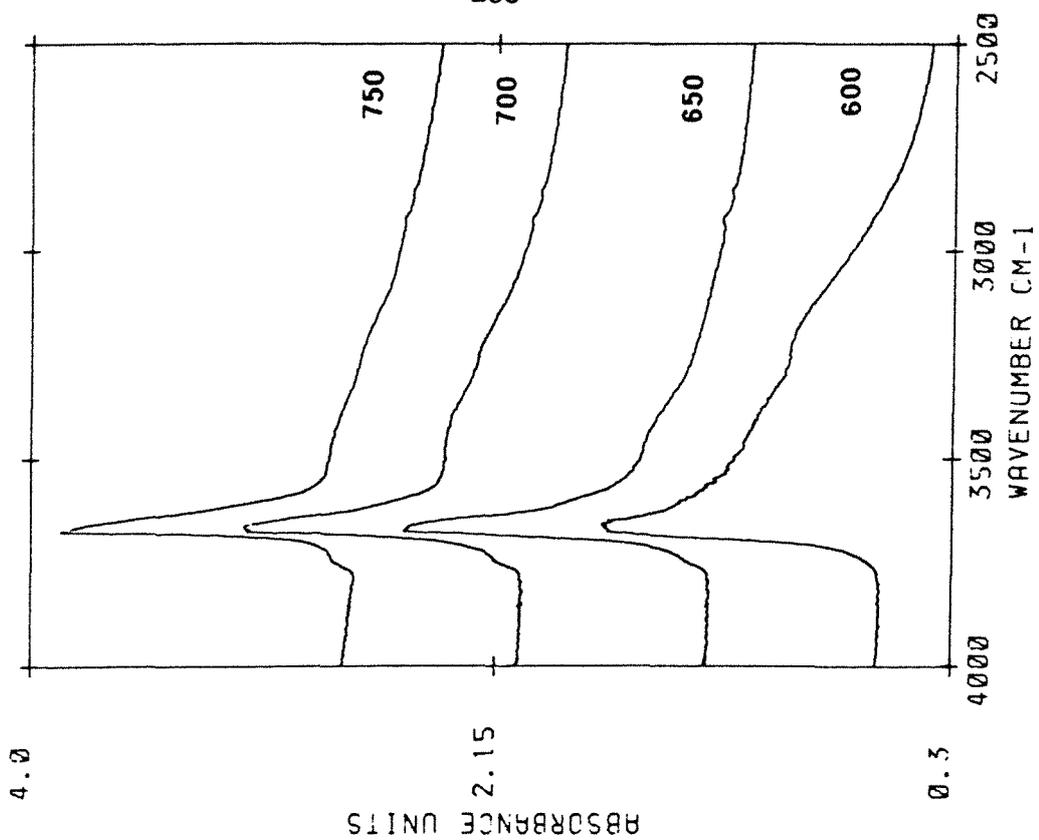
- De 550 à 700°C, toutes les particules présentent le même profil et il est possible de réaliser des spectres sur des domaines exempts de talc (Figure 8.24b). Les profils obtenus sont alors similaires à ceux correspondant à la chlorite verte : la vibration de valence des hydroxyles structuraux du feuillet 2:1 est située à 3670 cm⁻¹ et sa position reste constante aux différentes températures. Sur ces échantillons, on remarque en plus l'absence systématique de la bande située à 1610 cm⁻¹.

- A partir de 650°C apparaît un épaulement à haute fréquence, 3740 cm⁻¹, indiquant la présence d'hydroxyles Si-OH libres. Ceux-ci sont surtout visibles à 700 et 750°C.

- A 750°C, la tendance est la même qu'à 500°C : seules les petites particules ont perdu leurs hydroxyles internes tandis que les grosses particules n'ont pas évolué (Figure 8.24b).

8.1.2.1.4. Calcination et mesure in situ

Les accessoires d'analyse sous pression et température contrôlées permettent d'observer directement les réactions aux températures auxquelles elles ont lieu. Cependant, beaucoup plus que dans le cas de la diffraction des rayons X, la nature du support joue un rôle important sur la qualité des spectres réalisés. Le support doit être inerte chimiquement et transparent au rayonnement infrarouge. Cette difficulté n'a pas été surmontée pour l'analyse de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite.



Figures 8.24 : Interférogrammes réalisés par microscopie InfraRouge a) spectres obtenus en bordure (b) et au cœur (c) d'une particule > 50 μ de Chlorite Noire calcinée à 500°C. b) spectres obtenus à partir de la Chlorite Noire calcinée entre 600 et 750°C.

De plus, si le four du montage réalisé pour l'analyse par transmission conduit parfaitement bien la chaleur au sein des pastilles, tel n'est pas le cas pour celui associé à la réflexion diffuse. Pour ce dernier, il existe des incertitudes importantes sur la température réelle de la poudre située en surface du four-porte échantillon. Ainsi, des essais de déshydroxylation de chlorite pure n'ont pu aboutir, la température de la surface restant inférieure à 500°C alors que la température du four était portée à 750°C.

Lorsque la poudre est "emballée" dans du KBr, il semble que ce dernier permette une meilleure conduction de la chaleur vers les particules de chlorite. De plus, la transparence du KBr au rayonnement IR permet d'analyser des particules situées plus en profondeur et donc moins sujettes aux déperditions calorifiques. Les incertitudes sur la température restent néanmoins de l'ordre de 20 à 30°C. La figure 8.25 présente l'évolution du spectre IR, entre 4000 et 2500 cm^{-1} , de la chlorite verte portée à température constante comprise entre 450 et 530°C (température programmée à 580°C).

Les spectres ont été enregistrés 30, 45, 65, 80, 95, 135, 160, 190, 220, 250, 280 et 310 minutes après la mise à l'équilibre thermique (du système four et thermocouple). Sur cette série de spectres, les vibrations 3570 et 3420 cm^{-1} diminuent de manière parallèle. Comme cela a déjà été mentionné, ces deux vibrations correspondent à l'expression de liaisons hydrogènes entre d'une part, les hydroxyles de l'interfeuille et d'autre part, les oxygènes du plan tétraédrique dont l'environnement cationique (Si / Si ou Si / Al) est à l'origine du dédoublement. La diminution parallèle des deux vibrations indique que le processus de déshydroxylation est indifférent à l'intensité de ces liaisons hydrogènes. On remarquera que, après plus de cinq heures d'activation, la réaction n'est pas terminée. De plus, du fait de la présence du KBr, il est probable que le mécanisme de déshydroxylation puisse différer de celui mis en jeu dans le cas des poudres. En effet, Heller et al. (1975) ont montré que le KBr n'est pas indifférent dans le cas de réactions de déshydroxylation de smectites.

La figure 8.26 présente les résultats obtenus par transmission à partir d'une pastille pressée à 10 tonnes. Si le spectre à haute température (510°C) présente quelques modifications, le retour à température ambiante indique finalement l'absence de réaction. Il est à noter que, à 510°C, du KBr s'est volatilisé entraînant la modification de la texture de la pastille et le dépôt de KBr sur les fenêtres (point froid) de la chambre haute température. Ces deux perturbations ont entraîné une chute sensible de la sensibilité du système. La diminution à 510°C de la vibration à 3420 cm^{-1} sans modification de celle à 3570 cm^{-1} est contradictoire avec les résultats de réflexion diffuse décrits plus haut. Il semble donc que le mécanisme de déshydroxylation soit différent entre les pastilles pressées et les poudres libres.

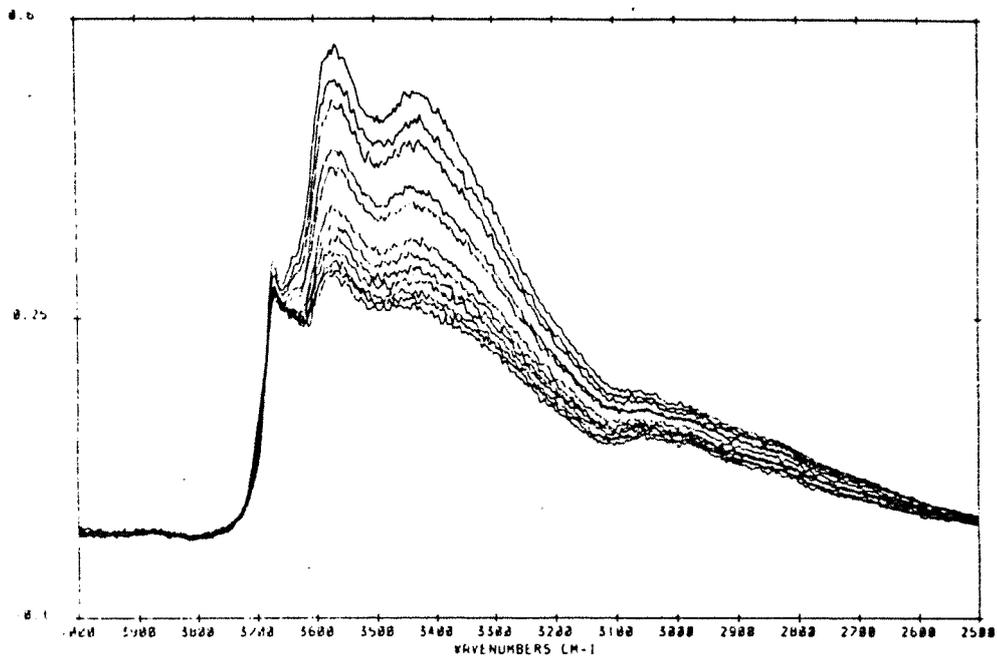


Figure 8.25 : Evolution des bandes de vibration de valence des hydroxyles de l'interfeuillet de la chlorite à 500°C. Réflexion diffuse.

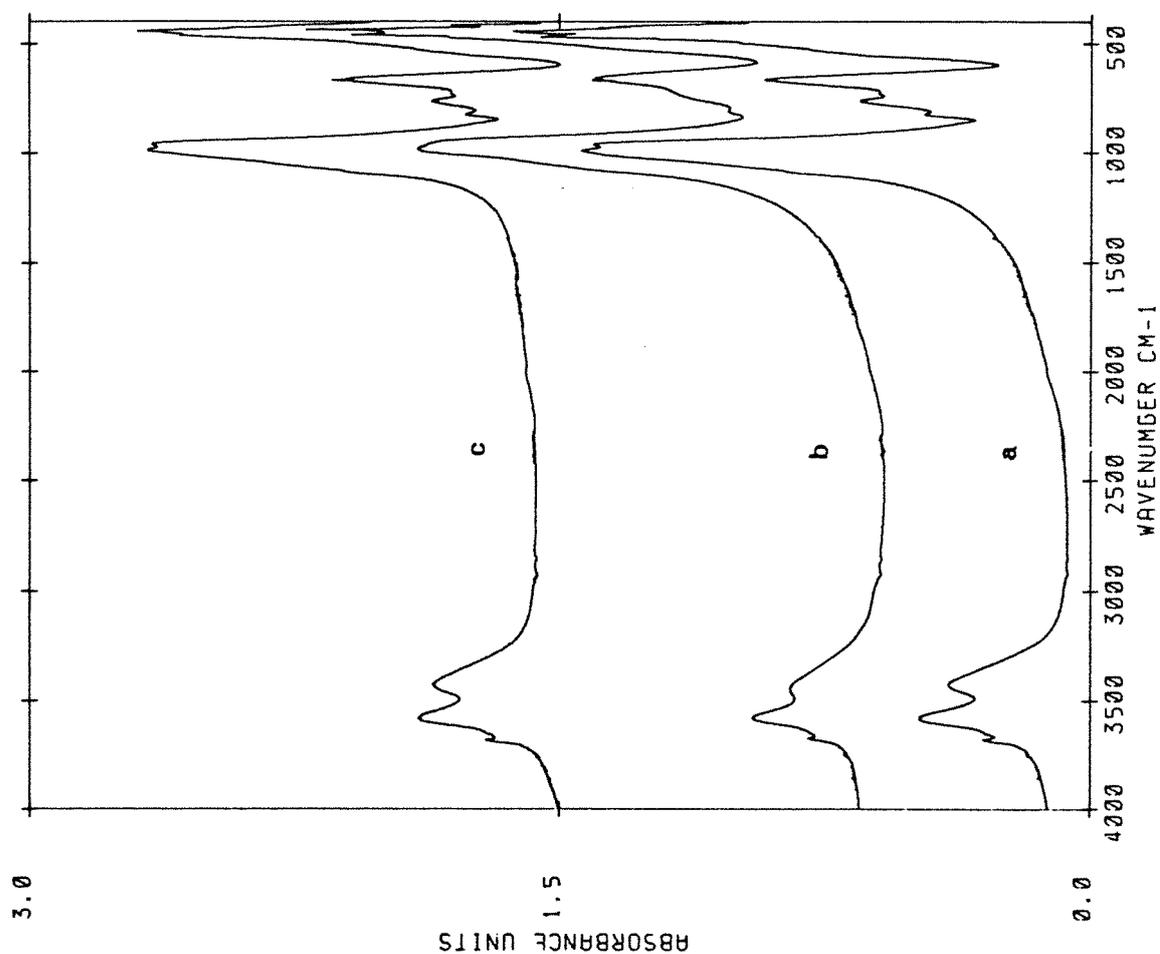


Figure 8.26 : Spectre en transmission de la Chlorite Verte a) à température ambiante, b) à 510°C et c) après retour à température ambiante.

8.1.2.1.5 Conclusions

- La déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite débute entre 450 et 500°C.
- Cette réaction est initialisée en bordure puis progresse vers le cœur des particules.
- Les deux bandes de à 3420 et 3570 cm^{-1} évoluent de manière parallèle.
- Lorsqu'il reste des hydroxyles ceux-ci vibrent à des fréquences plus élevées. La position exacte de la bande étant liée à la nature des cations environnant les hydroxyles, ces hydroxyles résiduels sont probablement environnés de magnésiums tandis que ce sont les hydroxyles liés à l'aluminium et au fer qui ont réagit.
- La déshydroxylation entraîne la formation de micropores dans laquelle de l'eau est piégée.
- Le réseau silicaté subit quelques évolutions à l'issue de la déshydroxylation.
- Le produit est stable jusqu'à 700°C et se retransforme entre 700 et 750°C.

8.1.2.2. Déshydroxylation du feuillet 2:1 et recristallisation

Les analyses ont été réalisées en transmission pour la chlorite verte et en réflexion diffuse pour les deux chlorites. Les résultats sont présentés figures 8.27 et 8.28. Les figures 8.19 à 8.22 ont montré que la déshydroxylation du feuillet 2:1 débute entre 700 et 750°C. Cette réaction entraîne la disparition de la bande de valence des hydroxyles localisée à 3670 cm^{-1} et l'élargissement du massif à 1000 cm^{-1} . Les premières bandes qui apparaissent sont les bandes de la forstérite avec notamment celle située à 880 cm^{-1} . Les spectres obtenus restent ensuite identiques entre 800 et 1000°C.

Après calcination à 1100°C, de nouvelles bandes correspondant à l'enstatite s'individualisent. Ces bandes sont visibles à 1080, 1017 et 696 cm^{-1} pour la transmission et, en réflexion diffuse, à 1073, 1011 et 694 cm^{-1} pour la chlorite verte et 1069 et 688 cm^{-1} pour la chlorite noire. La silice, issue de la transformation du talc est visible dès 850°C sur les spectres de la chlorite noire. Des hydroxyles résiduels apparaissent uniquement à 3745 cm^{-1} pour la chlorite verte et 3745 et 3666 cm^{-1} pour la chlorite noire. Dans la mesure où la chlorite noire contient du talc, ce qui n'est pas le cas de la chlorite verte, on peut affirmer que la bande à 3666 cm^{-1} est liée aux produits de déshydroxylation du talc. La déshydroxylation de la chlorite entraîne donc la formation d'une seule famille d'hydroxyles résiduels correspondant à des groupes silanols isolés. Une bande large, centrée sur 3400 cm^{-1} , montre que la chlorite noire calcinée entre 800 et 1000 °C contient de l'eau physisorbée. Cette quantité est moins importante dans le cas de la chlorite verte.

Les spectres réalisés à partir des échantillons de chlorite verte calcinés sous forme d'esquilles sont identiques à ceux obtenus à partir des poudres et, comme en diffraction des rayons X, l'histoire thermique des échantillons n'a pas d'influence notable sur les profils obtenus.

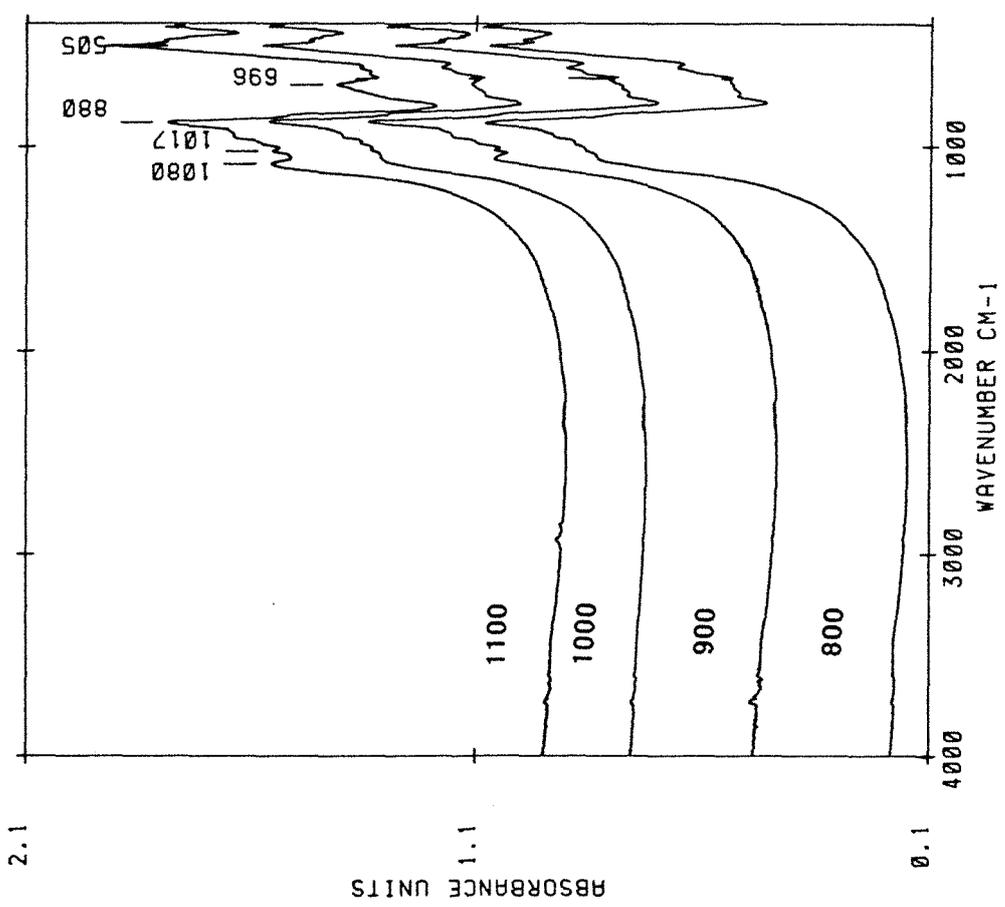
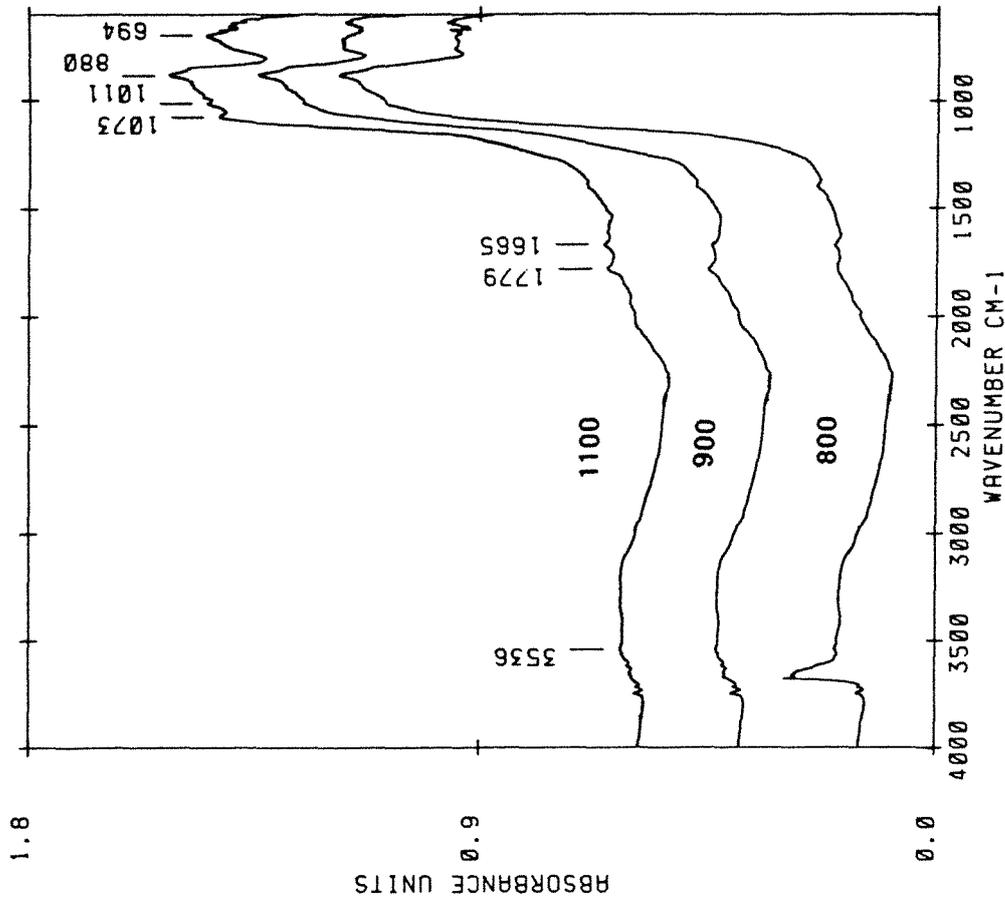


Figure 8.27 : Interférogrammes InfraRouge de la Chlorite Verte calcinée entre 800 et 1100°C
a) en transmission et b) en réflexion diffuse.

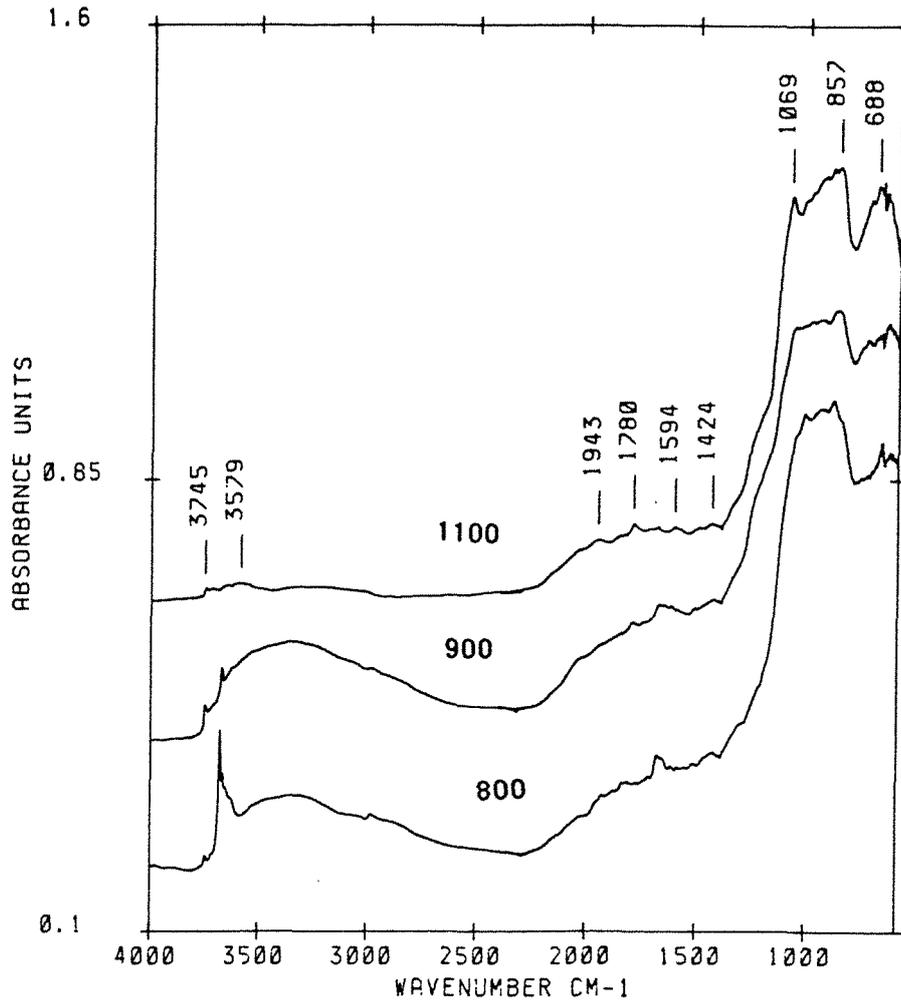


Figure 8.28 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire calcinée entre 800 et 1100°C.

8.1.2.3. Conclusions sur les résultats de spectroscopie infrarouge

Les divers résultats obtenus par spectroscopie infrarouge montrent que :

- la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite entraîne la formation de micropores et quelques modifications du réseau silicaté.
- la déshydroxylation du feuillet 2:1 entraîne la disparition des micropores et la formation d'une seule famille d'hydroxyles résiduels : silanols isolés. C'est la forstérite qui présente le meilleur ordre cristallin à 800°C et il faut calciner à 1100°C pour que les bandes de l'enstatite apparaissent nettement. Ce dernier phénomène est en accord avec les observations de diffraction des rayons X quant à l'apparition tardive d'une enstatite ordonnée. Il est cependant impossible de conclure, à partir des données IR, sur la diminution possible de la quantité de forstérite.

8.1.3. Analyse à l'échelle locale des échantillons calcinés

Plusieurs méthodes ont été employées afin de réaliser l'analyse sélective de l'environnement local de certains atomes :

- l'environnement du silicium et de l'aluminium a été étudié par résonance magnétique nucléaire haute résolution (rotation à l'angle magique) du silicium 29 et de l'aluminium 27 ;
- l'environnement du fer a été étudié par résonance paramagnétique électronique et par spectroscopie UV-Visible.

8.1.3.1. Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si .

La série d'échantillons calcinés de la chlorite noire, ainsi que quatre échantillons de la chlorite verte ont été analysés par simple impulsion et, tant que la quantité de protons le permettait, par polarisation croisée. Les résultats sont présentés figures 8.29 à 8.31 et tableau 8.12.

Les spectres réalisés par simple impulsion et par polarisation croisée montrent que la chlorite noire (Figure 8.29) présente deux pics dont les déplacements chimiques sont -87 et -98 ppm (par rapport au TMS) tandis que la chlorite verte (Figure 8.31) ne présente qu'un pic de déplacement chimique -87 ppm. Le déplacement à -87 ppm est caractéristique d'un silicium entouré par deux siliciums et un aluminium : $\text{Q}^3(1\text{Al})$. Le déplacement à -98 ppm est caractéristique d'un silicium entouré par trois siliciums : $\text{Q}^3(0\text{Al})$. Il peut être attribué au talc de l'échantillon chlorite noire. Cependant, on notera que sa largeur est beaucoup plus importante que celle observée sur les spectres du talc 0083.

La présence d'une seule bande pour la chlorite noire montre que la distribution de l'aluminium au sein du réseau tétraédrique est globalement homogène. Cependant, la largeur de la bande montre qu'il existe une certaine distorsion des sites avec la présence probable de paires Al-Al ($\text{Q}^3(2\text{Al})$) et de paires Si-Si ($\text{Q}^3(0\text{Al})$) (Kinsey et al., 1985). Le calcul du spectre associé à une multiplication gaussienne fait apparaître une résonance à -83 ppm pour la chlorite noire (spectres non montrés). Cette valeur peut être attribuée à la vibration d'un silicium dans un site $\text{Q}^3(2\text{Al})$ et est proche de celle obtenue par Weiss et al. (1987) qui n'ont cependant pas donné la composition cristallographique de cette chlorite. La résonance $\text{Q}^3(0\text{Al})$ n'a pu être observée à cause de sa superposition avec le talc.

8.1.3.1.1. Résultats

La déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite noire (Figure 8.29) entraîne la diminution de l'intensité de la résonance à -87 ppm et le renforcement de celle à -98 ppm en simple impulsion. Entre 500 et 600°C, cette dernière se déplace vers des déplacements chimiques plus faibles puis retourne à -98 ppm entre 650 et 750°C. A partir de 650°C, une bande large apparaît vers -90 ppm. Cette bande se déplace vers -87 à 700°C et -80 ppm à 750°C (Figure 8.30).

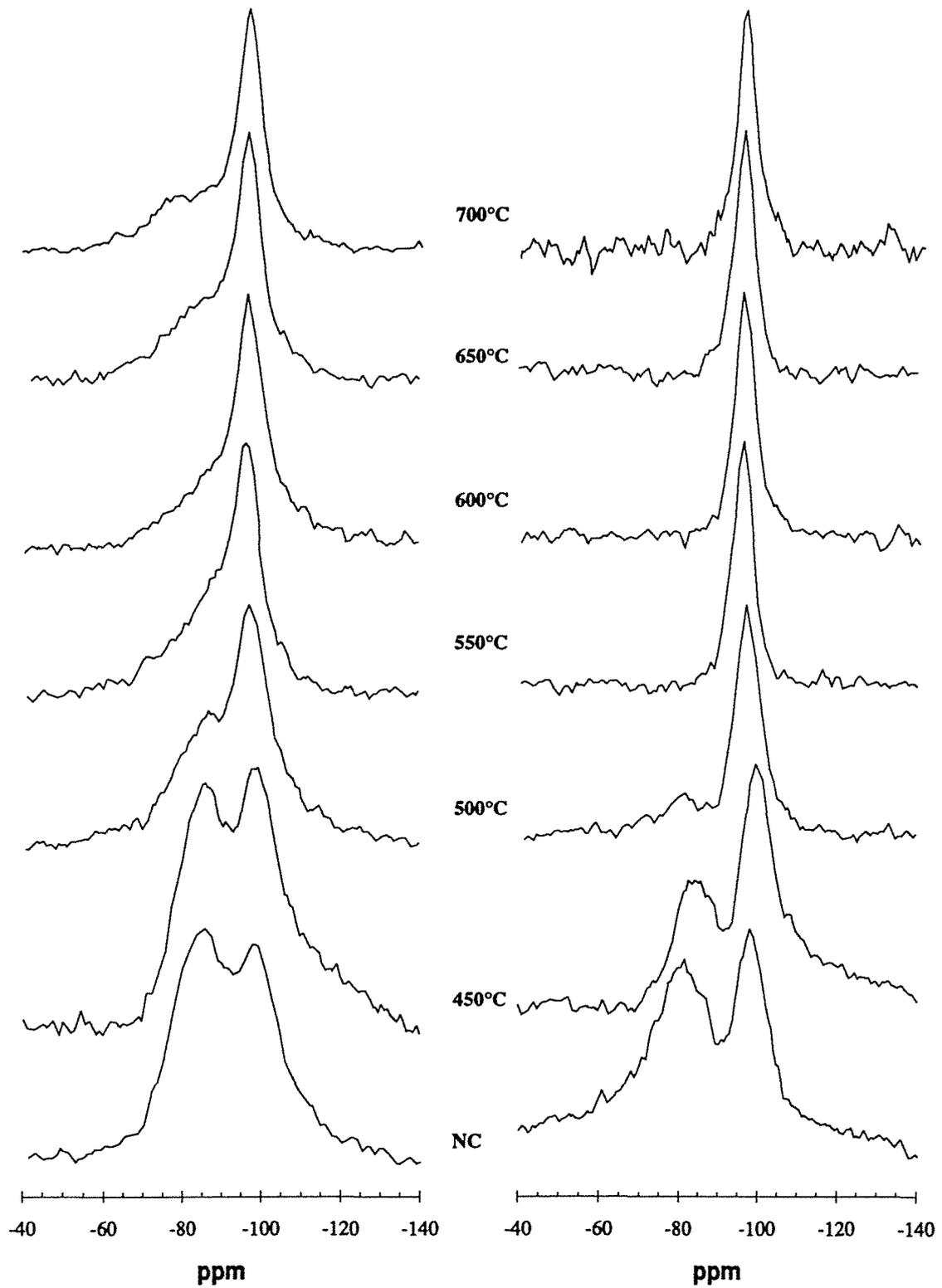


Figure 8.29 : Spectres RMN haute résolution de ^{29}Si de la Chlorite Noire initiale et calcinée entre 450 et 700°C ; gauche : simple impulsion ; droite : polarisation croisée.

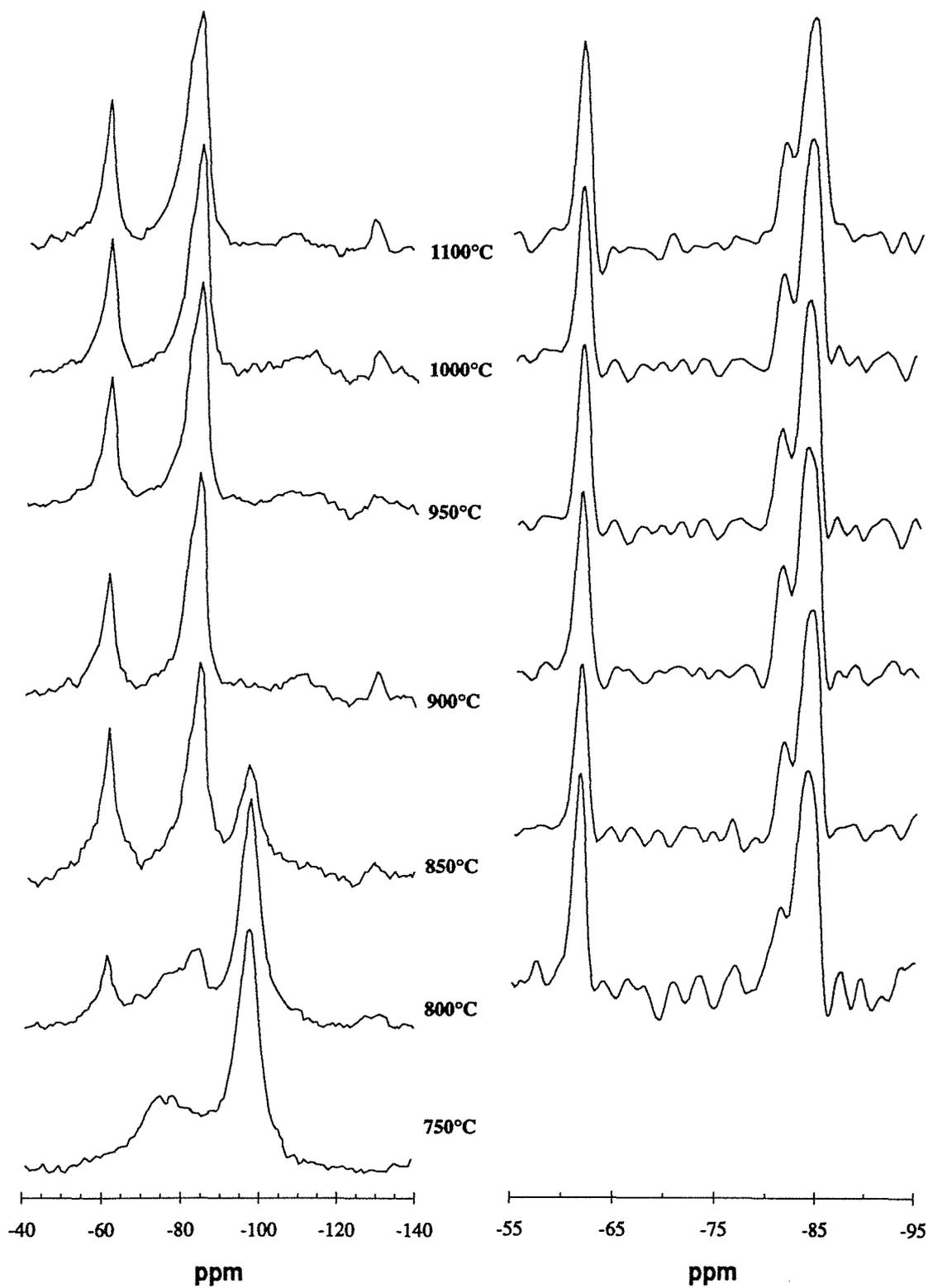


Figure 8.30 : Spectres RMN haute résolution de ^{29}Si de la Chlorite Noire calcinée entre 750 et 1100°C ; gauche : simple impulsion ; droite : multiplication gaussienne.

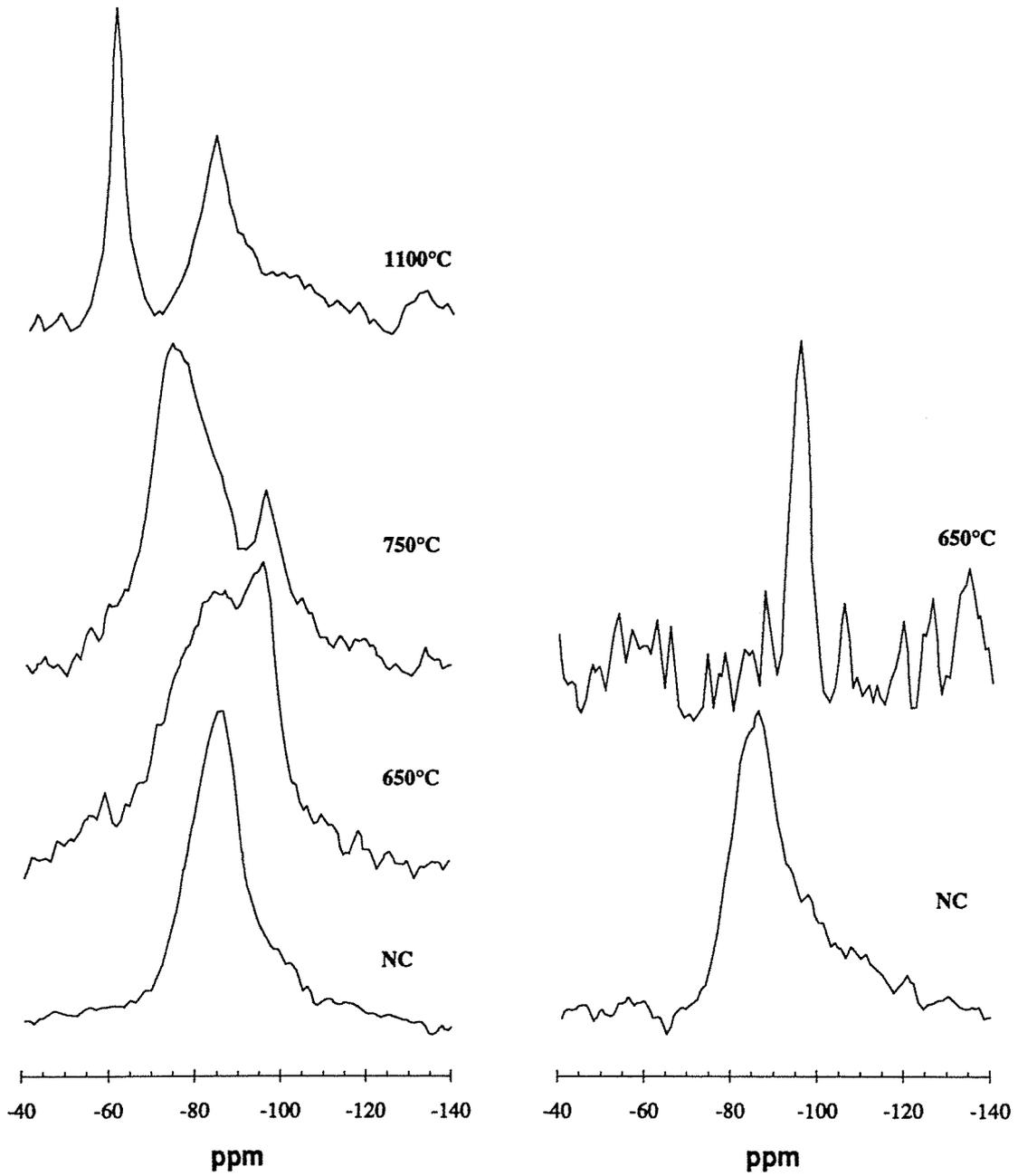


Figure 8.31 : Spectres RMN haute résolution de ^{29}Si de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée à 650, 750 et 1100°C ; gauche : simple impulsion ; droite : polarisation croisée.

Température °C	Position des résonances observées ppm (TMS)			
	Non Calciné	-83	-87	-98,5
450		-88	-99,5	
500		-87	-97	
550			-96,5	
600			-96,5	
650		-90	-97	
700		-87	-98	
750		-70 à -80	-97	
800	-61,8	-81,5	-83,9	-97
850	-61,9	-81,6	-84,1	
900	-61,9	-81,5	-83,8	
950	-61,7	-81,2	-83,9	
1000	-61,7	-81,4	-94,0	
1100	-61,8	-81,4	-84,1	

Tableau 8.12 : Chlorite Noire calcinée : Position des résonances observées sur les spectres de RMN 29Si.

En polarisation croisée, la réaction se traduit par la disparition de la résonance à - 87 ppm sans modification particulière de celle à - 98 ppm. Aucune évolution de profil n'apparaît entre 550 et 750°C.

La figure 8.32 présente la quantité d'hydroxyles détectés à -98 ppm (quantité évaluée à partir de l'intensité de la bande) aux différentes températures de calcination. L'évolution de l'intensité de la résonance vers -98 ppm doit être considérée avec précaution dans la mesure où le temps de relaxation du proton $T_{1\rho H}$ est relativement court, de l'ordre de 5 millisecondes (Figure 8.33). Même si les courbes de la figure 8.33 montrent que le temps de relaxation du proton ne semble pas évoluer entre le brut et 650°C, MacKenzie et al (1991) considèrent que l'analyse quantitative des hydroxyles liés au silicium à partir des analyses effectuées par polarisation croisée sont peu précises même dangereuses quand $T_{1\rho H}$ est inférieur à 6 ms.

L'intensité de cette bande diminue linéairement entre 450 et 600°C, reste pratiquement stable entre 600 et 650°C, décroît fortement entre 650 et 700°C et reste stable entre 700 et 750°C.

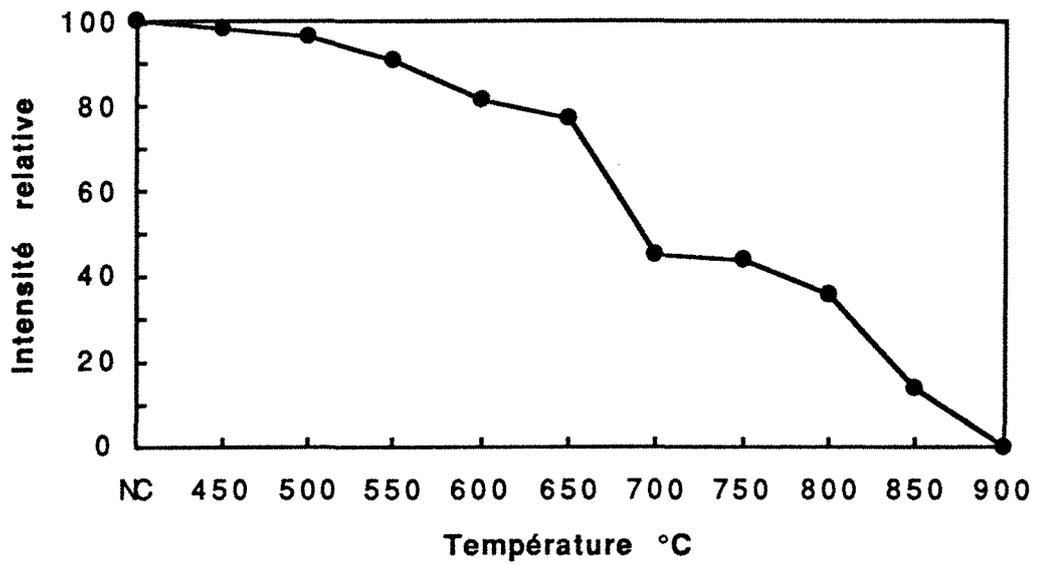


Figure 8.32 : Intensité relative de la résonance à -98 ppm observée par polarisation croisée en fonction de la température de calcination.

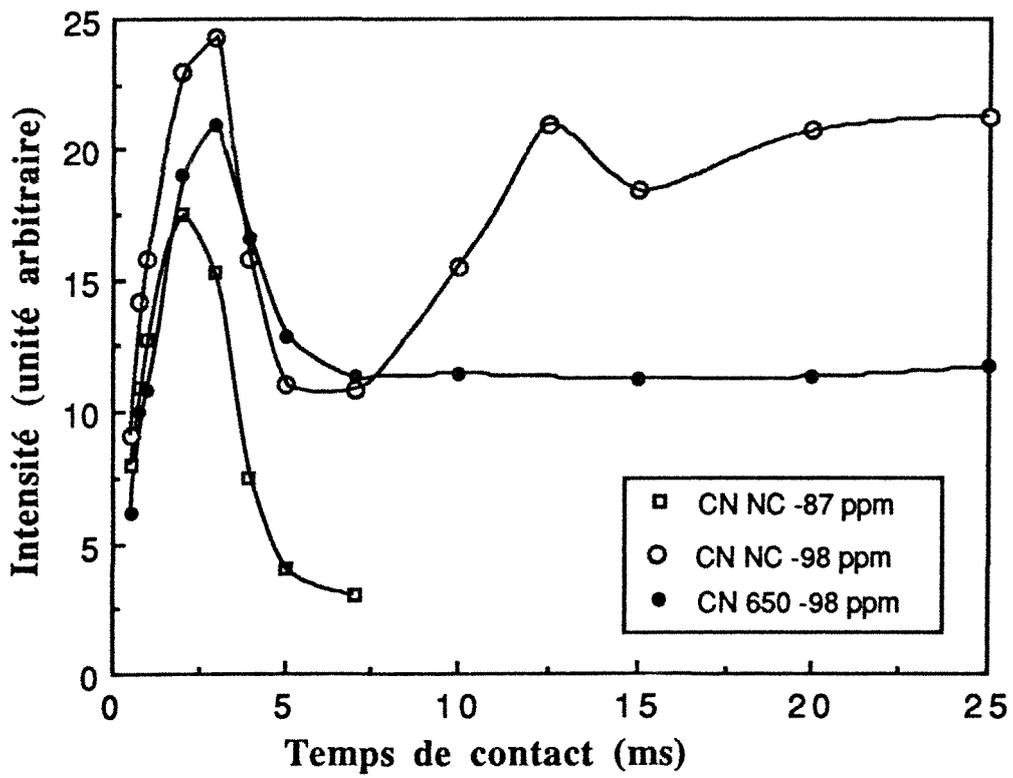


Figure 8.33 : Courbe intensité - temps de contact proton / silicium des résonances à -87 et -98 ppm de la Chlorite Noire non calcinée (NC) et calcinée à 650°C.

A partir de 800°C, de nouvelles bandes apparaissent tandis que la résonance à -98 ppm décroît puis disparaît à 900°C, que ce soit par simple impulsion ou par polarisation croisée, comme cela a été observé pour la talc. Les déplacements chimiques des nouvelles résonances sont à -62 et -83 ppm (Tableau 8.12). La première correspond à la forstérite (Q^0). La seconde est en fait composée de deux résonances à -84 et -81,5 ppm et correspond à l'enstatite (Q^2). Une bande large et de faible intensité est située vers -110 ppm. Elle correspond à la silice.

En ce qui concerne la chlorite verte (Figure 8.31), le même phénomène peut être observé, à savoir la disparition de la résonance à -87 ppm en polarisation croisée et la présence d'une bande large de faible intensité -98 ppm. En simple impulsion, une bande de faible intensité à -98 ppm apparaît en épaulement d'un massif plus large centré sur -87 ppm. La bande à -98 ppm est attribuée à la présence de talc en faible quantité dans cet échantillon (confirmé par DRX). A 750°C, un massif large est centré sur -80 ppm puis, à 1100°C seules les deux résonances caractéristiques de la forstérite et de l'enstatite sont présentes (plus un massif large entre -100 et -120 ppm : silice désordonnée).

8.1.3.1.2. *Interprétations*

Les résultats présentés ci-dessus posent de nombreux problèmes quant à leur interprétation.

• **Déshydroxylation du feuillet hydroxyde :**

Il est surprenant de constater qu'en polarisation croisée, les siliciums de la chlorite n'apparaissent plus dans leur état initial à partir de 500°C. Il n'y a donc pas de transfert du magnétisme entre les protons du feuillet 2:1 et les siliciums de ce même feuillet à l'issue de la déshydroxylation de l'interfeuillet. Ce phénomène est d'autant plus marqué dans le cas de la chlorite verte calcinée à 650°C qui contient très peu de talc.

Tandis que la position de la résonance vers -98 ppm est stable en polarisation croisée à partir de 550°C et jusqu'à 800°C, celle-ci est faiblement déplacée sur les spectres réalisés par simple impulsion. Il semble donc établi que la résonance à -98 ppm puisse être attribuée au talc et à lui seul. La largeur de la résonance du talc est beaucoup plus importante dans le cas de la chlorite que dans le cas du talc. Cet élargissement peut être attribué à la présence de centres paramagnétiques dans l'échantillon (Fe^{3+} , Mn^{2+}). De plus, dans le cas du gisement de Trimouns, il a été démontré que le talc des échantillons talqueux est généralement plus ordonné que le talc des échantillons chloriteux, les premiers contenant en outre plus de nickel (Yvon, 1984). La diminution de l'intensité de la résonance à -98ppm entre 650 et 700°C reste inexplicée.

Les spectres réalisés par simple impulsion montrent aussi des modifications spectaculaires lors de la décomposition de l'interfeuillet. La chute d'intensité de la résonance à -87 ppm semble être liée à un déplacement de cette bande vers -100 ppm. Elle se superpose alors avec celle du talc. Ce déplacement permet alors d'expliquer le renforcement de l'intensité de la

résonance du talc ainsi que son léger déplacement vers -99 ppm. De telles modifications ont été de nombreuses fois mises en évidence lors de la déshydroxylation de phyllosilicates dioctaédriques tels que la kaolinite (MacKenzie et al., 1985a, Watanabe et al., 1987, Rocha et Klinowski, 1990), la pyrophyllite (MacKenzie et al., 1985b) et de minéraux particuliers tels que imogolites et allophanes (Wilson et al., 1988, MacKenzie et al., 1989 et 1991).

Pour expliquer le déplacement et l'élargissement de la résonance de la kaolinite de -91,5 ppm vers -100 ppm, Rocha et Klinowski (1990) évoquent la possibilité de changement de polymérisation avec des siliciums de configuration $Q^4(1Al)$ et $Q^4(2Al)$. MacKenzie et al. (1985a) proposent que le déplacement des bandes soit dû à l'aplatissement des tétraèdres, sans changement de degré de polymérisation. Cet aplatissement entraînerait alors l'augmentation de l'angle moyen Si-O-Si et une distribution de l'intensité du phénomène d'aplatissement serait à l'origine de l'élargissement de la bande de la métakaolinite. Il est probable que ce phénomène soit provoqué par la disparition des liaisons hydrogène entre les protons du feuillet hydroxyde et les oxygènes du feuillet 2:1. Cette hypothèse doit être confirmée à partir d'autres méthodes.

Malheureusement, aucune donnée n'est encore disponible dans le cas des phyllosilicates trioctaédriques. Il est malgré tout possible d'expliquer les modifications observées en simple impulsion par changement de forme des tétraèdres. Ces changements de forme évoluent avec la température de calcination. L'aplatissement serait maximal entre 550 et 600°C. A partir de 650°C, le déplacement en sens inverse de la position du "massif" traduirait soit l'augmentation de la taille des tétraèdres (l'évolution des déplacements chimiques suit l'évolution des équidistances basales observées par diffraction des rayons X (Figures 8.5 a et b)), soit un début de dépolymérisation du réseau tétraédrique. Pour cette dernière possibilité, aucune autre méthode ne permet de confirmer l'apparition de telles ruptures des liaisons Si-O-Si dès 650°C.

• Déshydroxylation du feuillet 2:1

A partir de 700°C, les modifications sont plus facile à interpréter. A 750°C, température à partir de laquelle la déshydroxylation du feuillet 2:1 est amorcée, apparaît un massif large entre -70 et -80 ppm, indiquant que le réseau tétraédrique, en cours de dépolymérisation est désorganisé. Les résonances typiques de la forstérite et de l'enstatite apparaissent à partir de 800°C tandis que celle du talc commence à disparaître. Si ces observations sont globalement conformes avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge, on notera cependant deux contradictions :

- le rapport forstérite enstatite reste globalement constant entre 900 et 1100°C ;
- malgré la présence initiale de talc (20%), l'enstatite ne présente que deux résonances dont le rapport reste constant entre 800 et 1100°C.

Les diverses interprétations demandent toutefois la réalisation d'analyses RMN complémentaires, entre autre avec toute la série de la chlorite verte.

8.1.3.2. Résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al

De la même manière que pour le silicium, les spectres RMN haute résolution de ^{27}Al ont été réalisés à partir de la série calcinée de la chlorite noire (Figure 8.34). En ce qui concerne la chlorite verte, les spectres des échantillons non calcinés et calcinés à 650, 750 et 1100°C ont été réalisés de la même manière que pour la chlorite noire puis à partir d'un spectromètre Bruker 400 avec des vitesses de rotation compris entre 8 et 9 kHz (Figure 8.35). Ces derniers ont été réalisés par J. F. Lambert (Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure, Paris).

La chlorite non calcinée présente deux résonances :

- la première à 67 ppm pour la chlorite verte et 64 ppm pour la chlorite noire correspond à l'aluminium en coordinance IV du réseau tétraédrique du feuillet 2:1 ;

- la seconde à 7 ppm pour les deux chlorites correspond à l'aluminium en coordinance VI du feuillet hydroxyde.

Ces valeurs sont cohérentes avec celles publiées par Woessner (1989). Le rapport entre les deux espèces d'aluminium est de $0,95\text{Al}^{\text{IV}} / 1\text{Al}^{\text{VI}}$ pour la chlorite verte et de $0,8\text{Al}^{\text{IV}} / 1\text{Al}^{\text{VI}}$ pour la chlorite noire. Cependant, l'effet des bandes de rotations n'a pas été pris en compte et Woessner (1989) a montré que la détermination des rapports entre les deux espèces n'est de bonne qualité que lorsque la vitesse de rotation et l'intensité du champ magnétique sont élevées (plus de 8 kHz). Pour les deux chlorites, on remarquera que l'intensité relative à l'aluminium octaédrique est supérieure à celle de l'aluminium tétraédrique tandis que la largeur à mi hauteur de l'aluminium tétraédrique est supérieure à celle de l'aluminium octaédrique (19 / 12 ppm pour la chlorite verte et 28 / 24 pour la chlorite noire).

Dès les premiers stades de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde, on constate une perte de sensibilité importante des deux bandes (Figure 8.34) et, même en augmentant considérablement le nombre d'accumulations, il est impossible de séparer les différentes bandes dans de bonnes conditions. Il est vraisemblable que cette perte de sensibilité soit liée à l'oxydation du fer II en fer III lors de la réaction de déshydroxylation (voir § 8.1.3.3.). Kinsey et al (1985) ont constaté que, pour la RMN de ^{27}Al , la présence d'impuretés paramagnétiques augmentait considérablement l'intensité des bandes de rotation. Cet effet est présent de 500 à 1100°C si bien que l'évolution du statut de l'aluminium de la chlorite noire n'a pu être suivie pour les différentes températures de calcination.

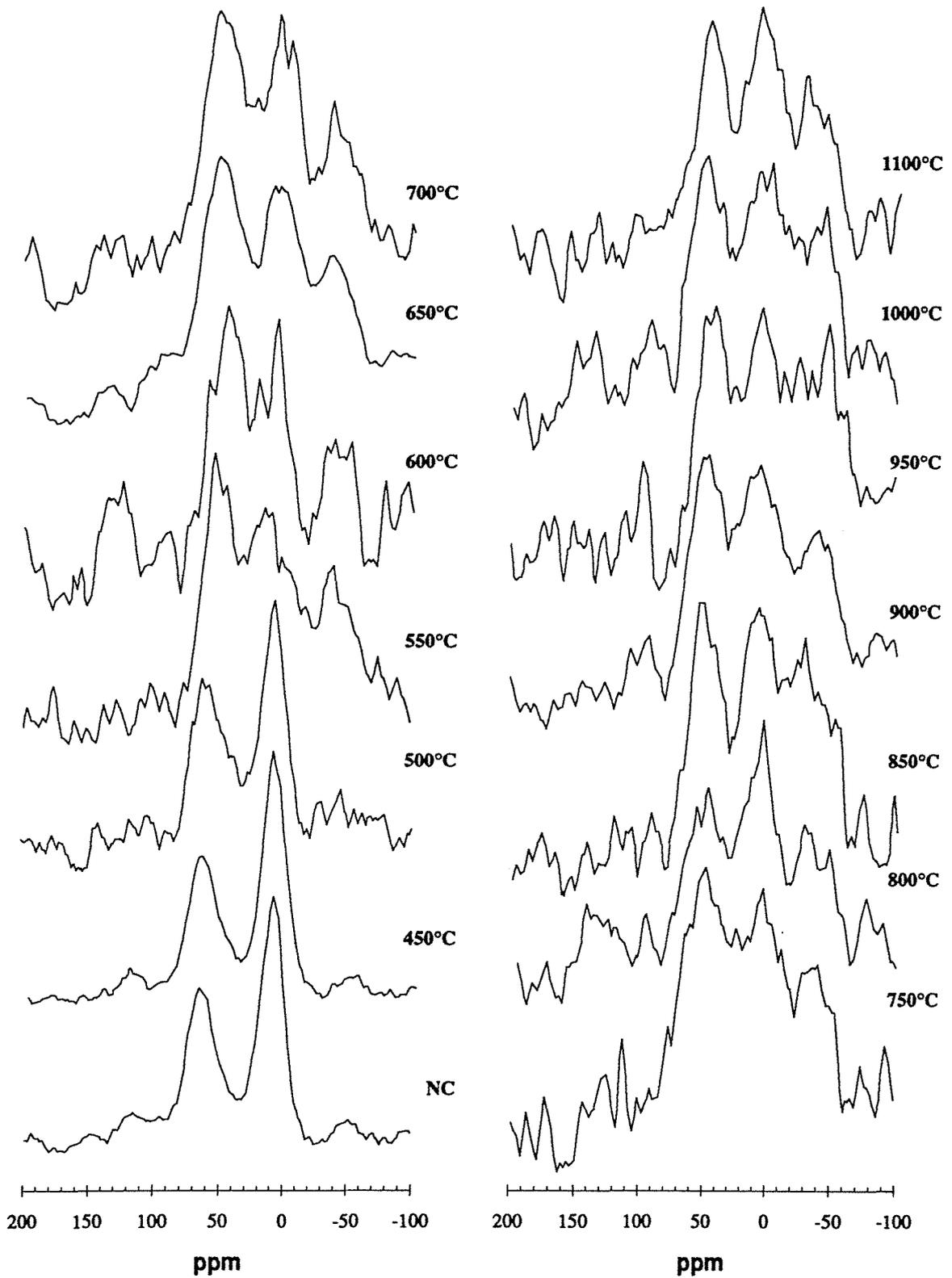


Figure 8.34 : Spectres RMN haute résolution de l' ^{27}Al de la Chlorite Noire initiale (NC) et calcinée entre 450 et 1100°C.

En ce qui concerne la chlorite verte, les spectres réalisés dans les mêmes conditions que pour la chlorite noire présentent exactement les mêmes phénomènes. Lorsque la vitesse de rotation est plus importante (Figure 8.35), l'influence du fer est beaucoup moins désastreuse. Les spectres obtenus montrent que l'aluminium tétraédrique est toujours présent après calcination à 650°C. Cependant la position de la bande s'est déplacée de 67 à 60 ppm et la largeur à mi hauteur est beaucoup plus importante : 40 ppm contre 19 ppm initialement. Une petite bande fine à 5 ppm exprime la présence d'aluminium octaédrique en faible quantité. La base des différentes bandes est extrêmement large et beaucoup plus bruitée que pour la chlorite initiale. Il n'apparaît pas d'aluminium pentavalent (≈ 35 ppm), ce qui confirme les résultats de spectroscopie infrarouge. L'évolution du spectre peut être interprétée de diverses manières :

- l'élargissement de la résonance de l'aluminium tétraédrique peut être mise sur le compte de la présence de fer ferrique et de la déformation des tétraèdres évoquée dans le cadre des résultats obtenus à partir de la RMN de ^{29}Si . L'aluminium octaédrique, directement impliqué lors de la déshydroxylation de l'interfeuillelet perd sa symétrie originale et la distribution de la symétrie des aluminiums de l'interfeuillelet contribuerait à l'élargissement du spectre, au même titre que la présence de Fe^{3+} .

- l'élargissement et le déplacement de la résonance de l'aluminium tétraédrique sont, en plus des phénomènes cités plus haut, liés à un changement de symétrie de l'aluminium de l'interfeuillelet qui deviendrait au moins en partie tétraédrique. Ce type de comportement a été mis en évidence par Watanabe et al. (1987) lors de la déshydroxylation d'une kaolinite de Georgie.

Il est aussi probable, comme l'ont montré de nombreux auteurs (MacKenzie et al., 1985a et b, 1989, 1991, Watanabe et al., 1987, Wilson et al., 1988, Rocha et Klinowski, 1990) qu'une partie non négligeable de l'aluminium devienne "invisible" par suite de la perte de symétrie du site.

Dans tous les cas, une analyse complémentaire, avec un objectif de quantification de l'aluminium observable est nécessaire afin de déterminer le statut exact de l'aluminium entre 500 et 750°C.

A 1100°C, la résonance principale est localisée à -3 ppm, confirmant le caractère octaédrique de l'aluminium comme c'est le cas pour le spinelle. Une bande, située à 63 ppm indique cependant un léger phénomène de distribution du magnésium et de l'aluminium dans les sites cationiques A et B comme l'ont montré Millard et al. (1992). La largeur et la mauvaise résolution de la résonance à -3 ppm confirment les difficultés du spinelle à s'organiser comme cela a été observé par diffraction des rayons X. Il est possible que l'incorporation de fer III en faible quantité dans cette phase minérale soit en partie responsable de ce phénomène.

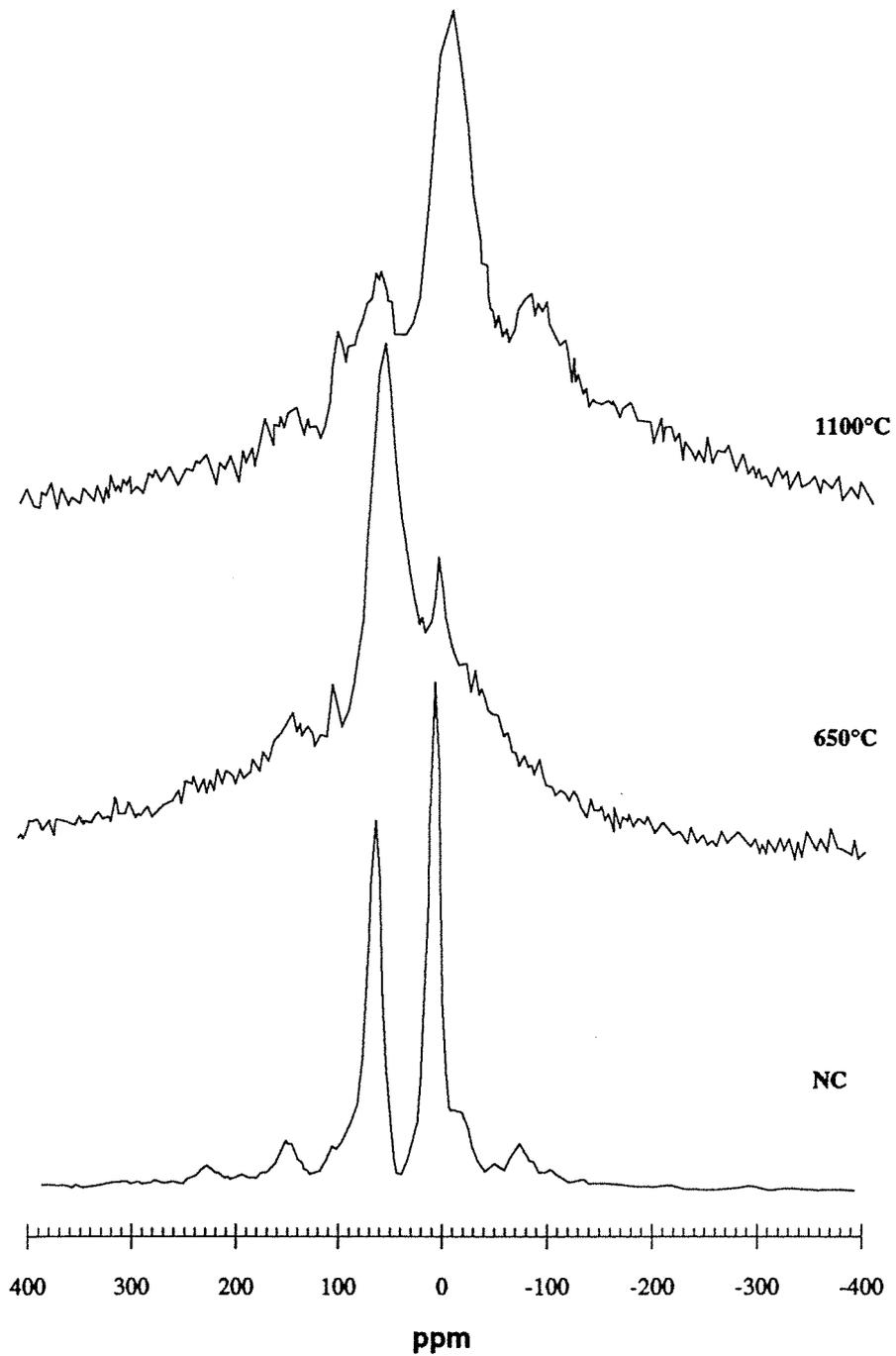


Figure 8.35 : Spectres RMN haute résolution de l' ^{27}Al de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée à 650 et 1100°C. La bande à 105 ppm est un artefact lié à la présence d'aluminium dans le rotor.

8.1.3.3. Le statut du fer

Le statut du fer au sein des différents échantillons calcinés a été analysé par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique pour la chlorite verte et par spectroscopie UV-Visible pour les deux chlorites.

8.1.3.3.1. Résonance paramagnétique électronique

Les résultats sont présentés figures 8.36 et 8.37. Les spectres obtenus à partir des échantillons non modifiés (de température ambiante à 450°C) montrent qu'il existe :

- du fer III dilué dans la structure de la chlorite et localisé dans des sites de géométrie rhomboédrique (site cis du feuillet 2:1) vers $g=4,3$ (avec superposition vraisemblable de Fe III dans des sites de symétrie axiale, site trans du feuillet 2:1).

- du manganèse Mn^{2+} , mis en évidence par ses six lignes de structure hyperfine. Les bandes du manganèse sont en fait toutes dédoublées, indiquant que Mn^{2+} est localisé dans au moins deux sites de symétrie différente, soit en substitution octaédrique dans la chlorite soit sous forme d'hydroxyde, comme cela a été mis en évidence au chapitre 5 ;

- des atomes de fer agrégés en petits lots mis en évidence par un mouvement entre 3000 et 4000 gauss, en superposition avec les bandes de manganèse.

Par contre, aucune raie n'apparaît entre 1000 et 1500 gauss comme cela avait été observée par Olivier et al. (1975) à partir d'une chlorite présentant Fe^{3+} en substitution tétraédrique. Cette observation contredit les résultats de De Parseval et al. (1991) qui introduisent une telle substitution pour modéliser les résultats de spectroscopie Mössbauer.

Le tableau 8.13 et la figure 8.38 présentent les variations d'intensité et de largeur des signaux centrés à $g=4,25$ ainsi que la bande large centrée vers $g=2$. Lorsque la chlorite subit les premières modifications, on observe l'élargissement, l'augmentation de l'intensité et le déplacement de la bande centrée à $g=4,3$ vers 4,25. L'importance de cette bande entre 500 et 700°C montre que Fe^{3+} se trouve essentiellement sous forme diluée (d'où les problèmes observés en spectroscopie RMN de ^{27}Al). Dans le même temps, on note vers $g=2$, l'augmentation de la quantité de Fe^{3+} coagulé.

Le manganèse subit un changement de degré d'oxydation à partir de 600°C. Cette température est indépendante des températures de transformation de la chlorite : le manganèse ne semble donc pas lié au feuillet hydroxyde de la chlorite.

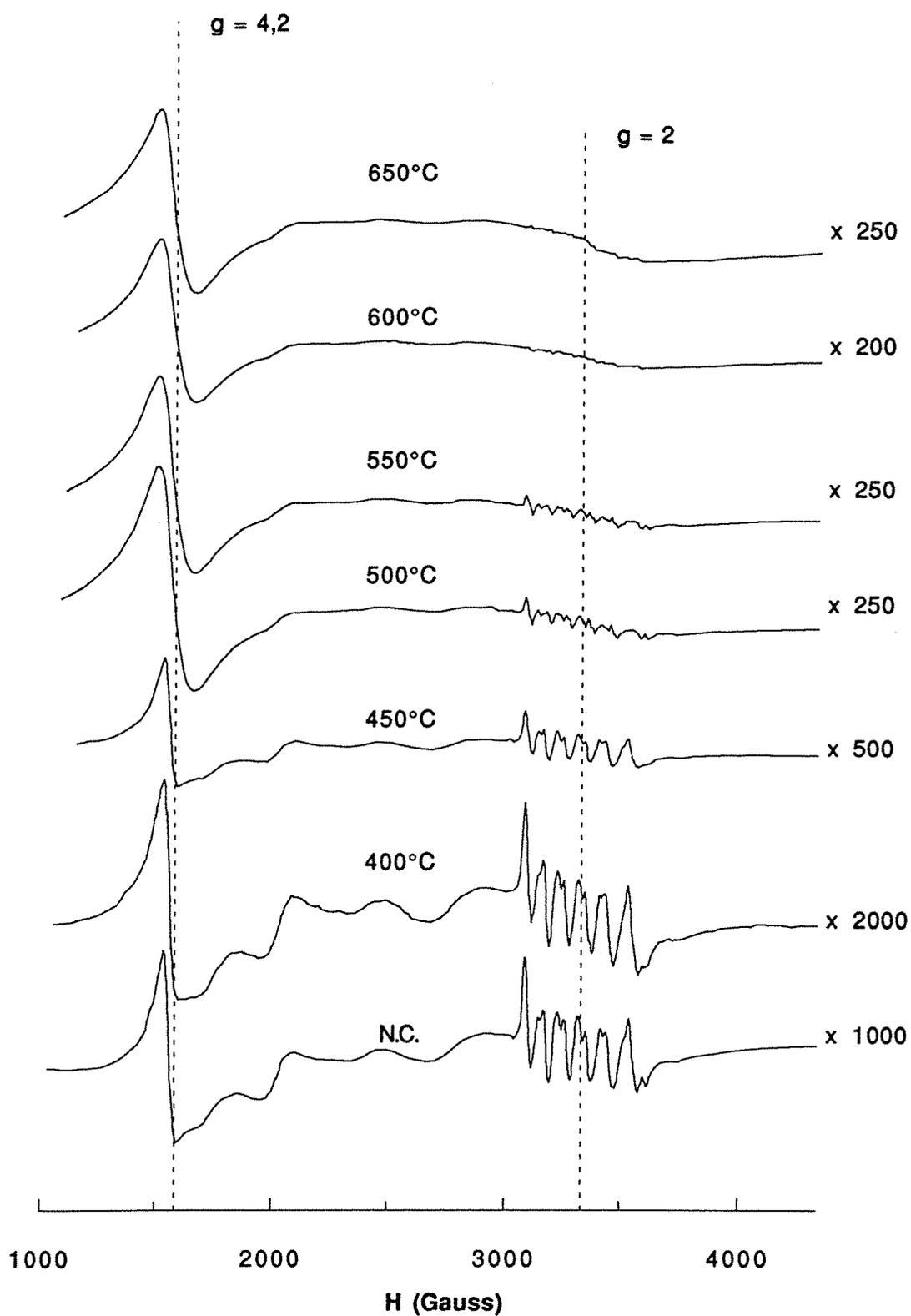


Figure 8.36 : Spectres RPE de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée entre 400 et 650°C.

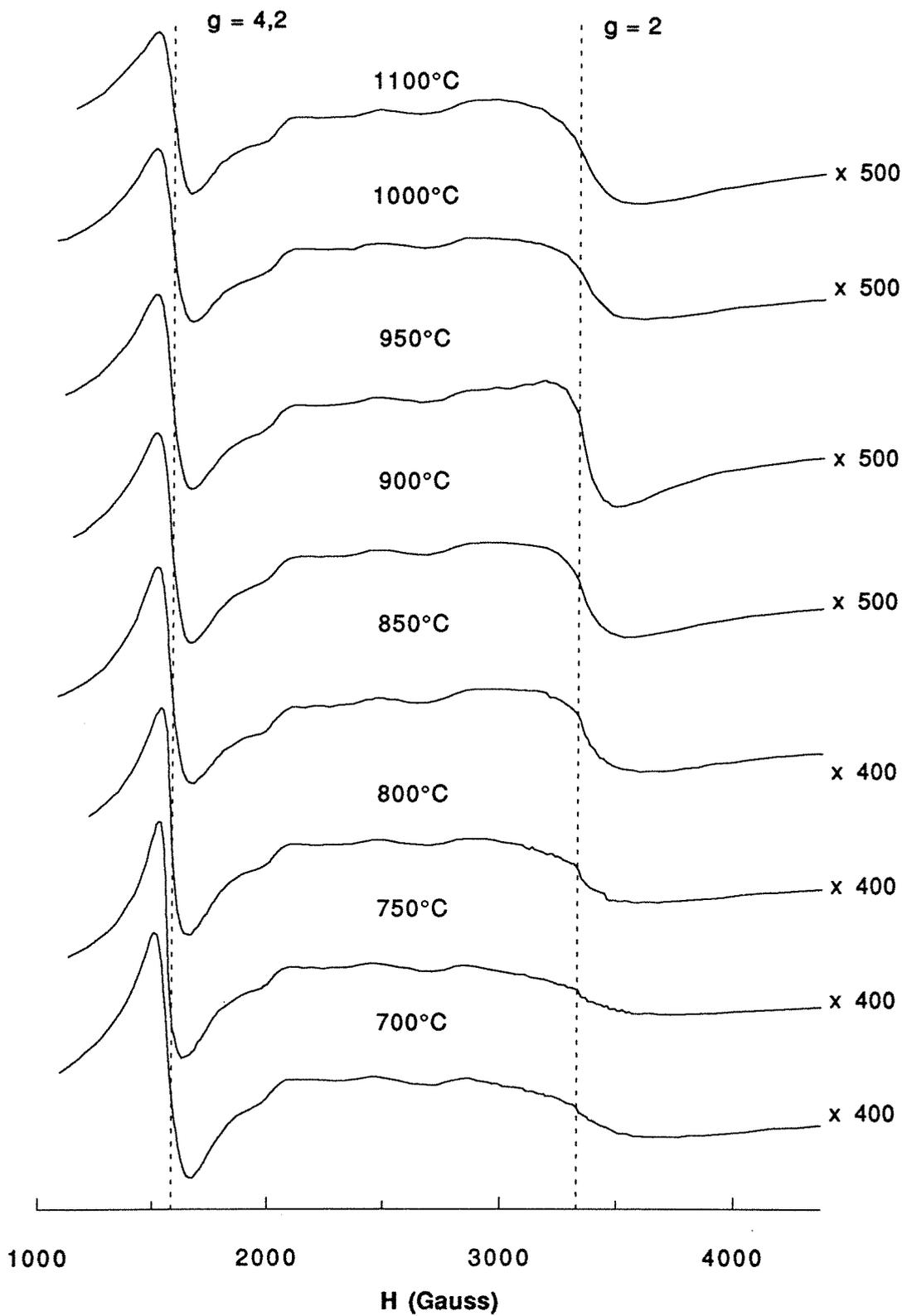


Figure 8.37 : Spectres RPE de la Chlorite Verte calcinée entre 700 et 1100°C.

Température °C	Amplitude pic à pic du signal vers $g \approx 4,3$	Écartement pic à pic du signal vers $g \approx 4,3$ Gauss	Amplitude pic à pic du signal vers $g \approx 2$
NC	19	60	12
400	13	60	9
450	25	60	16
500	100	158	50
550	88	158	43
600	91	155	52
650	81	160	70
700	62	155	65
750	61	120	50
800	57	145	65
850	53	150	85
900	43	145	75
950	41	150	100
1000	35	150	65
1100	33	145	80

Tableau 8.13 : Amplitude et écartement pic à pic des signaux observés par RPE de la Chlorite Verte non calcinée (NC) et calcinée entre 400 et 1100°C.

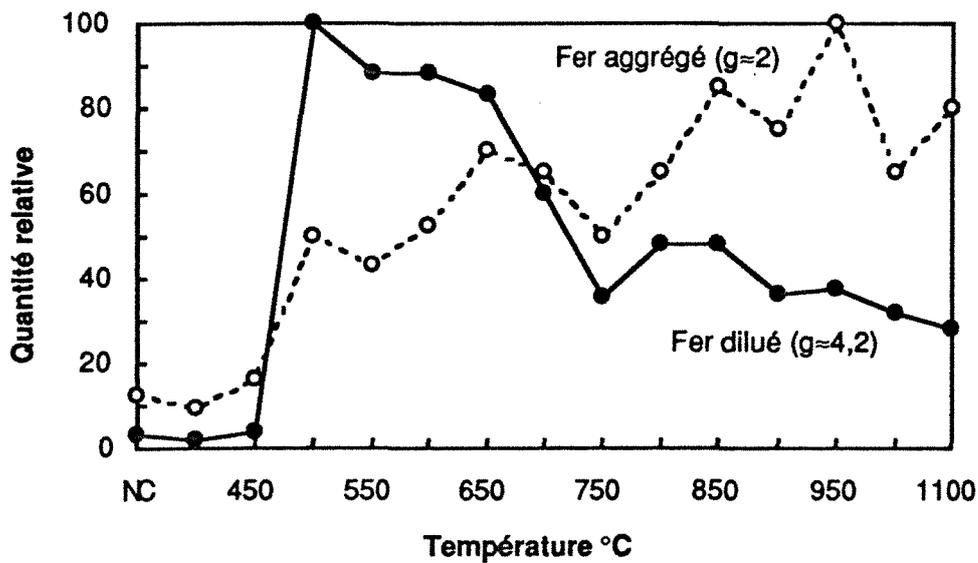


Figure 8.38 : Quantités relatives de Fe^{3+} observé aux différentes températures de calcination. La quantité de fer dilué est estimée en multipliant l'amplitude par l'écartement au carré. La quantité de fer agrégé n'est estimée qu'à partir de l'amplitude pic à pic et est donnée à titre indicatif.

A 750°C, le statut du fer change légèrement comme le met en évidence la diminution de l'écartement pic à pic du signal à $g=4,25$. Finalement, la quantité de fer dilué diminue progressivement entre 800 et 1100°C tandis que la quantité de fer coagulé augmente.

Sur tous les spectres réalisés à partir de 500°C, le signal à $g=4,25$ est relativement large. Un tel effet a été signalé par Watanabe et al. (1987) pour la kaolinite. Il était considéré comme résultant d'interactions dipolaires entre Fe^{3+} proches. Cependant, la largeur de la bande située vers $g=4,25$ peut aussi indiquer un désordre du champ cristallin pour l'ensemble du fer ferrique dilué.

8.1.3.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Afin de distinguer les différentes transitions électroniques mises en évidence par spectroscopie UV-Visible, les spectres (en absorbance) ont été dérivés deux fois par rapport à la longueur d'onde. Ce sont ces spectres dérivés qui sont présentés figures 8.39 à 8.42. Ils montrent que les deux chlorites présentent la même évolution avec la température de calcination. Les bandes vers 200 et 260 nm correspondent aux transferts d'électrons de l'oxygène vers le fer III (Karickhoff et al, 1973 pour les phyllosilicates, Weeks et al, 1974 pour la forstérite). La bande vers 320 nm est caractéristique de l'anatase.

A partir des spectres bruts, on observe l'augmentation globale de l'absorbance entre 500 et 200 nm à partir de 500°C ; le maximum de l'évolution est observé à 750°C puis une diminution a lieu entre 800 et 1100°C. Le maximum observé à 750°C peut être considéré comme résultant de l'exsolution du fer ferrique vers la surface des particules (G. Calas, communication personnelle).

Les positions des différentes transitions sont reportées dans les tableaux 8.14 et 8.15, l'évolution des amplitudes pic à pic est présentée figure 8.43. L'évolution des positions, comme des amplitudes met en évidence trois domaines de température dont les frontières correspondent aux températures de réaction. Le profil d'évolution de la bande à 260-270 nm est pratiquement identique à celui observé en RPE pour le fer III dilué. Delineau et al (1992) ont montré, en ce qui concerne les kaolins, que l'intensité de cette bande est corrélée à l'intensité RPE du fer III substitué à l'aluminium dans des sites de symétrie axiale.

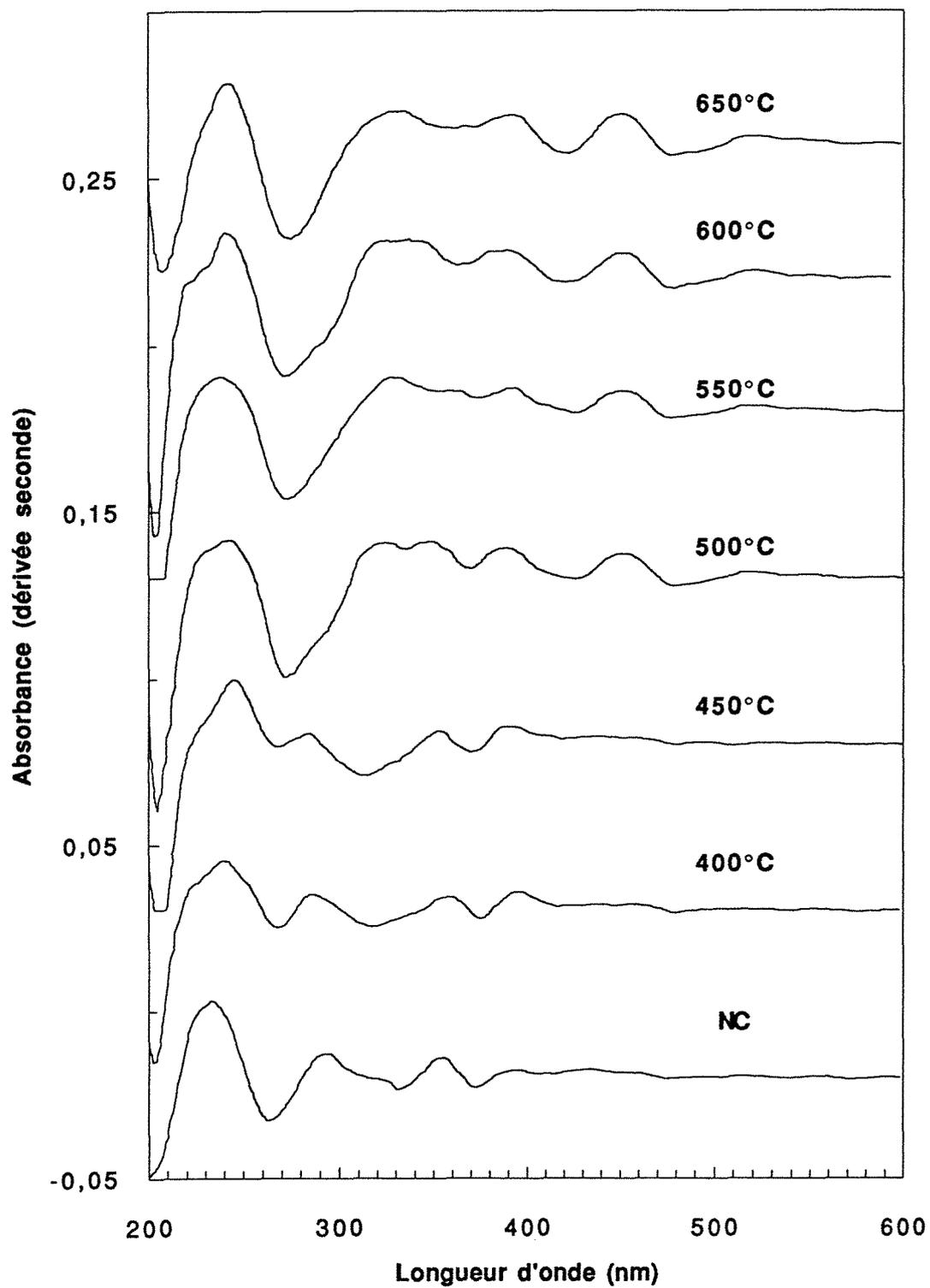


Figure 8.39 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée entre 400 et 650°C

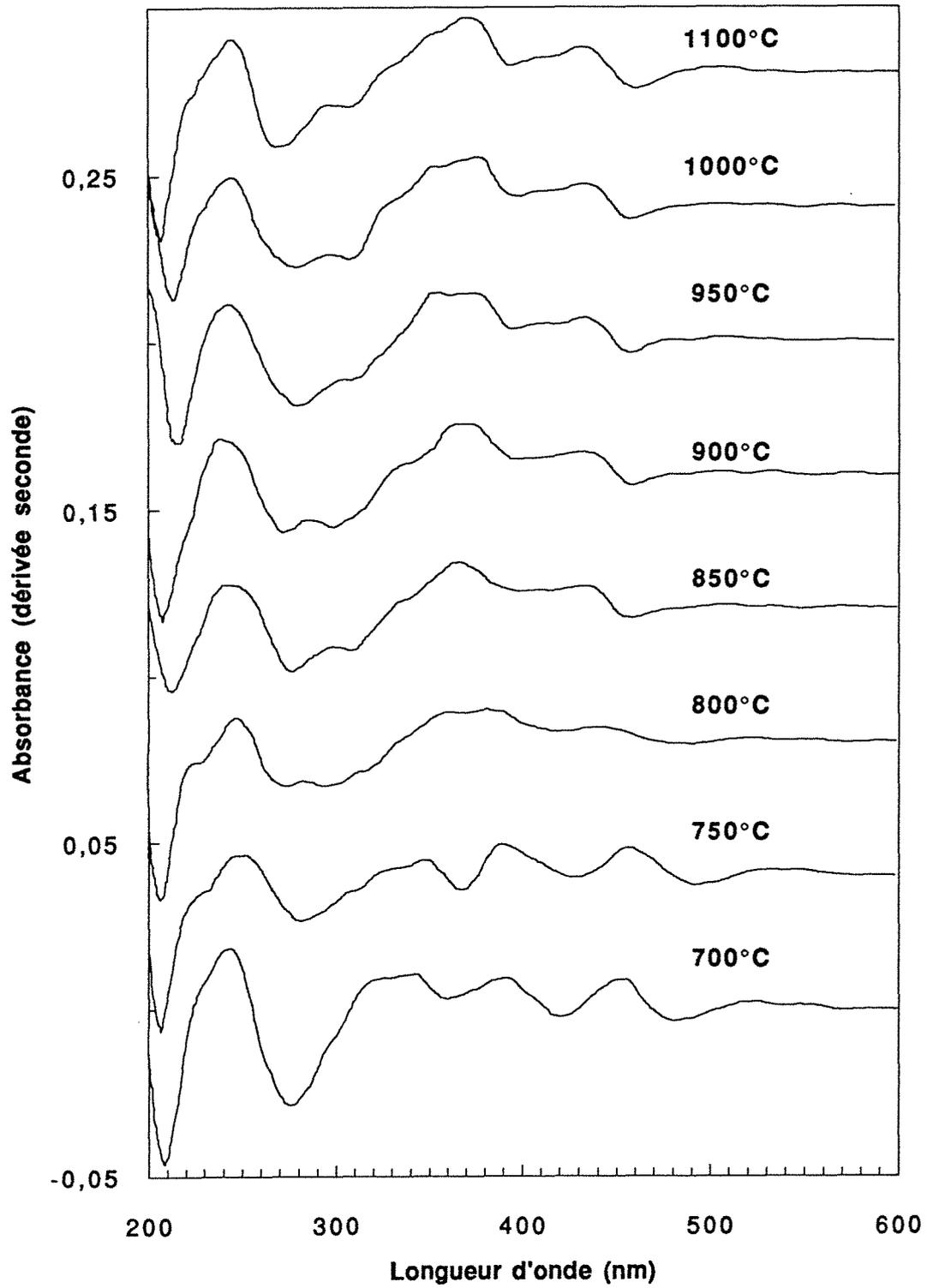


Figure 8.40 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Verte calcinée entre 700 et 1100°C.

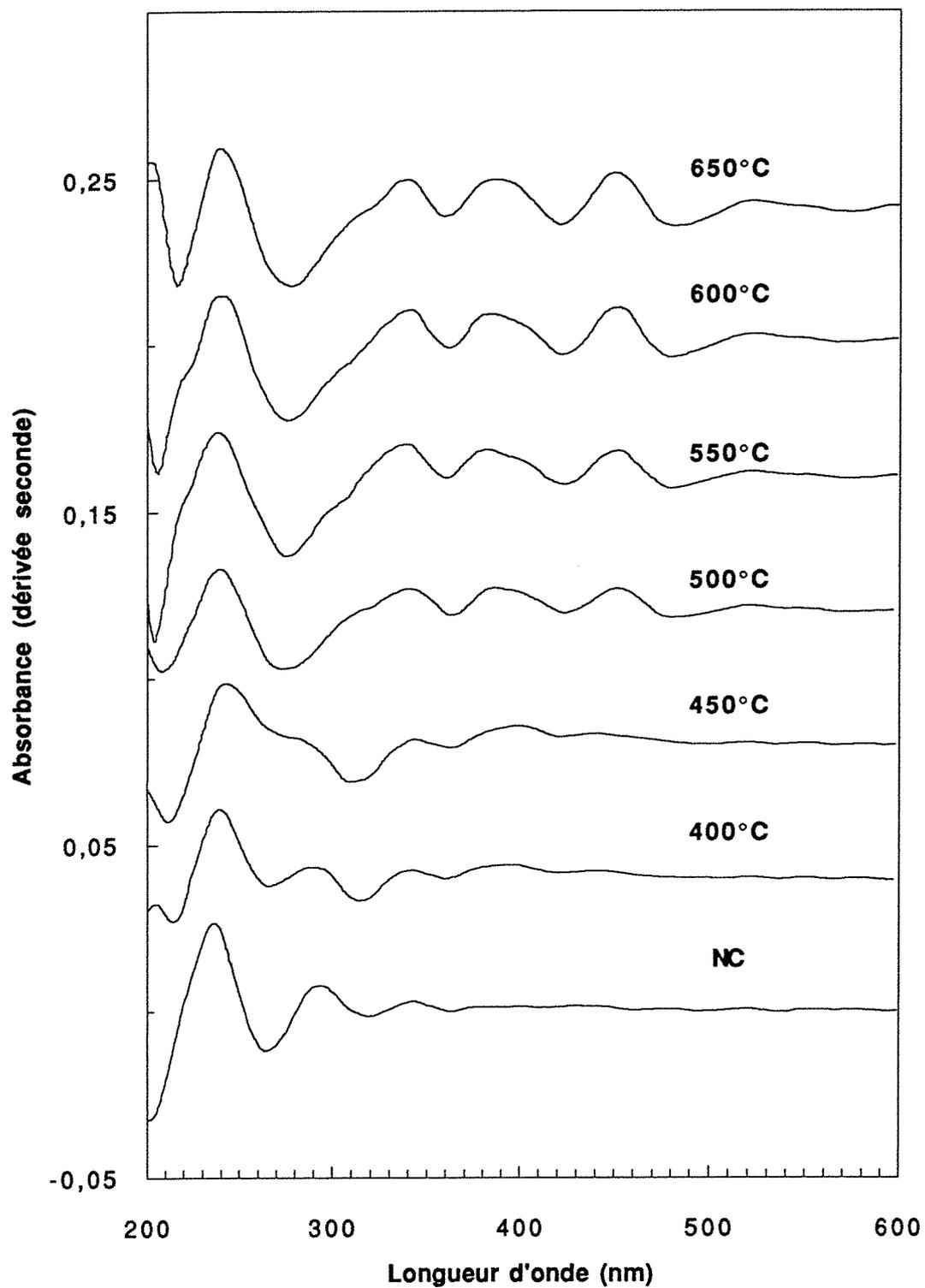


Figure 8.41 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Noire initiale (NC) et calcinée entre 400 et 650°C.

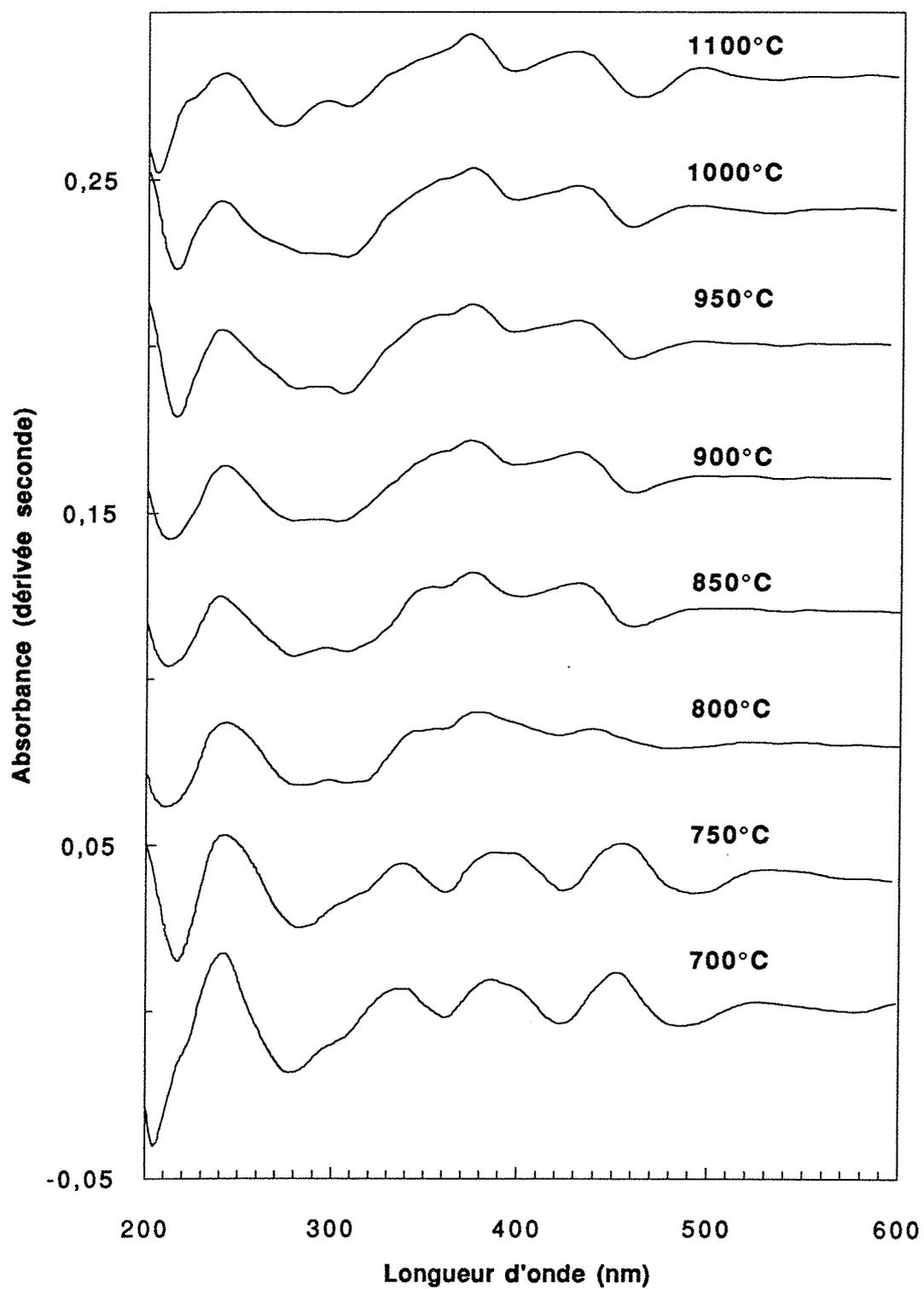


Figure 8.42 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Noire calcinée entre 700 et 1100°C.

Temp. °C	200-230 nm	260 -280 nm	300-330 nm	360-380 nm	≈ 400 nm	≈ 420 nm	≈ 460 nm	≈ 480 nm
NC	202	264	322	374				
400	203	267	318	375				
450	205	264	312	371				
500	206	274		356		422		479
550	206	274		376		412		479
600	205	274		366		420		479
650	209	276		370		421		478
700	208	274		360		421		493
750	206	282		368		429		480
800	206	274	297	370		420		474
850	214	278	309		400		459	
900	206	271	298		400		460	
950	228	279	306		395		458	
1000	226	278	306		398		458	
1100	206	270	306		395		460	

Tableau 8.14 : Position des différentes transitions UV-Visibles observées à partir de la Chlorite Verte calcinée.

Temp. °C	200-230 nm	260 -280 nm	300-330 nm	360-380 nm	≈ 400 nm	≈ 420 nm	≈ 460 nm	≈ 480 nm
NC	202	265	320	363				
400	214	266	315	361		412		
450	212	277	302	363		422		
500	209	265	320 ép.	355		425		485
550	205	276		361		425		481
600	205	276		361		423		481
650	217	279		361		423		485
700	205	279		363		424		486
750	217	283		362		425		496
800	210	282	312	360		421		482
850	213	281	308	359 ép.	400		460	
900	213	278	304	ép.	398		460	
950	215	280	305	ép.	395		459	
1000	215	282	308	ép.	397		459	
1100	206	274	308	ép.	395		463	

Tableau 8.15 : Position des différentes transitions UV-Visibles observées à partir de la Chlorite Noire calcinée. ép. = épaulement.

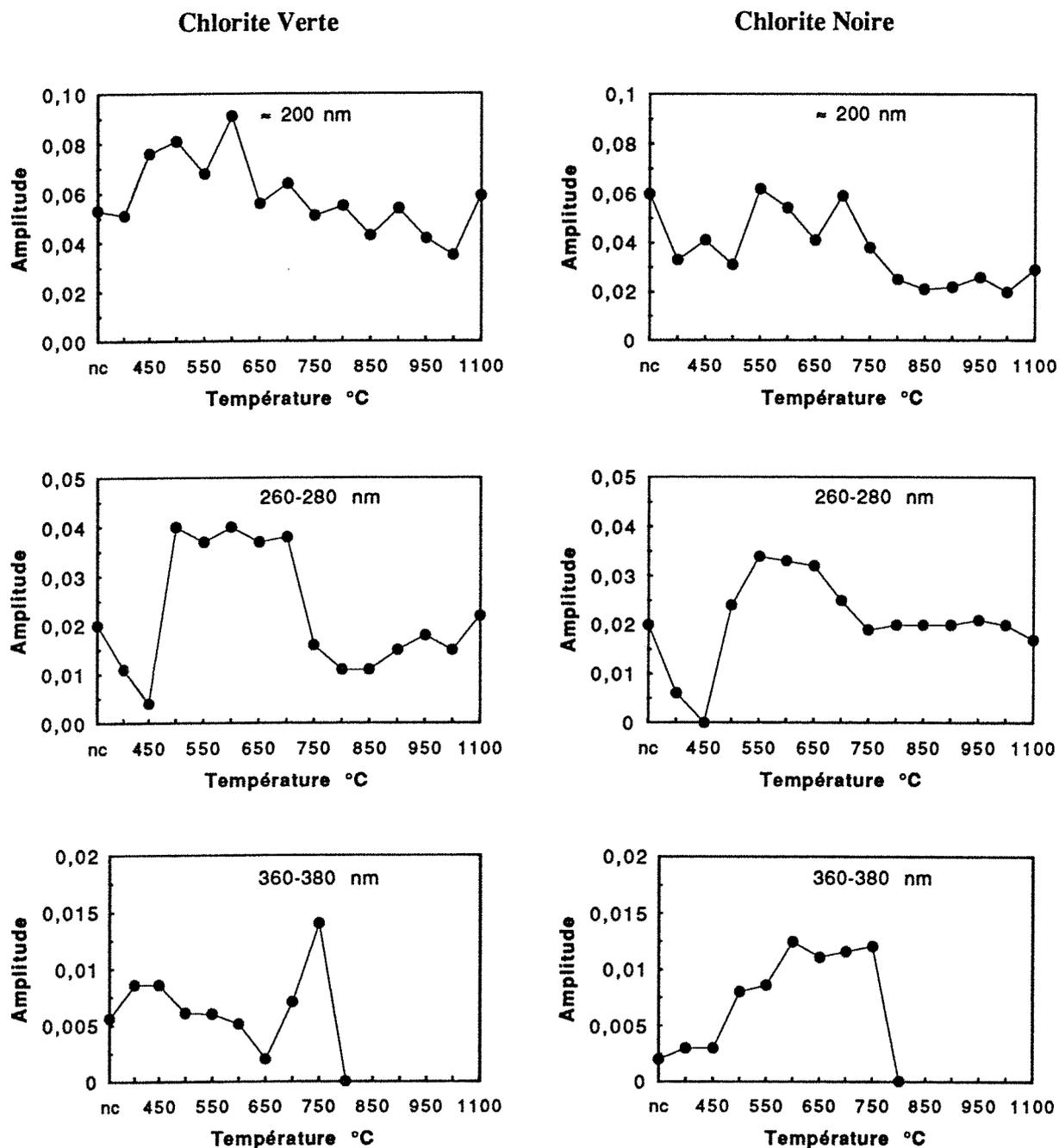


Figure 8.43 : Evolution de l'amplitude de différentes transitions électroniques en fonction de la température de calcination

Finalement, la spectroscopie UV-Visible montre que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde entraîne l'augmentation de la quantité de fer ferrique au sein des échantillons. L'environnement du fer III reste stable jusqu'à 700°C. A partir de 750°C, une partie du fer repasse sous forme Fe II et l'environnement du fer III résiduel est différent de celui de l'étape précédente. Il reste cependant impossible de déduire la localisation minéralogique du fer ferrique exprimé. La bande située vers 260 nm correspond au transfert oxygène - fer II et cette position reste trop générale pour pouvoir l'attribuer à une des trois phases haute température, même si Weeks et al (1974) l'ont mise en évidence dans le cas de forstérite faiblement substituée en Fe³⁺.

8.1.3.3.3. Conclusions sur le statut du fer

Les deux méthodes utilisées mettent en évidence l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique lors de la déshydroxylation de l'interfeuillet de la chlorite. Ce résultat confirme les observations de spectrométrie de masse (§ 6.3.1). Lors de la déshydroxylation du feuillet 2:1, une partie du fer est conservée sous forme ferrique tandis que le reste est réduit sous forme de fer II. Il n'est cependant pas possible de localiser le fer dans les diverses phases haute température. Le fer II peut se substituer au magnésium dans la forstérite, l'enstatite et le spinelle tandis que le fer III peut se substituer à l'aluminium dans le spinelle et au magnésium et au silicium dans la forstérite (Weeks et al, 1973 et références citées) et peut être dans l'enstatite (pas de références à ce sujet). Le fer III agrégé observé par RPE peut être exprimé sous différentes formes :

- hématite, si elle est sous forme submicronique. Dans ce cas, elle peut provenir de l'exsolutions du fer et est invisible par diffraction des rayons X ;
- agrégats de fer III exprimé, par suite de sa mobilisation et de sa redistribution, au sein d'une ou plusieurs des phases en présence.

Dans tous les cas, il semble que le fer ne soit pas extractible facilement comme l'ont montré des tests de déferrification réalisés sur des échantillons calcinés à 600, 750 et 1100°C (voir § 8.3.). Des études complémentaires sont nécessaires afin de mieux localiser les différentes formes du fer.

8.1.3.4. Conclusions sur l'analyse structurale à l'échelle atomique

L'analyse des échantillons calcinés à l'échelle élémentaire met en évidence les mêmes températures de transition que celles observées par diffraction des rayons X ou par spectrométrie infrarouge. Les conclusions majeures sont :

- Lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde :
 - la modification de la géométrie de la trame tétraédrique ;
 - la forte mobilité des protons du feuillet 2:1 ;
 - l'oxydation du fer II en fer III.
- Lors de la déshydroxylation du feuillet 2:1 et de la recristallisation :
 - l'apparition à 750°C d'une phase fortement désordonnée dans laquelle les tétraèdres ont un statut intermédiaire entre les réseaux de la forstérite et de l'enstatite;
 - l'absence d'évolution de la forstérite entre 900 et 1100°C;
 - l'enstatite ne contient pas de chaînes de protoenstatite comme c'est le cas pour l'enstatite issue du talc ;
 - la formation d'un spinelle normal avec cependant des configurations inverses en faible quantité ;
 - la réduction d'une partie du fer III en fer II.

Les incertitudes qui demeurent sont :

- Lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde :
 - le statut de l'aluminium de l'ex feuillet hydroxyde ;
 - le statut du fer agrégé.
- Lors de la déshydroxylation du feuillet 2:1 et de la recristallisation :
 - la localisation du fer agrégé comme dilué.
 - l'évolution de la forstérite, telle qu'elle est vue par RMN est contradictoire avec celle mise en évidence par diffraction des rayons X.

Si la modification du réseau tétraédrique entre 500 et 700°C était suggérée par les spectres infrarouge, la forte mobilité des protons du feuillet 2:1 à ces températures n'était pas évidente. On notera que le refroidissement d'échantillons calcinés à 550°C dans une atmosphère confinée en D₂O réalise la deutération complète des hydroxyles du feuillet 2:1 (Figure 8.44a). La deutération est moins importante lorsque la même opération est réalisée en portant à 450°C un échantillon préalablement calciné à 550°C (Figure 8.44b). Par contre, une chlorite non calcinée n'est pratiquement pas deutérée lorsqu'elle est portée à 450°C puis refroidi en atmosphère confinée en D₂O (Figure 8.44c). Il semble donc confirmé que la mobilité des protons du feuillet 2:1 augmente lorsque le feuillet hydroxyle est déshydroxylé.

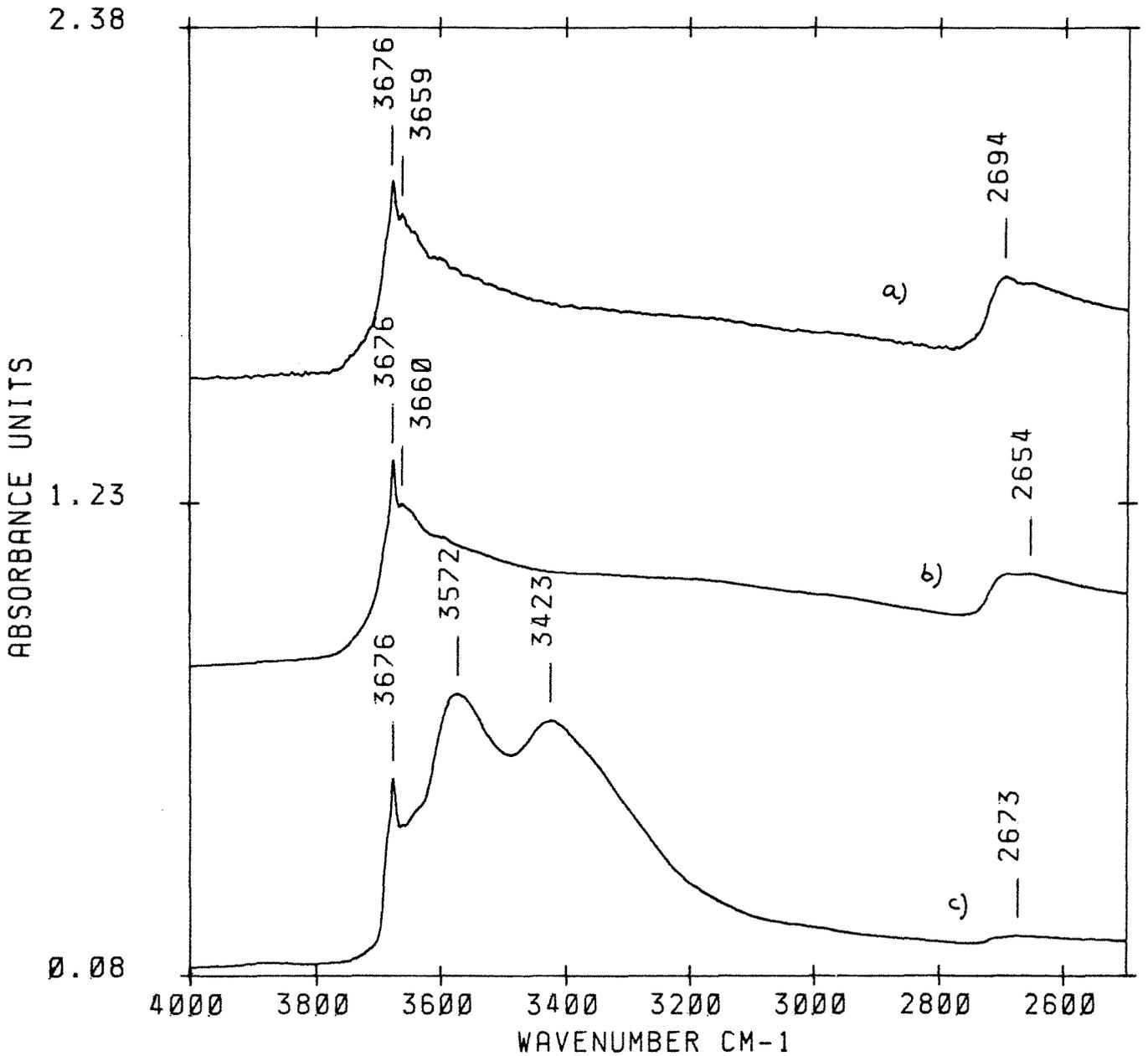
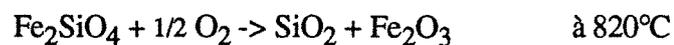


Figure 8.44 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire deutérée par confinement en atmosphère de D₂O lors du refroidissement : a) d'un échantillon brut porté 550°C ; b) d'un échantillon calciné à 550°C, refroidi puis porté à 450°C et c) d'un échantillon brut porté 450°C

8.1.4. Conclusions sur les transformations structurales et cristallographiques des chlorites magnésiennes calcinées entre 500 et 1100°C.

La déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite débute entre 450 et 500°C et est achevée à 550°C. Cette réaction entraîne la formation d'une phase stable jusqu'à 700°C. Cette phase est caractérisée par une équidistance basale à 28 Å et la formation de micropores structuraux. Les transformations de l'interfeuillet induisent la déformation du réseau tétraédrique du feuillet 2:1. La structure à 28Å a pu être mise en évidence par microscopie électronique en transmission (photo 8.1). L'analyse de la microporosité fait l'objet d'un développement particulier du chapitre 8.2.

La déshydroxylation du feuillet 2:1 débute entre 700 et 750°C et est achevée à 800°C. Elle entraîne la formation d'une phase intermédiaire désorganisée. Les tétraèdres de forstérite et d'enstatite sont individualisés dès 800°C mais l'organisation des différentes phases cristallines est réalisée à différentes températures : la forstérite apparaît bien cristallisée dès 850°C tandis que l'enstatite et le spinelle doivent subir des températures plus importantes. Du quartz β est mis en évidence à 900°C (échantillons calcinés sous forme d'esquilles) et 950°C (échantillons calcinés sous forme de poudre). Ce quartz semble montrer que la silice est une phase intermédiaire du processus de recristallisation de la chlorite déshydroxylée. Bien que l'hématite ne soit observée ni par diffraction des rayons X ni par spectroscopie UV-Visible, il n'est pas à exclure que le quartz β soit issu de la transformation de zones ferrifères de forstérite selon la réaction mise en évidence par Kolterman (1962) :



Malgré le manque de preuves expérimentales, cette réaction pourrait expliquer la diminution de l'intensité des raies de la forstérite entre 950 et 1100°C.



Photo 8.1 : Coupe des plans basaux de la Chlorite Noire calcinée à 550°C observée par microscopie électronique en transmission.

8.2 Etude des propriétés texturales et énergétiques superficielles.

L'analyse des propriétés structurales acquises entre 500 et 700°C révèle une structure microporeuse piégeant de l'eau : cette structure disparaît lors de la décomposition du feuillet 2:1. Cette partie a deux objectifs :

1) Analyser en détail la texture des échantillons microporeux avec une référence particulière aux interactions solide-vapeur d'eau.

2) Etudier les produits obtenus à l'issue de la décomposition du feuillet 2:1 et de la recristallisation et comparer les modifications texturales alors observées à celles du talc calciné.

Dans cette étude, quatre grandes techniques expérimentales ont été mises en œuvre : la volumétrie d'adsorption et de désorption d'azote, la volumétrie d'adsorption d'argon aux très basses pressions relatives, la gravimétrie d'adsorption d'eau et la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau avec ou sans prérecouvrement. Des résultats complémentaires ont été obtenus par ATG, ATVTC, spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge.

La quantité de chlorite verte disponible pour mettre en œuvre les différentes analyses étant trop faible, les mesures ont essentiellement été réalisées à partir de la chlorite noire. Les quelques résultats disponibles pour les deux lots ont montré que les propriétés observées sont identiques.

8.2.1. Propriétés texturales des poudres calcinées jusqu'à 750°C et interaction avec la vapeur d'eau.

L'analyse cristallographique de chlorites magnésiennes calcinées entre 500 et 700°C montre la formation de micropores remplis entre autre par de l'eau. Il convient donc de réaliser une étude détaillée des micropores et de leurs contenus en déterminant :

- la nature, l'origine et la quantité des gaz piégés,
- la dynamique du piégeage,
- la taille et la répartition des pores.

Les deux premiers points seront étudiés par analyse thermique, spectroscopie infrarouge, gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à 300K et microcalorimétrie d'immersion. Le dernier sera étudié par volumétrie d'adsorption d'argon à 77K.

8.2.1.1. Nature, origine et quantité des gaz piégés

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la température de dégazage des micropores ainsi que la nature et la quantité des gaz qui y sont piégés. Les températures de dégazage ont été obtenues par ATVTC et par analyse thermogravimétrique conventionnelle. La figure 8.45 présente les thermogrammes obtenus par ATVTC et ATG (2°/mn) à partir de l'échantillon de chlorite noire calcinée à 600°C. Ces deux courbes mettent en évidence l'apparition d'une nouvelle perte de masse entre 380 et 410°C par ATVTC et 460 et 520°C par ATG. La quantité de gaz éliminé entre 30 et 200°C est peu importante, indiquant que la surface externe a peu évolué.

Les résultats obtenus par ATG à partir des deux chlorites sont présentés tableau 8.16 et 8.17.

Les thermogrammes de la **chlorite verte** montrent que les pertes de masses entre 50 et 330°C sont faibles et confirment les premiers résultats décrits ci dessus (Tableau 8.16). La perte de masse entre 430 et 520°C est maximale pour les échantillons calcinés à 500 et 550°C. Il apparaît une perte de masse supplémentaire à celle observée pour la chlorite noire : il s'agit de carbonates dont la quantité est supérieure à celle observée sur les échantillons de départ. Ces résultats confirment la carbonatation, au moins en surface des échantillons calcinés, comme cela avait été mis en évidence par spectroscopie infrarouge (§ 8.1.2).

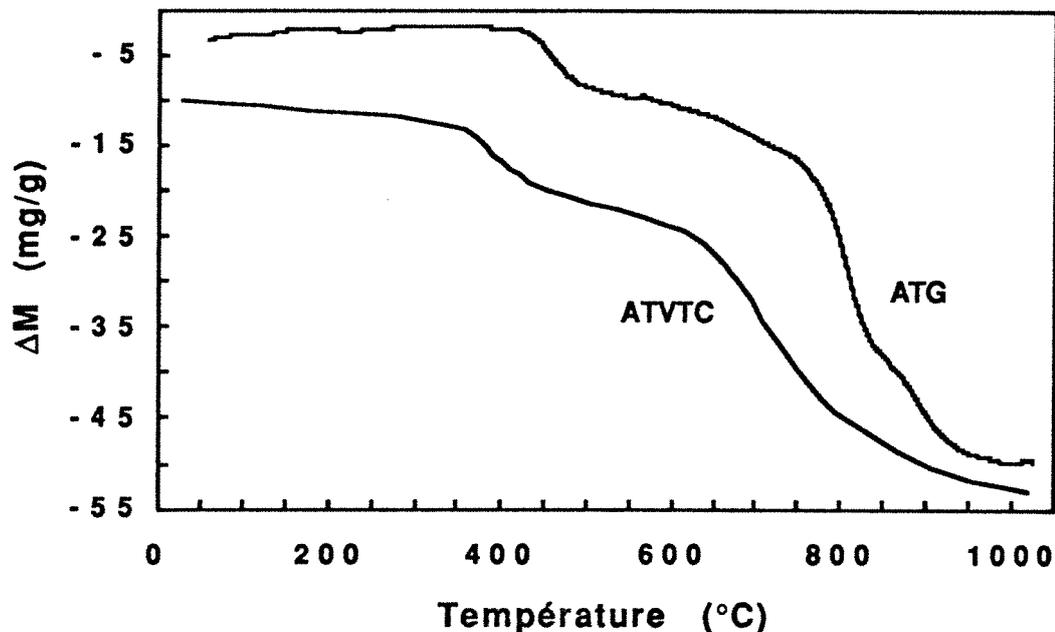


Figure 8.45 : Analyse thermopondérale de la chlorite noire calcinée à 600°C et réalisée par analyse thermogravimétrique conventionnelle et par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée.

En ce qui concerne la **chlorite noire** (Tableau 8.17), la quantité d'eau désorbée à faible température n'a pu être mesurée et le carbonate n'a pas été détecté. La perte de masse entre 430 et 520°C est plus faible que pour la chlorite verte. Elle est maximale après calcination à 550°C. En ce qui concerne l'échantillon calciné à 500°C, la déshydroxylation n'étant pas complète, la superposition partielle des deux phénomènes de perte de masse rend la mesure peu précise.

Si la spectroscopie infrarouge a montré la présence d'eau, l'analyse par **spectrométrie de masse** des gaz libérés de l'échantillon CN 550 (Tableau 8.18) met en évidence d'autres espèces gazeuses : CO₂, N₂, Ar, des hydrocarbures ainsi que des espèces résultant de la réduction d'H₂O et de CO₂ sur le fer, à savoir H₂ et CO.

Température de prétraitement °C	ΔM 50 - 300°C mg/g	ΔM 300 - 520°C mg/g	ΔM carbonates mg/g
500	2,3	12,4	24,0
550	1,8	12,9	19,8
600	1,8	10,3	11,6
650	2,1	7,8	7,5
700	3,0	10,1	6,2
750	0,9	1,3	2,5

Tableau 8.16 : Pertes de masse obtenues entre 50 et 700°C pour les échantillons CV 500 à CV 750.

Température de prétraitement °C	ΔM 300 - 520°C mg/g
500	8,1*
550	9,0
600	7,3
650	6,7
700	4,8
750	3,8**

Tableau 8.17 : Pertes de masse obtenues entre 300 et 520°C pour les échantillons CN 500 à CN 750. * Valeur approximative pour cause de superposition avec la fin de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde. ** Perte continue et non localisée comme pour les températures précédentes, vraisemblablement due à un problème de dérive de la balance.

	25 - 200 °C	200 - 400 °C	400-500°C
H ₂ O (mg/g, ± 0,05)	0,32	8,40	3,70
H ₂ (mg/g, ± 1 10 ⁻⁷)	0,0	1,1 10 ⁻³	7,4 10 ⁻⁴
CO ₂ +CO (mg/g, ± 0,005)	2,1 10 ⁻²	1,3 10 ⁻¹	2,2 10 ⁻¹
N ₂ (mg/g, ± 0,005)	1,7 10 ⁻³	3,2 10 ⁻²	1,6 10 ⁻²
Ar (mg/g, ± 0,0004)	0,0	6,4 10 ⁻⁴	0,0
Total (mg/g, ± 0,060)	0,34	8,56	3,94

Tableau 8.18 : Gaz observés par spectrométrie de masse de l'échantillon CN 550 à 200, 400 et 500°C sous vide.

Les trois méthodes utilisées ci-dessus mettent donc en évidence une perte de masse à relativement haute température. Si les gaz libérés contiennent essentiellement de la vapeur d'eau, la présence de dioxyde de carbone, d'azote et d'argon indique une **origine atmosphérique** des gaz piégés.

Afin de comparer les résultats obtenus par thermogravimétrie et spectroscopie infrarouge, les intensités et intensités intégrées de la zone 1600 cm⁻¹ ont été mesurées et normalisées à partir des valeurs obtenues sur la bande à 1000 cm⁻¹ (figure 8.46). Les résultats obtenus par réflexion diffuse et par transmission sont comparés aux pertes de masses mesurées par ATG entre 430 et 520°C (Figure 8.46).

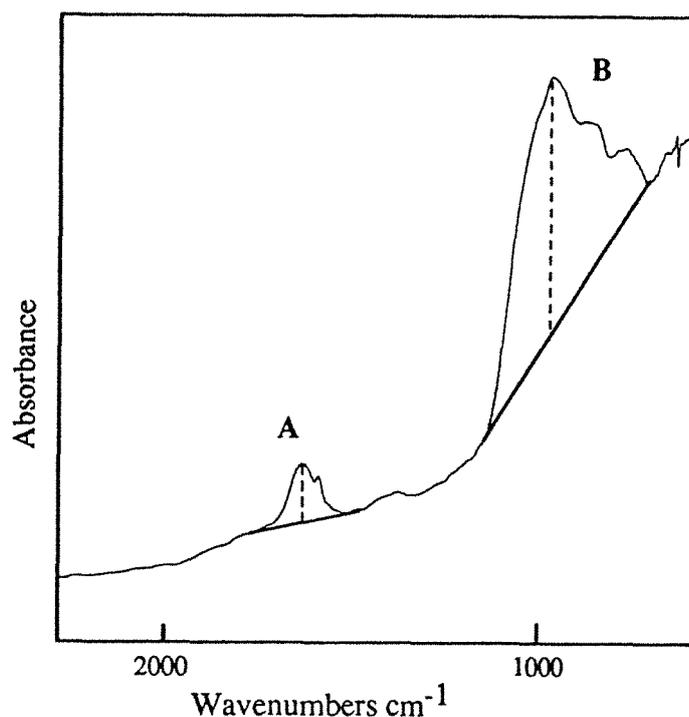


Figure 8.46 : Définition des bornes de calcul des intensités et intensités intégrées.

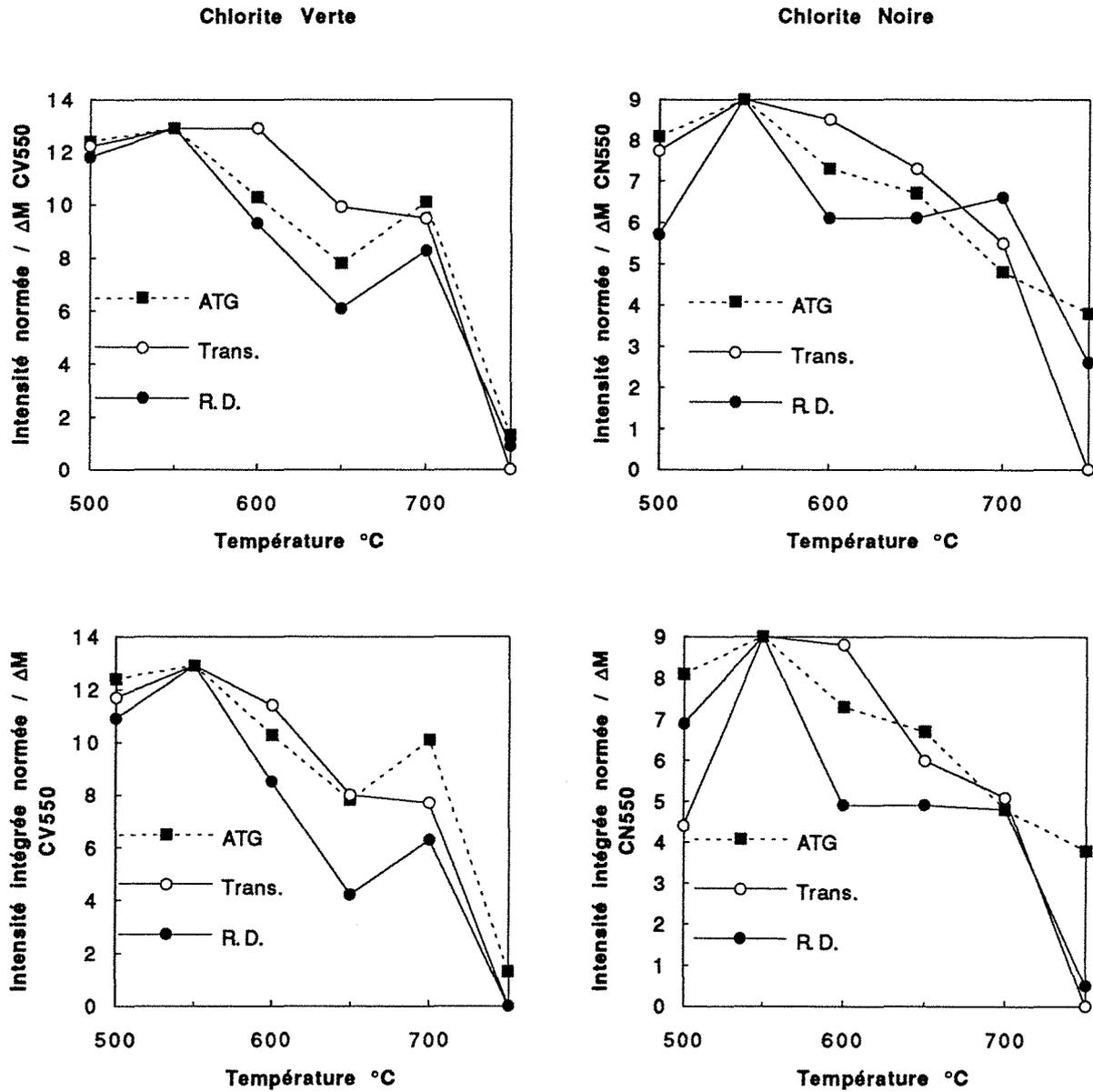


Figure 8.47 : Comparaison entre les pertes de masses mesurées par ATG entre 430 et 520°C et l'amplitude (en haut) et la surface (en bas) de la bande à 1660 cm⁻¹. Les valeurs sont normées par rapport à l'amplitude (surface) du massif à 1000 cm⁻¹ (voir figure 8.46) et à la perte de masse à 550°C. Les ordonnées sont exprimées en équivalent mg/g de vapeur d'eau.

Les courbes ainsi obtenues montrent que la relation entre les pertes de masse et la vibration d'élongation des molécules d'eau est évidente. La bande à 1660 cm^{-1} correspond donc à l'eau éliminée à haute température. Cependant, si les interférogrammes mettent en évidence deux familles d'eau (eau libre et eau fortement liée), l'ATG comme L'ATVTC ne permettent pas de faire cette distinction.

L'analyse du dégazage des échantillons à l'aide des accessoires de température et de pression contrôlées (Figures 8.48 a et b) montre que la vibration à 1660 cm^{-1} diminue dès 300°C sous vide dynamique de 10^{-6} torr. L'intensité de la vibration à 1612 cm^{-1} n'est pas affectée. De plus, la diminution de l'amplitude de la bande à 1660 cm^{-1} permet d'affiner la position réelle de la bande observée originalement à 1612 cm^{-1} qui migre à 1617 cm^{-1} après dégazage à 400°C , que ce soit en réflexion diffuse ou en transmission. Les deux vibrations à 1580 et 1560 cm^{-1} observées par transmission n'ont jamais été mises en évidence auparavant et semblent être des artefacts liés à la cellule de dégazage.

Conclusions : La bande à 1660 cm^{-1} observée par spectroscopie infrarouge correspond à de l'eau d'origine atmosphérique qui est piégée dans des micropores structuraux lors du refroidissement des échantillons. Lors du piégeage, la vapeur d'eau entraîne du dioxyde de carbone, de l'azote et de l'argon. En condition dynamique comme en condition de quasiéquilibre, il est nécessaire de dégazer les échantillons à des températures supérieures à 350°C pour dégazer ces micropores. Ces fortes températures impliquent que l'interaction entre le solide et la vapeur d'eau est importante et que les micropores doivent être considérés comme étant des ultramicropores. Les molécules d'eau liées (vibration à 1617 cm^{-1}) ne sont pas désorbées à 400°C et sous un vide de 10^{-6} torr.

8.2.1.2. Dynamique d'adsorption de la vapeur d'eau

Afin d'observer la reprise de vapeur d'eau après déshydroxylation, la chlorite verte a été portée à 515°C pendant 24 heures puis refroidie lentement. Le thermogramme obtenu est présenté figure 8.50. La prise de masse observée est de $12,4\text{ mg/g}$ de produit initial ou $13,5\text{ mg/g}$ de l'échantillon déshydroxylé ; elle est du même ordre de grandeur que les pertes obtenues par calcination au four. Cependant, la figure 8.49 montre que la reprise d'eau est réalisée de manière continue et ne met pas de températures particulières en évidence. La répétition de cette expérience à partir d'échantillons calcinés au four ou par ATG conduit aux mêmes conclusions. Cette courbe a néanmoins le mérite de confirmer expérimentalement la condensation des gaz atmosphériques.

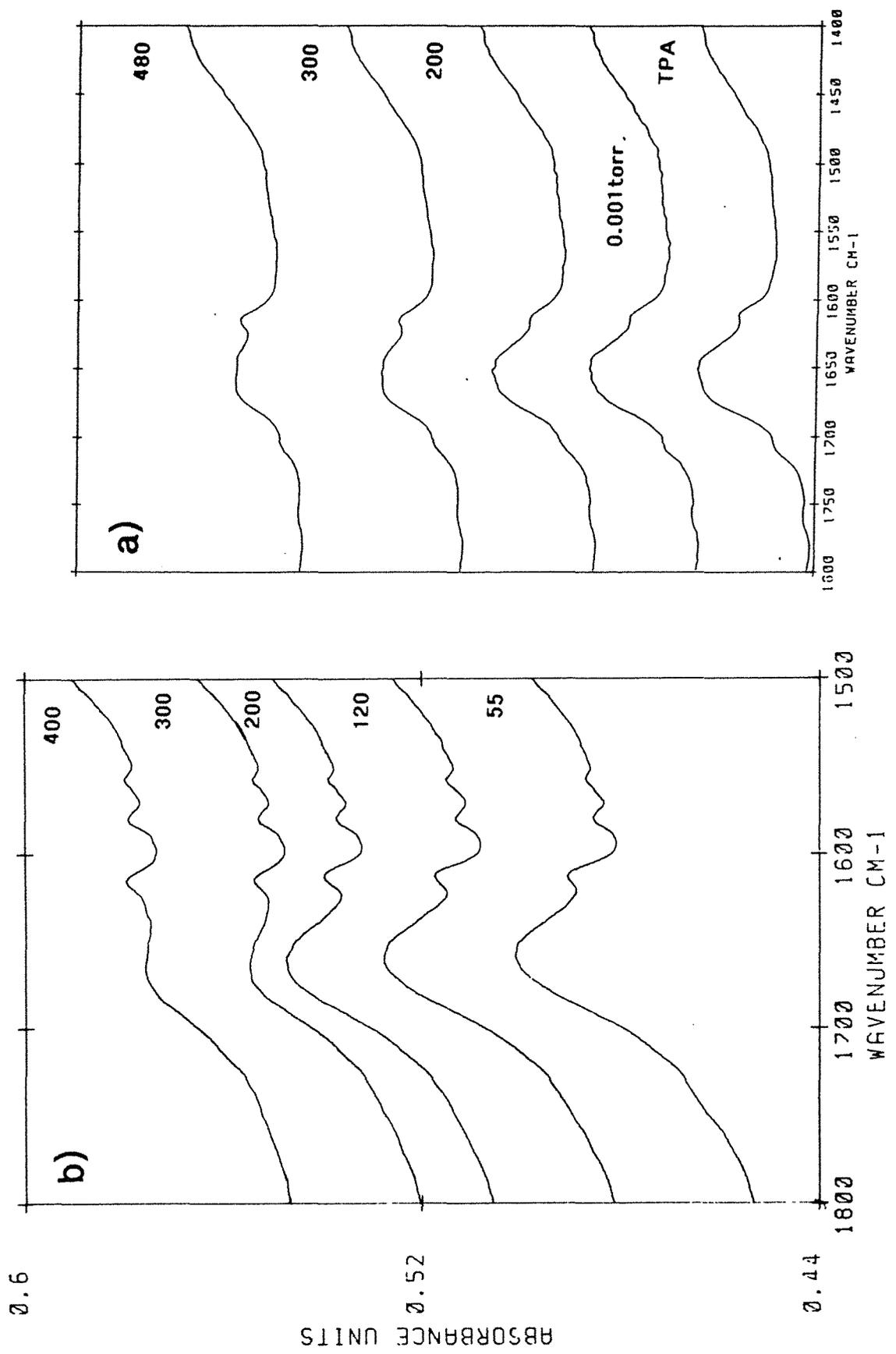


Figure 8.48 : Interférogrammes infrarouge a) en réflexion diffuse de la Chlorite Verte 600°C dégazée à différentes températures et sous vide dynamique de 10^{-3} torr et b) en transmission de la Chlorite Noire dégazée à différentes températures et sous vide dynamique de 10^{-6} torr.

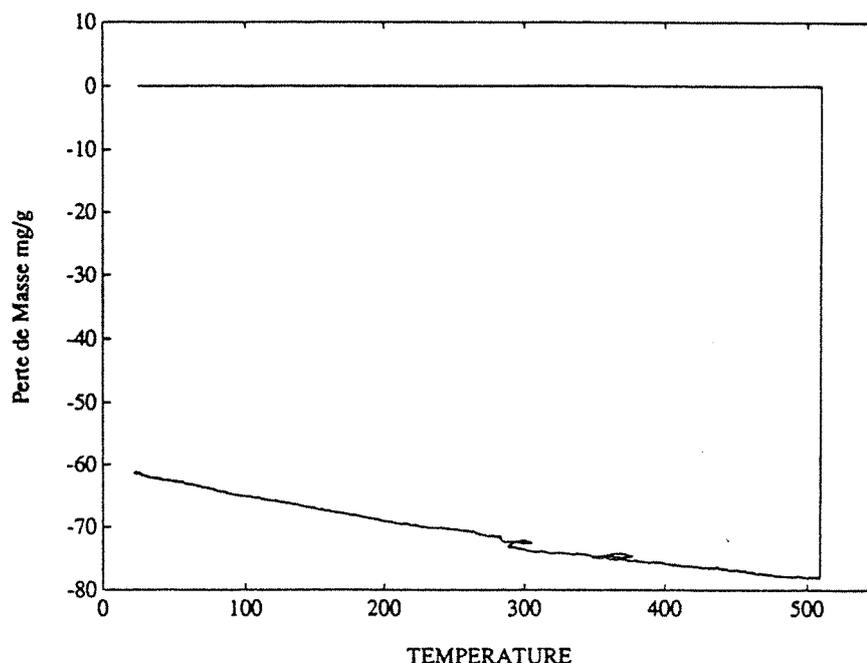


Figure 8.49 : Reprise de masse observée sur la chlorite verte après déshydroxylation à 515°C pendant 24h00.

L'analyse de la condensation dans les micropores a été réalisée par gravimétrie d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 30°C et par microcalorimétrie d'immersion dans l'eau à 30°C.

8.2.1.2.1. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau

Les isothermes ont été réalisées d'une part après dégazage et déshydroxylation sous vide jusqu'à 550°C et d'autre part après dégazage entre 200 et 490°C des échantillons préalablement calcinés.

a) Echantillons déshydroxylés sous vide

Tous les échantillons ont été dégazés pendant 18h00 à la température désirée excepté pour l'isotherme réalisée après dégazage à 550°C. Cet échantillon a la particularité d'avoir été prétraité dans le montage de volumétrie continue sous un vide de 10^{-6} torr. Après réalisation d'une isotherme d'adsorption d'argon, le solide a été transféré dans le dispositif d'adsorption de vapeur d'eau et dégazé à 490°C pendant 18h00. Les isothermes obtenues sont présentées figure 8.50 et les résultats numériques sont reportés tableau 8.19.

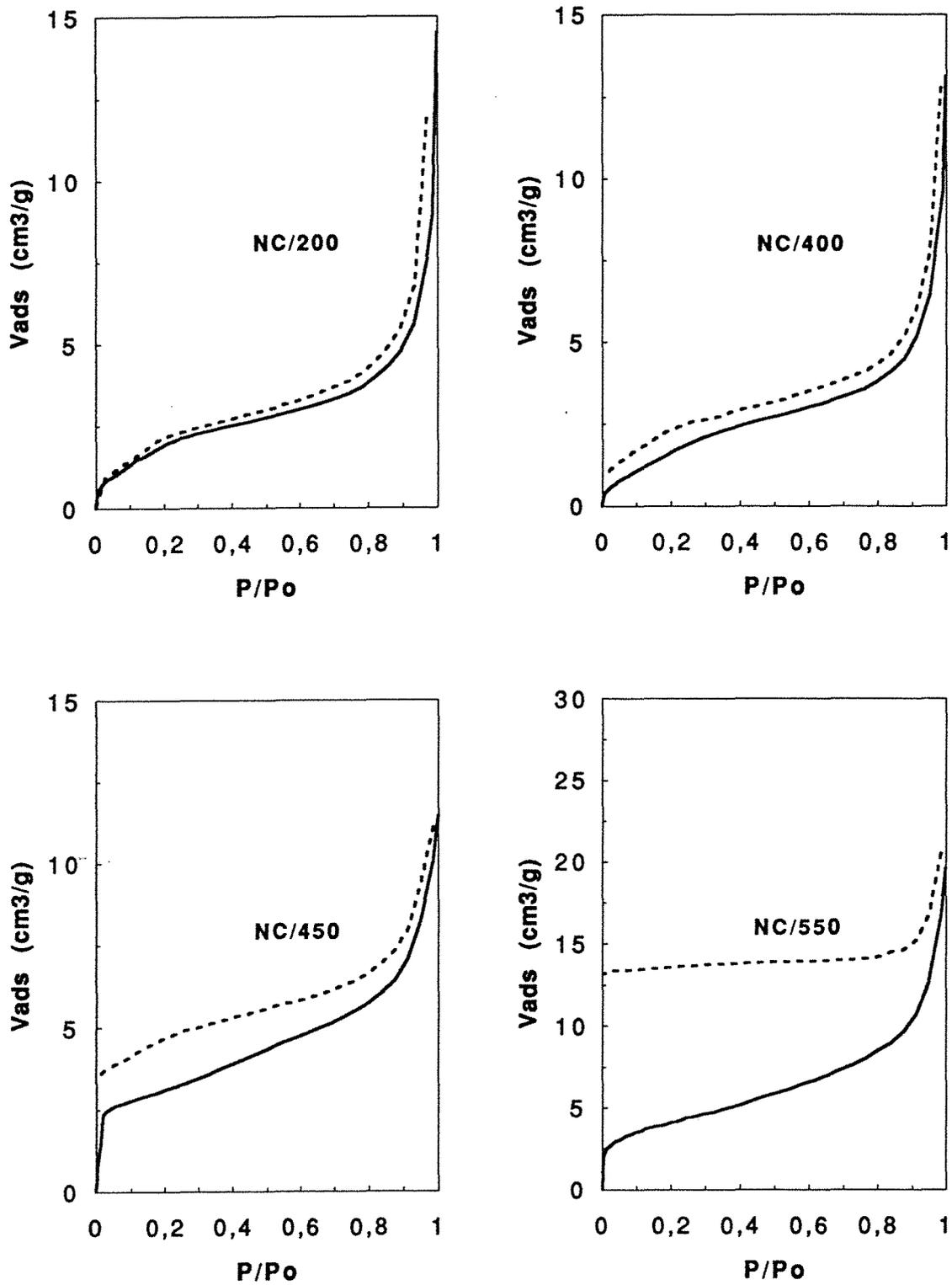


Figure 8.50 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 30°C. Chlorite Noire dégazée et déshydroxylée sous vide à différentes températures.

T° dégazage °C	ΔM mg/g	V mono. cm ³ /g	C BET	S BET m ² /g	ST0 m ² /g	Vmic cm ³ /g	ST1 m ² /g
200	1,92	1,07(1,76)	97 (17)	4,3 (7,0)	8,1	1,4	2,5
400	2,42	1,19(1,67)	29 (10)	4,5 (6,7)	7,1	1,2	2,3
450	8,76	2,50	758	10,0	---	1,8	4,8
550	79,0	3,41	86	13,6	(19,0)	2,0	7,8

Tableau 8.19 : Résultats obtenus par adsorption - désorption de vapeur d'eau sur la Chlorite Noire calcinée sous vide à différentes températures. Les surfaces sont données en tenant compte d'un encombrement de 14,8 Å². Les valeurs entre parenthèses correspondent à la deuxième droite BET. ST0 représente la surface calculée à partir de la droite du t-plot passant par l'origine et ST1 la surface hors micropores.

Lorsque la chlorite est dégazée à 200°C, les isothermes d'adsorption et de désorption font apparaître deux genoux, le premier vers $P/P_0=0,05$ et le second vers $P/P_0=0,22$. A ces deux parties de l'isotherme correspondent deux droites de régression de la transformée BET (Figure 8.51). Les surfaces spécifiques correspondantes sont 4,3 et 7,0 m²/g (en tenant compte d'un encombrement de 14,8Å). L'application de la méthode du t-plot montre que le passage de la première à la seconde "droite BET" pourrait correspondre au remplissage de gros micropores (ou de petits mésopores) et la surface hors micropores serait de 2,5 m²/g.

Cependant, l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote réalisée dans les mêmes conditions de dégazage exclue la présence de tels pores. De plus, la surface spécifique obtenue est de l'ordre de 2m²/g, surface qui est du même ordre de grandeur que la surface hors porosité déterminée par le t-plot (ST1, tableau 8.19). La deuxième droite BET n'est donc pas liée à un phénomène de condensation dans des pores structuraux ou interparticulaires. Il peut être attribué à un processus de gonflement en relation avec la présence de feuillets de vermiculite (De Parseval (1992) met en évidence des feuillets à 10Å interstratifiés avec les feuillets de chlorite et qui dans certains cas pourraient correspondre à de la vermiculite). Ce type de comportement est classique dans le cas de montmorillonite dont la surface spécifique est de l'ordre de 30 m²/g lorsqu'elle est mesurée par adsorption d'azote alors que son hydratation progressive avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau l'amènera à 800 m²/g (Berend, 1991 ; Cases et al., 1992).

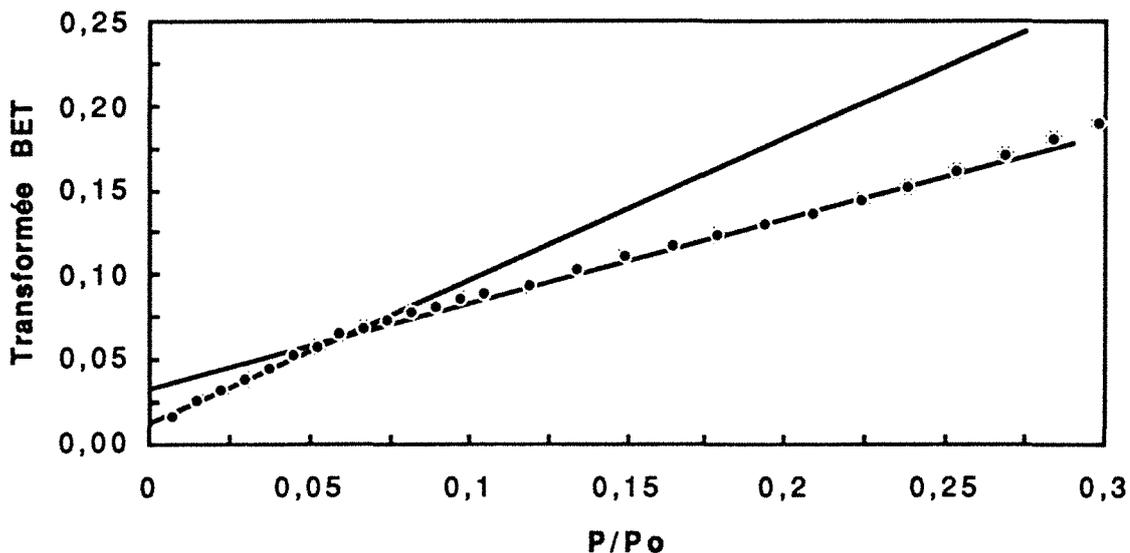


Figure 8.51 : Transformée BET de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur la Chlorite Noire dégazée à 200°C pendant 18h00.

Le caractère gonflant est conservé après dégazage à 400°C mais la deuxième inflexion a lieu à une pression relative plus élevée qu'à l'issue du dégazage à 200°C. A partir de 450°C, le comportement est modifié : à l'adsorption, le caractère gonflant disparaît mais est toujours présent à la désorption. Le volume microporeux augmente et une légère hystérèse apparaît à la désorption. Ces modifications sont amplifiées pour l'échantillon "dégazé à 550°C. Le caractère gonflant disparaît et, si le volume de micropore augmente peu, l'hystérèse à la désorption devient importante (+ 13,2 mg/g). L'isotherme est devenue totalement irréversible.

b) Echantillons préalablement calcinés

Tous les dégazages ont été menés pendant 18h00. Les isothermes sont présentées figures 8.52 et 8.53 et les résultats numériques sont reportés tableau 8.20. Pour les échantillons dégazés à 490°C, les pertes de masses sont légèrement supérieures à celles observées par analyse thermique à cause de la température et de la durée du dégazage. L'échantillon calciné à 500°C, qui n'était pas entièrement déshydroxylé, a perdu beaucoup plus que la masse mesurée par thermogravimétrie. Cela indique qu'une partie du solide non modifié s'est déshydroxylée. L'analyse thermique de cet échantillon à l'issue de la désorption de la vapeur d'eau a montré que la perte de masse entre 430 et 520°C était passée de 8,1 à 10,5 mg/g.

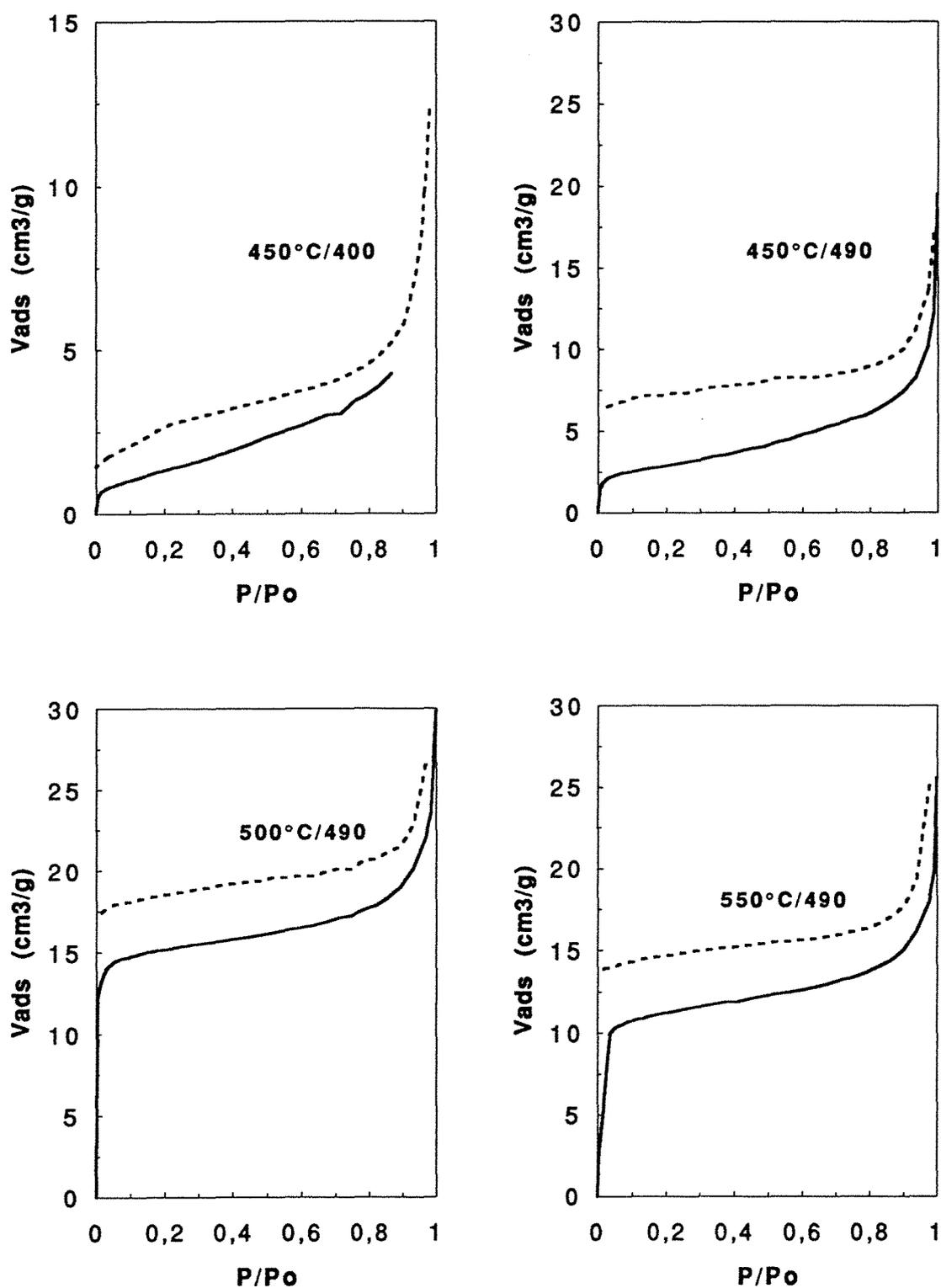


Figure 8.52 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 30°C obtenues à partir de la Chlorite Noire calcinée au four entre 450 et 550°C. La première température correspond à la température de calcination et la seconde à la température de dégazage.

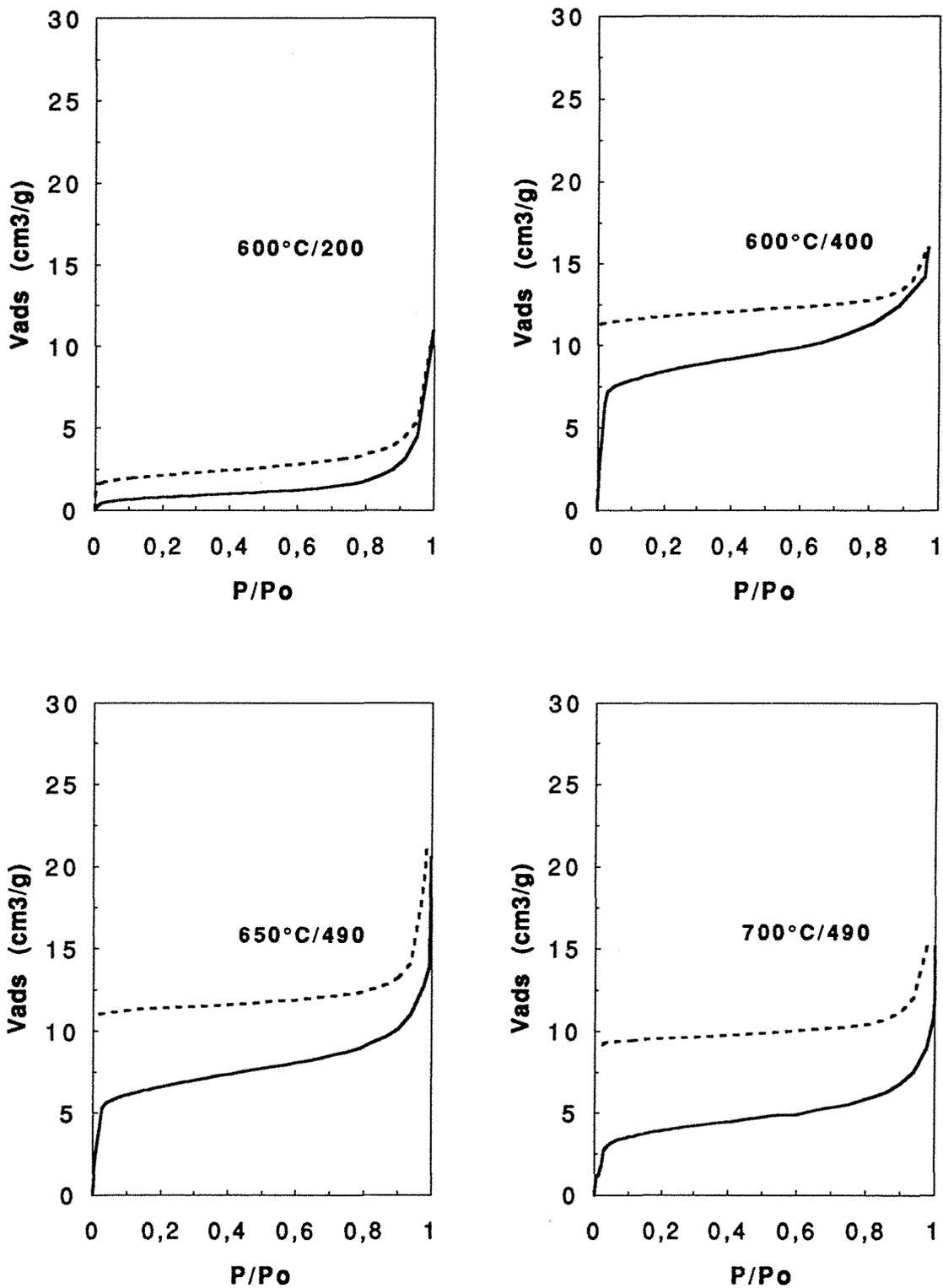


Figure 8.53 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 30°C obtenues à partir de la Chlorite Noire calcinée au four entre 600 et 700°C. La première température correspond à la température de calcination et la seconde à la température de dégazage.

Echantillon	dégazage °C	ΔM mg/g	C BET	Vm BET cm ³ /g	S BET m ² /g	Vmic t mg/g	Hist mg/g
CN 450	400	3,3	123	0,91	3,6	0,2	1,2
CN 450	490	29,6	344	2,30	9,1	1,5	5,1
CN 500	490	24,2	-290	12,90	51,3	9,6	13,8
CN 550	490	12,8	-220	9,20	36,6	6,0	11,1
CN 600	200	1,2	72	0,65	2,6	0,1	1,1
CN 600	400	10,1	1236	7,16	28,5	4,0	8,9
CN 600	490	11,0	3090	7,47	29,7	4,8	10,4
CN 650	490	8,9	infini	5,28	21,0	2,9	8,8
CN 700	490	5,8	318	3,20	12,7	1,0	7,3
CN 750	490	1,4	72	0,60	2,4	0,1	3,0

Tableau 8.20 : Résultats obtenus par adsorption - désorption de vapeur d'eau sur la Chlorite Noire calcinée au four à différentes températures. Les volumes de gaz adsorbés à la monocouche sont donnés en cm³ STP tandis que les volumes microporeux et les quantités retenues à la désorption sont exprimées en mg/g (ce qui correspondrait au volume géométrique des pores en supposant que la structure de l'eau est liquide). Les surfaces sont données pour un encombrement de 14,8 Å².

L'échantillon calciné à 450°C (Figure 8.52) a un profil similaire à celui obtenu à partir de l'échantillon non calciné dégazé à 450°C sous vide (Figure 8.50). A partir de 500°C, la quantité de vapeur d'eau adsorbée à la monocouche varie en fonction de la température de calcination et de la température de dégazage de l'échantillon (Tableau 8.20 et Figures 8.52 et 8.53). Les échantillons dégazés à 400 et 490°C montrent l'existence d'une importante microporosité avec une branche subverticale au voisinage de $P/P_0=0$. Les constantes énergétiques importantes voire infinies ou négatives sont la conséquence de cette microporosité. Par contre, lorsque le dégazage est réalisé à 200°C, l'échantillon (CN600) apparaît comme non poreux.

Pour un dégazage à 490°C, la quantité adsorbée à la monocouche décroît quand la température de calcination augmente. A 750°C, la surface spécifique mesurée est du même ordre de grandeur que celle obtenue par adsorption d'azote et d'argon à 77K et lors du dégazage de CN600 à 200°C.

La branche de désorption est toujours parallèle à l'axe des pressions relatives et a la même forme que la branche d'adsorption des isothermes obtenues à partir des échantillons CN 600 et CN 750 (voir Figure 8.64) dégazés respectivement à 200 et 490°C. Dans tous les cas, une importante hystérèse de désorption montre que les isothermes ne sont pas réversibles et qu'une

partie de l'eau adsorbée est retenue par le solide lorsque la pression relative tend vers zéro. Cette quantité est toujours supérieure à la quantité adsorbée à la monocouche. La soustraction de la quantité retenue à l'isotherme de désorption permet d'y appliquer le formalisme BET et de calculer une surface spécifique hors micropores. Cette surface varie de 2 à 2,3 m²/g avec une constante énergétique comprise entre 20 et 26. Cette valeur de surface spécifique est identique à celles obtenues par adsorption d'azote ou d'argon à 77K à partir de l'échantillon non calciné tout comme elle est de l'ordre de grandeur de la surface spécifique calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CN 600 et CN 750 dégazés respectivement à 200 et 490°C. Ce résultat montre que la création de surface interne, micropores, est réalisée sans modification de la surface externe. Il confirme les observations des analyses thermiques qui avaient mis en évidence la constance de la perte de masse entre 30 et 300 °C, même après calcination.

La figure 8.54 présente la comparaison entre :

- la perte de masse mesurée par ATG entre 450 et 520°C (Tg) et au dégazage à 490°C (D) (moins deux couches d'eau sur les surfaces externes) ;
- les quantités de vapeur d'eau adsorbée telles qu'elles sont mesurées à partir :
 - du t-plot (T) ;
 - de la surface BET (B) (moins la quantité adsorbée sur les surfaces externes soit 0,6 cm³/g) ;
 - de l'hystérèse à la désorption (H).

Cette figure montre que les quantités adsorbées à la monocouche sont inférieures à la capacité d'adsorption théorique déterminée par ATG sauf pour l'échantillon calciné à 500°C et dégazé à 490°C. Pour ce dernier la perte de masse mesurée entre 450 et 520°C est passée à 9,5 mg/g à la suite de l'isotherme d'adsorption (point {1} figure 8.55). Les autres échantillons ne présentent aucun changement après isotherme que ce soit par ATG, DRX ou IR. Les quantités d'eau retenue à la fin de la désorption à 550, 600 et 650°C correspondent aux pertes de masse au dégazage. Il faut donc atteindre des pressions de vapeur d'eau importantes pour assurer le remplissage total des micropores. A partir de 700°C, les quantités retenues sont supérieures aux quantités dégazées tandis que le volume de micropore est faible voire nul pour l'échantillon calciné à 750°C. Cette rétention est vraisemblablement liée à des réactions de d'hydratation d'oxydes superficiels, tels que MgO, de la chlorite calcinée à fort taux de recouvrement, le maximum de solubilité de la chlorite se situant à 750°C (voir § 8.3.). Un tel comportement a été observé par Brown et Gregg (1952) à partir de kaolinites échangées au magnésium.

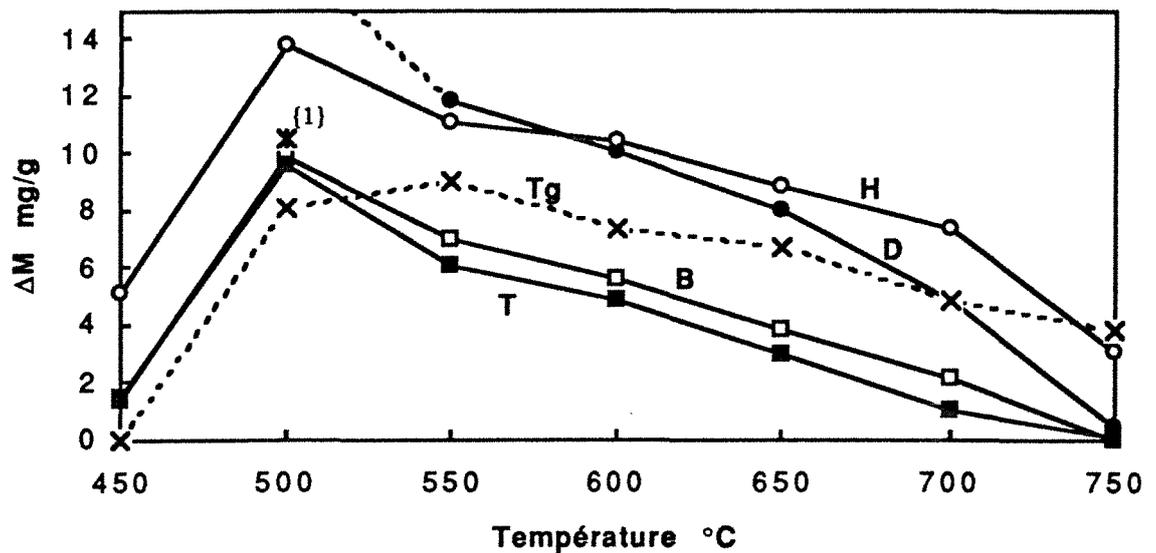


Figure 8.54 : Evolution de la perte de masse déterminée par ATG entre 450 et 520°C (Tg) et au dégazage à 490°C (D) corrigée de la valeur de deux couches d'eau sur les surfaces externes, de la quantité de micropores obtenue par le t-plot (T) de la quantité adsorbée à la monocouche BET (B) corrigée de la valeur d'une couche d'eau adsorbée sur les surfaces externes et de la quantité retenue à la désorption (H). Le point noté {1} correspond à la perte de masse mesurée par ATG entre 450 520 °C à l'issue de l'isotherme d'adsorption.

Entre 500 et 700°C, les courbes T et B et H évoluent de manière parallèle. Cette caractéristique indique que le mécanisme d'adsorption de la vapeur d'eau reste le même pour les différentes températures de calcination, donc, que la taille et la géométrie des pores sont constantes. La conservation du parallélisme de la courbe H à partir de 650°C semble fortuite dans la mesure où les mécanismes d'adsorption / rétention sont différents.

c) Conclusions sur l'adsorption de vapeur d'eau

L'adsorption, de vapeur d'eau confirme le caractère microporeux de la chlorite calcinée entre 500 et 700°C. Le dégazage à 490°C pendant 18h00 rend le volume microporeux accessible supérieur au volume déduit de la perte de masse obtenue entre 450 et 520°C par ATG. La nécessité d'une température de prétraitement importante implique que le dégazage des molécules d'eau piégées dans les micropores les plus internes est limité par une barrière énergétique importante.

L'ouverture des pores est extrêmement faible, vraisemblablement proche de la taille de la molécule d'eau ce qui fait apparaître le mécanisme d'adsorption comme étant très énergétique mais cependant limité par la diffusion des molécules vers les pores les plus internes des particules. L'isotherme sur l'échantillon CN 600 dégazé à 490°C a été réalisée en introduisant l'adsorbat quatre fois plus lentement. Elle montre que les autres isothermes n'étaient pas strictement à l'équilibre aux très faibles pressions relatives (ce qui rend les valeurs des t-plot douteuses) et que l'équilibre est atteint à la monocouche. La barrière de diffusion est donc très importante puisqu'il faut atteindre de fortes pressions relatives pour réaliser le remplissage complet des micropores. Cette barrière de diffusion peut avoir plusieurs origines : réseau de connections des micropores entre eux, réactivité de la molécule d'eau avec les parois.

L'ouverture des micropores semble relativement stable quelle que soit la température de calcination et, seule la quantité accessible à la vapeur d'eau varie. Même si leur ouverture est très faible, elle ne permet pas d'expliquer l'importance des températures de dégazage. Par exemple, le dégazage des micropores de la sépiolite et de l'attapulgite dont l'ouverture est respectivement de 0,67 et 0,65 nm est réalisée entre la température ambiante et 100°C sous vide. Il est donc probable que l'eau interagisse fortement avec les parois, limitant le déplacement des molécules d'eau lorsque le dégazage est réalisé à une température inférieure à 400°C et lors de l'adsorption aux faibles pressions relatives. Ce phénomène est encore plus important dans le cas d'échantillons déshydroxylés sous vide. En effet, l'hystérèse à la désorption des échantillons calcinés à 550°C est pratiquement la même, que l'échantillon soit calciné au four ou sous vide, mais la quantité adsorbée à la monocouche est beaucoup plus faible quand la chlorite est déshydroxylée sous vide.

8.2.1.2.2. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

Deux courbes ont été établies :

- variation de l'enthalpie d'immersion sans précouvreurment en vapeur d'eau pour les échantillons bruts dégazés entre 100 et 400°C pendant 2h00 et les échantillons calcinés entre 450 et 750°C dégazés à 400°C pendant 2h00 (pour des raisons techniques, les conditions de dégazages limitées à 400°C et à 2h00 sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} torr, soit $1,33 \cdot 10^{-1}$ à $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa). Les valeurs obtenues permettent de caractériser le caractère énergétique de l'interaction entre l'eau et les micropores.

- variation de l'enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de recouvrement en vapeur d'eau (entre $P/P_0 = 0$ et 0,9) pour l'échantillon calciné à 600°C et dégazé à 400°C pendant 2h00. Les temps d'équilibres de précouvreurment sont de 18h00. Cette courbe permet de caractériser l'évolution des enthalpies d'immersion lorsque les micropores sont remplis et la surface recouverte de une à trois couches statistique d'eau.

a) Enthalpie d'immersion à recouvrement nul

La courbe obtenue à partir des échantillons calcinés à différentes températures est présentée figure 8.55a. Lorsque la chlorite brute est dégazée de 100 à 400°C, l'enthalpie d'immersion augmente légèrement avec la température de dégazage. Cette augmentation traduit le fait que le dégazage rend accessible des sites de plus en plus énergétiques. Comme l'a montré Michot (1990) les 20% de talc peuvent contribuer à cette évolution lorsque les produits azotés adsorbés sont libérés au delà de 200°C. Les valeurs sont d'un ordre de grandeur classique pour les mélanges talco-chloriteux mais le rapport $Q_{im}/S_{spé}$ après dégazage à 100°C, soit 500mJ/m², dénote la présence de feuillets de vermiculite (Yvon, 1984).

Lorsque la chlorite est calcinée à des températures supérieures à 450°C, l'enthalpie d'immersion augmente considérablement. Elle est maximale à 550 et 600°C puis diminue pratiquement linéairement avec la température entre 600 et 750°C. A cette dernière température, la valeur obtenue est du même ordre de grandeur que celles mesurées entre 200 et 400°C à partir de la chlorite brute. Au point de vue expérimental, et malgré l'immersion dans de l'eau préalablement équilibrée avec le solide, la courbe flux de chaleur en fonction du temps retourne très lentement à la ligne de base pour l'échantillon calciné à 750°C. Ceci peut être l'expression de réactions d'hydratation ou d'hydroxylation de sites superficiels.

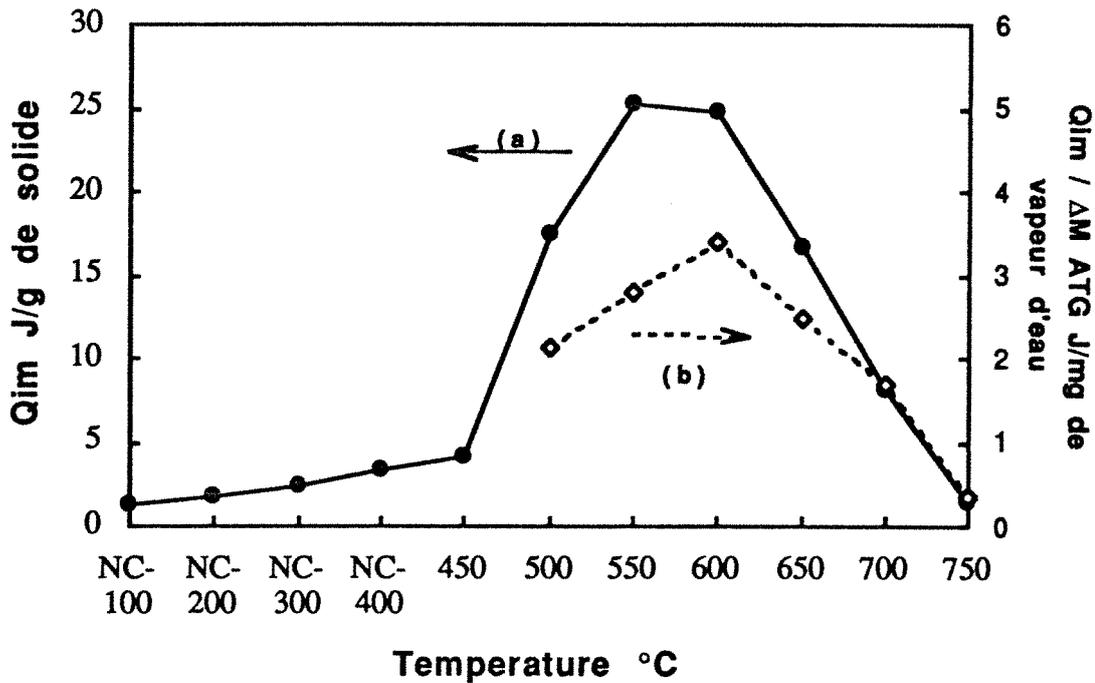


Figure 8.55 : Evolution de l'enthalpie d'immersion de la Chlorite Noire à précouvremment nul. (a) : courbe brute, (b) courbe normalisée par rapport à la perte de masse mesurée par ATG entre 450 et 520°C.

De manière absolue, il faudrait normer les valeurs calculées par rapport à la surface accessible à l'eau. Dans le cas d'échantillons ultramicroporeux comme la chlorite déshydroxylée, il est plus judicieux de normer par rapport à la quantité d'eau piégée dans les micropores. Au vu des conditions de dégazage, les valeurs mesurées par ATG semblent les plus appropriées. La courbe obtenue est superposée à la courbe brute pour les températures de traitement supérieures ou égales à 500°C (Figure 8.55b).

Si d'après les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau, la géométrie des micropores semble constante, l'interaction de leurs parois avec les molécules d'eau varie avec la température de calcination : c'est à 600°C que cette interaction est maximale (Remarque : on aurait trouvé la même température en normalisant les enthalpies d'immersion par rapport aux valeurs mesurées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau). 600°C est aussi la température pour laquelle, lorsque la chlorite est soumise à une montée en température rapide, la cinétique de déshydroxylation est maximale. On rejoint ici une observation due à Brindley et Hayami (1964) concernant la cinétique de recristallisation de la serpentine en forstérite et enstatite et selon qui la désorganisation est maximale quand la température de calcination est supérieure de quelques dizaines de degrés à la température d'équilibre de la déshydroxylation. Dans le cas de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, la calcination à 500 et 550°C provoque la réaction de manière ménagée si bien que la structure est moins perturbée qu'à 600°C. Cette perturbation serait à l'origine de défauts entraînant l'augmentation de l'énergie attractive des parois pour la molécule d'eau. A 650 et 700°C, la température est suffisamment élevée pour permettre la relaxation d'une partie de ces défauts d'où, la diminution de l'enthalpie d'immersion par unité d'eau adsorbée. Ce résultat peut être mis en relation avec ceux obtenus par RMN ^{29}Si : c'est à 600°C que le réseau tétraédrique a été trouvé le plus perturbé.

b) Enthalpie d'immersion sous précouvreurment d'eau

L'évolution de l'enthalpie d'immersion dans l'eau de CN 600 en fonction de la pression relative de précouvreurment en vapeur d'eau est présentée figure 8.56. Sur cette figure sont superposées les isothermes d'adsorption obtenues pour des dégazages de 400°C (courbe a) et de 200°C (courbe b). L'enthalpie d'immersion décroît très fortement aux faibles pressions relatives, c'est à dire lorsque les micropores sont saturés en vapeur d'eau. Entre des pressions relatives de 0,2 et 0,7, Q_{im} décroît lentement puis présente un saut à 0,7 et atteint une valeur stable pour les pressions relatives supérieures à 0,74. $P/P_0=0,7$ correspond à un taux de recouvreurment de deux couches d'eau sur la surface externe en considérant la surface spécifique mesurée après dégazage à 200°C (et en tenant compte d'un volume microporeux égale à 0,1 cm^3), l'encombremment statistique de la molécule d'eau sur la première couche de 0,148 nm^2 et l'encombremment statistique de la molécule d'eau sur la deuxième couche de 0,106 nm^2 . La

surface externe "Harkins et Jura" déduite de la valeur de l'asymptote pour les pressions relatives supérieures à 0,75 est de 2,9 m²/g. Cette valeur est en accord avec les valeurs calculées précédemment soit 2,2 m²/g de surface hors micropores pour CN600 dégazé à 200°C ou encore de 2m²/g pour la surface Harkins et Jura de l'échantillon brut.

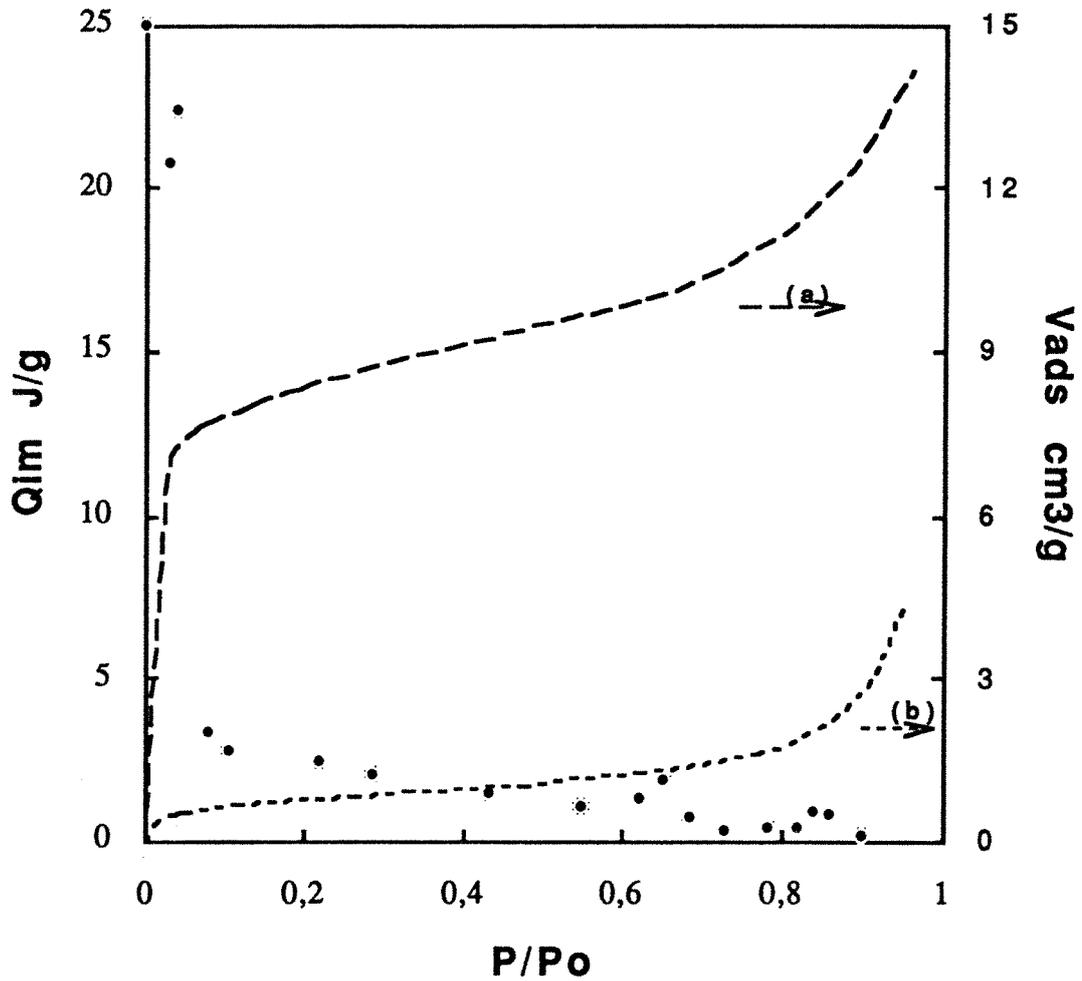


Figure 8.56 : Evolutions de l'enthalpie d'immersion de la Chlorite Noire calcinée à 600°C et dégazée à 400°C en fonction de la pression relative de précouvreur (points noirs). Les courbes (a) et (b) représentent les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau obtenues après dégazage à 400 et 200°C respectivement.

8.2.1.2.3. Conclusions sur l'interaction chlorite déshydroxylée - vapeur d'eau

La condensation de la vapeur d'eau dans les micropores de la chlorite déshydroxylée est un phénomène fortement énergétique. L'interaction est maximale après calcination à 600°C.

Le dégazage comme le remplissage des micropores est contrôlé d'une part, par la très forte affinité des molécules d'eau pour les parois des micropores et, d'autre part, par la faible ouverture de ces mêmes micropores. Ces deux paramètres ralentissent considérablement la diffusion des molécules d'eau à basse température et à faible pression relative.

Lorsque les échantillons sont calcinés au four, les isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau ont permis de mettre en évidence que la dynamique diffusionnelle ne dépend pas de la température de calcination. Cela a permis de conclure que la taille des pores, en fait leur ouverture, reste constante quelle que soit la température de calcination. Seul les volumes accessibles sont soumis à évolution. Il convient donc de vérifier cette hypothèse. Pour cela, l'analyse de la distribution et de la taille des micropores a été réalisée à partir des isothermes d'adsorption d'argon à très basse pression relative et par introduction du gaz en continu (méthode de quasiéquilibre).

8.2.1.3. Distribution de la taille et du volume des micropores.

8.2.1.3.1. Préliminaires

Les isothermes d'adsorption d'argon aux très basses pressions relatives permettent de visualiser directement les quantités adsorbées en fonction de la pression relative (surtout en fonction de $\ln P/P_0$). Le calcul de l'ouverture de micropores développé par Howarth et Kawazoe (1983) implique plusieurs hypothèses :

- 1) les micropores sont à parois parallèles ;
- 2) la surface de chaque micropore est infinie (par rapport à l'ouverture) ;
- 3) la composition des parois des micropores est constante
- 4) la condensation du gaz dans les pores n'est pas retardée par des phénomènes de diffusion.

Dans ces conditions, il est possible de relier la pression relative de condensation du gaz à l'ouverture des micropores. Les paramètres de calcul utilisés dans ce travail sont ceux publiés par Kresge et al (1992). Dans le cas de la chlorite, la première hypothèse est vraisemblablement vérifiée : il est probable que les pores se développent entre les feuillets 2:1. Par contre, rien ne prouve que la diffusion, qui joue un rôle important dans le cas de l'adsorption d'eau, ne contrôle pas au moins en partie le processus de condensation de l'argon et que l'extension de

chaque micropore par rapport au plan (a,b) est infini et dans ce cas, les parois latérales ont une composition à base d'ions oxygène, magnésium, aluminium et fer.

Cette formule a néanmoins été employée afin de donner un ordre de grandeur pour des ouvertures des micropores. Il se pose alors le problème du choix du modèle de décomposition. Trois modèles différents ont été testés en décomposant :

- la courbe $dV_{ads} / d\ln(P/P_0)$ selon la procédure décrite par Villieras et al (1992) et annexe 4.3.
- les courbes $dV_{ads} / dDEF$ (DEF=Diamètre Effectif Moyen) par des gaussiennes selon la procédure décrite annexe 4.2.
- les courbes $dV_{ads} / d\ln(DEF)$ par des gaussiennes (distribution lognormale des DEF).

Les distributions calculées à partir de ces trois modes de décomposition sont comparées en annexe 5. Elles sont comparables mais pas identiques. Cependant, aucun élément expérimental ne permet de choisir entre les valeurs de l'une des méthodes de calcul. Dans ces conditions, et afin de ne pas surcharger la présentation, tous les résultats présentés dans cette partie sont ceux obtenus en utilisant la méthode des isothermes dérivées. Cette dernière a l'avantage de pouvoir traiter simultanément surface externe et microporosité. Reste alors à choisir le nombre de classes à utiliser pour décomposer les courbes expérimentales : dans tous les cas, on utilisera le nombre minimal de classes permettant le meilleur ajustement.

8.2.1.3.2. Résultats

Les résultats obtenus à partir de dégazages in situ entre 200 et 600°C et à partir des échantillons calcinés entre 450 et 750°C sont présentés tableaux 8.21 à 8.23 et figures 8.57 à 8.60. Les pertes de masse au dégazage sont plus importantes que dans le cas des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau pour une température inférieure de 20°C. Il faut noter que le vide dynamique est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr ($1,33 \cdot 10^{-5}$ à $1,33 \cdot 10^{-6}$ Pa) tandis que pour la méthode précédente, le vide dynamique se situe entre 10^{-4} et 10^{-5} torr.

La surface spécifique de l'échantillon brut dégazé entre 200 et 400°C est stable : 2,4 m²/g (Tableau 8.21). Les isothermes peuvent être décomposées à l'aide de trois isothermes élémentaires (Tableau 8.22 et Figure 8.57) : deux isothermes multicouches qui sont attribuées respectivement à l'adsorption de l'argon sur les surfaces basales et latérales et une isotherme monocouche correspondant à de l'adsorption d'argon dans des micropores de 0,65 nm d'ouverture. Le volume adsorbé dans ces micropores augmente de 200 à 400°C.

NOM	T dégaz °C	Durée heures	ΔM mg/g	C BET	Vm BET cm ³ /g STP	S BET m ² /g
CN	200	18	-----	84	0,6 ₁	2,3
CN	300	18	-----	87	0,6 ₃	2,4
CN	400	18	-----	81	0,6 ₃	2,4
CN	500	2	-----	1 899	4,0 ₆	15,1
CN	550	2	79,0	24 976	19,0 ₈	70,8
CN	600	2	87,0	1 986	24,8 ₃	92,1
CN 450	470	18	7,6	69	0,6 ₃	2,4
CN 500	470	18	36,9	1 480	13,8 ₉	51,5
CN 550	400	18	22,3	1 260	11,5 ₆	42,9
CN 550	470	18	28,2	1280	12,5 ₇	46,7
CN 600	100	18	1,3	75	0,3 ₉	1,4
CN 600	400	18	15,0	5 000	7,1 ₁	26,4
CN 600	470	18	19,4	1 000	8,4 ₂	31,3
CN 650	470	18	13,4	625	4,3 ₅	16,2
CN 700	470	18	10,3	890	3,4 ₄	12,8
CN 750	470	18	17,4	91	0,5 ₉	2,2

Tableau 8.21 : Conditions de dégazages, pertes de masses et résultats obtenus par le traitement BET des isothermes d'adsorption d'argon à 77K. Les volumes adsorbés à la monocouche et les surfaces spécifiques qui en sont déduites sont données pour un gramme de chlorite initiale pour les échantillons bruts dégazés in situ, et pour un gramme d'échantillon calciné pour ceux traités au four.

Echantillon	SURFACE BASALE				SURFACE LATÉRALE				Microporosité	
	Const Ener.	lia. lat. ω/kT	V. mono. cm ³ _{STP}	S. Spé. m ² /g	Const Ener.	lia. lat. ω/kT	V. mono. cm ³ _{STP}	S. Spé m ² /g	DEF nm	Vmic cm ³ _{STP}
NC - 200°C	43	1,00	0,403	1,5	1078	0	0,104	0,39	0,65	0,041
NC - 300°C	43	0,90	0,405	1,5	1382	0	0,117	0,43	0,65	0,060
NC - 400°C	40	0,85	0,403	1,5	1417	0	0,113	0,42	0,65	0,065
450° - 480°C	33	1,00	0,388	1,4	953	0	0,100	0,37		
600° - 100°C	44	0,65	0,331	1,2	1621	0,2	0,031	0,12	0,65	0,015
750° - 480°C	28	1,00	0,362	1,3	317	0,6	0,088	0,33		

Tableau 8.22 : Résultats des décompositions obtenues à partir des isothermes réalisées sur les échantillons peu ou pas microporeux. Les volumes adsorbés et les surfaces spécifiques qui en sont déduites sont données pour un gramme de chlorite initiale pour les échantillons bruts dégazés in situ, et pour un gramme d'échantillon calciné pour ceux traités au four.

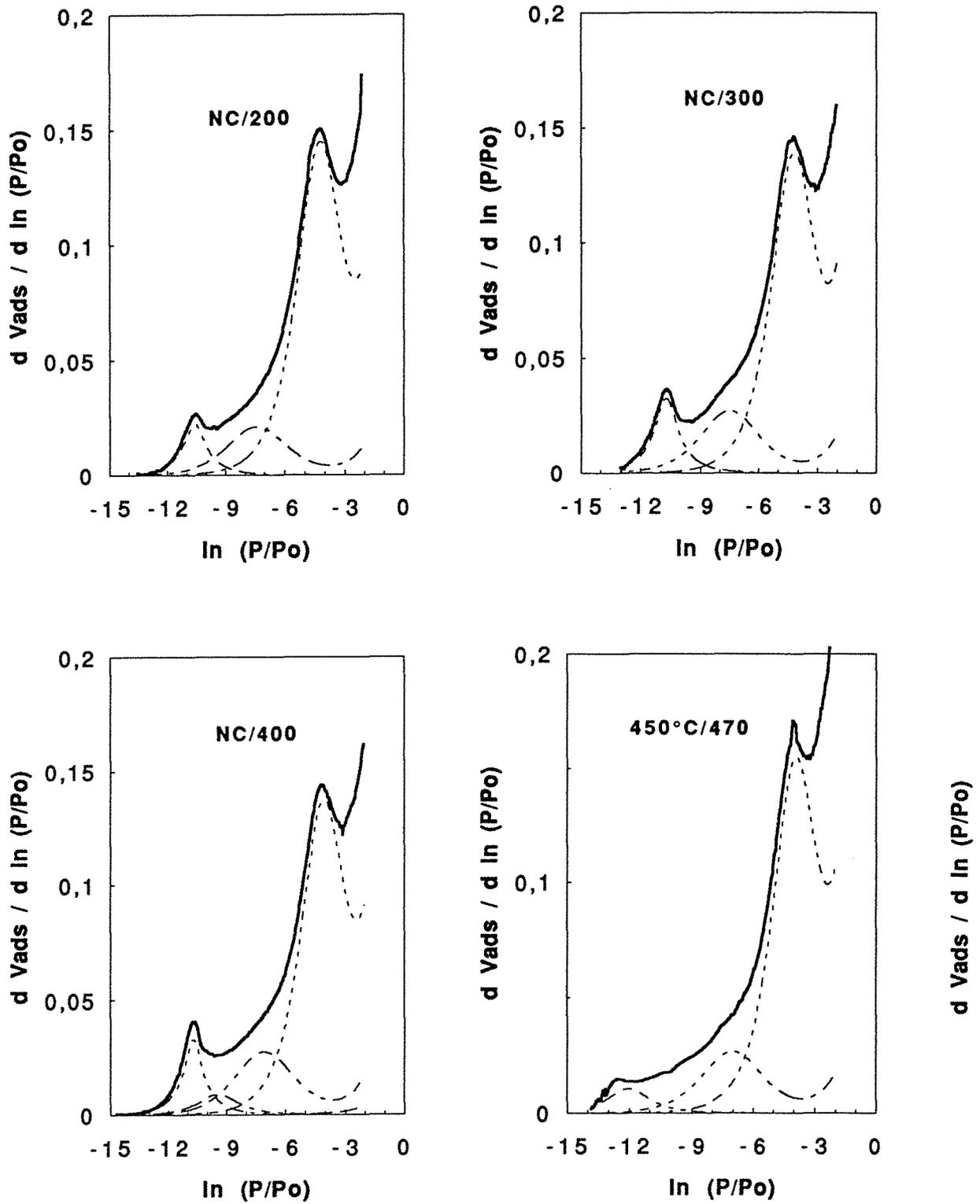


Figure 8.57 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée entre 200 et 450°C.

Lorsque la température de dégazage est supérieure ou égale à la température de déshydroxylation, la quantité adsorbée à la monocouche augmente considérablement. A 500°C, un mauvais transfert de chaleur du four vers le solide qui est sous vide est probablement à l'origine de sa faible surface spécifique, comparée à celle obtenue à partir de l'échantillon calciné au four à la même température. Par contre, après dégazage à 550 et 600°C, les volumes à la monocouche deviennent considérables, conduisant à des surfaces spécifiques équivalentes proche de 92 m²/g pour un dégazage de 2h00 à 600°C (100 m²/g en tenant compte de la perte de masse au dégazage). Cette augmentation de la quantité adsorbée a lieu à des pressions relatives comprises entre 3 10⁻⁷ et 2,4 10⁻³. Les isothermes dérivées ont été décomposées à l'aide de deux isothermes (modèles limités à une couche). Les résultats des décompositions sont reportés dans le tableau 8.23. La pression relative du point d'inflexion des deux isothermes (c'est à dire la pression relative du mode des isothermes dérivées) correspond respectivement à des ouvertures de pores (appelés P1 et P2 dans la suite du texte) de 0,60 et 0,68 nm. Le volume (V2) adsorbé est plus important dans les pores P2. Le volume (V1) adsorbé dans les pores P1 augmente entre 500 et 550°C mais évolue peu entre 550 et 600°C tandis que V2 augmente significativement entre 500, 550 et 600°C.

Echantillon	MICROPORES P1			MICROPORES P2			Res.
	DEF nm	ω/kT	V1 cm ³ /g _{STP}	DEF nm	ω/kT	V2 cm ³ /g _{STP}	V cm ³ /g _{STP}
NC 500°C	0,61	1,0	0,6 ₄	0,67	0,2	2,7 ₃	0,0 ₆
NC 550°C	0,61	0,2	6,9 ₂	0,69	0,8	9,4 ₄	2,0 ₉
NC 600°C	0,60	0,45	7,2 ₈	0,68	0,7	14,4 ₉	2,4 ₃
450 / 470	0,59	1,2	0,0 ₃	0,68	0,6	0,0 ₄	0
500 / 470	0,60	0,4	3,3 ₉	0,69	0,7	8,3 ₈	1,4 ₉
550 / 400	0,60	0,2	2,5 ₁	0,69	0,8	7,0 ₉	1,3 ₃
550 / 470	0,60	0,8	2,5 ₆	0,69	0,8	8,0 ₂	1,3 ₆
600 / 400	0,61	1,1	1,6 ₀	0,69	0,9	4,4 ₀	0,4 ₈
600 / 470	0,59	0,8	1,4 ₈	0,69	0,8	5,5 ₁	0,8 ₀
650 / 470	0,60	1,3	0,4 ₈	0,70	0,8	2,9 ₂	0,3 ₂
700 / 470	0,60	0,8	0,5 ₇	0,72	0,9	2,3 ₀	0
750 / 470	0,62	2,1	0,0 ₄	0,74	1,0	0,1 ₂	0

Tableau 8.23: Paramètres descriptifs des micropores P1 et P2. ω/kT correspond à l'intensité des liaisons latérales introduites dans les modèles. Res (Résiduel) est la différence entre le volume BET adsorbé à la monocouche et la somme des volumes V1, V2 et du volume adsorbé sur la surface externe. Pour les unités, voir la remarque tableau 8.22.

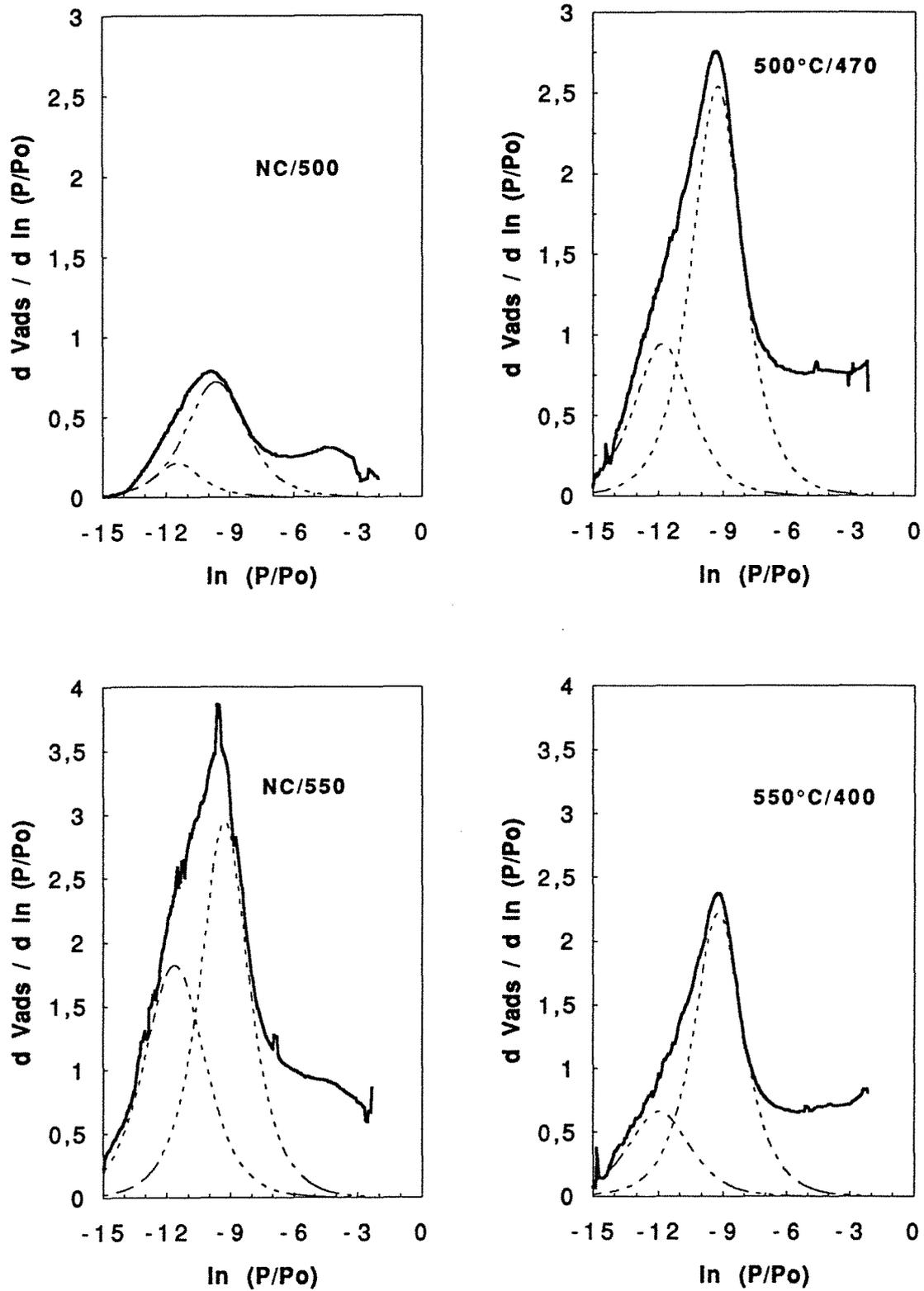


Figure 8.58 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée à 500 et 550°C.

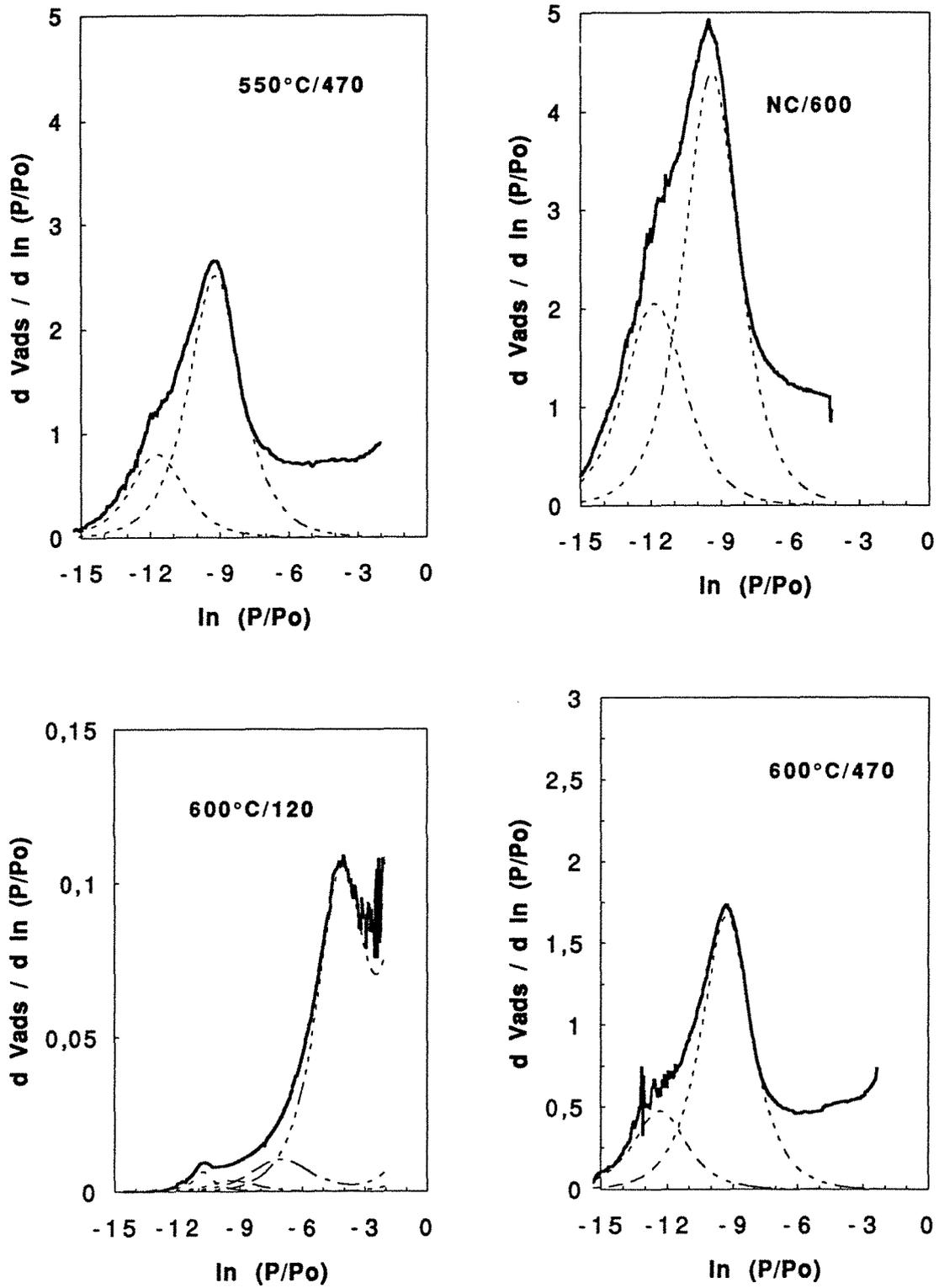


Figure 8.59 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée à 550 et 600°C.

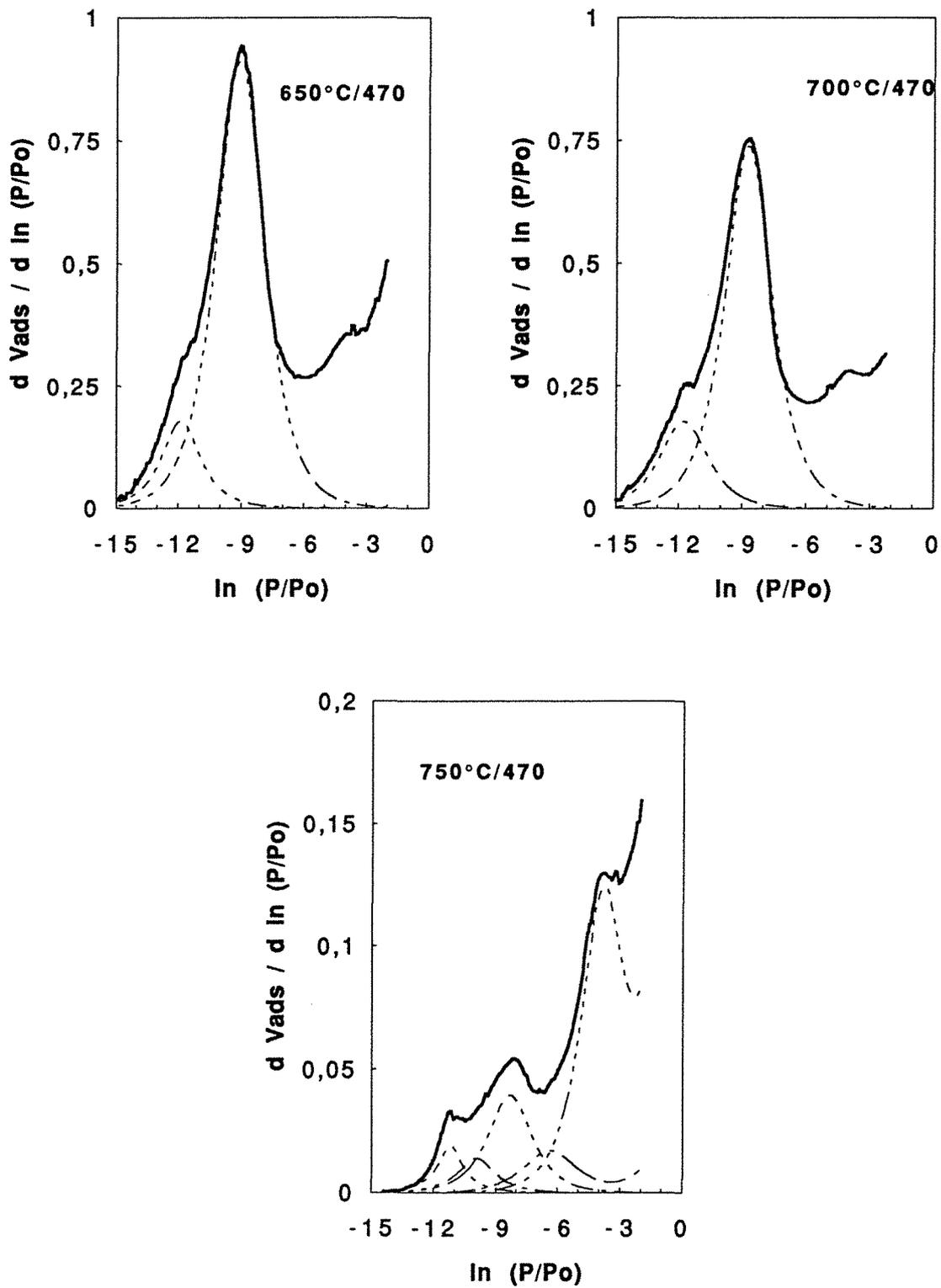


Figure 8.60 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée entre 650 et 750°C.

En ce qui concerne les échantillons calcinés au four, on observe les mêmes tendances que lors de l'adsorption de vapeur d'eau. La quantité adsorbée est maximale à 500°C mais considérablement plus faible que lors de la déshydroxylation sous vide à 550 ou 600°C. Les isothermes dérivées peuvent être décomposées de manière identique. L'ouverture des micropores P1 reste constante et est la même que lors du dégazage sous vide entre 500 et 600°C. Celle des micropores P2 correspond à celle des dégazages sous vide entre 500 et 600°C puis augmente légèrement entre 600 et 750°C. V1 est toujours supérieur à V2 et, pour un même échantillon, V2 augmente avec la température de dégazage tandis que V1 reste constant. L'évolution des volumes V1 et V2 en fonction de la température de calcination est présentée figure 8.61 pour les isothermes réalisées après dégazage à 470°C. Il apparaît que V1 et V2 évoluent de manière parallèle.

La partie haute pression des courbes obtenues à partir des échantillons calcinés entre 500 et 700°C n'a pas été décomposée, faute de sensibilité. Ce domaine de pression relative correspond d'une part à l'adsorption sur les surfaces externes et d'autre part à de l'adsorption dans des pores de plus grande ouverture ou à de la diffusion dans les pores P1 (ou encore plus petits). Ce dernier volume est appelé "Res" tableau 8.23 ; il correspond au volume adsorbé à la monocouche auquel les volumes V1, V2 et la contribution de la surface externe ont été déduits.

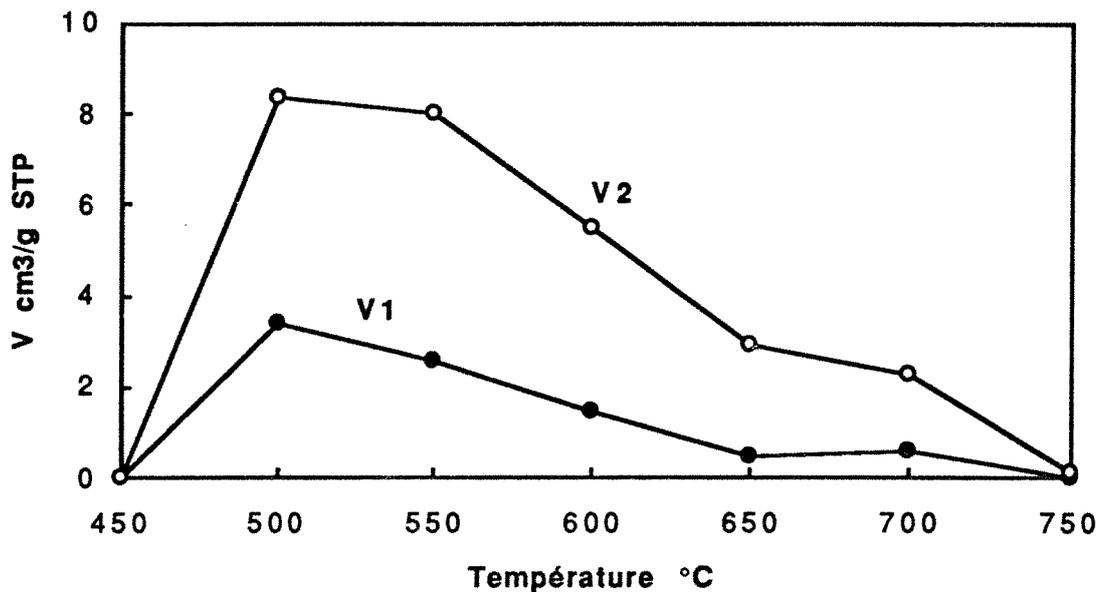


Figure 8.61 : Evolution des volumes d'argon adsorbés dans les micropores P1 et P2 en fonction de la température de calcination. Tous les échantillons ont été dégazés à 470°C.

c) Comparaison avec les données de thermogravimétrie et d'adsorption de vapeur d'eau.

Les résultats de la décomposition sont comparés avec les valeurs obtenues par thermogravimétrie et d'adsorption de vapeur d'eau figure 8.62. Pour ce faire, les volumes V1 et V2 ont été transformés en volume liquide tandis que les quantités d'eau piégée ont été exprimées en volume de glace (afin de rester compatible avec les observations de spectroscopie infrarouge). La perte de masse par ATG de l'échantillon calciné à 500°C est celle mesurée après dégazage et adsorption de vapeur d'eau. En supposant que dans les micropores, les adsorbats sont bien condensés dans les états énoncés ci-dessus, alors il apparaît que la perte de masse ATG est corrélée avec le volume V1+V2. Ce résultat permet de confirmer l'hypothèse nécessaire selon laquelle les phénomènes de diffusion de l'argon dans les micropores sont mineurs.

La quantité de vapeur d'eau adsorbée à la monocouche corrigée de la contribution des surfaces externes est relativement bien corrélée au volume V2 (Figure 8.62b). La pente de la droite est proche de 1 si le volume occupé par l'eau est exprimé en volume de glace.

On peut donc dresser le schéma suivant : dans un premier temps, la vapeur d'eau se condense dans les micropores P2 puis, le remplissage des micropores P1a lieu à plus haute pression relative. La figure 8.62 c présente le résidu non attribué pour les deux séries isothermes. A 500°C, le résidu est plus important pour l'isotherme d'adsorption d'argon puis le phénomène s'inverse à partir de 600°C, même pour les isothermes réalisées après dégazage à 400°C. Ces phénomènes ne sont pas expliqués. Il est possible que la diffusion de la vapeur d'eau à haute pression relative permet aux molécules d'eau de pénétrer dans des micropores non accessibles à l'argon dans les conditions expérimentales utilisées.

8.2.1.4. Analyses complémentaires

Afin de compléter la "collection" de données sur les chlorites microporeuses, on a réalisé deux isothermes complémentaires sur l'échantillon calciné à 600°C et dégazé à 400°C :

- isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K afin d'étudier l'évolution de la mésoporosité ;
- isotherme d'adsorption de CO₂ à 25°C afin de mesurer le volume microporeux total par la méthode de Dubinin (1966).

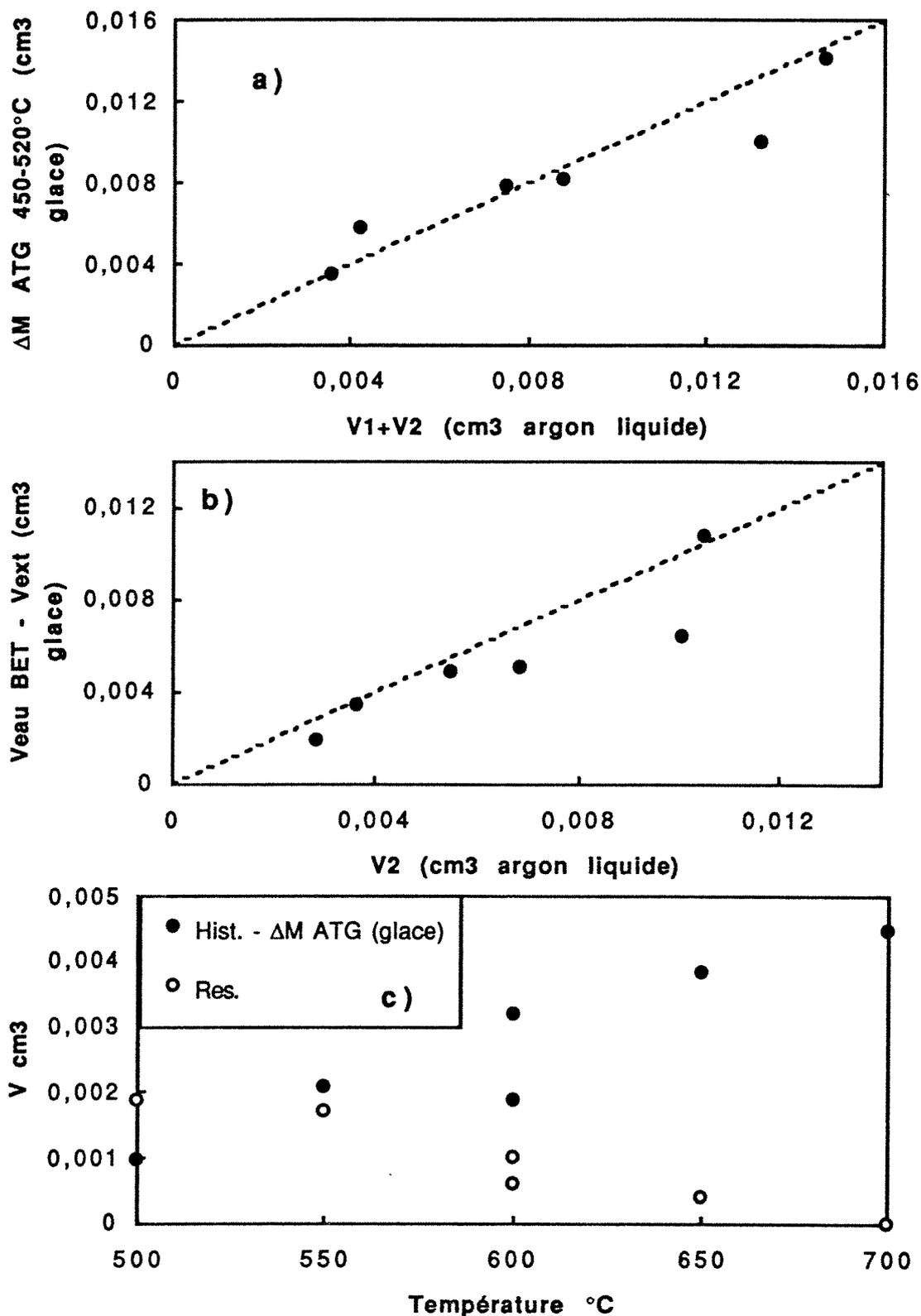


Figure 8.62 : Corrélations entre les volumes liquides $V1$ et $V2$ avec a) la perte de masse ATG exprimée sous forme de volume de glace et b) le volume d'eau adsorbé à la monocouche (moins la contribution de la surface externe) exprimée sous forme de volume de glace. c) Evolution des résidus en fonction de la température.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon calciné est comparé avec celle obtenue à partir de la chlorite brute dégazée à 200°C (Figures 8.63 a et b). La forme des branches d'adsorption comme de désorption confirme les observations réalisées à partir des isothermes de vapeur d'eau : la mésoporosité n'est pas modifiée lors de la calcination et la légère hystérèse observée peut être attribuée aux pores de joints de grains. Le léger décrochage observé lors de l'adsorption figure 8.63b correspond à un temps d'attente d'une nuit entre ce point et le point précédent (le temps de mise à l'équilibre était en moyenne de 60 minutes pour les points précédents). Cela indique que des phénomènes de diffusion interviennent. Ce décalage reste cependant faible vis à vis de la quantité à la monocouche. Le décalage entre adsorption et désorption pour les pressions relatives inférieures à 0,4 peut être attribué soit au remplissage de micropores de la chlorite à haute pression relative, soit à un phénomène de rétention d'azote tel que l'a décrit Michot (1990) pour les talcs dégazés au delà de 200°C.

La surface spécifique équivalente BET est de 35 m²/g avec une surface hors micropores de 2,7 m²/g et un volume liquide microporeux de 0,0067 cm³/g. Cette dernière valeur se situe entre le volume de glace déduit de la quantité de vapeur d'eau condensée dans les micropores à la monocouche et le volume de glace déduit de la perte de masse ATG. Le rapport entre les volumes liquides d'argon et d'azote adsorbés à la monocouche est de 0,7. D'après Rouquerol et al. (1984), ce rapport montre que les surfaces sont énergétiquement hétérogènes et que l'azote présente des phénomènes d'adsorption et d'interaction spécifiques.

L'isotherme d'adsorption de CO₂ (Figure 8.63c) présenté dans le repère de Dubinin, log(V_{ads}) en fonction de log²(P/P₀), met en évidence que l'on peut déterminer deux droites, la première correspond à un volume liquide de 0,0039 cm³/g et la seconde, à un volume liquide de 0,0299 cm³/g. Le volume microporeux total, qui correspond à l'intersection de la deuxième droite avec l'axe des ordonnées, est 0,0338 cm³/g. Cette valeur est très proche du volume liquide total déduit de l'isotherme d'adsorption d'argon sur la chlorite brute dégazée à 600°C pendant 2h00 : 0,0331 cm³/g après correction de la perte de masse. Ce résultat permet de conclure que, pour les échantillons calcinés au four, le volume d'argon adsorbé dans les micropores est inférieur au volume microporeux total.

On retrouve ici un résultat classiquement observé dans le cas d'échantillons ultramicroporeux : les études réalisées à partir de minéraux ultramicroporeux tels que la sépiolite (Grillet et al., 1988) et l'attapulgitite (Cases et al., 1991) ont montré que ces micropores sont d'autant plus accessibles que l'adsorbat utilisé permet de travailler à de très faibles pressions relatives. Cela est techniquement réalisable avec le CO₂. Dans ces conditions, les auteurs mentionnés ci-dessus ont montré que le volume microporeux déterminé par adsorption de CO₂ est proche du volume géométrique théorique. Il semble donc en être de même pour les chlorites calcinées. Seule la déshydroxylation sous vide permet de rendre l'ensemble de

l'ultramicroporosité accessible à l'argon. Il est probable que l'ouverture moyenne des ultramicropores et des connections entre ceux-ci soient différentes pour les échantillons obtenus par calcination au four et sous vide.

Une partie de la microporosité développée lors de la déshydroxylation au four est donc inaccessible. En effet, si l'on considère que le volume microporeux est le même à 550 qu'à 600°C, 20 mg/g de CO₂ auraient été observés par spectrométrie de masse. Or, la quantité effectivement mesurée est inférieure à 1 mg/g.

8.2.1.5. Conclusions sur l'ultramicroporosité développée lors de la déshydroxylation de la chlorite entre 500 et 750°C.

Les ultramicropores formés lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyle de la chlorite peuvent être classés en trois catégories :

- les micropores P2, d'ouverture moyenne 0,7 nm. Ils sont accessibles à la vapeur d'eau, à l'argon, à l'azote et au dioxyde de carbone.
- les micropores P1, d'ouverture moyenne 0,6 nm. Ils sont accessibles à l'argon, à l'azote et au dioxyde de carbone. Leur remplissage par la vapeur d'eau implique des pressions relatives élevées, proches de la saturation.
- les micropores P0, inaccessibles à l'eau, à l'argon et à l'azote mais accessible au dioxyde de carbone.

P1 et P2 correspondent aux pores les plus externes des particules. La taille des micropores P0 semble inférieure à 6 nm mais rien ne permet de le confirmer actuellement. Il est possible que de simples constriction soient à l'origine du blocage de ces pores pour l'eau, l'argon et l'azote. Lors du refroidissement des échantillons calcinés au four, la vapeur d'eau atmosphérique se condense dans les pores P1 et P2, entraînant d'autres gaz tels que azote, argon et dioxyde de carbone. La saturation des pores externes par la vapeur d'eau bloque l'accès des pores internes P0 au CO₂ atmosphérique. Cette eau correspond aux bandes de déformation observées par spectroscopie infrarouge et à la perte de masse mesurée par ATG entre 450 et 520°C. Contrairement aux cas des hydroxydes de magnésium et de calcium déshydroxylés, l'eau réadsorbée n'entraîne pas la réhydroxylation (Ribero-Carrott et al., 1991 ; Sing et al., 1991). Elle reste sous forme d'eau piégée et fortement structurée par les parois.

Lorsque la chlorite est déshydroxylée sous vide, l'ensemble de la microporosité est accessible à l'argon, indiquant un réseau d'interconnections différent de celui développé par calcination au four et sous atmosphère ambiante. La diffusion de la vapeur d'eau dans ces micropores reste néanmoins difficile.

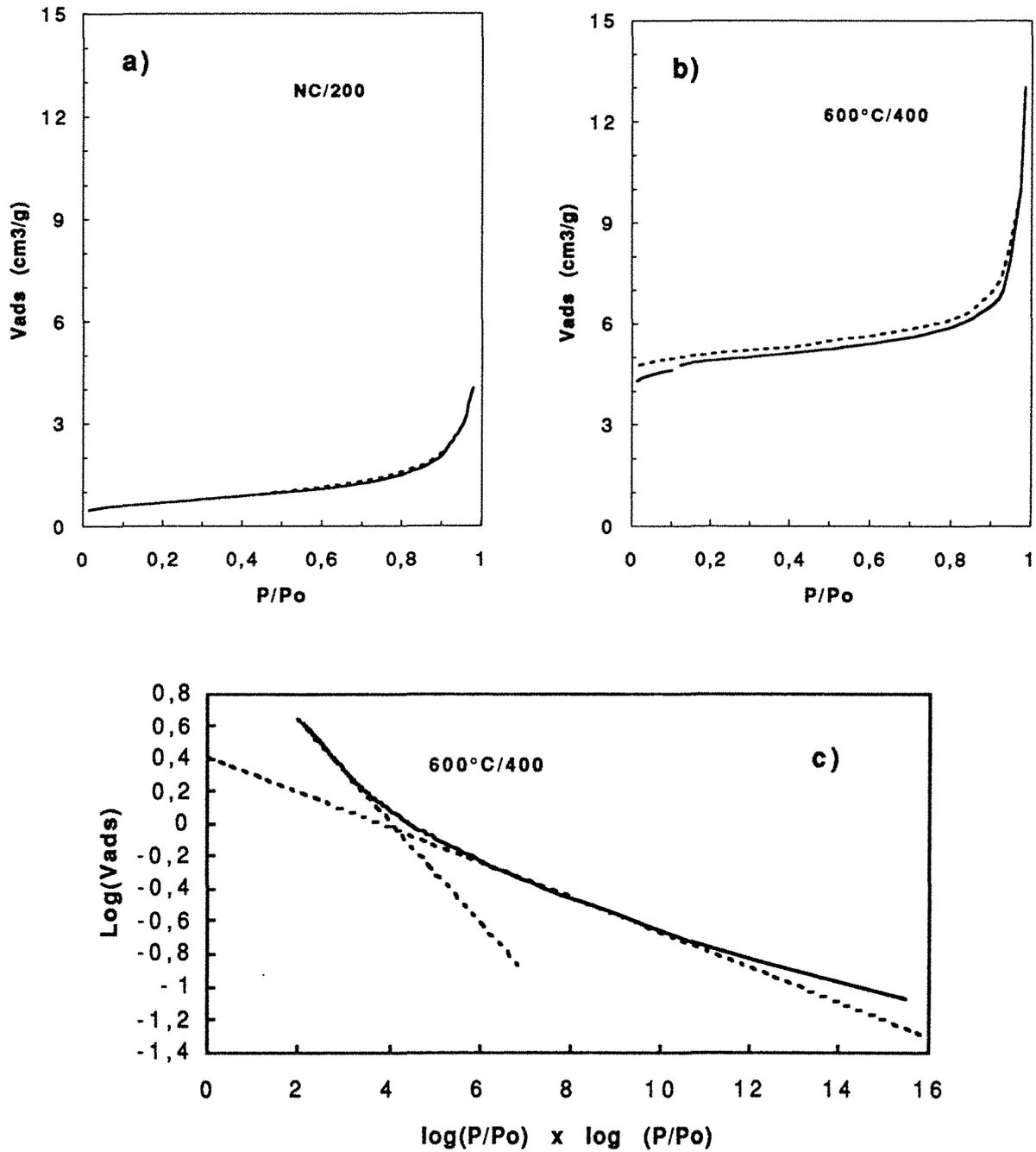


Figure 8.63 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote a) sur la Chlorite Noire brute dégazée à 200°C et b) sur la Chlorite Noire calcinée à 600°C et dégazée à 400°C. c) Isotherme d'adsorption de CO2 sur la Chlorite Noire calcinée à 600°C et dégazée à 400°C (repère de Dubinin).

8.2.2. Evolution texturale et énergétique superficielle de la chlorite calcinée entre 750 et 1100°C

De nombreux auteurs ont montré que, dans le cas d'hydroxydes de magnésium, d'aluminium ou de fer, la recristallisation suit l'élimination des dernières molécules d'eau et entraîne l'augmentation de la taille des pores (Naono et al., 1980, 1982, 1987 et 1989 ; Ribero-Carrott et al., 1991). Cette augmentation, généralement attribuée à la coalescence des pores, entraîne la diminution de la surface spécifique BET des échantillons.

En ce qui concerne la chlorite, alors qu'à 750°C, la déshydroxylation du feuillet 2:1 a débuté, on observe la fermeture de la microporosité accessible, sans formation de mésoporosité. Qu'en est-il lors de la recristallisation ? Afin de répondre à cette question, la chlorite noire calcinée entre 750 et 1100°C a été étudiée par gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau à 30°C, microcalorimétrie d'immersion dans l'eau à 30°C, volumétrie d'adsorption-désorption point par point et volumétrie d'adsorption basse pression relative d'azote et d'argon à 77K.

8.2.2.1. Adsorption de vapeur d'eau

Les isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau ont été réalisées après dégazage à 490°C pour les échantillons calcinés à 750 et 800°C (suite de la série précédente) et à 200°C pour les échantillons calcinés entre 850 et 1100°C (dégazer au dessus de 200°C ne se justifie plus). Les isothermes sont présentées figures 8.64 et 8.65. Les résultats numériques sont reportés tableau 8.24.

Le volume adsorbé à la monocouche, V_m , n'évolue pas significativement entre 750 et 800°C puis augmente de 800 à 950°C et diminue de 950 à 1100°C. La constante énergétique BET diminue de 750 à 950°C puis augmente légèrement. La quantité de micropores déterminée à partir du t-plot est de l'ordre de 0,18 cm³/g gazeux et reste à peu près constante.

Si à 750°C, l'isotherme de désorption présente une hystérèse importante à $P/P_0 = 0$, il n'apparaît pas de mésoporosité. A partir de 800°C, l'hystérèse à pression relative nulle est beaucoup plus faible et il apparaît une hystérèse de désorption à forte pression relative se fermant vers $P/P_0 = 0,35$. Cette fermeture est réalisée par une branche verticale caractéristique du dégazage de pores dits en bouteille, c'est à dire dont l'ouverture extérieure est plus faible que l'ouverture intérieure. L'évolution de la forme de l'hystérèse montre que le volume mésoporeux augmente avec la température et, à partir de 950°C, la branche verticale à 0,35 décroît tandis que le volume retenu à haute pression relative augmente (et sature la balance). En outre, la forme de l'hystérèse indique des distributions de la taille des mésopores.

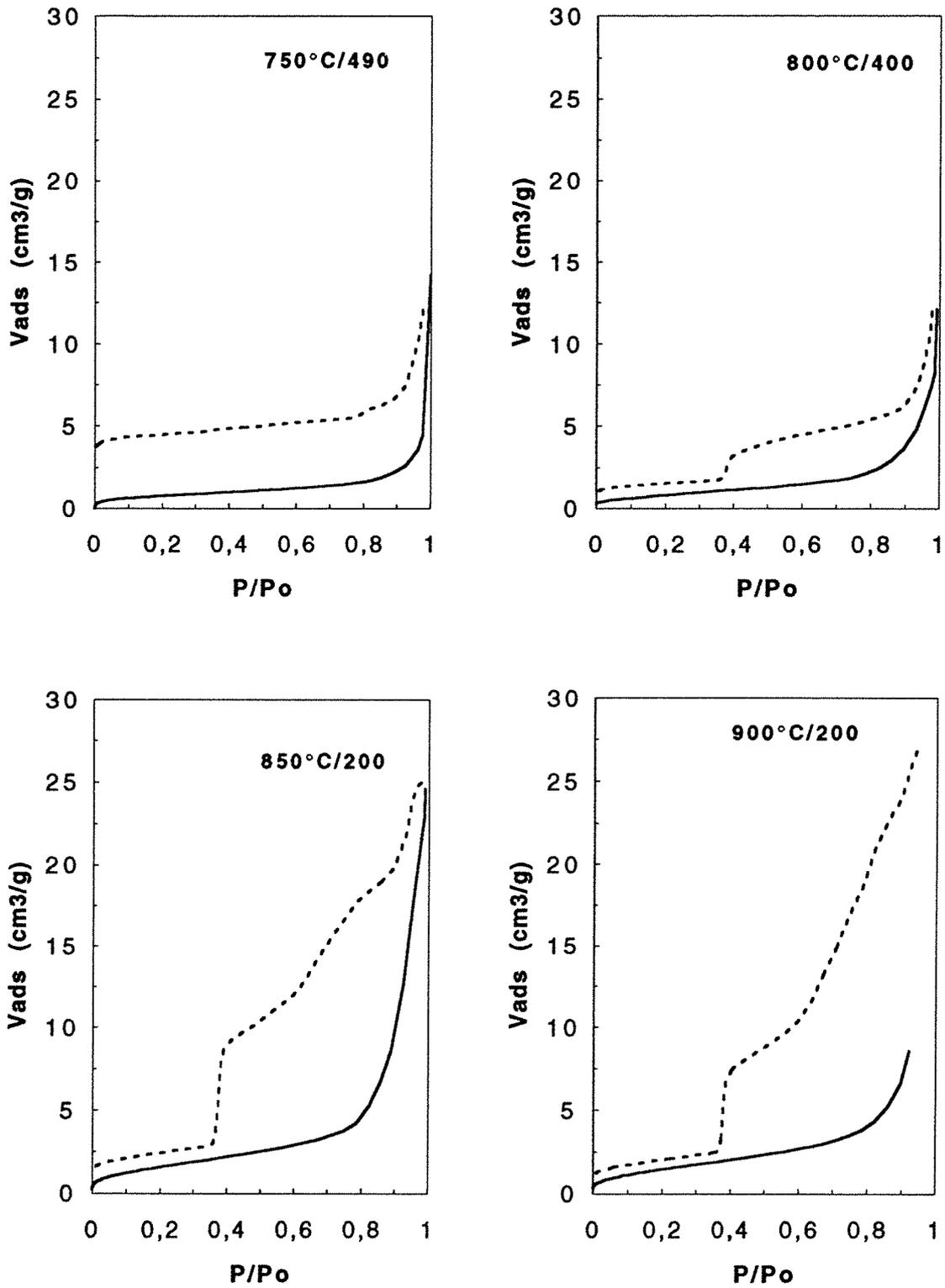


Figure 8.64 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 30°C obtenues à partir de la Chlorite Noire calcinée au four de 750 à 900°C.

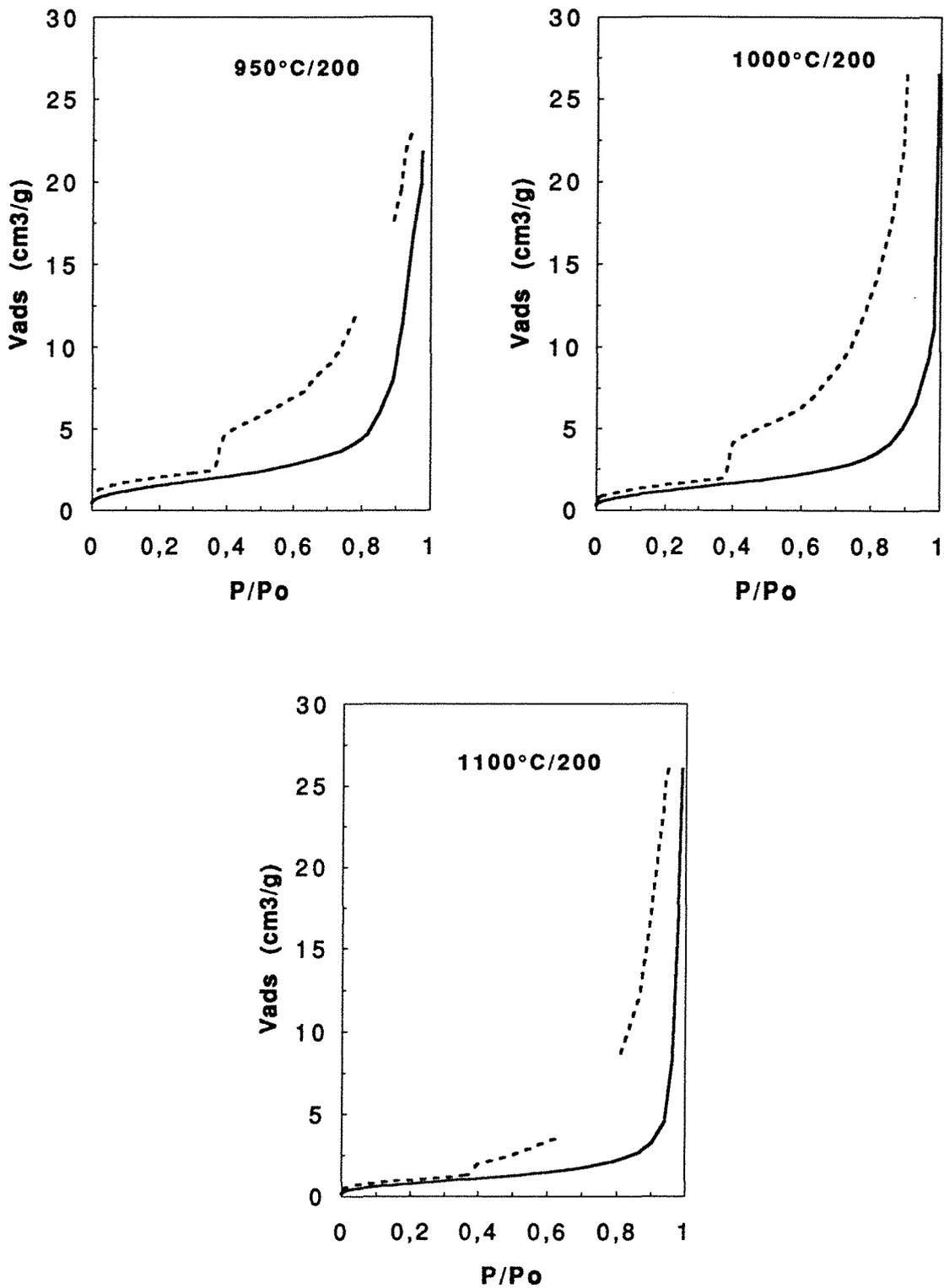


Figure 8.65 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 30°C obtenues à partir de la Chlorite Noire calcinée au four de 950 à 1100°C.

Echantillon	Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau					Microcalorimétrie d'immersion	
	T. Dégaz. °C	C _{BET}	V. Mono. cm ³ /g STP	S (10,6Å ²) m ² /g	S (14,8Å ²) m ² /g	- Q ₀ J/g	S H&J (1) m ² /g
CN 750	490	72	0,60	1,7 ₂	2,4 ₀	1,4 ±0,3	-
CN 800	490	69	0,60	1,7 ₀	2,3 ₇	2,0 ±0,2	0,9 ±0,1
CN 850	200	45	1,28	3,6 ₄	5,0 ₈	3,54 ±0,12	2,9 ±0,5
CN 900	200	28	1,30	3,7 ₀	5,1 ₇	3,32 ±0,02	4,0 ±0,5
CN 950	200	26	1,36	3,8 ₈	5,4 ₁	3,4 ±0,2	4,2 ±0,4
CN 1000	200	46	0,91	2,6 ₀	3,6 ₄	2,75 ±0,05	3,5 ±0,3
CN 1100	200	35	0,64	1,8 ₅	2,5 ₈	1,66 ±0,15	2,8 ±0,2

Tableau 8.24 : Interaction eau Chlorite Noire calcinée au four entre 750 et 1100°C. Résultats de gravimétrie d'adsorption d'eau et de microcalorimétrie d'immersion (dégazage à 400°C). (1) : surface absolue Harkins et Jura.

8.2.2.2. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

Les enthalpies d'immersion dans l'eau ont été mesurées à précouvreur nul et après recouvreur de vapeur d'eau vers $P/P_0 = 0,9$. Les résultats sont reportés tableau 8.24 et sont comparés aux résultats de gravimétrie figure 8.66.

La figure 8.66a montre que l'enthalpie d'immersion à précouvreur nul (Q_0) normée par rapport au volume adsorbé à la monocouche évolue dans le même sens que la constante C déterminée à partir du traitement BET des isothermes de gravimétrie d'adsorption. Par contre, la comparaison entre la surface BET et la surface Harkins et Jura (Figure 8.66b) semble indiquer que l'encombrement moyen des molécules d'eau adsorbées sur la surface des échantillons calcinés varie avec la température de calcination. Il est donc nécessaire de calculer les surfaces à l'aide d'une sonde gazeuse moins sensible à la nature des sites superficiels.

8.2.2.3. Volumétrie d'adsorption et de désorption d'azote

La réalisation des isothermes d'adsorption d'azote permet de comparer les résultats obtenus par adsorption de vapeur d'eau du point de vue de la surface spécifique et de la distribution en taille des mésopores. Les résultats sont présentés figure 8.67 et tableau 8.25.

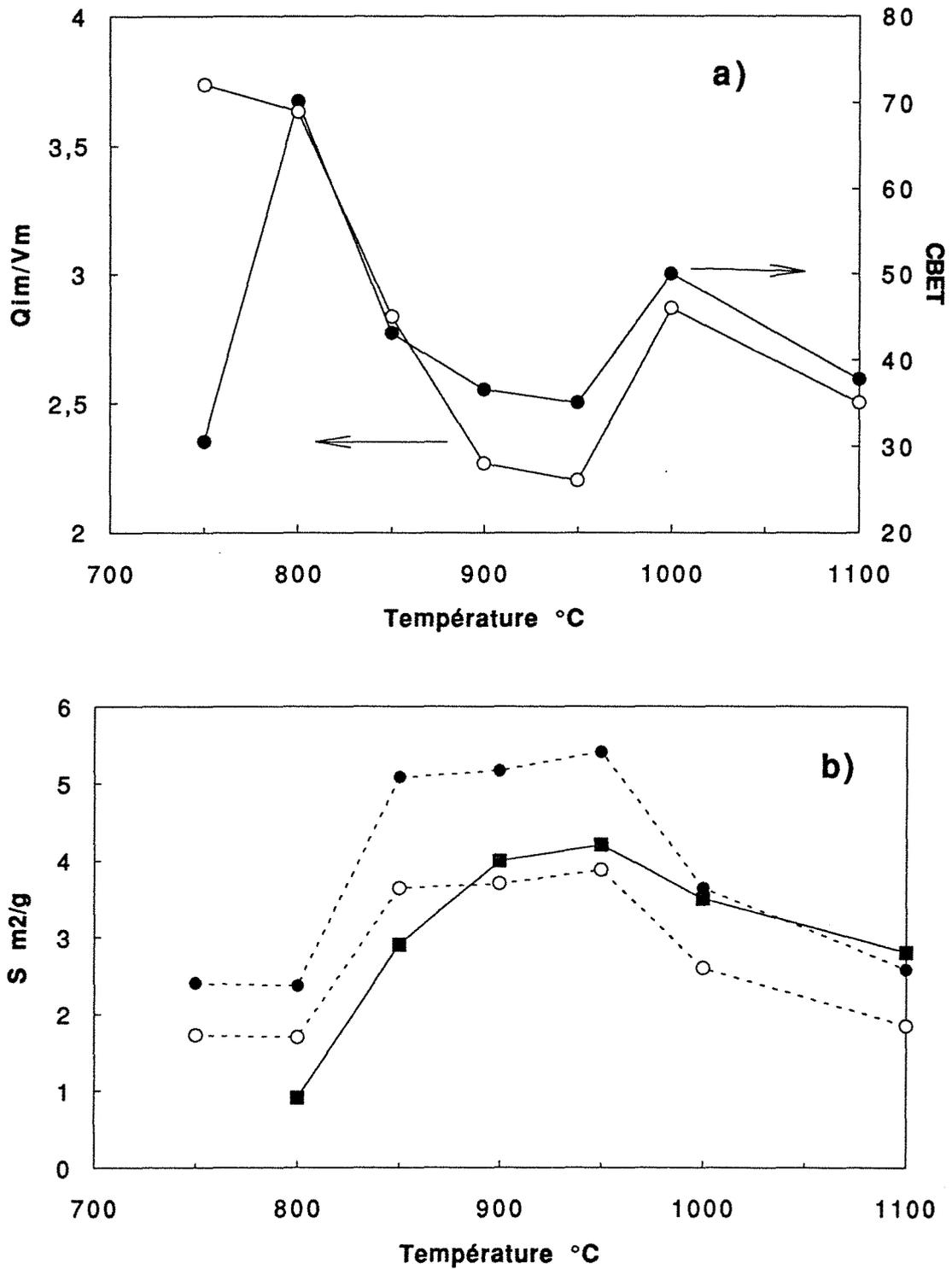


Figure 8.66 : Comparaison entre les résultats obtenus par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et par microcalorimétrie d'immersion dans l'eau. a) comparaison entre la constante énergétique BET et l'enthalpie d'immersion à prérecouvrement nul rapportée au volume de monocouche. b) comparaison entre la surface Harkins et Jura (carrés noirs) et les surfaces déduites du volume adsorbé à la monocouche en considérant l'encombrement de la molécule d'eau à 10,6 Å (ronds blancs) et 14,8 Å (ronds noirs).

La surface spécifique augmente de 800 à 950°C et diminue de 950 à 1100°C, comme cela a été observé par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau. Les constantes énergétiques diminuent de 800 à 900°C et augmente à nouveau au delà de cette température. L'analyse des t-plots montre que le volume microporeux est constant, de l'ordre de 0,12 cm³/g gazeux. Les figures 8.67 et 8.68 confirment le caractère mésoporeux des échantillons calcinés entre 800 et 1100°C. La branche de désorption présente un caractère composite indiquant une distribution de la taille des mésopores. La branche verticale de vidange des pores est située à P/Po = 0,52. L'extension de l'hystérèse montre que le volume mésoporeux augmente de 800 à 900°C et diminue entre 1000 et 1100°C. La position de la branche verticale tout comme son extension ne varient pas entre 950 et 1100°C.

Les courbes de distribution des tailles des mésopores sont présentées figures 8.68 et 8.69. Elles ont été établies à partir des isothermes de désorption en supposant que les pores sont à parois parallèles. Cependant, la présence de pores en bouteille engendre un mauvais bouclage des calcul de distribution porale. Le traitement des isothermes en considérant des pores de géométrie cylindrique boucle tout aussi mal et la première hypothèse a été conservée au vu des résultats obtenus.

La branche verticale correspond à une ouverture de 2,8 nm. C'est la seule classe de pores observée à 800°C et, ce pic mis à part, la courbe de distribution est identique à celle de la chlorite brute. A 850°C, la quantité de mésopores à 2,8 nm augmente et il apparaît des pores dont les ouvertures sont comprises entre 2,8 et 10 nm. A 900 et 950°C, un pic apparaît vers 5,5 à 6 nm et le volume de pores de taille comprise entre 2,8 et 10 nm augmente. A 1000°C, la taille des mésopores augmente et le mode est observé à 8,4 nm. Le volume des pores d'ouverture supérieure à 10 nm augmente. A 1100°C, le mode est observé à 14 nm. La hauteur du pic à 2,8 nm reste globalement inchangée. La quantité de pores entre 10 et 25 nm augmente fortement.

Echantillon	C BET	V Mono. cm ³ /g STP	S. m ² /g
CN 800	162	0,50	2,19
CN 850	119	0,86	3,76
CN 900	118	0,99	4,35
CN 950	132	1,15	5,01
CN 1000	121	1,07	4,68
CN 1100	132	0,80	3,47

Tableau 8.25 : Résultats d'adsorption d'azote à 77K. Echantillons dégazés à 200°C.

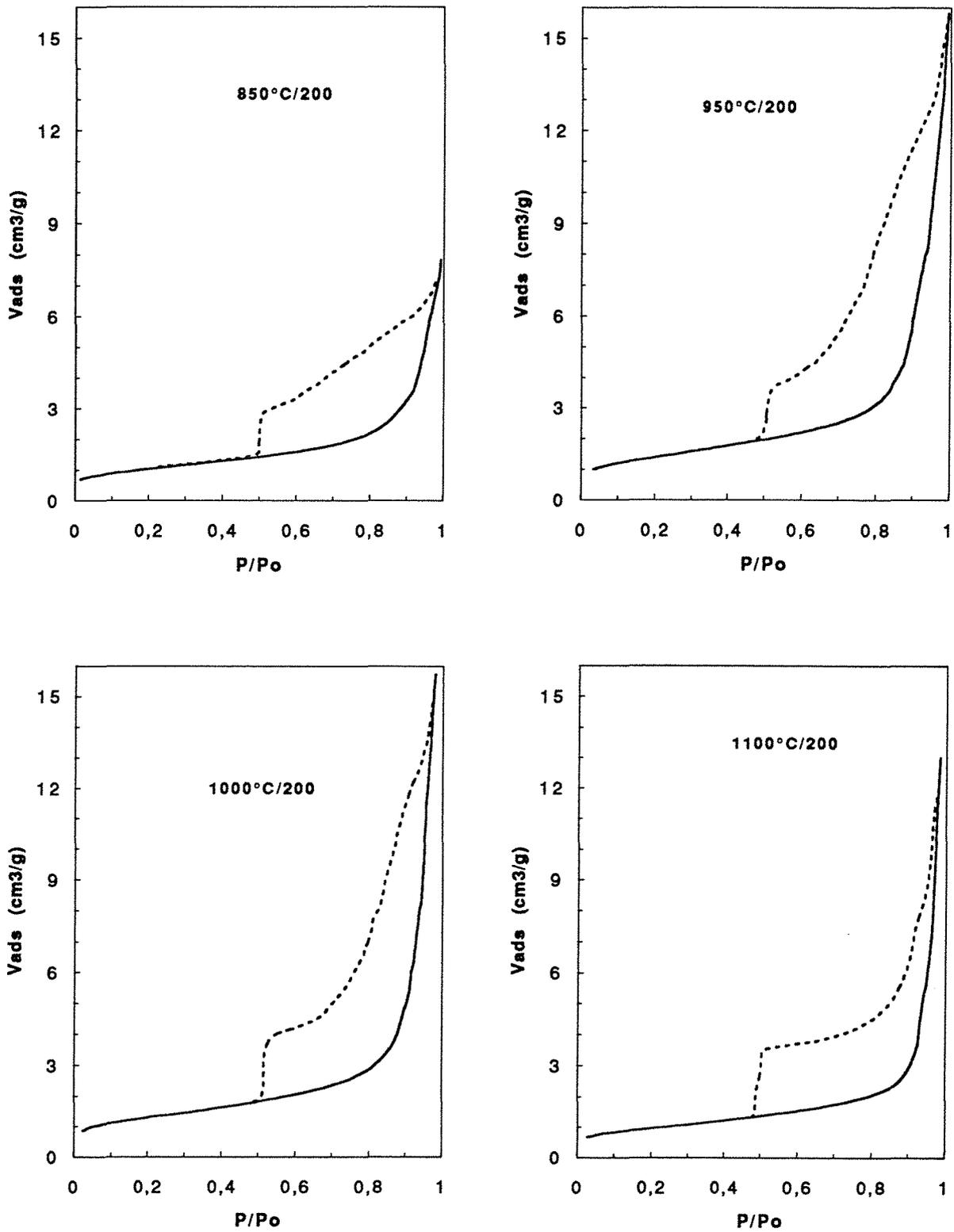


Figure 8.67 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K obtenues à partir de la Chlorite Noire calcinée à 850, 950, 1000 et 1100°C.

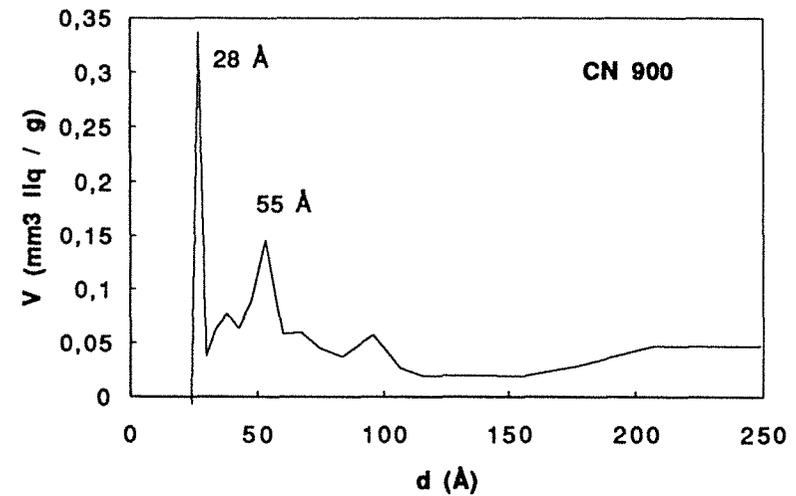
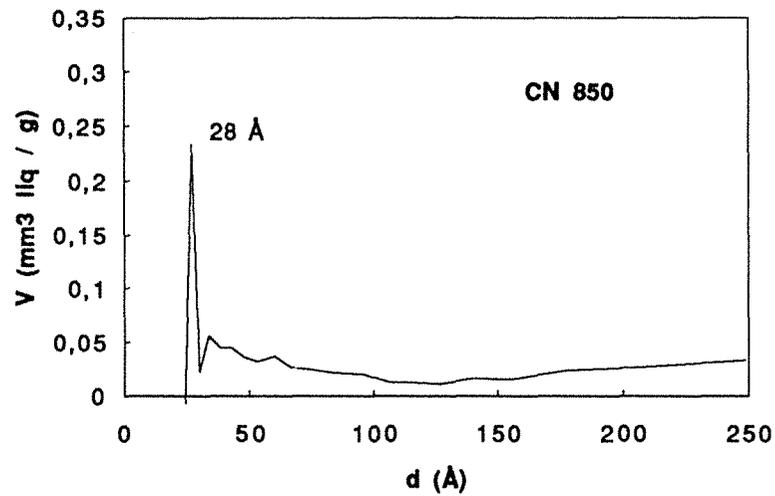
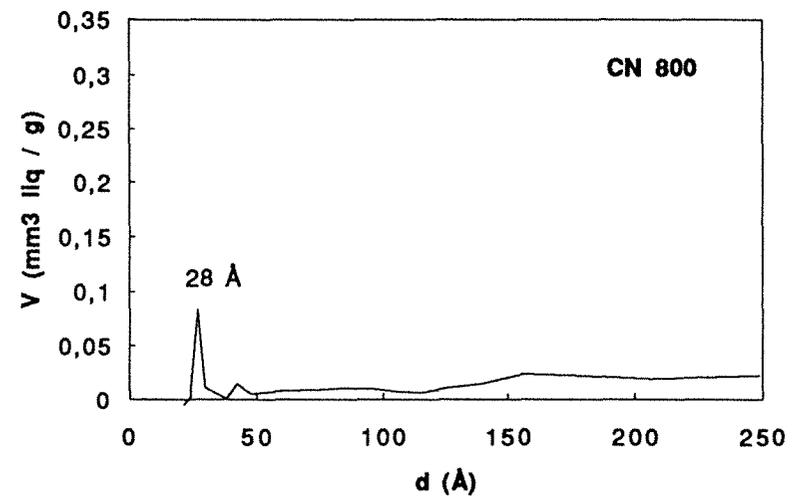
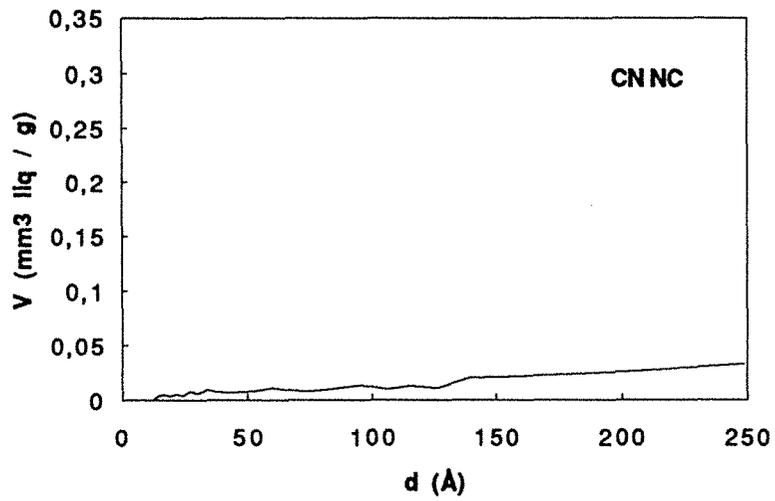


Figure 8.68 : Distribution de la taille des mésopores de la Chlorite Noire non calcinée et calcinée à 800, 850 et 900°C.

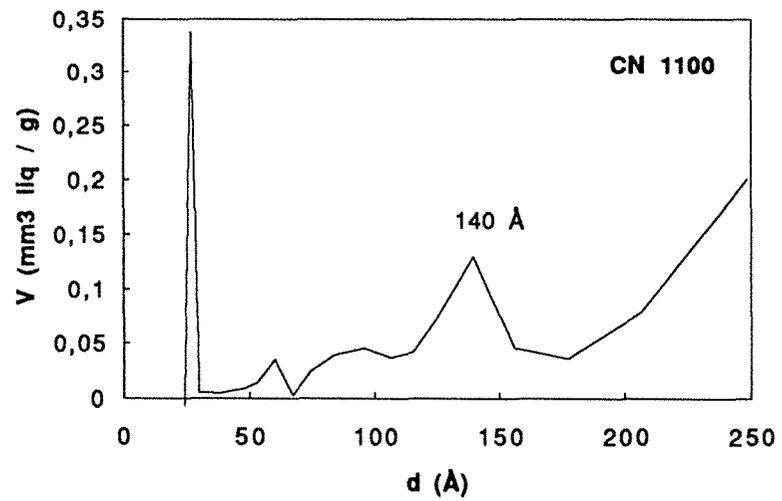
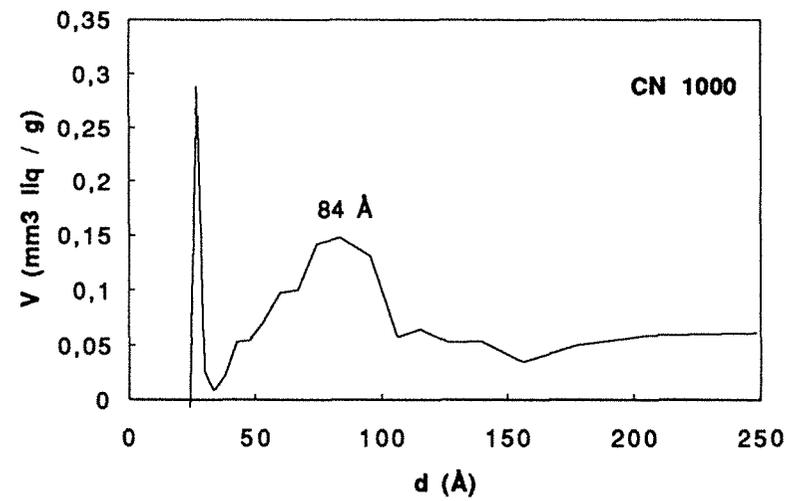
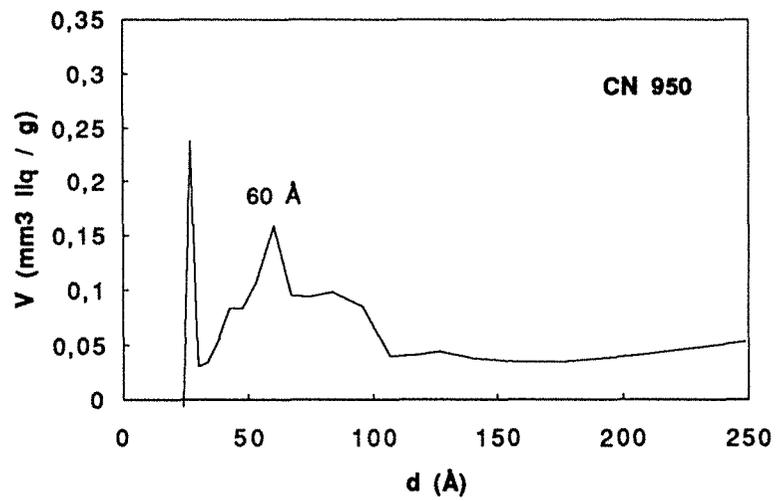


Figure 8.69 : Distribution de la taille des mésopores de la Chlorite Noire calcinée à 950, 1000 et 1100°C.

La taille des mésopores augmente donc avec la température de calcination de manière discrète : les ouvertures observées, 2,8 - 5,6 - 8,4 et 14 nm correspondent respectivement à 2 - 4 - 6 et 10 fois 1,4 nm, ou mieux, 1 - 2 - 3 - 5 fois 2,8 nm. Cette dernière valeur est l'équidistance basale de la chlorite calcinée entre 500 et 700°C. L'ouverture des mésopores est définie par la structure du minéral d'origine. Cependant, la constriction à 2,8 nm fausse la valeur du volume de chaque classe de pores si bien que les courbes de distribution des volumes ne peuvent être exploitées quant à l'évolution du volume des quatre classes définies ci-dessus en fonction de la température.

Ces résultats montrent que la recristallisation de la chlorite en enstatite, forstérite et spinelle est fortement influencée par la structure originale de la chlorite. La croissance des cristallites est réalisée au détriment de certaines zones de la particule à partir de laquelle migrent les atomes. L'évolution des ouvertures des mésopores indique que la destruction des zones de production est réalisée perpendiculairement à l'axe *c* de la chlorite initiale. Il est probable qu'il y ait aussi une attaque parallèlement au plan basal de la chlorite mais elle ne peut être évaluée à partir des résultats d'adsorption de gaz. Pour cela, des images de microscopie électronique en transmission sont nécessaires.

- **Comparaison avec l'adsorption de vapeur d'eau**

La figure 8.70 présente la comparaison entre la surface externe "Harkins et Jura" et la surface hors micropores mesurée par adsorption d'azote. Il apparaît que les deux surfaces sont proches pour les différentes températures de calcination. Les décalages entre les surfaces obtenues par gravimétrie d'adsorption d'eau et par immersion sont donc dues à des variations d'encombrement de la molécule d'eau. L'encombrement moyen de la molécule d'eau a été calculé en prenant en compte le volume de vapeur d'eau adsorbé sur la surface hors micropores et la moyenne entre la surface Harkins et Jura et la surface hors micropores azote. Les résultats sont présentés figure 8.71.

Les résultats de ce calcul montrent que l'encombrement moyen est de l'ordre de 0,106 nm² à 800 et 850°C puis augmente pour atteindre 0,23 nm² à 1100°C. Cette dernière valeur est proche de celles obtenues lors de l'activation thermique de gels de silice (Gregg et Sing, 1982). Dans ce cas, l'augmentation de l'encombrement moyen des molécules d'eau est attribué à la diminution du nombre d'hydroxyles superficiels par unité d'aire.

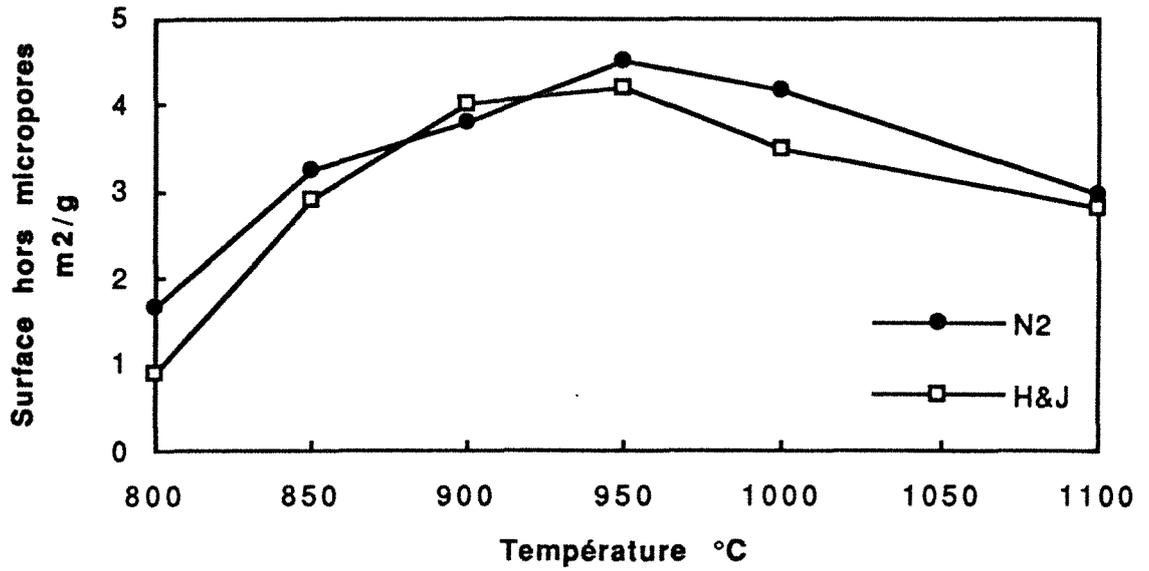


Figure 8.70 : Comparaison entre la surface Harkins et Jura (H&J) et la surface hors micropores mesurée par adsorption d'azote (N₂) des échantillons de Chlorite noire calcinée entre 800 et 1100°C.

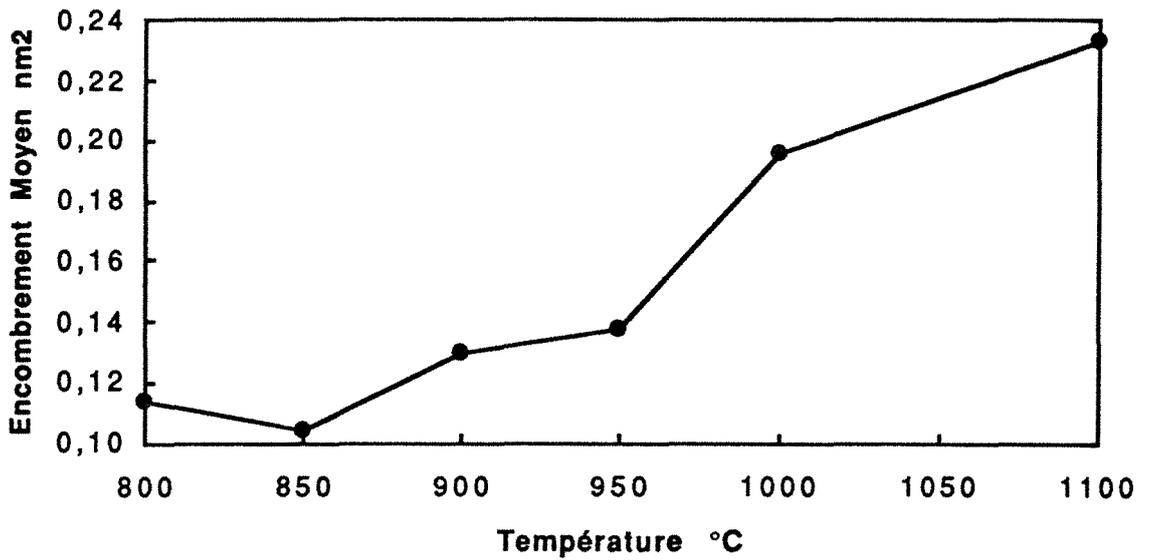


Figure 8.71 : Encombrement moyen des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces hors micropores de la Chlorite Noire calcinée entre 800 et 1100°C.

Ce phénomène a une conséquence non négligeable sur les profils de désorption de vapeur d'eau, c'est à dire sur la condensation et le dégazage des mésopores. La figure 8.72 présente les distributions de volume des mésopores calculés à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau des échantillons calcinés à 850, 950 et 1100°C en tenant compte de la courbe t établie pour $C=23$. La distribution obtenue pour l'échantillon calciné à 850°C est similaire à la distribution obtenue par désorption d'azote. Tel n'est pas le cas pour les échantillons calcinés à 950 et 1100°C. Il est probable que l'hypothèse du mouillage parfait de la surface par l'eau ($\cos \theta = 1$) n'est plus vérifiée. Des simulations à partir de différentes valeurs de $\cos \theta$ ne permettent pas de retrouver les courbes obtenues par désorption d'azote, indiquant probablement une distribution des énergies de surfaces. En tout état de cause, **la chlorite calcinée est moins hydrophile lorsqu'elle est calcinée au delà de 850°C.**

8.2.2.4. Volumétrie d'adsorption basse pression relative.

Les échantillons calcinés à 850, 950 et 1100°C et dégazés à 200°C ont été analysés par adsorption d'azote et d'argon à 77K dans le domaine des très faibles pressions relatives. Les résultats du traitement BET sont reportés dans le tableau 8.26.

Echantillon	Azote			Argon		
	C	Vm cm ³ /g	S m ² /g	C	Vm cm ³ /g	S m ² /g
CN 850	102	0,98	4,2 ₇	46	0,91	3,3 ₆
CN 950	93	1,36	5,9 ₃	43	1,26	4,6 ₆
CN 1100	161	0,79	3,4 ₄	53	0,81	3,0 ₀

Tableau 8.26 : Résultats obtenus par adsorption d'azote et d'argon à 77K par volumétrie continue.

Ces résultats montrent que les surfaces azote sont proches de celles réalisées par adsorption point par point et que les surfaces argon sont systématiquement plus faibles que les surfaces azote. Les constantes énergétiques évoluent dans le même sens. Afin de déterminer la distribution énergétique superficielle, les isothermes ont été analysées suivant la méthode développée en annexe 5. Pour l'azote comme pour l'argon, l'intensité des liaisons latérales a été posée égale à $2kT$. Les résultats sont présentés figure 8.74.

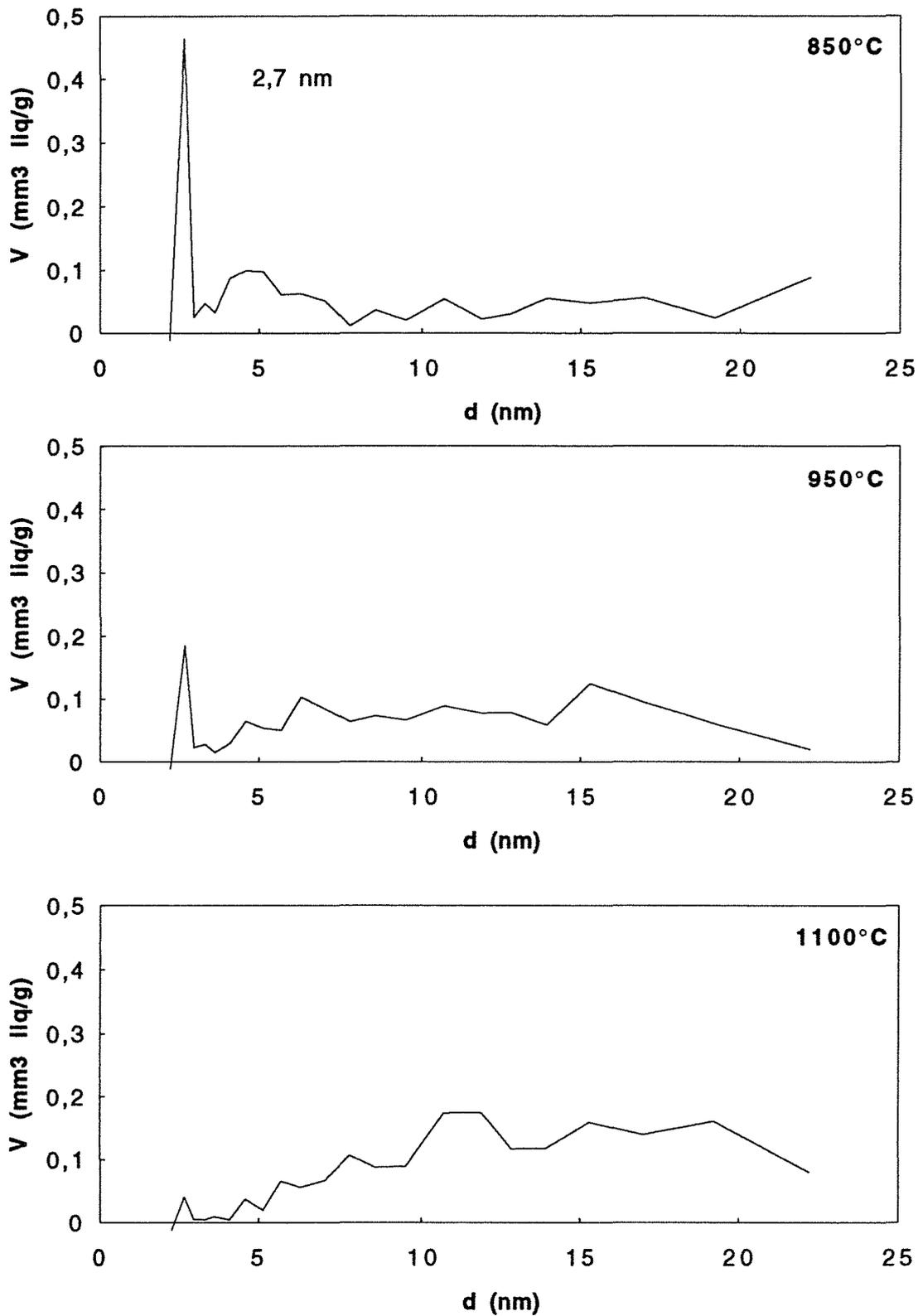


Figure 8.72 : Distribution de la taille des mésopores de la Chlorite Noire calcinée à 850, 950 et 1100°C à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau.

Les courbes obtenues par adsorption d'argon (Figure 8.73) sont présentées avec les calculs réalisés à partir de l'échantillon brut dégazé à 200 et 300°C et de l'échantillon calciné à 750°C et dégazé à 490°C. Elles montrent la présence de sites de forte énergie (vers 13,7 kJ/mole) que l'on peut vraisemblablement attribuer à de la microporosité, des sites d'énergie moyenne, distribués entre 10,2 et 12,7 kJ/mole, qui peuvent être attribués à l'adsorption sur les faces latérales et des sites de faible énergie, 8,2 à 10,2 kJ/mole, correspondant aux faces basales. La comparaison avec les courbes de distributions énergétiques réalisées à partir des isothermes d'adsorption d'argon sur le talc (chapitre 7.2.2.3.2, Figure 7.28) montre que la distribution énergétique est plus hétérogène sur les faces basales de la chlorite que sur celles du talc. A 750°C, la distribution des sites des surfaces basales présente quelques évolutions avec entre autre un déplacement vers de plus faibles énergies. L'augmentation de la quantité de sites de faible énergie est confirmée à 850 et 1100°C. A cette dernière température les sites de faible énergie sont distribués en cinq grandes classes dont les maxima sont 7,9 - 8,6 - 9,1 - 9,6 et 10,2 kJ/mole.

Les courbes de distributions obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote (Figure 8.74) présentent aussi cinq maxima : 6,7 - 7,4 - 7,9 - 8,4 et 8,9 kJ/mole. Ces valeurs sont légèrement décalées par rapport à l'argon. Les maxima à 7,4 et 7,9 kJ/mole sont de faible intensité alors qu'ils étaient les plus importants pour l'argon. Inversement, les courbes obtenues par adsorption d'azote présentent un maximum vers 13,2 kJ/mole beaucoup plus important que dans le cas de l'argon. Ce maximum ne peut être attribué à de la microporosité mais vraisemblablement à des sites de forte énergie pouvant réaliser des liaisons plus fortes avec l'azote, qui est polarisable, qu'avec l'argon. De tels phénomènes ont été mis en évidence dans le cas de l'apatite (Bernardy, 1992). Ces sites de forte énergie sont localisés sur les surfaces d'énergie 7,4 et 7,9 kJ/mole (8,6 et 9,1 kJ/mole pour l'argon). Le rapport entre la quantité de sites de forte énergie "vus" par l'azote et par l'argon augmente entre 850 et 1100°C. Cela reste inexpliqué pour le moment.

8.2.2.5 Conclusions sur la texture de la chlorite calcinée entre 750 et 1100°C

Les résultats obtenus à partir de l'interaction entre la chlorite calcinée entre 750 et 1100°C et la vapeur d'eau à 30°C, l'azote et l'argon à 77K montrent :

- **au point de vue structural**, que la **déshydroxylation du feuillet mica** de la chlorite ne provoque pas la formations de micropores supplémentaires mais **ferme les micropores** issus de la déshydroxylation du feuillet hydroxyle. La **recristallisation** engendre la formation de **mésopores** dont l'ouverture est un multiple de l'équidistance de l'entité à 28 Å développée entre 500 et 700°C. Cette ouverture augmente avec la température de calcination pour atteindre 5 entités à 28 Å à 1100°C. La croissance de l'enstatite, de la forstérite et du spinelle a donc lieu aux dépends de zones "d'alimentation en cations et anions".

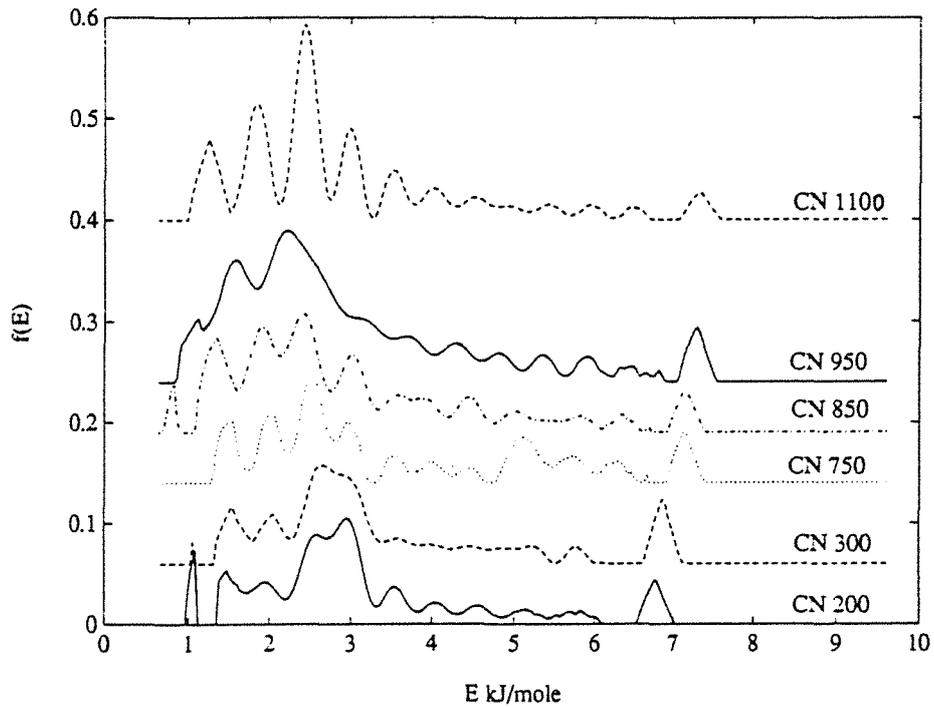


Figure 8.73 : Distribution des sites énergétiques superficiels obtenues par moindres carrés à partir d'isothermes d'adsorption d'argon basse pression relative. Aux valeurs de l'axe des énergies, il convient d'ajouter l'énergie de liquéfaction de l'argon 77K, soit 6,7 kJ/mole.

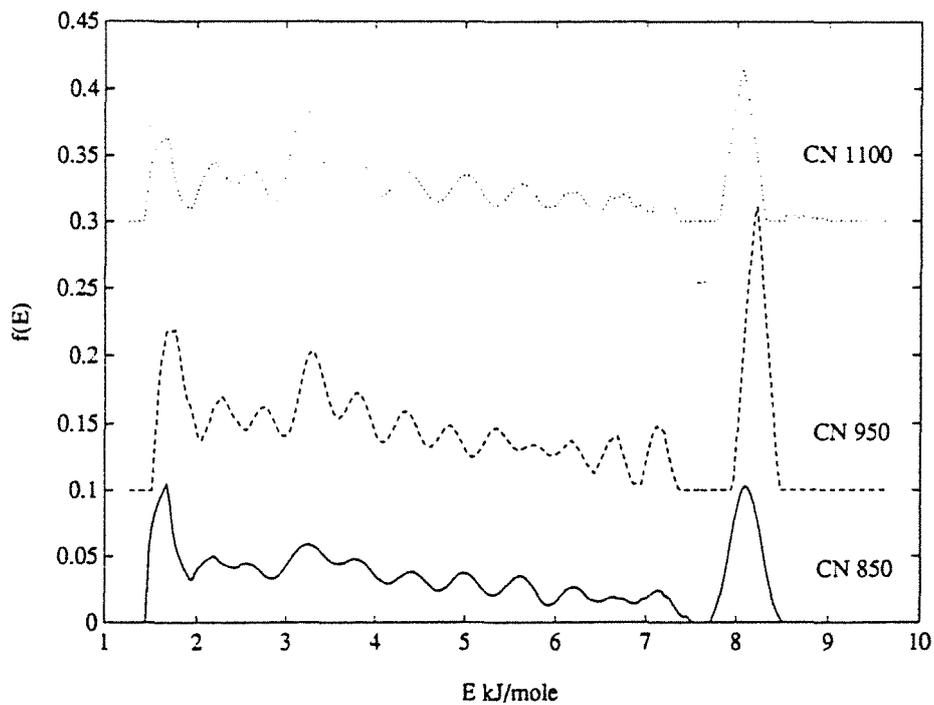


Figure 8.74 : Distribution des sites énergétiques superficiels obtenues par moindres carrés à partir d'isothermes d'adsorption d'azote basse pression relative. Aux valeurs de l'axe des énergies, il convient d'ajouter l'énergie de liquéfaction de l'azote 77K, soit 5,2 kJ/mole.

• **au point de vue énergétique superficiel**, que la distribution des énergies de surfaces est plus complexe que dans le cas du talc. Comme pour ce dernier, la calcination à haute température entraîne une **redistribution des énergies de surface** en plusieurs classes. Dans le cas de la chlorite, les classes d'énergie sont plus séparées que dans le cas du talc. Les énergies de surface des nouvelles classes sont plus faibles que celles observées sur le minéral de départ. L'adsorption d'azote met en évidence des **sites de forte énergie** qui sont vus par l'argon comme étant de faible énergie. A ce stade du travail, ces sites ne sont pas encore identifiés. La **quantité d'hydroxyles de surface diminue** avec la température de calcination et la chlorite devient moins hydrophile à partir de 850°C.

8.2.3. Conclusions sur l'analyse des propriétés texturales et énergétiques superficielles de la chlorite calcinée entre 500 et 1100°C

Cette partie a montré qu'à chaque phase de transformation cristalochimique correspondent des modifications de la texture de la chlorite calcinée.

La déshydroxylation du feuillet hydroxyde provoque la formation d'ultramicropores calibrés mais dont une faible partie est accessible aux adsorbats utilisés couramment. Le caractère très énergétique de l'interaction entre les parois des micropores et la vapeur d'eau entraîne la condensation rapide de l'eau lors du refroidissement des échantillons mais limite sa diffusion vers le cœur des particules. De tels micropores ont été observés par microscopie électronique en transmission (Photo 8.2) ; cependant d'autres images sont nécessaires pour améliorer la qualité de l'observation directe.

La déshydroxylation du feuillet 2:1 provoque la fermeture des micropores et la croissance des cristallites entraîne la formation de mésopores dont l'ouverture est gouvernée par la structure de la phase déshydroxylée entre 500 et 700°C. Des mésopores de forte ouverture ont été observés par microscopie électronique à balayage (photo 8.3) ; cependant, des images de microscopie électronique en transmission seraient nécessaires afin de confirmer la géométrie de ces mésopores.

L'énergie de surface des échantillons calcinés au delà de 800°C diminue et la distribution énergétique est plus hétérogène que dans le cas des échantillons non calcinés.

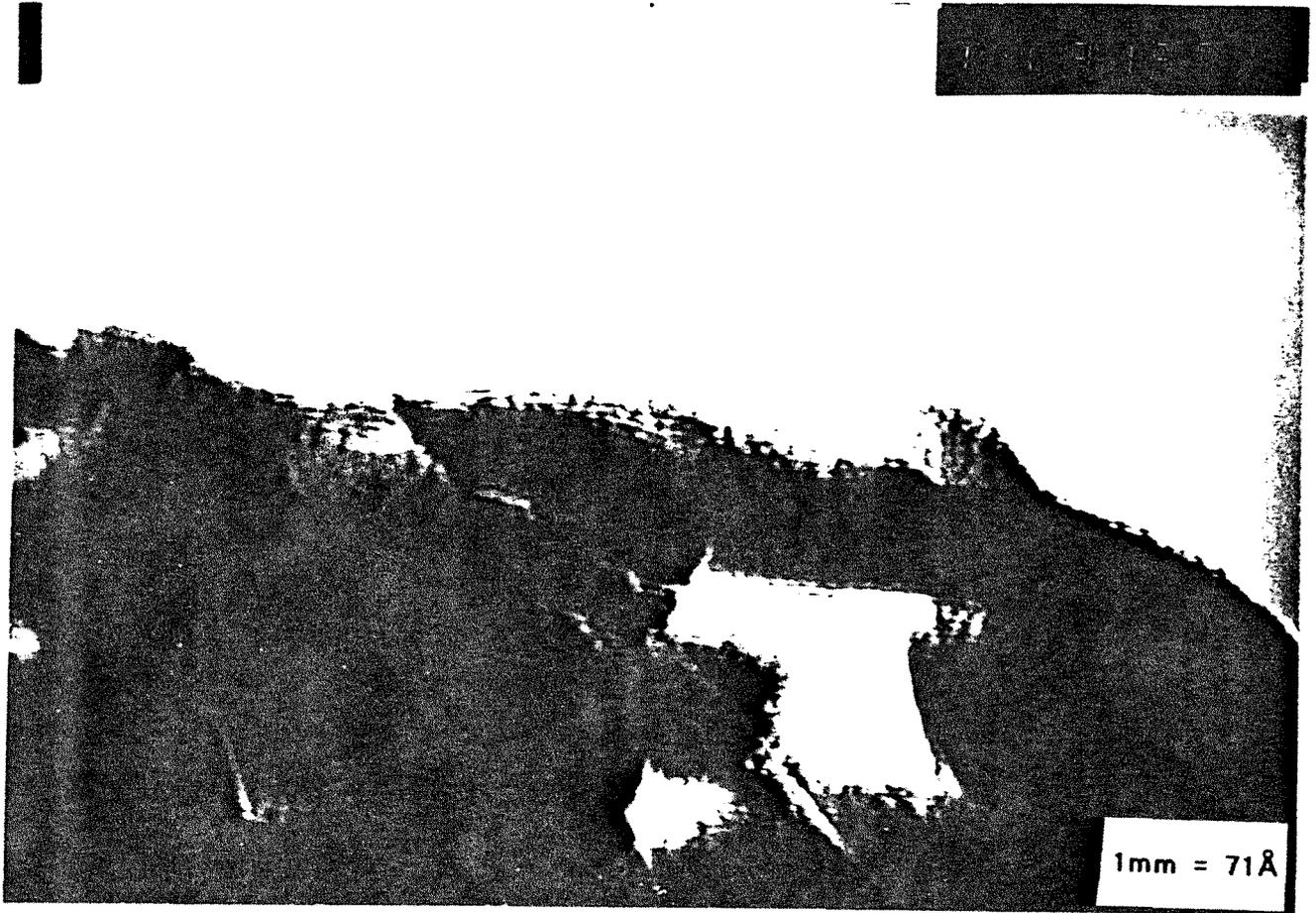


Photo 8.2 : Microscopie électronique en transmission : micropores observés à partir de l'échantillon CN600.

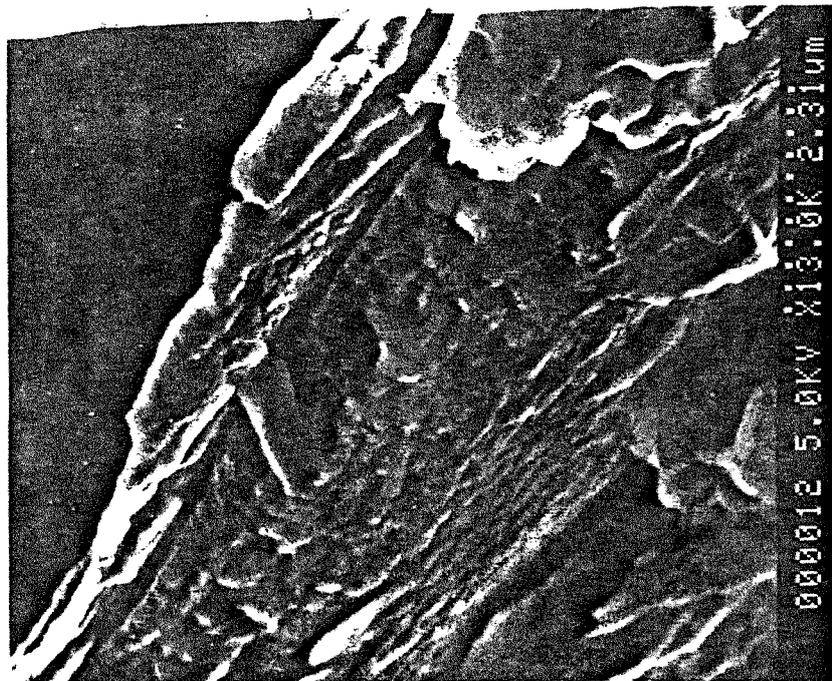


Photo 8.3 : Microscopie électronique à balayage : mésopores en surface de chlorite de l'échantillon 0083/1100°C.

8.3. Propriétés physicochimiques des chlorites calcinées

La calcination de la chlorite sous forme d'esquilles a montré que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde **augmente considérablement la dureté** des produits chloriteux : l'arrangement des ions au sein de l'ex feuillet hydroxyde **augmente donc la cohésion** interfeuillet. L'évolution de la **texture** des chlorites calcinées a été analysée dans la partie précédente. Dans cette partie, les propriétés analysées sont les suivantes :

- la coloration et l'opacité des poudres calcinées ;
- la distribution granulométrique en fonction de la température de calcination ;
- la stabilité en solution aqueuse de la chlorite calcinée.

8.3.1. Couleur et opacité des poudres de chlorite calcinée

Les paramètres de coloration ont été calculés pour les deux chlorites à partir des spectres UV-Visible selon le formalisme CIELab. L'évolution de l'opacité n'a été analysée que pour les échantillons de chlorite verte calcinée. Les résultats sont présentés figure 8.75. Les paramètres des deux chlorites évoluent de manière parallèle.

La déshydroxylation du feuillet hydroxyde entraîne la diminution de la blancheur et l'augmentation des paramètres a^* et b^* : tendances vers les teintes rouges et jaunes. La luminance (et la brillance) restent pratiquement stables. L'opacité augmente fortement lors de cette réaction. Les différents paramètres se stabilisent ou évoluent lentement dans le même sens jusqu'à 700°C.

Les indices de coloration présentent un optimum à 750°C. Cette température correspond à la déshydroxylation du feuillet 2:1. La recristallisation entraîne alors l'évolution en sens inverse des indices de jaune, rouge et blanc mais les valeurs obtenues sont au mieux égales à celles observées entre 500 et 700°C. Seule la luminance des échantillons calcinés entre 800 et 1100 (et la brillance) est supérieure à la luminance des chlorites non calcinées. L'opacité diminue jusqu'à 950°C, température à laquelle elle atteint le niveau de la chlorite initiale. Puis, l'opacité augmente à 1000 et 1100°C.

8.3.2. Granulométrie des poudres de chlorite calcinée

Les courbes de distribution granulométrique n'ont été établies que par diffraction laser. Les résultats sont consignés dans les tableaux 8.27 et 8.28. Les résultats des décompositions sont reportés dans les tableaux 8.29 et 8.30.

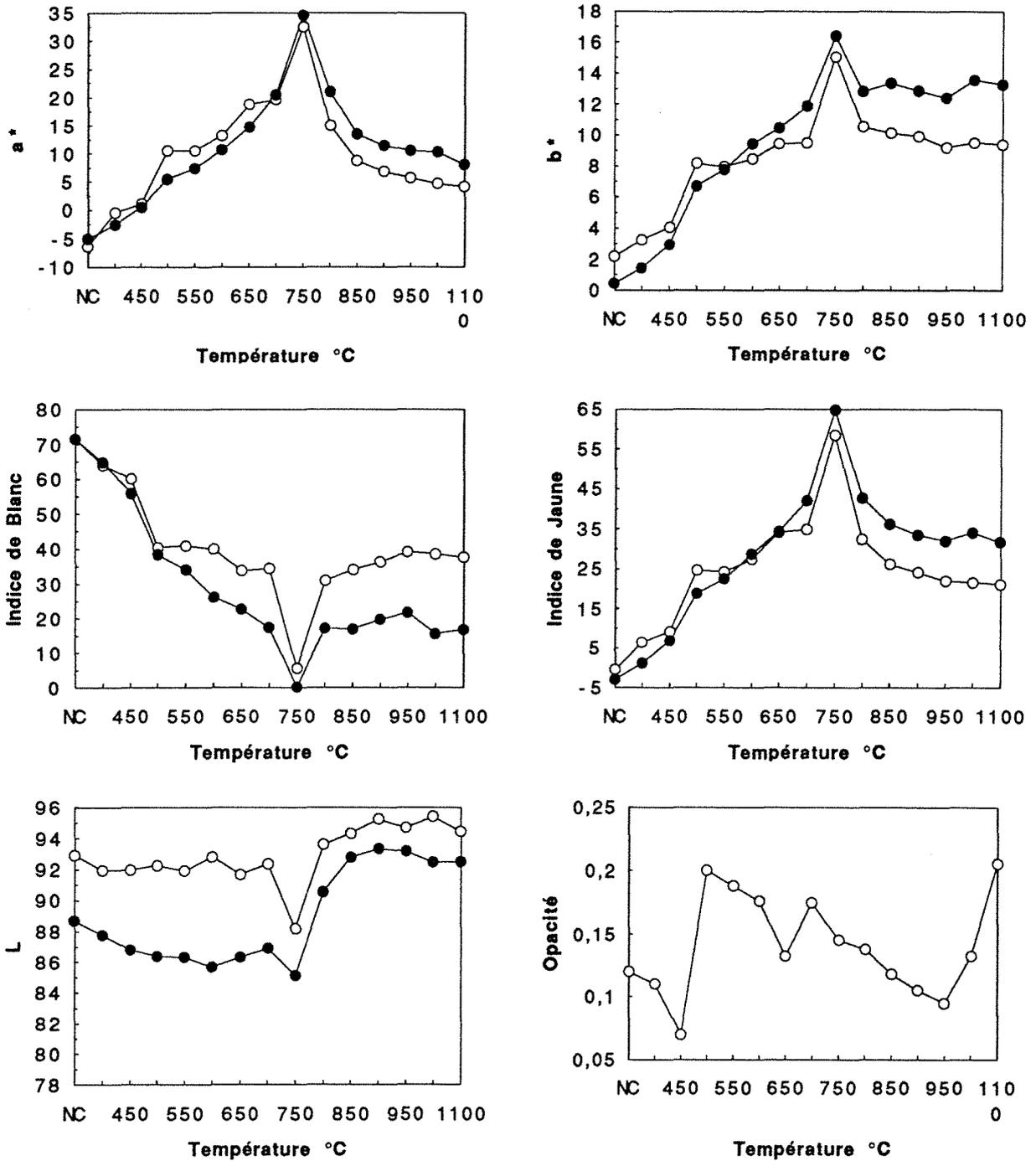


Figure 8.75 : Evolution des paramètres de coloration et d'opacité de la Chlorite Verte (figurés blanc) et de la Chlorite Noire (figurés noirs) non calcinés (NC) et calcinés entre 400 et 1100°C.

T °C	d ₂₀ μm	d ₅₀ μm	d ₈₀ μm	$\frac{d_{80}+d_{20}}{2}$ μm	$\frac{d_{80}-d_{20}}{d_{50}}$
NC	5,4	12,5	37	21,2	2,5
400	5,6	14,0	43	24,3	2,7
450	5,5	13,4	41	23,3	2,6
500	5,9	14,5	48	27,0	2,9
550	6,0	14,5	47	26,5	2,8
600	5,8	13,8	43	24,4	2,7
650	6,2	15,0	53	29,6	3,12
700	6,2	18,0	87	46,6	4,5
750	7,9	23,8	120	64,0	4,7
800	7,9	21,3	82	45,0	4,5
850	9,5	25,5	104	56,8	3,7
900	9,5	26,5	114	61,8	3,9
950	9,5	27,0	118	63,8	4,0
1000	9,3	25,7	117	63,1	4,2
1100	10,1	27,0	115	62,6	3,9

Tableau 8.27 : Paramètres granulométriques mesurés par diffraction laser à partir des échantillons de Chlorite Verte non calcinée (NC) et calcinée entre 400 et 1100°C.

T °C	d ₂₀ μm	d ₅₀ μm	d ₈₀ μm	$\frac{d_{80}+d_{20}}{2}$ μm	$\frac{d_{80}-d_{20}}{d_{50}}$
400	7,6	25,0	113	60,3	4,2
450	9,0	29,8	116	62,5	3,6
500	12,8	55,6	175	93,9	2,9
550	11,3	45,2	157	84,2	3,2
600	12,5	48,4	157	84,8	3,0
650	13,8	61,3	193	103	2,9
700	14,0	60,1	187	101	2,9
750	13,5	52,4	166	90,0	2,9
800	17,5	65,1	193	105	2,7
850	19,0	76,2	219	119	2,6
900	18,8	67,7	197	107	2,6
950	15,7	56,1	180	97,9	2,9
1000	18,8	60,7	182	100	2,7
1100	18,2	59,6	187	103	2,8

Tableau 8.28 : Paramètres granulométriques mesurés par diffraction laser à partir des échantillons de Chlorite Noire calcinée entre 400 et 1100°C.

T °C	D1 µm	%1	D2 µm	%2	D3 µm	%3
NC	9,9	72	34	15	90	13
400	9,7	66	35	20	97	13
450	9,7	68	32	16	88	15
500	9,9	67	35	16	98	17
550	10,1	67	34	15	91	17
600	9,8	68	32	15	83	17
650	9,8	63	35	17	97	20
700	11,1	62	47	13	146	25
750	13,8	60	68	12	208	27
800	15,6	60			106	40
850	18,7	58			142	42
900	19,1	61			171	19
950	19,1	60			177	40
1000	19,1	59			182	41
1100	20,3	59			175	41

Tableau 8.29 : Paramètres d'ajustement des courbes de distribution granulométrique de la Chlorite Verte calcinée.

T °C	D1 µm	%1	D2 µm	%2	D3 µm	%3
400			16	68	178	32
450			18	70	151	30
500			21	55	175	45
550	7	5	23	55	168	40
600	8	5	26	57	172	38
650	8	6	28	51	199	44
700	8	5	26	53	197	44
750	8	3	25	57	177	41
800			28	57	202	43
850			30	54	216	46
900			32	58	211	43
950			27	60	188	40
1000			33	63	201	37
1100			32	61	211	40

Tableau 8.30 : Paramètres d'ajustement des courbes de distribution granulométrique de la Chlorite Noire calcinée.

Le d_{50} de la chlorite verte est stable jusqu'à 650°C, vers 14 μm , augmente entre 650 et 850°C jusqu'à 26 μm et reste stable à cette valeur jusqu'à 1100°C (Tableau 8.27). Cette augmentation de la taille moyenne correspond essentiellement à l'augmentation du volume de grosses particules. Les décompositions montrent que jusqu'à 600°C, les courbes de distributions peuvent être décomposées en trois classes dont les diamètres moyens (sur un axe logarithmique) et les contributions sont stables (Tableau 8.29).

A partir de 650°C, la contribution de particules de petite taille diminue tandis que leur diamètre moyen augmente. Il en est de même pour les particules de taille moyenne. A partir de 800°C les courbes sont décomposées à partir de deux classes. La première correspond aux particules de faibles taille dont le diamètre moyen est le double de celui de la poudre initiale et comprend 60% de la poudre. La seconde correspond à des particules de forte taille. Les particules de taille intermédiaire ont évolué vers les fortes tailles et cette classe se confond avec celle des fortes tailles.

L'évolution des paramètres granulométriques de la chlorite noire est beaucoup plus désordonnée que pour la chlorite verte et ce dès 500°C (Tableau 8.28). Il est probable que des interférences aient lieu avec le talc, engendrant des phénomènes d'agrégation et d'instabilité des poudres, comme cela a été observé avec le talc 0083 (chapitre 7.2). De ce fait, les distributions sont beaucoup moins fiables que celles des chlorites vertes. Les courbes de distribution peuvent être décomposées en deux classes dont les contributions sont relativement stables (Tableau 8.30). Le diamètre moyen de la classe des particules de faible taille est multiplié par deux entre le brut et 1100°C.

Finalement, l'analyse granulométrique montre que la calcination des poudres de chlorite entraîne le décalage des courbes granulométriques vers de plus forte tailles, surtout à partir de 800°C. Il est cependant difficile de dire si ces évolutions impliquent des phénomènes de frittage ou de changement de morphologie des particules.

8.3.3. Comportement en suspension des poudres de chlorite calcinée

Le comportement en suspension des poudres de chlorite calcinée a été analysé selon différents points de vue :

- par mise à l'équilibre dans l'eau distillée à 30°C et à l'abri de l'air pendant 30 jours afin d'analyser la stabilité chimique des chlorites calcinées en solution ;
- en établissant des courbes pH - potentiel électrocinétique afin d'analyser l'évolution de la charge de surface des poudres calcinées ;
- par attaque en milieu acide afin d'analyser l'apport de l'augmentation des propriétés de dissolution sur la réalisation de nouvelles structures. Cette dernière technique a été appliquée aux échantillons calcinés à 550 et 750°C.

De plus, des tentatives de déferrification ont été réalisées par le test Mehra-Jackson (1960).

8.3.3.1. Stabilité en milieu confiné

Les poudres ont été équilibrées dans de l'eau distillée deux fois pendant 30 jours à 30°C et en réacteur fermé. Les suspensions sont ensuite analysées en mesurant le pH et le potentiel électrocinétique d'équilibre puis solides et liquides sont séparés afin de réaliser le dosage du magnésium et de l'aluminium en solution (l'appareil utilisé n'était pas équipé pour le dosage de silicium) et l'analyse des poudres par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse et par diffraction des rayons X pour la chlorite noire tandis que les poudres de chlorites vertes ont été rincées directement avec 100 ml d'acide chlorhydrique molaire afin d'analyser les possibilités d'attaque acide.

Les résultats numériques sont reportés dans le tableau 8.31. Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à partir des poudres de chlorite noire calcinées puis confinées ne présentent pas de modifications. Par spectroscopie infrarouge, seul l'échantillon calciné présente une évolution significative par l'apparition d'une bande importante à 1630 cm^{-1} qui traduit des phénomènes de dissolution, d'hydratation et de complexation. Cela apparaît de manière plus diffuse pour l'échantillon calciné à 700°C.

Ce phénomène se traduit, pour les échantillons calcinés à 750°C, par la saturation des solutions en magnésium aux pH d'équilibre des suspensions (Tableau 8.31 et Figure 8.76). En ce qui concerne les autres températures de calcinations, les quantités de magnésium passées en solutions ne sont pas très différentes de celles obtenues à partir du brut non calciné. On notera cependant que les quantités de magnésium passé en solution ont doublé à 1100°C par rapport au brut. La quantité d'aluminium en solution est en dessous du seuil de détection.

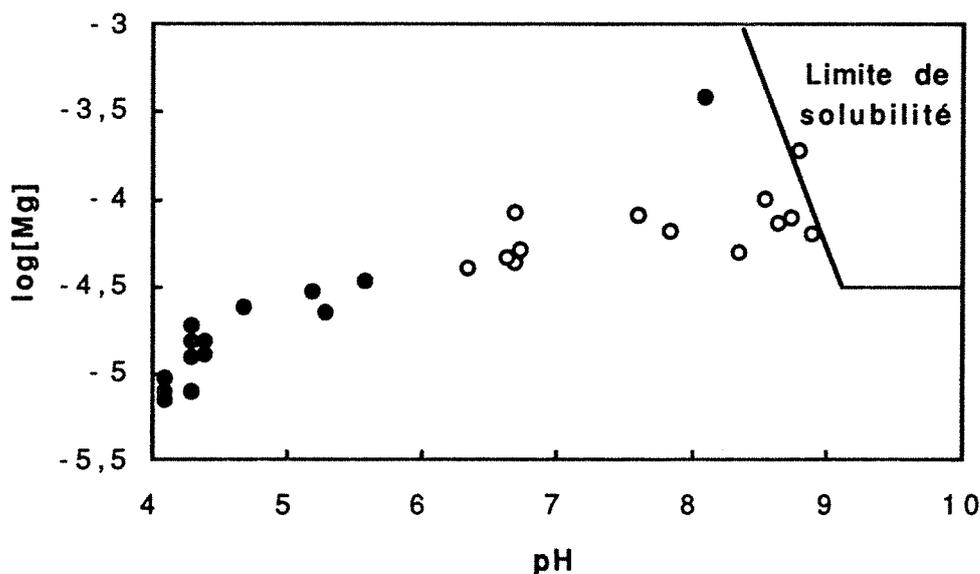


Figure 8.76 : Diagramme de stabilité du magnésium en solution. Points blancs : Chlorite Verte ; points noirs : Chlorite Noire.

T °C	Chlorite verte					Chlorite Noire		
	Confinement			Rinçage acide		[Mg]	pH	ζ
	[Mg] mg/l	pH	ζ mvolt	[Mg] mg/l	[Fe] mg/l	mg/l		mvolt
NC	1,11	6,7	-28	6,88		0,17	4,1	-16
400	1,03	6,7	-26	5,75		0,22	4,1	-32
450	0,98	6,4	-25	5,24		0,19	4,1	-31
500	1,18	6,7	-26	107		0,53	5,3	-31
550	1,25	6,8	-26	96		0,19	4,3	-29
600	1,19	8,4	-25	158		0,30	4,3	-24
650	1,78	8,7	-24	175	4,3	0,37	4,3	-24
700	1,61	7,9	-20	128	3,2	0,70	5,2	-15
750	4,50	8,8	-15	507	26	9,09	8,1	-19
800\$	2,44	8,6	-23	33	1,5	0,83	5,6	-33
850	1,92	8,8	-26	36		0,57	4,7	-33
900	1,52	8,9	-26	39		0,45	4,3	-38
950	-	-	-	-		0,37	4,4	36
1000	1,94	7,6	-35	46		0,37	4,4	-38
1100	2,04	6,7	-33	41		0,31	4,4	-29

Tableau 8.31 : Concentrations en Mg et Fe, pH et potentiels électrocinétiques mesurés à l'issue du confinement des Chlorites calcinées dans l'eau distillée, 30 jours à 30°C puis du rinçage acide de la Chlorite Verte.

Le pH d'équilibre de la chlorite verte est stable jusqu'à 550°C, augmente de 600 à 750°C, est relativement stable jusqu'à 900°C puis diminue de 900 à 1100°C où le pH redevient identique à celui de la chlorite non calcinée. Pour la chlorite noire, les seules variations observées correspondent aux échantillons calcinés à 500°C et de 700 à 800°C ; le maximum se situe à 750°C. Les différences de pH entre les deux séries ne sont pas expliquées. Les variations des potentiels électrocinétiques d'équilibre sont peu importantes entre 25 et 700°C. Un minimum en valeur absolue est observé à 750°C puis ces valeurs augmentent après recristallisation.

Les échantillons de la série *Chlorite Noire* ont été analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Les diffractogrammes X ne montrent pas de grandes différences à part la réapparition de la réflexion (002) de la chlorite entre 500 et 700°C (Figure 8.77). Cette raie reste néanmoins large et peu intense. Les interférogrammes n'indiquent pas d'évolution notable à part l'apparition d'une bande d'eau à 1642 cm⁻¹ pour la chlorite calcinée à 750°C (Figure 8.78).

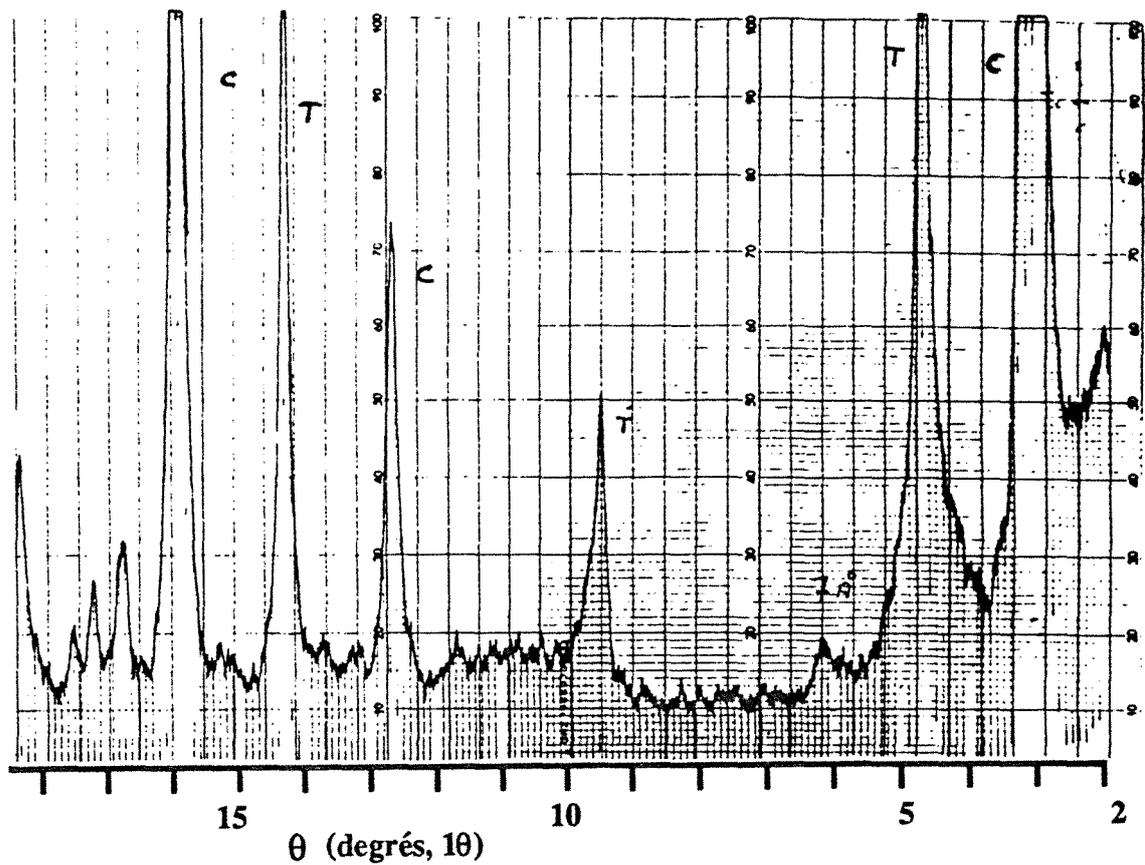


Figure 8.77 : Diffractogramme X de la Chlorite Noire calcinée à 550°C et immergée 30 jours à 30°C dans l'eau distillée.

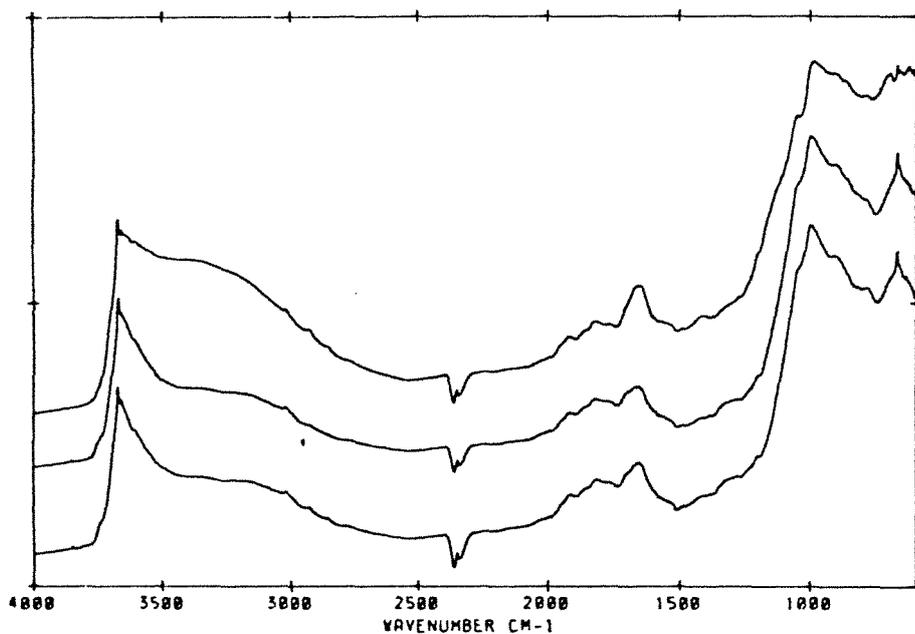


Figure 8.78 : Interférogramme infrarouge en réflexion diffuse de la chlorite Noire calcinée entre 650 et 750°C puis immergée 30 jours à 30°C dans l'eau distillée.

La réaction au rinçage acide de la chlorite verte indique que la stabilité des particules diminue fortement dès la déshydroxylation du feuillet hydroxyde. Le minimum de stabilité correspond à l'échantillon calciné à 750°C. La recristallisation stabilise légèrement les poudres par rapport à celles obtenues entre 500 et 750°C. Entre 650 et 800°C, les solutions de rinçage prennent une coloration jaune que l'on peut attribuer au passage de fer en solution (Tableau 8.31, colonne 6).

8.3.3.2. Potentiels électrocinétiques

Les courbes pH - potentiels ζ ont été établies pour la chlorite verte initiale et calcinée à différentes températures en milieu NaCl 10⁻²N. Les résultats sont présentés figures 8.79.

Les courbes sont superposées jusqu'à 500°C. A partir de cette température, on observe une remontée des courbes vers de plus faibles valeurs de potentiel ζ en valeur absolue. Le minimum est obtenu pour l'échantillon calciné à 750°C. Le potentiel ζ de ce dernier devient positif entre pH 3 et 5. Le point de charge nulle de la chlorite noire calcinée à 750°C pendant 3 heures est situé à pH=6,6 (voir § 8.3.3.3.1). Ces valeurs sont voisines de celles obtenues à partir de néosubsilicates tels que le disthène (SiAl₂O₅). Au delà de 750°C, le phénomène s'inverse et le potentiel électrocinétique est d'autant plus faible que la température de calcination est élevée. Ces évolutions sont retracées figure 8.80 où on a tracé les valeurs minimales des potentiels ζ observés entre pH 9 et 10.

L'ensemble de ces résultats montre que la charge de surface des particules de chlorite évolue avec la température de calcination. A 750°C, les points de charge nulle obtenus pour les deux échantillons indiquent que la charge de surface est due à des sites de type Fe-OH ou Al-OH. Pour les échantillons calcinés à haute température et recristallisés, les points de charge nulle ne sont pas observés, comme cela a été le cas pour le talc. Cela est contradictoire avec le comportement classique des ino et orthosilicates et il semble que la composition de surface des particules reste proche de la silice ou des tectosilicates.

8.3.3.3. Attaque acide des chlorites calcinées

La modification des silicates par attaque acide est largement employée pour la fabrication de substances siliceuses de forte surface spécifique et de forte réactivité (Ross, 1969, Jones, 1981 ; Denes et al., 1988, Suquet et al., 1991). On pourra consulter à ce titre les travaux de Frondel (1979) qui a publié une compilation des différentes structures obtenues en fonction des conditions d'attaque et du minéral de départ.

Dans le cas des chlorites, Ross (1969) a montré que la déstabilisation de la structure en milieu HCl 2N et à température ambiante est réalisée en 48h par :

1) destruction centrifuge à partir des points et des lignes de fragilité pour former des canaux et finalement fragmenter les particules de chlorite ;

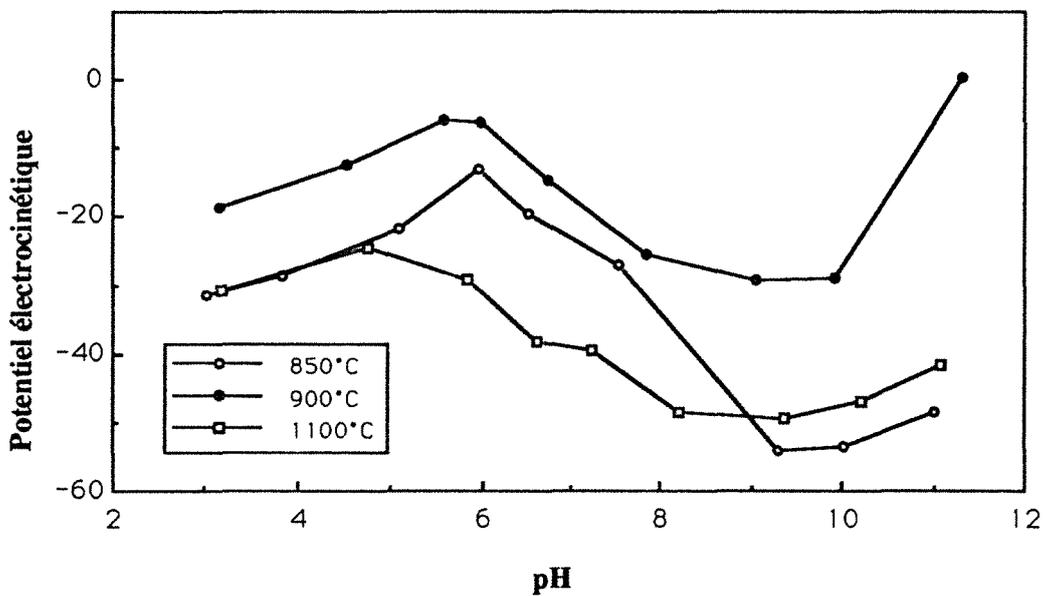
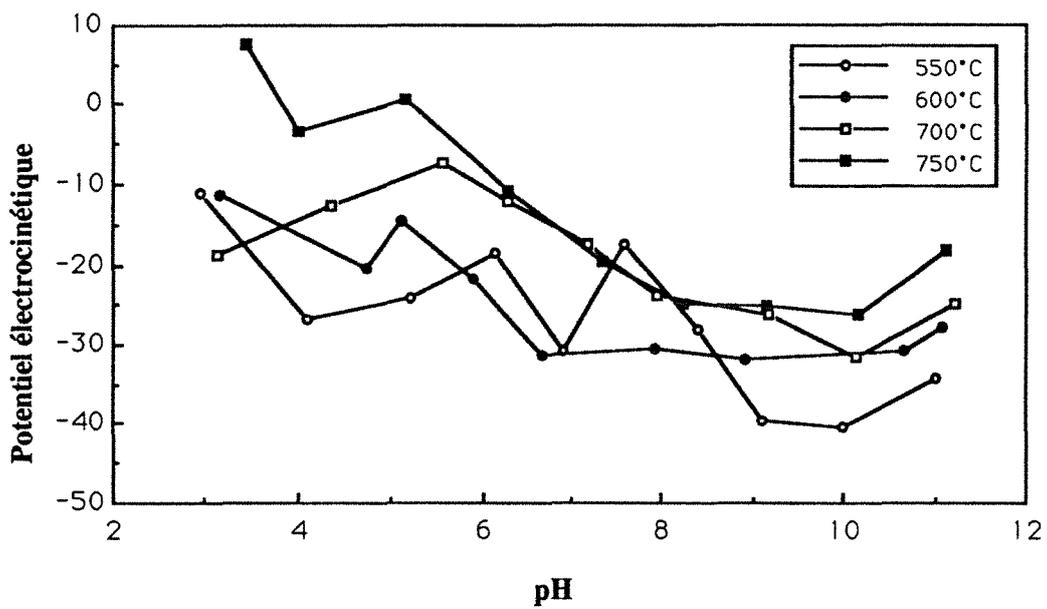
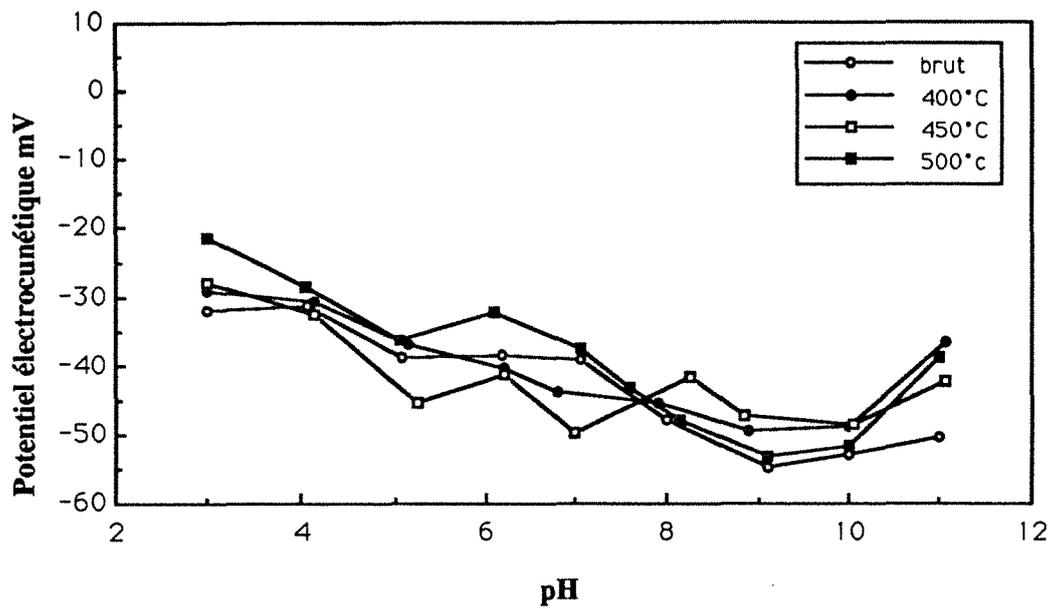


Figure 8.79 : Diagrammes pH-potentiels électrocinétiques de la Chlorite Verte calcinée à différentes températures

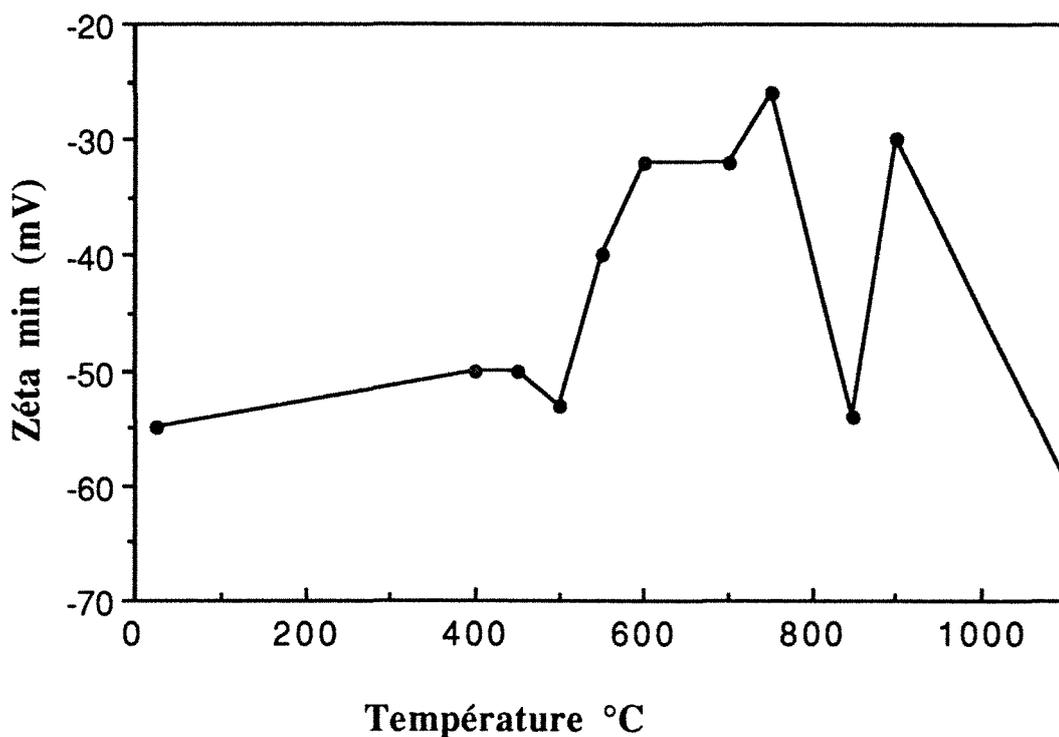


Figure 8.80 : Evolution du potentiel ζ maximal (en valeur absolue) observé à pH9-10 en fonction de la température de calcination de la Chlorite Verte.

2) par destruction centripète et simultanée des feuillets hydroxyde et 2:1. Ce processus a été confirmé par Yvon (1984).

On obtient finalement un résidu composé de silice sous forme d'opale amorphe et poreuse pouvant adsorber de fortes quantités de cations lourds tels que Cs^+ (Jones, 1981).

A 750°C, la chlorite est sous une forme fortement désordonnée et ses capacités de dissolution sont multipliées par rapport aux échantillons calcinés à d'autres températures. Il paraît donc intéressant d'étudier les capacités de dissolution dans l'acide chlorhydrique et à température ambiante de la chlorite calcinée à 750°C.

A 550°C, la déshydroxylation du feuillet hydroxyde entraîne la formation de micropores. Peut-on augmenter le volume microporeux par attaque acide ? Pour répondre à cette question, des échantillons de chlorite noire calcinée à 550°C ont été attaqués à 80°C en milieu HCl.

8.3.3.3.1. Lixiviation acide de chlorite noire calcinée à 750°C.

Ce travail a fait l'objet d'un travail de DEA (Chatelet, 1991). On trouvera dans le mémoire correspondant l'ensemble des résultats analytiques obtenus. On se contentera ici de résumer les résultats les plus significatifs. L'objectif de ce travail était de réaliser des attaques en milieu HCl concentré (N/2, 1N et 2N) et d'en analyser les conséquences sur la structure des poudres récupérées après séparation solide/liquide et étuvage à 100°C. Des analyses supplémentaires ont été réalisées après calcination des fractions solides à 500°C.

15 grammes de solide (Chlorite Noire calcinée à 750°C pendant 3h00) sont mis en suspension dans 250 ml de solution et agités pendant 18h00 à 30°C. La séparation solide/liquide est réalisée par centrifugation. Les solutions finales se présentent sous forme de gel avec HCl N et 2N, cette dernière étant fortement colorée en jaune (Les ions en solution n'ont pas été dosés dans ce travail). Le diffractogramme X réalisé à partir de la solution HCl 2N évaporée à 100°C met en évidence MgCl₂ hydraté et des chlorures mixtes de magnésium, d'aluminium et de fer. L'hydroxyde de magnésium peut être précipité en portant les solutions résiduelles à pH basique.

La fraction solide résiduelle diminue lorsque la concentration en acide augmente pour atteindre de l'ordre de 30% avec HCl 2N. Les résidus résultant du traitement HCl N/2 et HCl N restent colorés (beige à jaune) tandis que celui obtenu à partir de HCl 2N est blanchi (confirmé par spectroscopie visible, non présenté ici).

Les analyses thermogravimétriques différentielles (Figure 8.81 et Tableau 8.32) montrent que les résidus solides sont fortement hydratés : jusqu'à 20% pour l'échantillon lixivié avec HCl 2N. La cinétique maximale de déshydratation a lieu entre 100 et 200°C. Le pic correspondant est large, indiquant une distribution de la taille des pores.

La déshydroxylation du talc semble peu affectée par le lessivage acide. On notera que la solubilisation des phases provenant de la chlorite entraîne la concentration en talc du résidu solide.

	ΔM 25-400°C mg/g	ΔM 400-700°C mg/g	ΔM 700-1100°C mg/g	Total 1 mg/g	Total 2 mg/g
N/2	77,6	10,2	20,0	107,8	97,3
N	126,3	14,2	19,7	160,2	138,1
2N	178,3	23,6	21,0	222,6	182,1

Tableau 8.32 : Pertes de masses mesurées par thermogravimétrie à partir des échantillons de Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviés à l'acide chlorhydrique. Toutes les valeurs sont exprimées par rapport à la masse de l'échantillon calciné à 1000°C sauf Total 2 qui est exprimé par rapport à la masse de l'échantillon initial.

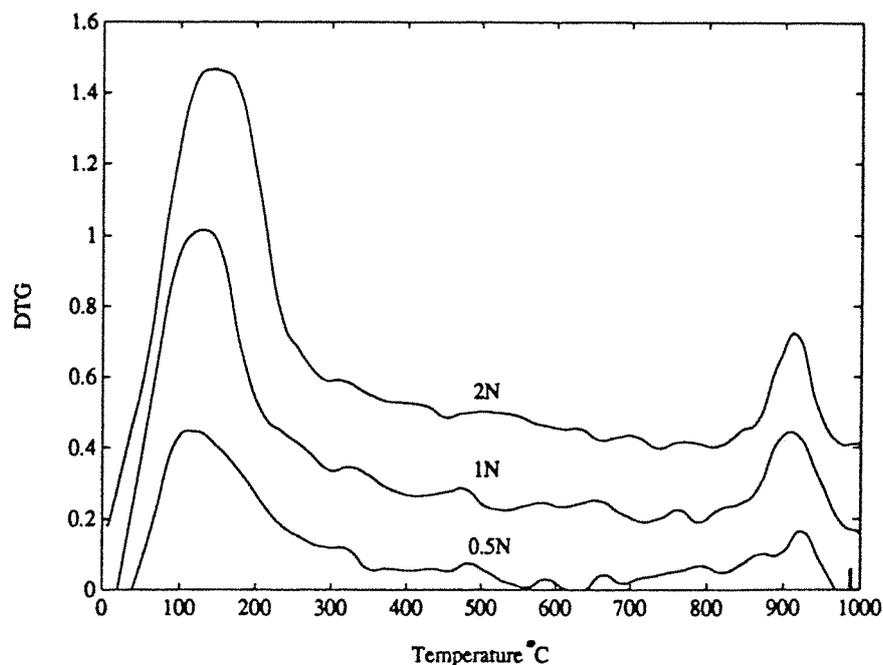


Figure 8.81 : Analyses thermogravimétriques différentielles de la Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl N/2, N et 2N.

L'analyse radiocristallographique des solides récupérés montre les raies correspondant à la chlorite dont le feuillet 2:1 n'est pas encore déshydroxylé lorsque l'attaque est réalisée avec HCl N/2. Ces raies disparaissent avec HCl N. La structure du talc reste inchangée tandis que la réflexion vers 2,76Å (forstérite) disparaît avec HCl N et celle à 2,88Å (enstatite) avec HCl 2N. Aucune bande de SiO₂ n'apparaît.

Les interférogrammes IR en réflexion diffuse confirment l'absence de modification du talc (bande de valence des OH à 3676 cm⁻¹). La formation de silice est mise en évidence par le massif entre 1000 et 1200 cm⁻¹ ainsi que par la bande à 805 cm⁻¹ qui apparaît après traitement avec HCl 2N. Le massif centré sur 3400 cm⁻¹ et la bande à 1642 cm⁻¹ indiquent la nature fortement hydratée des échantillons (Figure 8.82).

La calcination à 500°C pendant 2h00, réalisée afin de stabiliser les produits obtenus, provoque la disparition des réflexions de la chlorite de l'échantillon traité HCl N/2. Cela indique vraisemblablement une modification de la composition de la chlorite, peut être par échange Mg²⁺/H⁺. Les interférogrammes IR en réflexion diffuse montrent que la quantité d'eau adsorbée dans la porosité diminue. Simultanément, il apparaît des hydroxyles Si-OH libres (3745 cm⁻¹) dont la quantité augmente avec la concentration initiale en acide des solutions d'attaque (Figure 8.83). Aucune autre modification significative n'est observée, que ce soit par diffraction des rayons X ou par spectroscopie infrarouge.

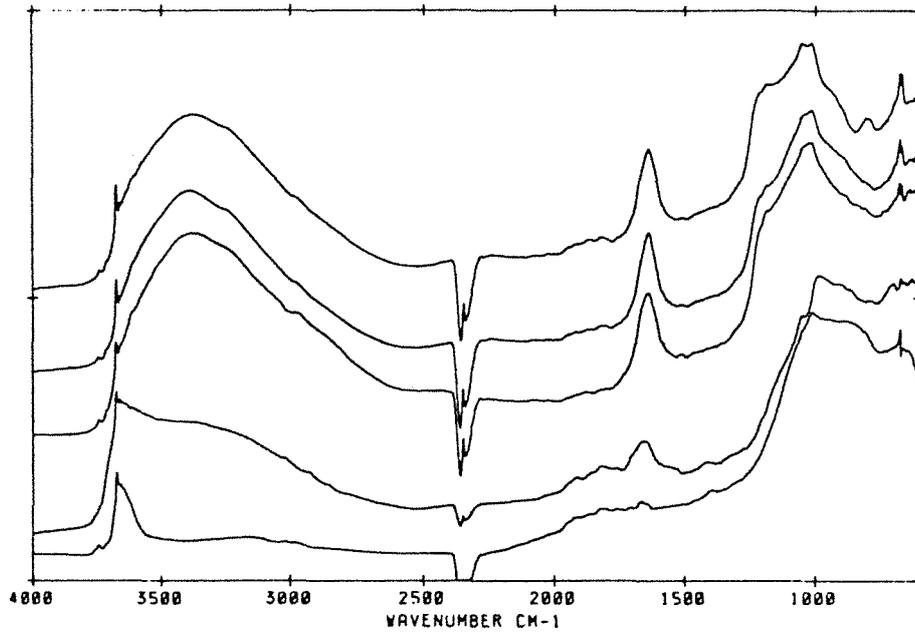


Figure 8.82 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse de la Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée à l'acide chlorhydrique.

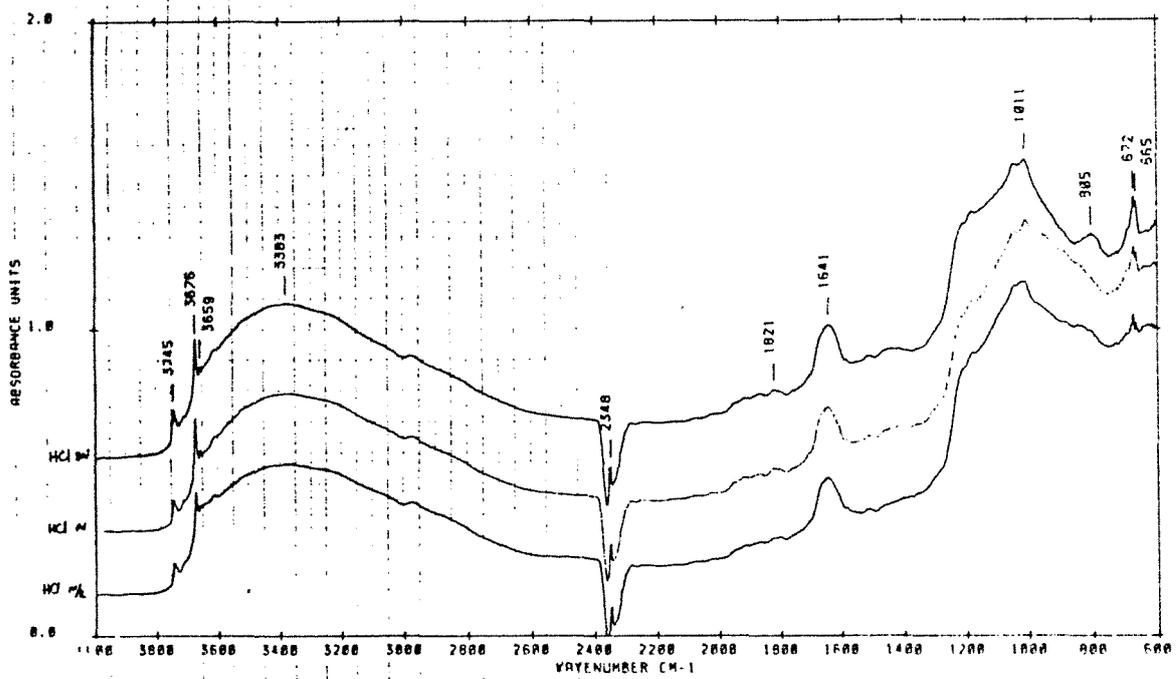


Figure 8.83 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la chlorite Noire calcinée à 750°C, lixiviée l'acide chlorhydrique puis calcinée à 500°C.

Propriétés texturales :

Les histogrammes de distribution granulométrique, obtenus par diffraction laser, n'indiquent pas de variations significatives de la taille des particules après lixiviation puis calcination. Par contre, la surface spécifique des échantillons augmente avec la concentration en acide des solutions d'attaque (tableau 8.33) mais diminue après calcination à 500°C. Les t-plot indiquent la présence de deux classes de micropores pour les résidus d'attaque. Après calcination à 500°C une seule classe de micropores subsiste. La calcination à 500°C provoque donc des modifications texturales des résidus d'attaque. La surface hors micropores augmente très fortement quand la concentration en acide passe de 1 à 2 mole/l. Il semble que cela soit lié à l'augmentation de la taille des pores. Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K réalisée sur un échantillon préliminaire réalisé dans les mêmes conditions que l'échantillon HCl 2N montre, par le t-plot de nombreuses classes de pores (Figure 8.84) ; la courbe de distribution des mésopores fait apparaître une classe bien définie à 40Å (Figure 8.85).

	Résidus initiaux				Résidus calcinés à 500°C		
	S. Totale m ² /g	Vmic 1 mm ³ lig/g	Vmic 2 mm ³ lig/g	S. hors mic m ² /g	S. Totale m ² /g	Vmic 1 mm ³ lig/g	S. hors mic m ² /g
N/2	103	8,9	12,3	50	50	7,2	31
N	154	24,6	22,3	52	115	16,2	76
2N	202	12,0	15,3	148	180	12,9	154

Tableau 8.33 : Texture des produits de lixiviation acide de la Chlorite Noire calcinée à 750°C avant et après stabilisation à 550°C. Tous les résultats sont obtenus par adsorption d'azote à 77K.

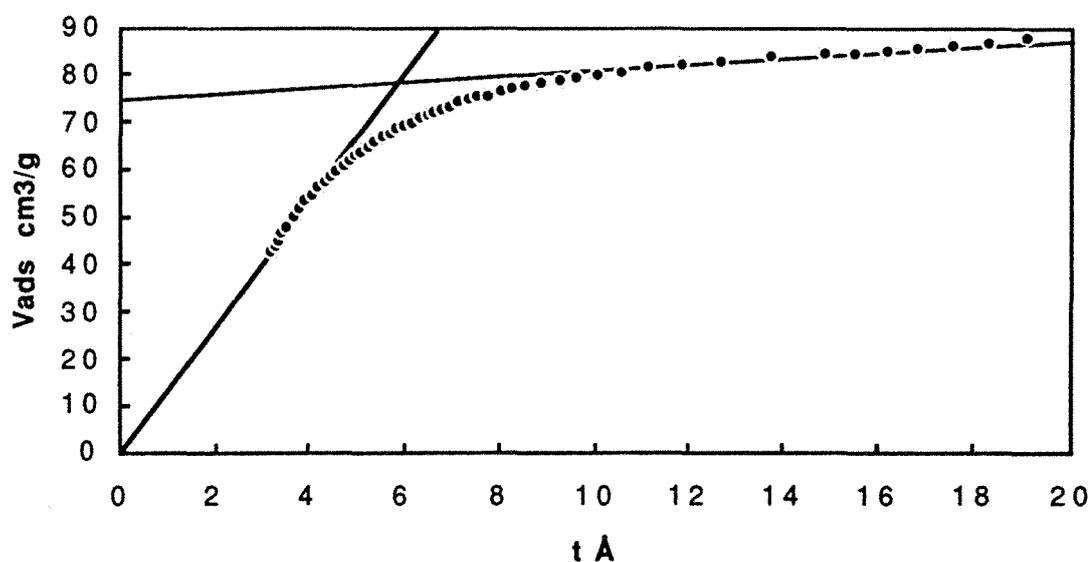


Figure 8.84 : t-plot d'un échantillon de Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl 2N.

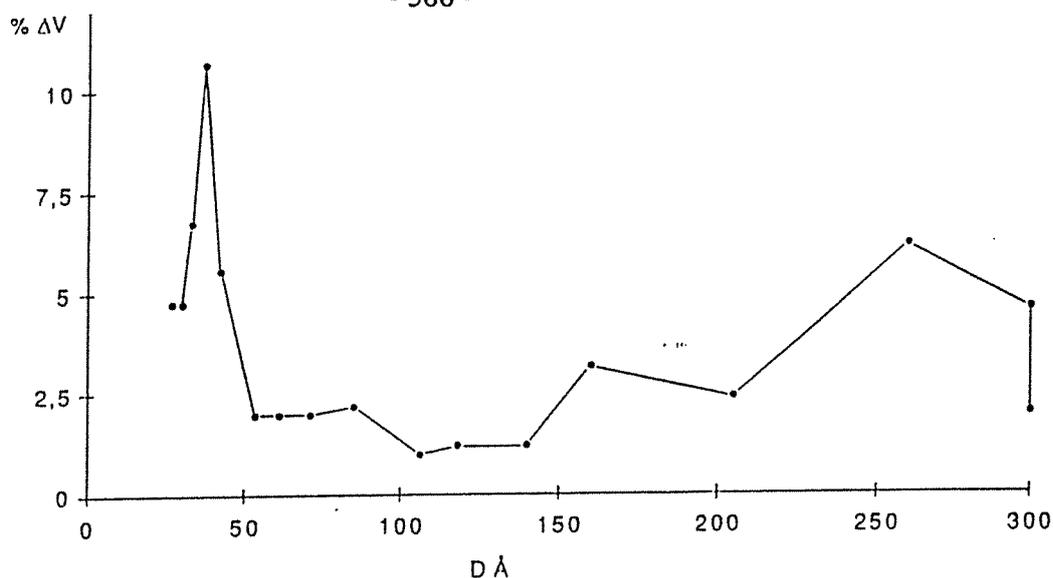


Figure 8.85 : Distribution des mésopores d'un échantillon de Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl 2N.

Les diagrammes **pH-potentiel** ζ réalisés sur les différents produits montrent que ceux-ci sont globalement proches les uns des autres (Figure 8.86 et Tableau 8.34). Il apparaît que les points de charge nulle restent à des pH élevés, indiquant la présence de cations de fer ou d'aluminium à la surface des particules, même après attaque avec HCl 2N. La calcination à 500°C déplace les courbes vers de plus faibles valeurs de pH. Ce phénomène peut être attribué à la formation de sites Si-OH libres à 3745 cm^{-1} . Au pH d'équilibre, les résidus solides sont chargés positivement sauf pour les échantillons N et 2N calcinés.

	Résidus initiaux			Résidus calcinés à 500°C		
	pH équ.	ζ équ. mV	PCN	pH équ.	ζ équ. mV	PCN
CN 750	6,8	≈ 0	6,6			
N/2	6,5	+20	8,2	7,0	+15	8,1
N	6,8	+20	8,1	7,5	-12	6,6
2N	6,9	+26	8,5	8,5	-20	7,0

Tableau 8.34 : pH d'équilibre, potentiel ζ d'équilibre et Point de Charge Nulle de la chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl.

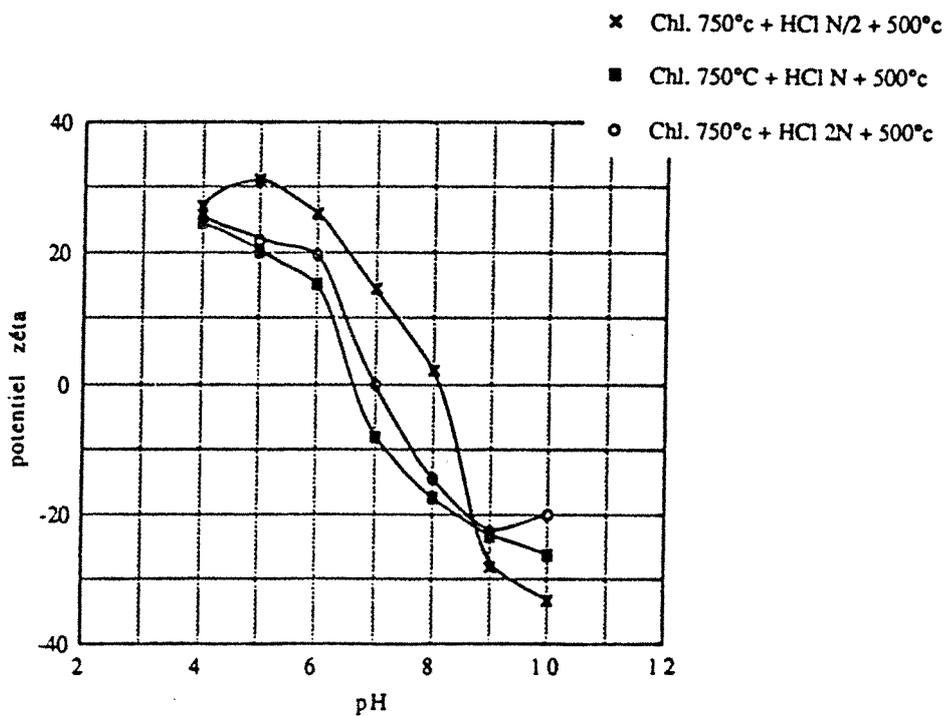
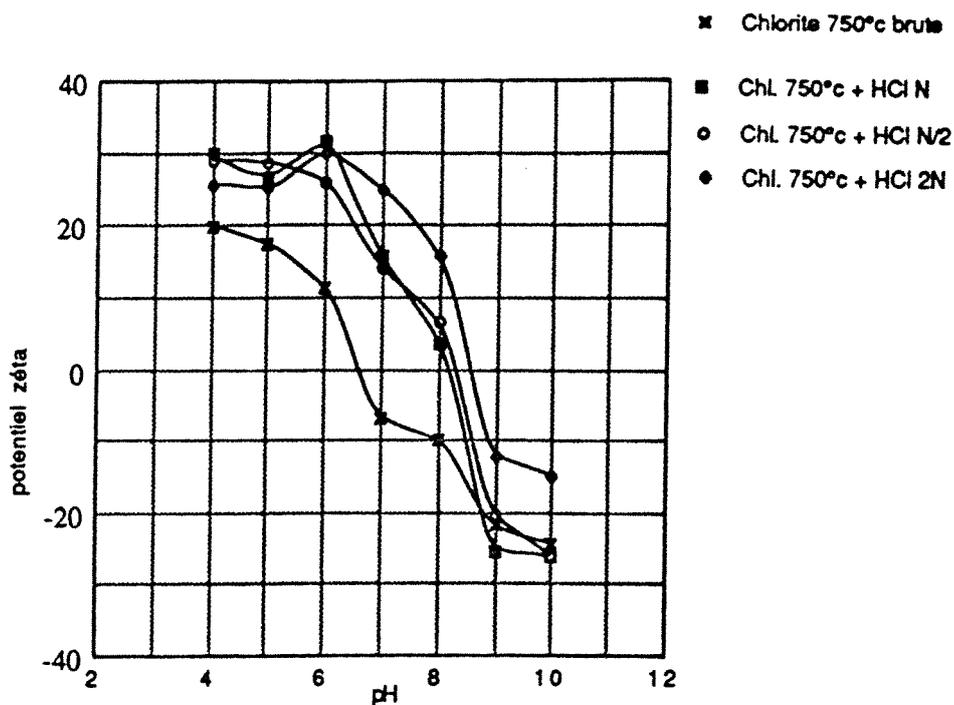


Figure 8.86 : Diagrammes pH-potentiel ζ de la Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée à l'acide chlorhydrique.

En **conclusion**, la lixiviation acide des chlorites calcinées à 750°C permet d'obtenir des solides de fortes surfaces spécifiques. Les cinétiques d'attaque sont au moins quatre fois plus rapides qu'à partir de chlorite s.s. Les solides se trouvent sous forme de silice amorphe et fortement hydratée. La calcination à 500°C entraîne la formation de sites Si-OH superficiels. Le talc n'est pas ou peu modifié par le traitement acide

8.3.3.3.2. Lixiviation acide de la chlorite noire calcinée à 550°C

Le but de cette étude était d'augmenter le volume microporeux de la chlorite calcinée à 550°C en éliminant, au moins en partie, les cations Mg^{2+} et Al^{3+} issus de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde. Pour cela, la chlorite noire calcinée à 550°C a été lixiviée avec de l'acide chlorhydrique de normalité comprise entre 0,05 et 2. Les résultats obtenus se sont révélés négatifs dans la mesure où les volumes microporeux étaient plus faibles que les volumes initiaux (12 m²/g pour l'échantillon lixivié avec HCl 0,05N et dégazé à 400°C). Cette étude n'a donc pas été menée à son terme. Cependant, certains résultats intéressants ont été obtenus et sont résumés ci-après.

Les lixiviations ont été réalisées à 80°C pendant 2h00 à partir de 10 g de solide et de 200 ml de solution. Le solide a été séparé par filtration et rincé avec 100ml d'eau distillée. Le fer, le magnésium et l'aluminium en solution ont été dosés tandis que les résidus solides ont été analysés par thermogravimétrie, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge.

Les résultats des **dosages** sont donnés tableau 8.35. Ils montrent que la solubilisation des cations de l'ex feuillet hydroxyde est réalisée entre HCl 0,1 et 0,5N. Les quantités solubilisées se stabilisent à partir de HCl 1,5N, indiquant que le talc n'est pas impliqué dans les réactions de lixiviation.

Les **analyses thermogravimétriques différentielles** sont présentées figure 8.87 et les résultats numériques tableaux 8.36 et 8.37. Avec HCl 0,05 et 0,1N, la perte de masse correspondant au pic à 480°C augmente fortement par rapport à celle de l'échantillon calciné de départ : elle passe de 10 à 25 mg/g d'échantillon calciné. A partir de HCl 0,5N, la perte de masse à 480°C disparaît. La quantité d'eau d'hydratation éliminée entre 50 et 200°C augmente fortement tandis qu'une nouvelle perte de masse apparaît : sa température de cinétique de perte de masse maximale est 560°C. Elle est attribuée à une phase siliceuse hydratée (Suquet et al., 1991). La perte de masse correspondant au feuillet 2:1 disparaît après lixiviation avec HCL 1,5N.

Echantillon	[Mg] g/l	[Al] g/l	[Fe] g/l
0,05 N	0,44	0,10	0,0005
0,1 N	0,83	0,24	0,0022
0,5 N	4,26	2,11	0,098
1 N	6,76	3,42	0,420
1,5 N	8,43	4,43	0,710
2 N	8,55	4,49	0,723
F. Hydroxyde	2,9	2,1	0,590
F. Hydr. + F. 2:1	8,0	4,3	0,725
Chlorite + Talc	9,9	4,3	0,770

Tableau 8.35 : Concentrations en magnésium, aluminium et fer des solutions de lixiviation de la Chlorite Noire calcinée à 550°C. La dernière partie de ce tableau donne les concentrations théoriques des solutions en considérant la solubilisation des cations du feuillet hydroxyde seul, des deux feuillets de la chlorite, de la chlorite et du talc.

[HCl]	Déshydratation	T 480°C	T 650°C	Feuil. 2:1	Talc
0,05	130	479		802	895
0,1	120	491		795	890
0,5	114		559	799	909
1	104		560	789	899
1,5	92		555		891
2	97		554		887

Tableau 8.36 : Température des pics d'analyses thermogravimétriques différentielles de la Chlorite Noire lixiviée avec HCl.

[HCl]	ΔM 25-400°C mg/g	ΔM 400- 700°C mg/g	ΔM 700- 1100°C mg/g	Total 1 mg/g	Total 2 mg/g
0,05	11,9	24,0	39,1	75,0	69,9
0,1	28,5	26,7	35,9	91,2	83,5
0,5	85,3	32,3	38,4	156,0	132,1
1	105,5	17,1	38,3	160,9	138,6
1,5	127,3	26,6	38,9	192,8	161,6
2	102,5	24,5	35,0	162,0	139,4

Tableau 8.37 : Pertes de masses mesurées par thermogravimétrie à partir des échantillons de Chlorite Noire calcinée à 550°C et lixiviés à l'acide chlorhydrique. Toutes les valeurs sont exprimées par rapport à la masse de l'échantillon calciné à 1000°C sauf Total 2 qui est exprimé par rapport à la masse de l'échantillon initial.

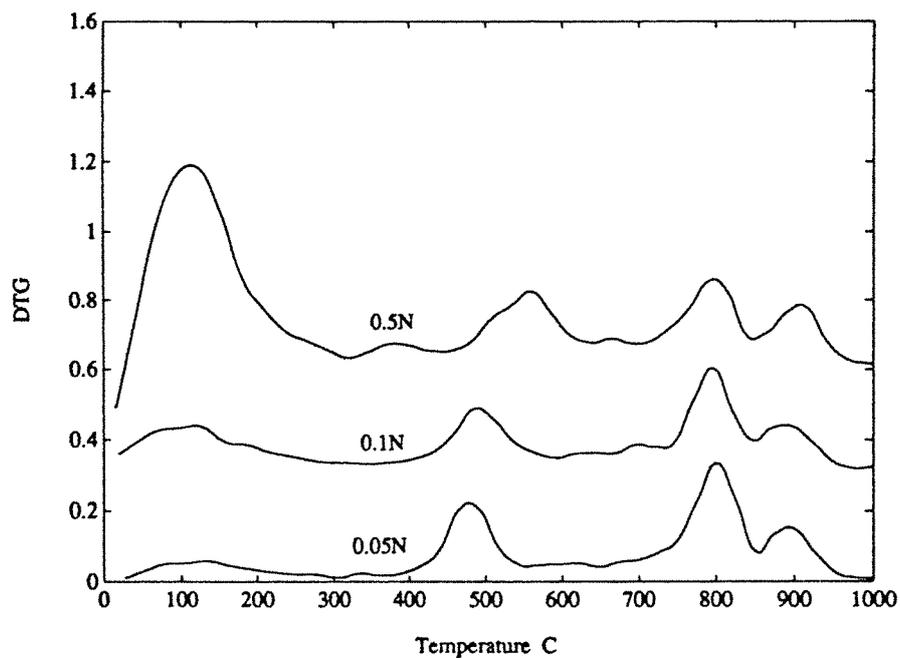
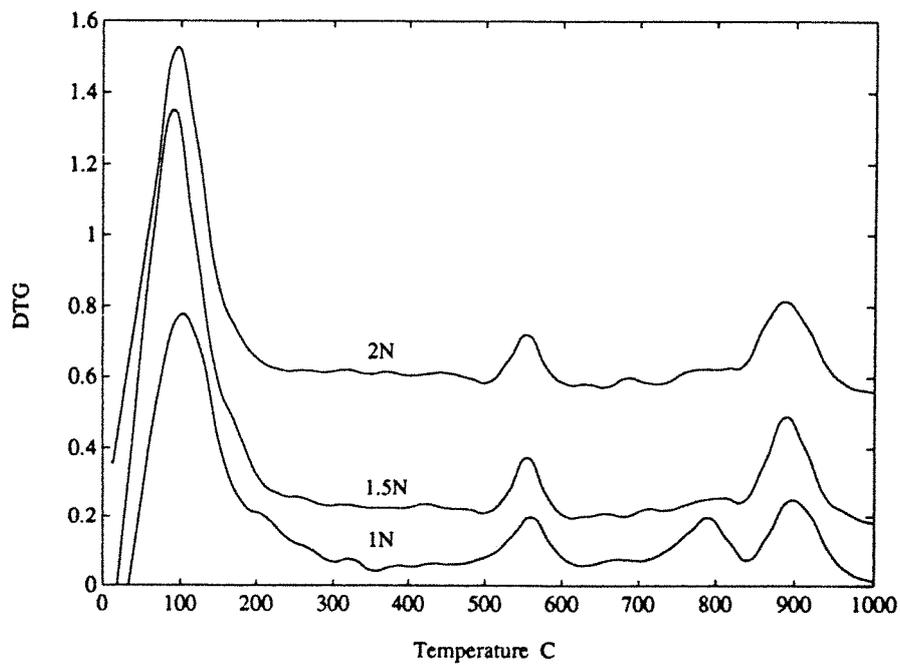


Figure 8.87 : Analyses thermogravimétriques différentielles de la Chlorite Noire lixiviée avec HCl.

Les **diffractogrammes X** montrent que la structure à 14Å est conservée jusqu'à HCl 1N. Cependant l'intensité de la réflexion (001) décroît à partir de cette concentration. Il apparaît alors un massif large centré sur 10° (1θ) indiquant la présence d'une phase amorphe abondante. De plus, si le confinement dans l'eau fait apparaître une réflexion large à 7Å de faible intensité, le traitement acide provoque la formation d'une raie fine à 7Å (Figure 8.88). Cette structure est conservée avec HCl 2N tandis que les raies de la chlorite ont totalement disparu. D'après la compilation de Frondel (1979), la raie à 7Å ne peut être affectée à une silice lamellaire hydratée. Il est possible qu'elle corresponde à une phase recristallisée d'un minéral de type chlorite 7Å. Ceci reste à approfondir.

Les **spectres infrarouge** en réflexion diffuse montrent que les échantillons lixiviés avec HCl 0,5 à 2N présentent des hydroxyles Si-OH libres à 3745 cm^{-1} (Figure 8.89). La formation de silice est confirmée par un massif large entre 1200 et 1000 cm^{-1} et par l'apparition d'une bande vers 800 cm^{-1} . Les bandes du talc ne sont pas modifiées.

En conclusion, les résidus de lixiviation de la chlorite calcinée à 550°C sont différents de ceux obtenus à partir de la lixiviation de la chlorite calcinée à 750°C . Trois points différents sont mis en évidence :

- **perte de masse à 560°C ;**
- **apparition d'une phase à 7Å ;**
- **apparition d'hydroxyles Si-OH libres sans calcination ultérieure.**

Les relations entre ces trois points restent à déterminer. Si l'attaque avec des faibles concentrations en acide n'a pas donné les résultats escomptés vis à vis du développement de la surface spécifique, il est probable que les surfaces des résidus obtenus à partir d'HCl N et 2N sont du même ordre de grandeur qu'avec la chlorite calcinée à 750°C . Les potentialités de ces résidus restent à explorer.

8.3.3.4. Tentatives de déferrification

Les échantillons suivants ont été traités selon la méthode de Mehra-Jackson : Chlorite noire initiale et calcinée à 600 , 750 , 850 et 1100°C . Dans tous les cas, la quantité de fer libérée est négligeable. Il semble donc, que si des exsolutions de fer peuvent avoir lieu, notamment à 750°C , celui-ci reste piégé au sein des particules ou fortement lié à leur surface.

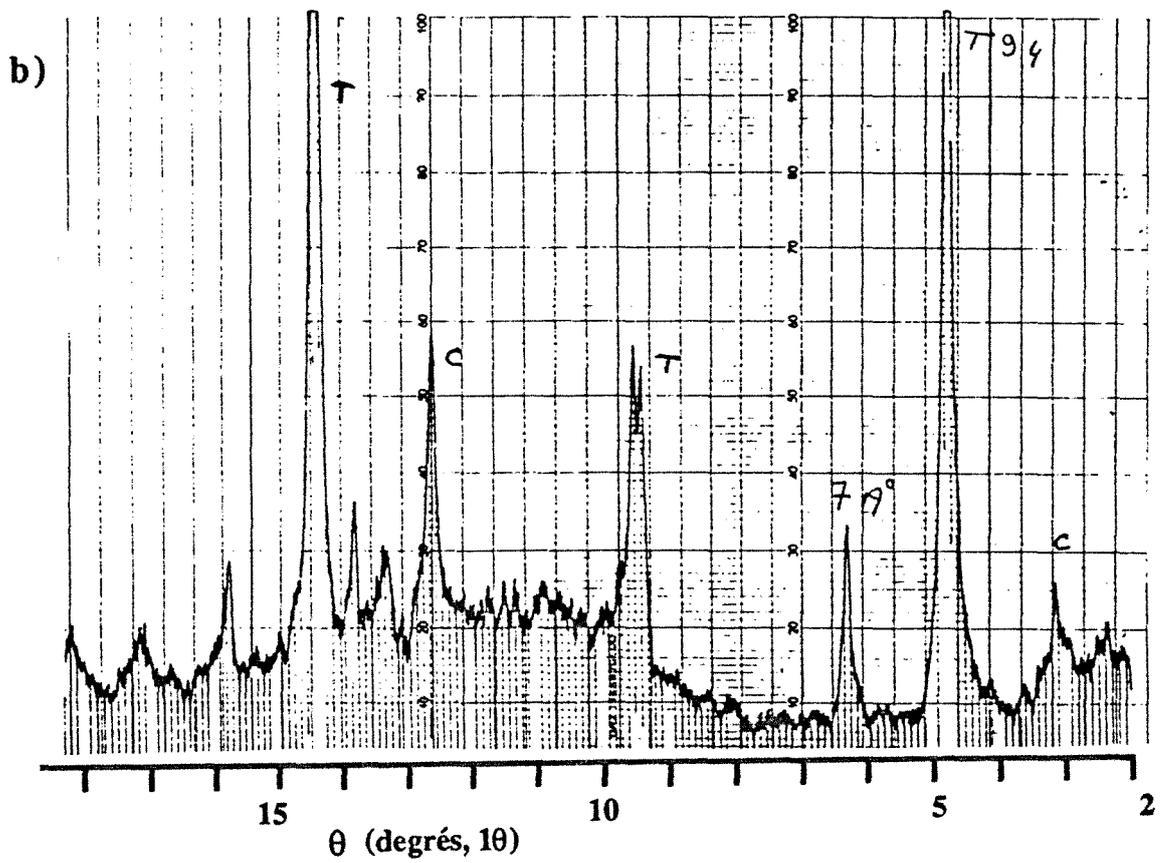
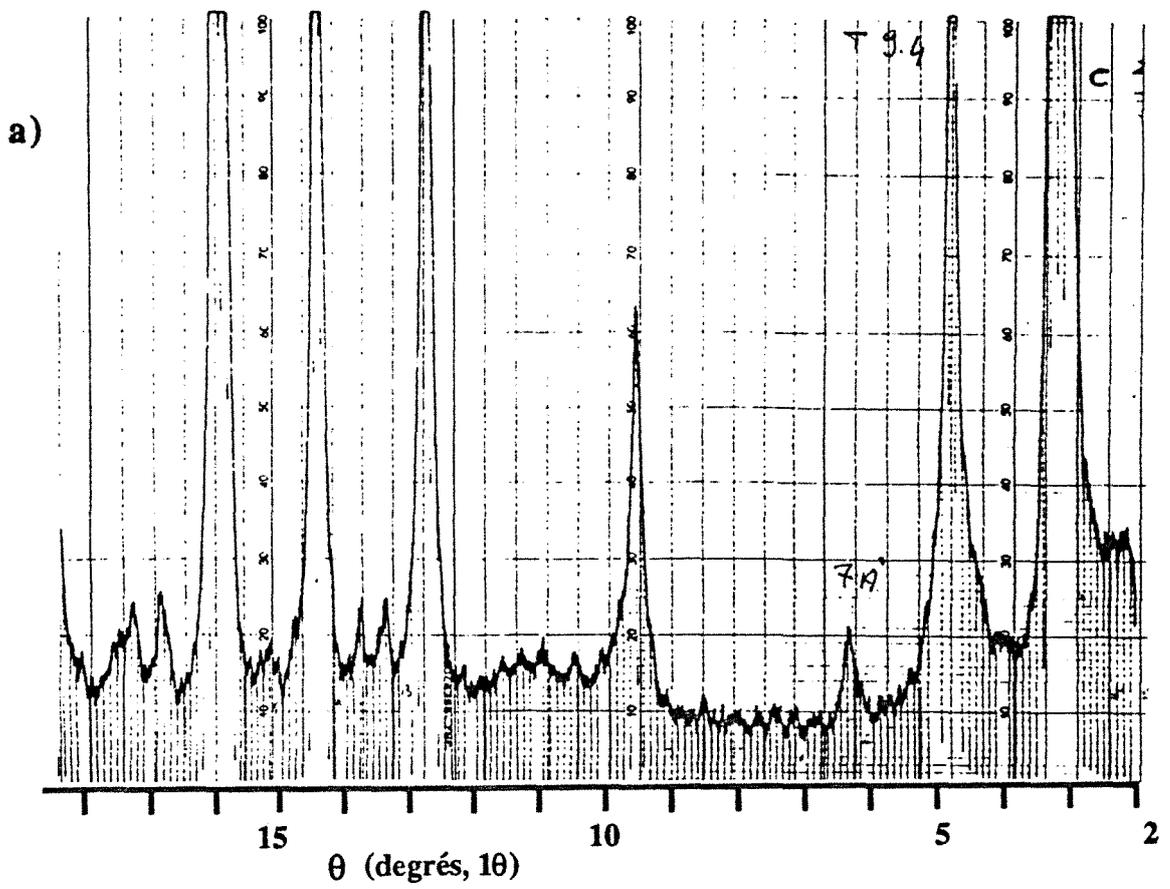


Figure 8.88 : Diffractogrammes X de la Chlorite Noire calcinée à 550°C a) lixiviée à l'acide chlorhydrique 0,1N et b) lixiviée à l'acide chlorhydrique 1,5N.

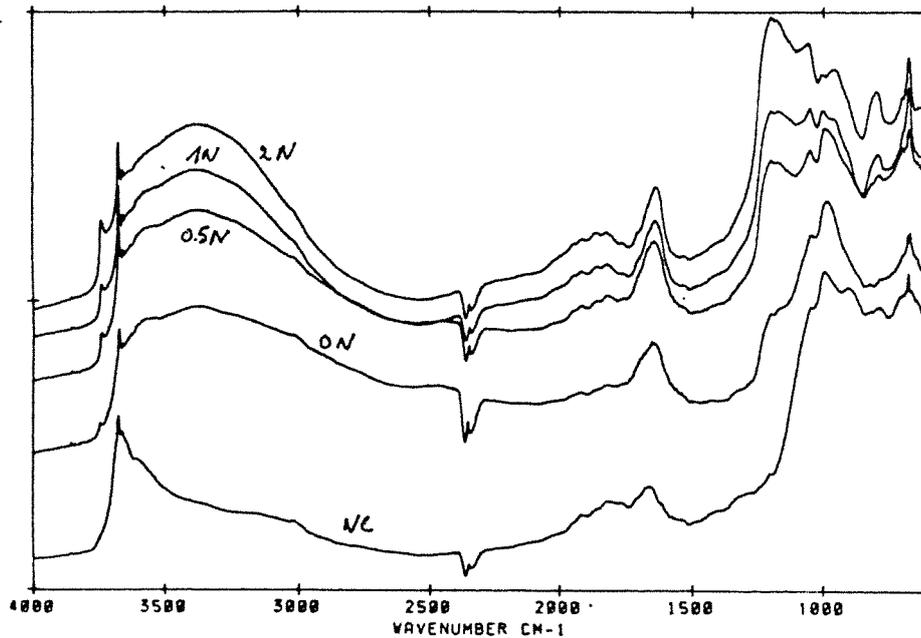


Figure 8.89 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire calcinée à 550°C et lixiviée avec différentes concentrations de HCl.

8.3.4. Conclusions sur les propriétés des chlorites calcinées

Les différents résultats obtenus montrent que les variations observées peuvent être mises en relation avec les changements structuraux de la chlorite calcinée. La déshydroxylation du feuillet hydroxyde entraîne l'oxydation du fer et donc des modifications de couleur. La formation de micropores remplis d'eau multiplie le nombre d'interfaces traversées par un faisceau lumineux d'où, l'augmentation de l'opacité des chlorites calcinées entre 500 et 700°C. La déshydroxylation du feuillet 2:1 entraîne la fermeture des micropores, donc la diminution de l'opacité des poudres. La structure issue de cette déshydroxylation est fortement désordonnée et rend les particules fortement solubles dans l'eau. La recristallisation intègre les cations dans la structure de nouvelles phases ordonnées et la solubilité de la chlorite décroît.

Les conséquences sur l'évolution des distributions granulométriques et sur le frittage sont bien moins maîtrisées. Si au point de vue des variations de surface spécifique, le frittage n'est sensible qu'après calcination à 1000°C, des points de frittage peuvent être à l'origine de l'augmentation globale de la taille moyenne des poudres calcinées.

Les changements de structure et de texture peuvent aussi être mis à profit pour réaliser des modifications chimiques des poudres de chlorite calcinée. Les lixiviations acides ont montré quelques possibilités. Le champs à explorer reste néanmoins très large. Par exemple, les résidus de lixiviation de la chlorite noire calcinée à 750°C par HCl 2N modifiés en milieu NaOH et à 80°C pendant 72h00, permet la formation de zéolites. Ce processus reste cependant à mettre au point.

8.4. Conclusions et mécanismes de déshydroxylation et de recristallisation de la chlorite sous l'effet de la température

Les chlorites magnésiennes sont stables jusqu'à 450°C. La déshydroxylation du feuillet hydroxyde débute à 500°C et est terminée à 550°C. Le produit obtenu est stable jusqu'à 700°C. A 750°C, débute la déshydroxylation du feuillet 2:1. Il se développe une phase désordonnée qui recristallise à partir de 800°C pour former de l'enstatite, de la forstérite et du spinelle. L'ensemble des résultats structuraux et texturaux obtenus à partir des produits calcinés aux différentes étapes de transformations permet de proposer des mécanismes de déshydroxylation et de recristallisation.

8.4.1. La déshydroxylation du feuillet hydroxyde

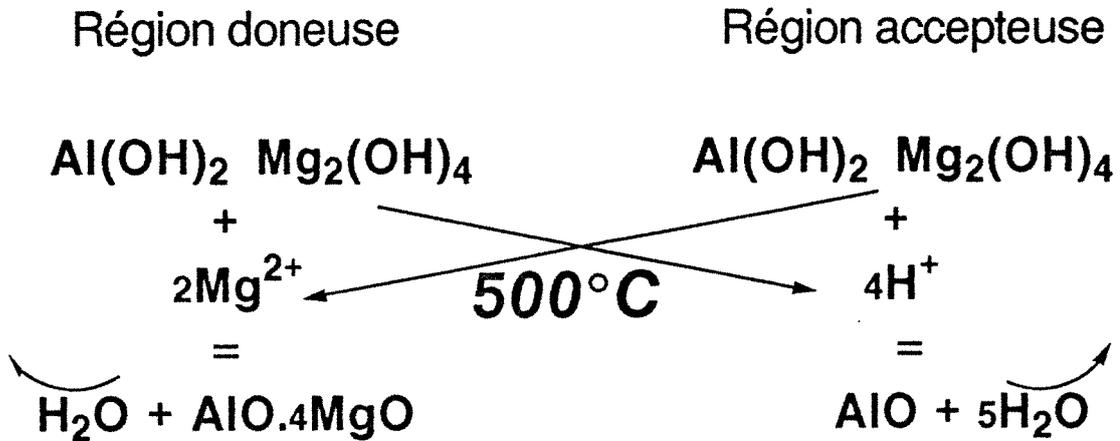
La déshydroxylation du feuillet hydroxyde provoque l'expulsion de trois molécules d'eau par demi maille. Cette réaction provoque l'oxydation du fer II en fer III par l'intermédiaire de l'oxygène si la calcination est réalisée sous atmosphère ambiante ou par l'intermédiaire de l'eau de structure qui est réduite en hydrogène quand l'atmosphère est pauvre en oxygène.

Cette chlorite déshydroxylée conserve une structure cristalline dont le motif de base n'est plus de 14 mais de 28Å. La structure du feuillet 2:1 est globalement conservée. Cependant, par résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si , on a montré que la géométrie des tétraèdres est légèrement affectée par la réaction.

Diverses méthodes (Infrarouge, adsorption de gaz, microcalorimétrie d'immersion, analyse thermique) ont mis en évidence la présence d'ultramicropores remplis par de l'eau d'origine atmosphérique lors du refroidissement des échantillons. Au moins trois familles de micropores ont été déterminées : leurs ouvertures sont 0,7 - 0,6 - inférieures à 0,6 nm. Ces micropores entretiennent des interactions fortes avec les molécules d'eau adsorbées si bien que les températures de dégazage sont très supérieures à celles requises pour dégazer la microporosité de sépiolites ou d'attapulgites (Grillet et al., 1988 ; Cases et al., 1991) dont les micropores ont des ouvertures inférieures : de l'ordre de 0,5 nm en tenant compte de l'encombrement de l'oxygène.

Le modèle de déshydroxylation et de repositionnement des cations proposé par Brindley et Chang (1974) ne rend pas compte de la formation de micropores (Figure 3.5, reprise figure 8.90a). Dans ce modèle, le déplacement des cations est limité à un réajustement autour de sa position d'origine et le mécanisme de déshydroxylation peut être considéré comme homogène. **Pour créer des micropores, tout en conservant l'équidistance basale du feuillet de base à 14Å, des migrations à plus grande échelle sont nécessaires.** Il apparaît donc qu'un mécanisme de déshydroxylation hétérogène est plus approprié pour décrire la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite.

Dans ce modèle, on considère que l'aluminium octaédrique ne participe pas aux mouvements de migration et qu'il continue à compenser le défaut de charge tétraédrique du feuillet 2:1. Dans ces conditions, la déshydroxylation du feuillet hydroxyde peut être décrite de la manière suivante (le fer n'est pas pris en compte) :



Les régions accepteuses sont donc appauvries en magnésium et oxygène, créant des micropores tandis que les régions donneuses sont enrichies de ces mêmes atomes. Dans ce contexte, l'environnement des plans tétraédriques est fortement modifié et des réajustements sont nécessaires afin d'ajuster la trame tétraédrique aux oxydes des régions donneuses comme accepteuses d'où l'évolution des spectres RMN du ^{29}Si . La structure ainsi obtenue (Figure 8.90b) est fortement différente de celle proposée par Brindley et Chang (1974).

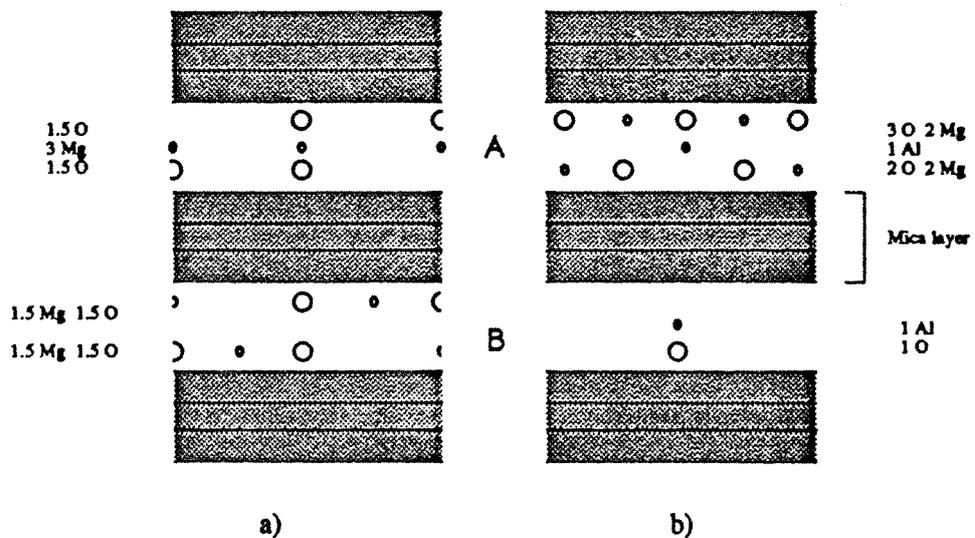


Figure 8.90 : Représentation schématique des structures obtenues après déshydroxylation du feuillet hydroxyde. a) modèle de Brindley, b) modèle proposé.

Afin de valider ce modèle, les diffractogrammes X des différentes structures ont été calculés. Les résultats sont présentés figure 8.91 et comparés au spectre expérimental de la chlorite verte calcinée à 600°C (spectre d). La structure proposée par **Brindley et Chang conduit au spectre a**. Celui ci ne rend pas compte de la surstructure à 28Å. Lorsque l'on calcule le spectre selon le mécanisme proposé ci-dessus en tenant compte d'une interstratification régulière des deux types de feuillets (régions donneuses et accepteuses notées respectivement A et B figure 8.90) on obtient le spectre *c* (Figure 8.91). Deux raies à 27 et 9,4Å apparaissent. L'intensité de la première est cependant beaucoup plus importante que la raie à 14Å. Si dans ce modèle, on prend une interstratification irrégulière des structures A et B, c'est à dire en introduisant une probabilité conditionnelle de passage d'un feuillet de type A à un feuillet de type B, on peut faire diminuer l'intensité de la raie à 28Å. Le spectre *b* de la figure 8.91 a été calculé en prenant $P_{A/B}=0,8$. Ce spectre est proche du spectre expérimental ; la réflexion à 9,4Å devient large et de plus faible intensité.

N.B. Ces spectres ont été calculés en considérant le fer dans les différents feuillets mais sans tenir compte des modifications de géométrie des tétraèdres.

Le modèle proposé permet donc de rendre compte des transformations structurales observées par diffraction des rayons X. De plus, en tenant compte de l'équidistance à 14Å du feuillet 2:1 et de l'encombrement de l'oxygène des plans basaux des feuillets 2:1, il est possible de déduire l'ouverture théorique des micropores formés dans les régions accepteuses des feuillets hydroxydes : la valeur obtenue est 0,55 nm. Les valeurs calculées à partir des isothermes d'adsorption d'argon sont 0,6 et 0,7 nm. Compte tenu des hypothèses nécessaires aux calculs des tailles de pores à partir des isothermes d'adsorption, on peut considérer que les micropores d'ouverture 0,6 nm (P1) correspondent aux micropores théoriques. On a montré que tout le volume microporeux n'est pas accessible à l'argon, il y a donc des micropores (Po) d'ouverture inférieure ou égale à celle des micropores P1. Les micropores d'ouverture 0,7nm (P2) peuvent provenir de zones de déformation des feuillets.

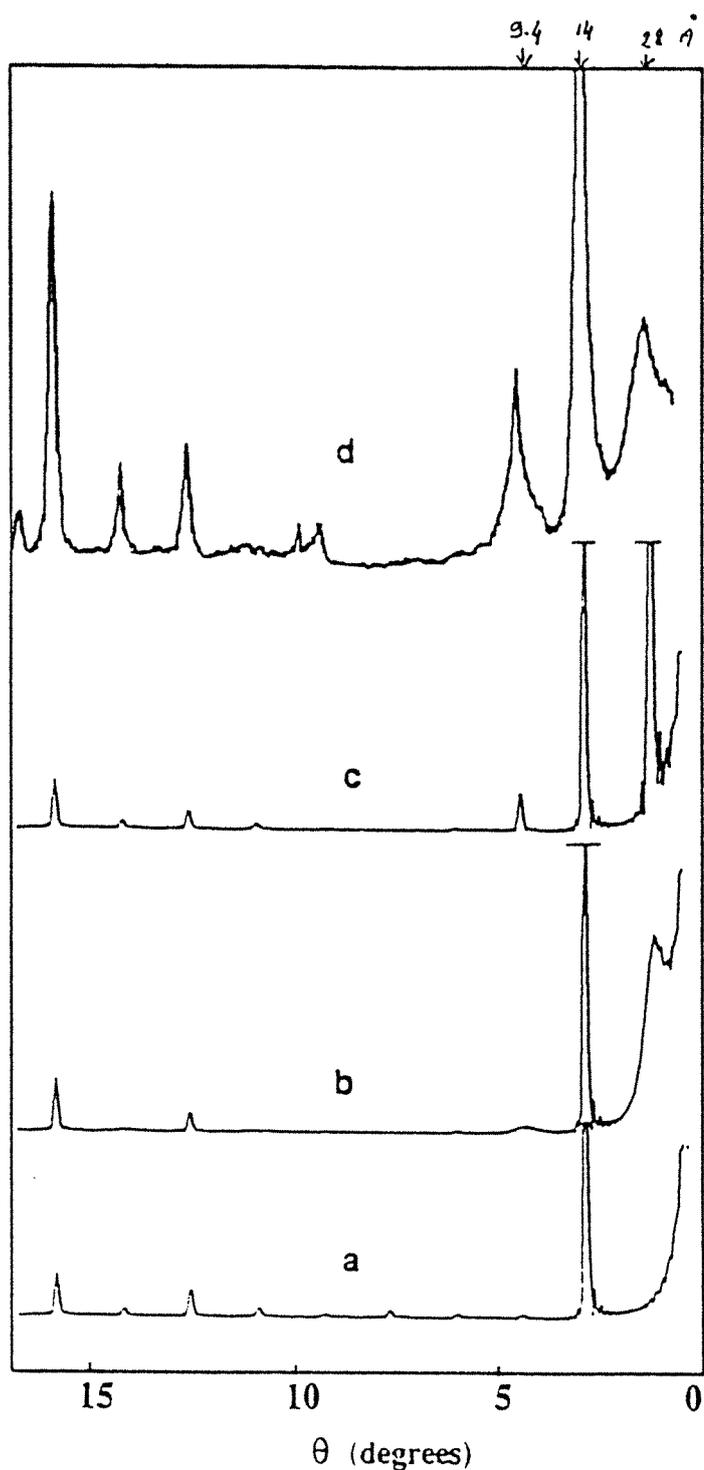


Figure 8.91 : Comparaison entre les diffractogrammes X expérimentaux et calculés de la chlorite déshydroxylée : a) modèle de Brindley et Chang (1974) (interstratifié régulier), b) modèle proposé avec $P_{A/B}=0,8$ (interstratifié irrégulier), c) modèle proposé avec $P_{A/B}=0,5$ (interstratifié régulier) et d) spectre expérimental de la Chlorite Verte calcinée à 600°C.

8.4.2. La déshydroxylation du feuillet 2:1 et la recristallisation

La déshydroxylation du feuillet 2:1 débute entre 700 et 750°C et provoque la fermeture de la microporosité. Au point de vue structural, les produits résultants sont fortement désordonnés et le degré de polymérisation des silicium est intermédiaire entre celui de la forstérite et celui de l'enstatite. Cet état désordonné a des conséquences non négligeables sur les propriétés physicochimiques des poudres calcinées : la solubilité des cations et le degré de coloration sont à leur maximum à cette température de calcination.

La recristallisation débute à partir de 800°C. La forstérite s'organise plus rapidement que l'enstatite et le spinelle. Cependant, les processus de recristallisation n'impliquent pas exactement aux trois phases classiquement citées à savoir forstérite, enstatite et spinelle : il existe une quatrième phase, au moins intermédiaire qui est la silice et qui s'exprime sous forme de quartz β entre 900 et 950°C. Cette phase siliceuse peut avoir deux origines : elle peut être directement exprimée par suite du mécanisme de déshydroxylation du feuillet 2:1, ou, comme cela a été évoqué, elle peut résulter de la dissociation de forstérite substituée en fer pour former de la silice et de l'hématite. Dans tous les cas, la silice réagit avec la forstérite pour former de l'enstatite.

La recristallisation provoque la formation d'une mésoporosité par diffusion d'ions vers des zones de croissance des cristallites élémentaires. Les pores ainsi formés ont une ouverture proportionnelle à 14Å et qui augmente entre 800 et 1100°C.

Ces données ne permettent pas de définir de manière univoque le mécanisme de déshydroxylation du feuillet 2:1. Différentes possibilités ont donc été analysées : pour cela, on appelle **D**, les feuillets auxquels sont associées les **régions donneuses** de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde et **A** ceux associés aux **régions accepteuses** de cette réaction. On utilisera les principes suivants :

- bien que selon l'axe z, il n'existe pas de frontières véritables entre feuillets A et D, on considèrera que chaque domaine peut réagir de manière séparée.

- le résultat de la déshydroxylation entraîne la formation de forstérite, enstatite et spinelle et qu'aucune de ces phases ne peut être absente. La seule phase supplémentaire tolérée est la silice : par exemple, on rejette le cas du mécanisme de déshydroxylation hétérogène où les régions donneuses se trouvent dans les feuillets D et les régions accepteuses dans les feuillets A car cela implique la formation de MgO dans les entités D.

- le même mécanisme de réaction intervient au sein de chaque domaine ; il ne peut pas y avoir déshydroxylation hétérogène dans un domaine élémentaire.

Dans ces conditions, deux mécanismes peuvent intervenir :

I : un mécanisme de déshydroxylation homogène au sein de chaque domaine ;

II : un mécanisme de déshydroxylation hétérogène pour lequel les feuillets **A** correspondent aux **régions donneuses** et les feuillets **D** aux **régions accepteuses**.

Les solutions obtenues en considérant une maille de chlorite par domaine sont présentées dans le tableau 8.38. Le mécanisme I conduit à deux solutions dont la première (I a) doit être rejetée car elle exclut la formation d'enstatite. Le mécanisme II conduit à trois solutions acceptables. On remarque que les domaines D sont riches en forstérite tandis que **dans tous les cas, il apparaît de la silice au sein des domaines A**. Cette silice n'est en général pas exprimée. La recombinaison de cette dernière avec la forstérite conduit à l'expression minéralogique théorique.

En considérant que les intensités des réflexions X de la forstérite sont proportionnelles à la quantité de forstérite, le rapport des intensités entre 900 et 1100°C est compris entre 1,3 et 1,5. Le rapport entre les quantités calculées et théoriques de forstérite est de 1,5 pour les solutions I b et II b et de 1,25 pour la solution II c.

Finalement, plusieurs solutions sont possibles. De plus, les mécanismes proposés sont relativement simplistes et ne tiennent pas compte de la complexité des arrangements développés à l'issue de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde.

Méca.	Domaine A $\text{Al}_2\text{O}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2]_2$			Total			Domaine D $\text{Mg}_8\text{Al}_2\text{O}_{10}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2]_2$		
	E	Fo	Si	E	Fo	Si	E	Fo	Si
Théo.				8	4	0			
I a	0	2	4	0	8	4	0	6	0
I b	4	0	2	4	6	2	"	"	"
II a	1	2	3	2	7	3	1	5	0
II b	3	1	2	4	6	2	"	"	"
II c	5	0	1	6	5	1	"	"	"

Tableau 8.38 : Calcul de norme minéralogique théorique dans les différents domaines de la chlorite à l'issue de la déshydroxylation du feuillet 2:1. E : enstatite, Fo = forstérite, Si = SiO₂. Le spinelle, deux unités par domaine, n'est pas pris en compte dans ce tableau.

8.4.3. Conclusions

Un mécanisme de **déshydroxylation hétérogène du feuillet hydroxyde** permet de rendre compte des propriétés structurales et texturales des chlorites magnésiennes calcinées entre 500 et 700°C. En ce qui concerne, la déshydroxylation du feuillet **2:1**, **plusieurs mécanismes** peuvent être évoqués. Les mécanismes extrêmes (mécanismes homogènes et hétérogènes) montrent que dans tous les cas, **il apparait des domaines au sein desquels se forment de la silice.**

9. COMPORTEMENT DES SYSTEMES MULTIPHASES

Les premières parties de ce mémoire traitent essentiellement du comportement thermique de systèmes monominéraux ou considérés comme tels. Il convient maintenant de déterminer si les différentes phases minérales peuvent développer, entre elles, des réactions particulières.

Bell (1981) a montré qu'à l'issue de cuissons à 1200 et 1450°C, les phases minérales obtenues à partir de mélanges talc-chlorites sont identiques à celles obtenues par mélange mécanique des deux minéraux calcinés séparément. En est-il de même à plus basse température ? La première partie de ce chapitre aura donc pour but d'analyser la cristallographie des produits de transformation des mélanges binaires talc - chlorite.

Dans la deuxième partie, un troisième constituant, jusque là ignoré, sera ajouté aux systèmes talc - chlorite : la dolomie. Il s'agira de déterminer si sa décarbonatation est influencée par la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et/ou si ce carbonate modifie le comportement du talc et de la chlorite à haute température.

Finalement, et ce sera la partie la plus importante, on analysera l'influence de constituants extérieurs au système talc - chlorite - dolomie. Deux types de produits seront considérés :

- les adjuvants de fusions classiquement utilisés en céramique tels que phosphates, borates fluorures... de métaux alcalins ;
- l'hydroxyde et le carbonate de magnésium dont l'apport peut se révéler intéressant quant à la minéralogie finale des produits de recristallisation du talc.

9.1. Les mélanges talc - chlorite

9.1.1. Observations préliminaires : le mélange 00C

L'identification de comportements particuliers dans le cas de mélanges binaires talc-chlorite s'est avérée assez délicate dans la mesure où :

- les analyses thermiques présentent des profils classiques (Figures 6.1 et 6.5);
- les spectres de diffraction de rayons X ne montrent pas d'apparition de phases inattendues (Figures 9.1 a et b et 9.2 a);
- les résultats d'interférométrie IR en réflexion diffuse (Figure 9.2 b) sont interprétables à partir des résultats obtenus sur le talc et la chlorite séparément (la fenêtre 1000 - 600 cm^{-1} reste délicate à interpréter à cause de la multiplicité des bandes détectées par cette méthode).

Quelques décalages de température peuvent être observés comme cela a été démontré dans le chapitre 6. Cependant, l'analyse plus approfondie de l'évolution des profils de diffraction des rayons X met en évidence un comportement singulier de la forstérite entre 1000 et 1100°C : l'ensemble des raies caractéristiques de la forstérite et notamment la raie 130 diminuent fortement entre 1000 et 1100°C. On peut noter que les spectres IR obtenus par transmission sur le 0083 indiquent aussi la disparition de la bande ν_3 (890 cm^{-1}) des groupements Si-O de la forstérite entre 1000 et 1100°C (Figure 7.7) ; les résultats de RMN sur ces mêmes échantillons indiquent la tendance à la disparition de la forstérite (Figure 7.16).

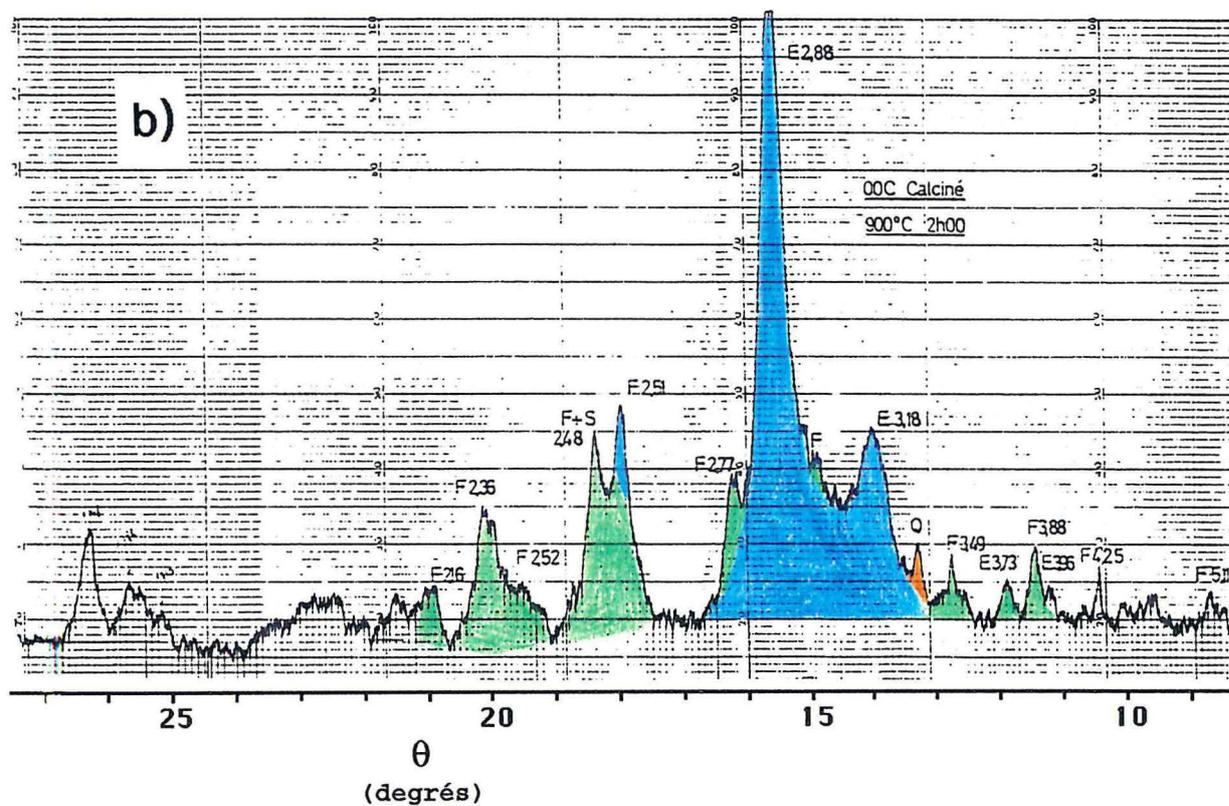
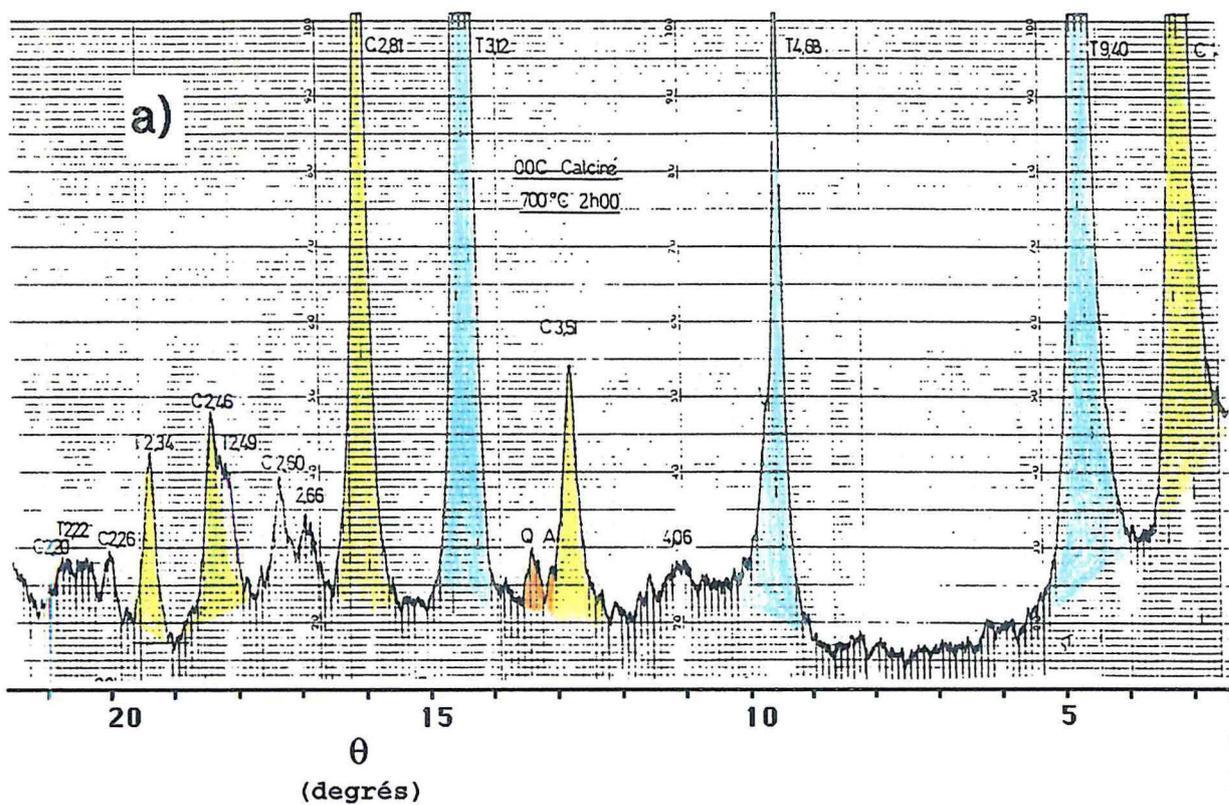


Figure 9.1

a) : diffractogramme X du mélange 00C, 600°C, 2h00.
b) : diffractogramme X du mélange 00C, 900°C, 2h00.

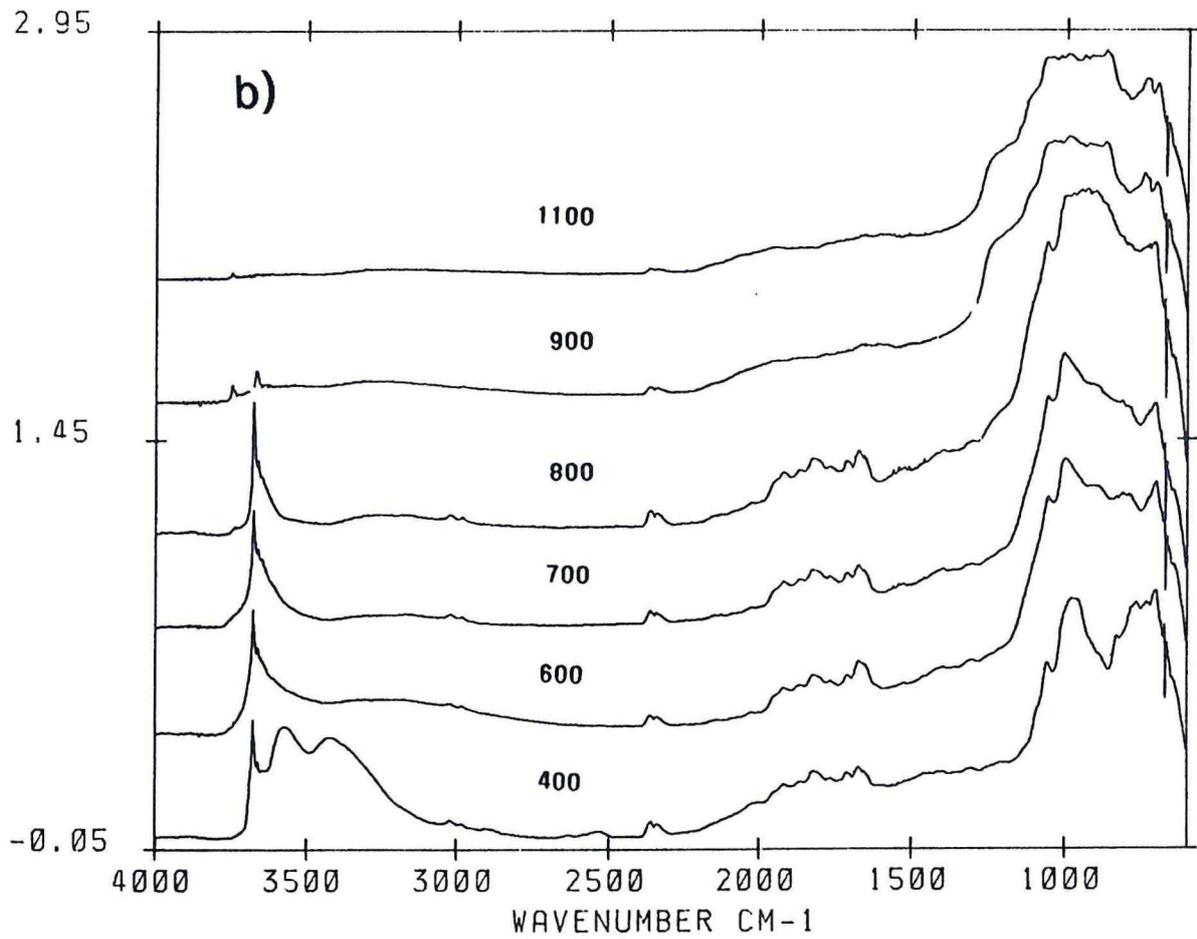
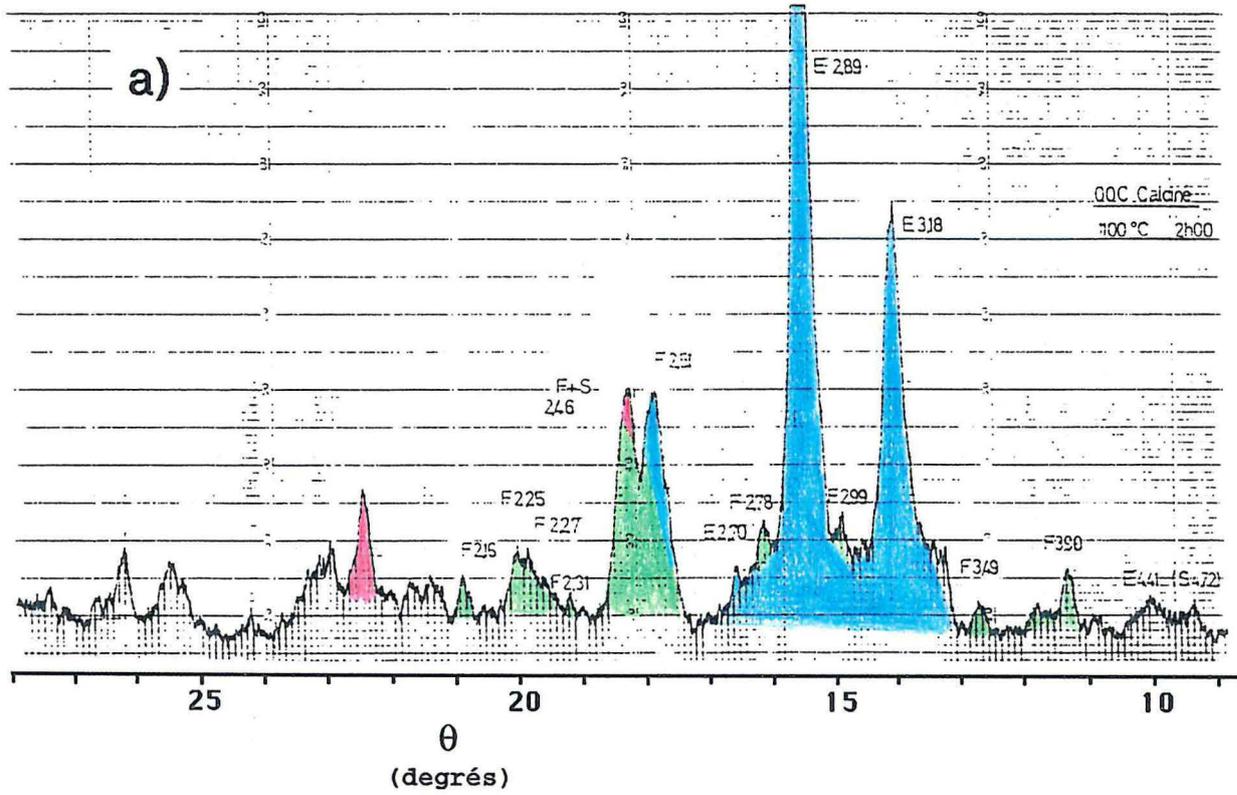


Figure 9.2 a) : diffractogramme X du mélange 00C, 1100°C, 2h00.

b) : Interférogrammes obtenus par réflexion diffuse de la série 00C calcinée.

Il semble donc que des réactions interviennent à haute température. Afin de confirmer ce phénomène et de s'affranchir d'éventuels artefacts liés à la nature du brut utilisé, l'étude d'un mélange talc chlorite a été effectuée en réalisant un mélange mécanique des bruts 0083 et CN et en comparant les résultats obtenus avec la combinaison de ceux obtenus sur les bruts de départ.

9.1.2. Comportement thermique du mélange 50% 0083 + 50% CN

9.1.2.1. Introduction

La premier test réalisé sur ce mélange est l'analyse thermique. L'analyse thermogravimétrique différentielle est présentée figure 9.3. Conformément aux résultats obtenus chapitre 6, dans le domaine de température de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, cette courbe n'est pas comparable à celle calculée à partir de la demi somme des courbes réalisées sur les bruts séparés. Par contre, on peut estimer que dans la zone de déshydroxylation du talc et du feuillet mica de la chlorite, le profil est le même pour le mélange et le thermogramme calculé. Les variations observées vers 920°C peuvent résulter d'artefacts liés au calcul des thermogrammes dérivés.

L'ensemble des calcinations entre 400 et 1000°C ont été effectuées comme pour les autres échantillons (Tableau 5.8). Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X, spectrométrie IR et UV-Visible.

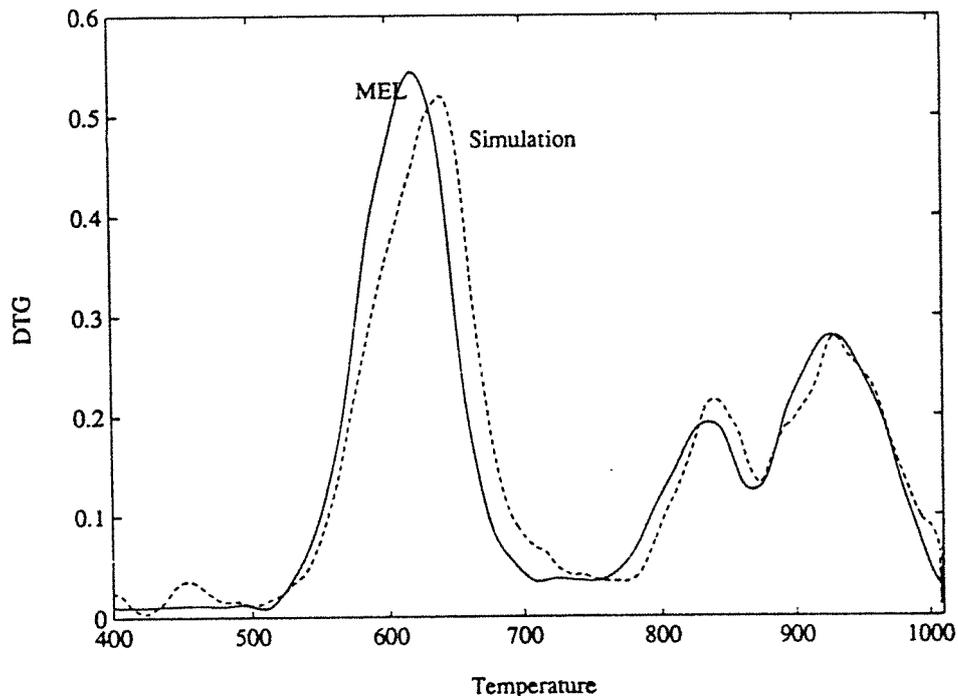


Figure 9.3 : Comparaison entre l'analyse thermogravimétrique différentielle de l'échantillon composé de 50% CN et 50% 0083 (Mel) et de la demi somme des DTG obtenues sur les produits séparés. 2°/mn.

9.1.2.2. Spectroscopie InfraRouge

Jusqu'à 750°C, aucune différence significative n'est observée entre les résultats obtenus par calcination du mélange et ceux obtenus par addition des résultats obtenus sur les bruts (Figures 9.4 a et b). A haute température (Figures 9.4 c et d), la comparaison n'est plus possible entre 1100 et 600 cm⁻¹ : il y a donc bien des réactions à l'état solide lorsque des particules d'origine talqueuse sont en présence de particules d'origine chloriteuse.

9.1.2.3. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la série montrent que le comportement de la chlorite reste identique à celui observé pour la chlorite seule : transformation entre 450 et 550°C (Figures 9.5 a et b), stable jusqu'à 700°C puis deuxième transformation entre 700 et 750°C qui est terminée à 800°C (Figures 9.6 a et b). Les phases de recristallisation de la chlorite n'apparaissent qu'à 850°C (Figure 9.7.a). En ce qui concerne le talc, il semble que la déshydroxylation ne débute pas avant 800°C mais entre 800 et 850°C (Figures 9.6.b et 9.7 a et b), c'est à dire lorsque la transformation de la chlorite est terminée ; la déshydroxylation du talc est terminée à 900°C.

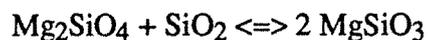
L'intensité de la raie (130) de la forstérite, comme cela a été observé pour le mélange 00C, diminue à haute température (Figures 9.7.b et 9.8 a et b). Cette diminution apparaît à partir de 1000°C. Comme dans le cas de chlorite et de talc purs, c'est à 1100°C que le meilleur état cristallin de l'enstatite est observé.

9.1.2.4. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres obtenus en interférométrie UV-Visible sont intermédiaires entre ceux obtenus à partir des échantillons initiaux de talc et de chlorite. La demi somme des spectres réalisés sur les bruts est comparable aux spectres expérimentaux (Figures 9.9 à 9.11). Si la position et l'intensité des pics relatifs au fer (III) sont compatibles, il existe cependant quelques différences liées aux effets de transferts électroniques ligand-métal. On remarquera que, à 1100°C, la superposition du spectre expérimental avec le spectre simulé est excellente. Il semble donc que le fer ne soit pas mobilisé spécifiquement lors des réactions "talc-chlorite".

9.1.3. Conclusions

La réaction talc-chlorite à haute température est donc confirmée. Cette réaction implique la forstérite qui comme l'ont montré Koltermann (1962) ainsi que Brindley et Hayami (1965) réagit avec la silice pour former de l'enstatite :



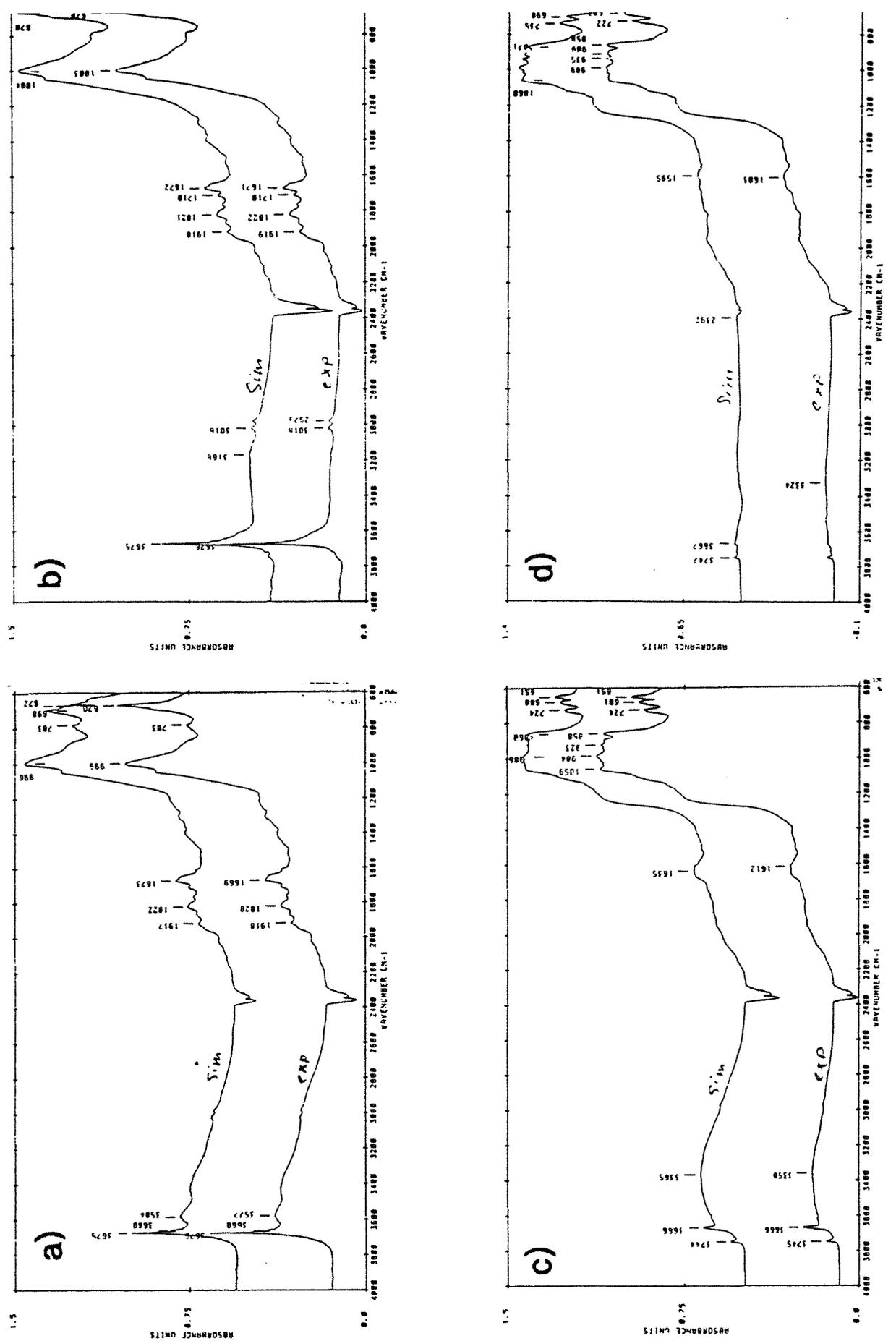


Figure 9.4 : Interférogrammes IR obtenus par réflexion diffuse sur la série MEL, comparaison entre les spectres expérimentaux et la demi somme des spectres obtenus sur les produits séparés après calcination à a) 500°C, b) 750°C, c) 900°C et d) 1100°C.

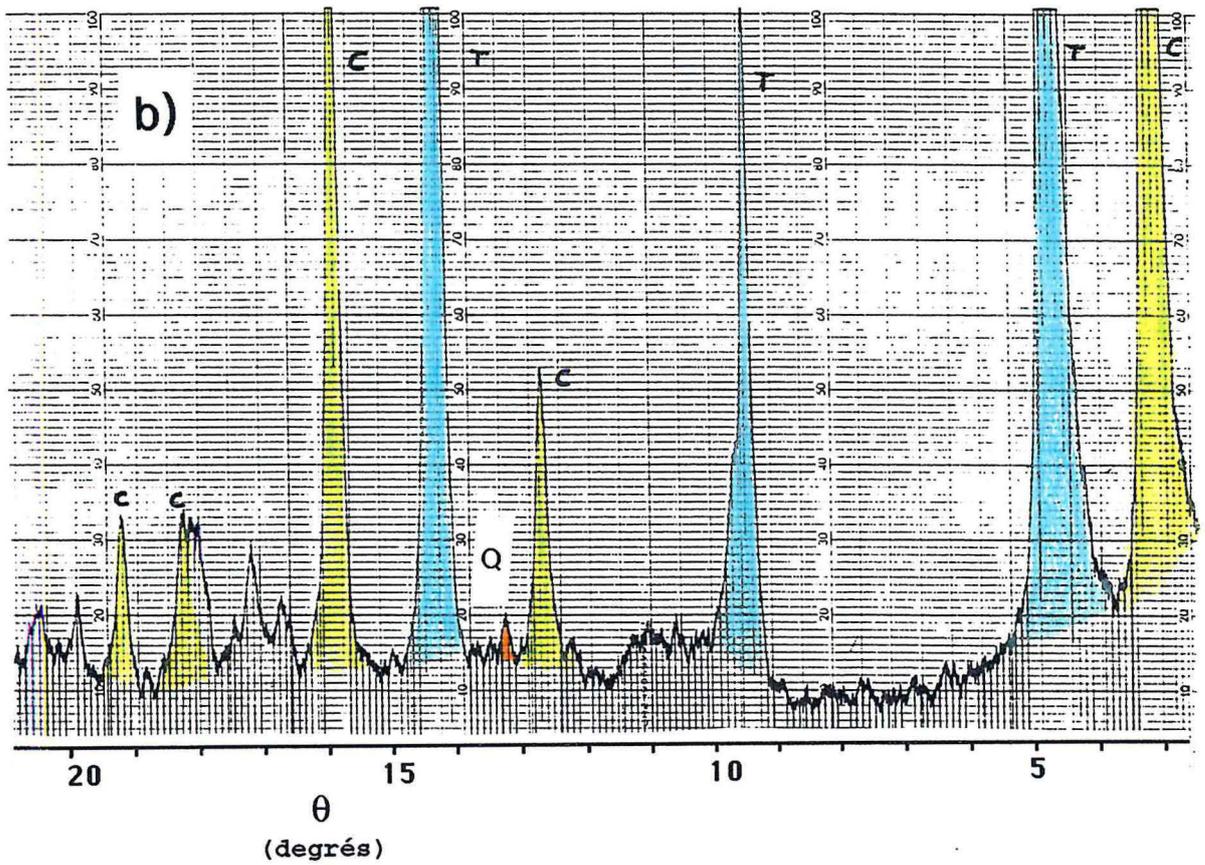
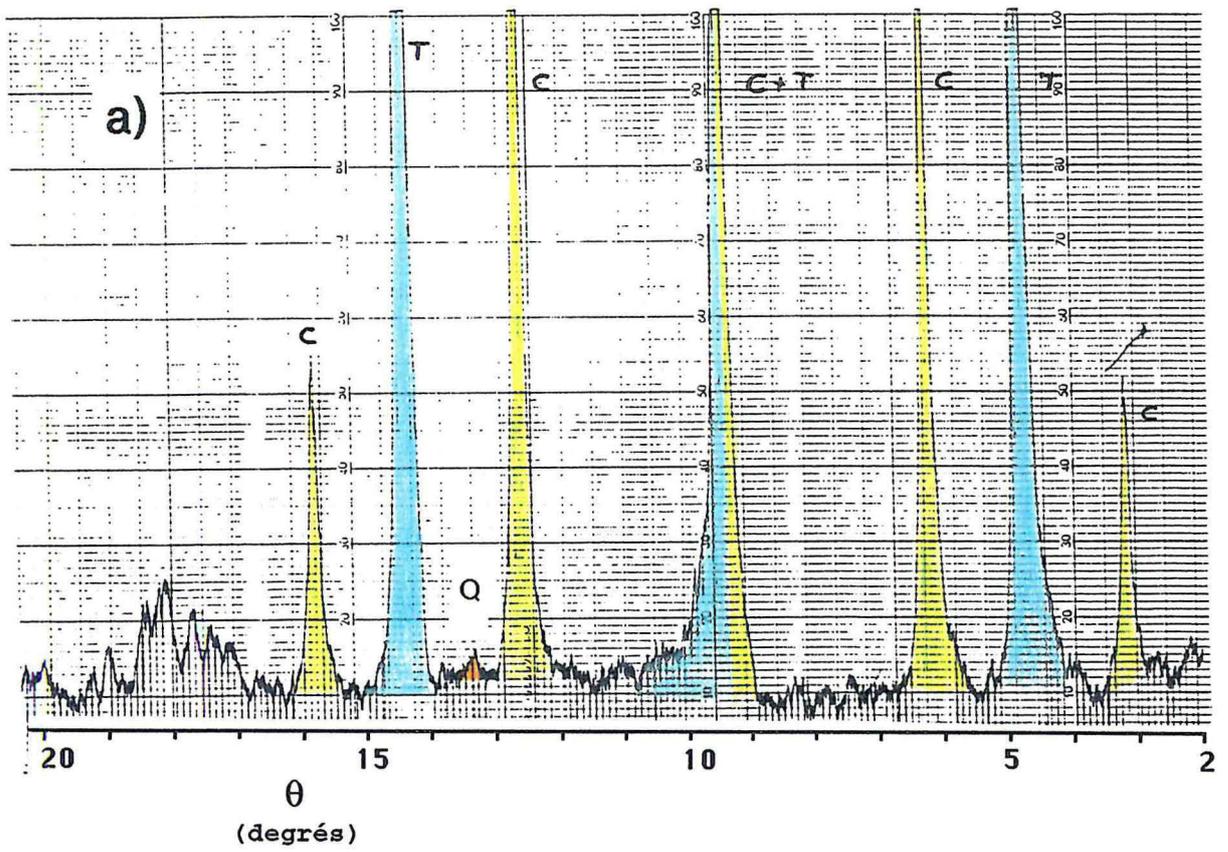


Figure 9.5 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 450°C et b) 550°C.

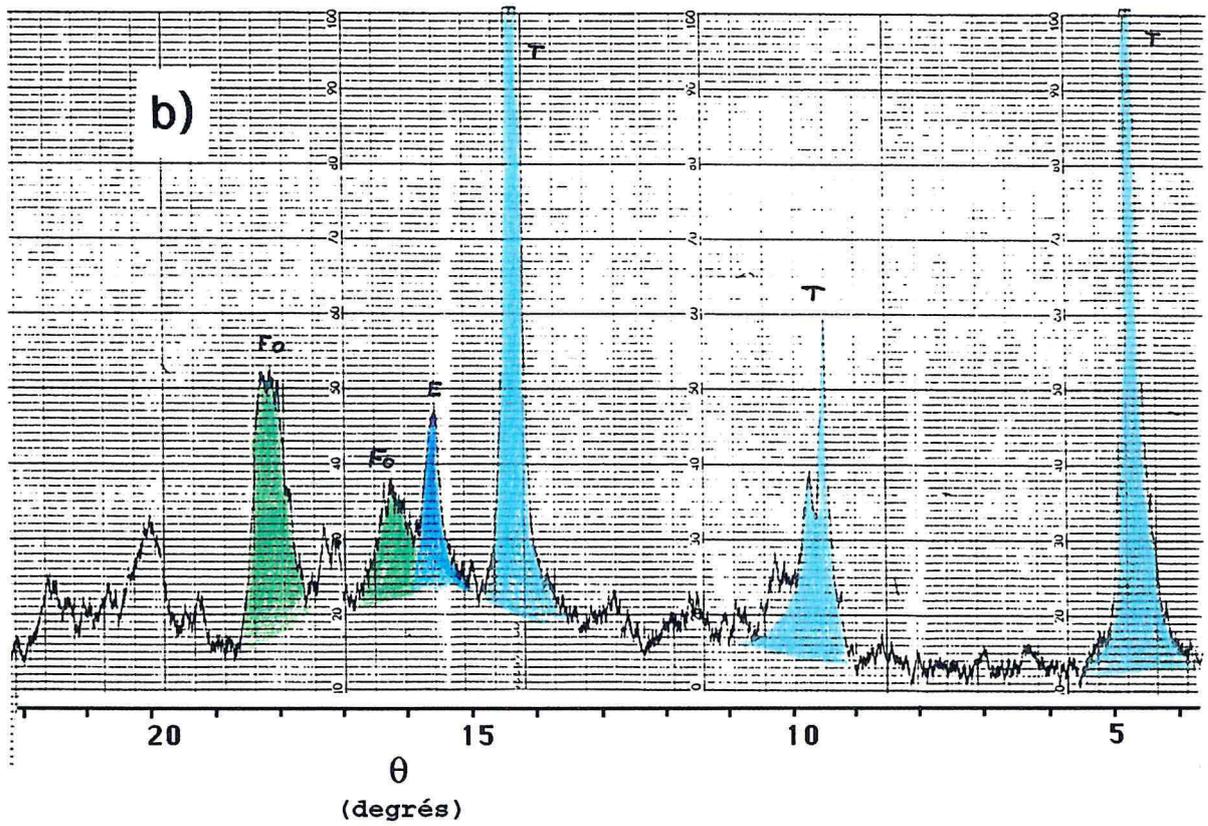
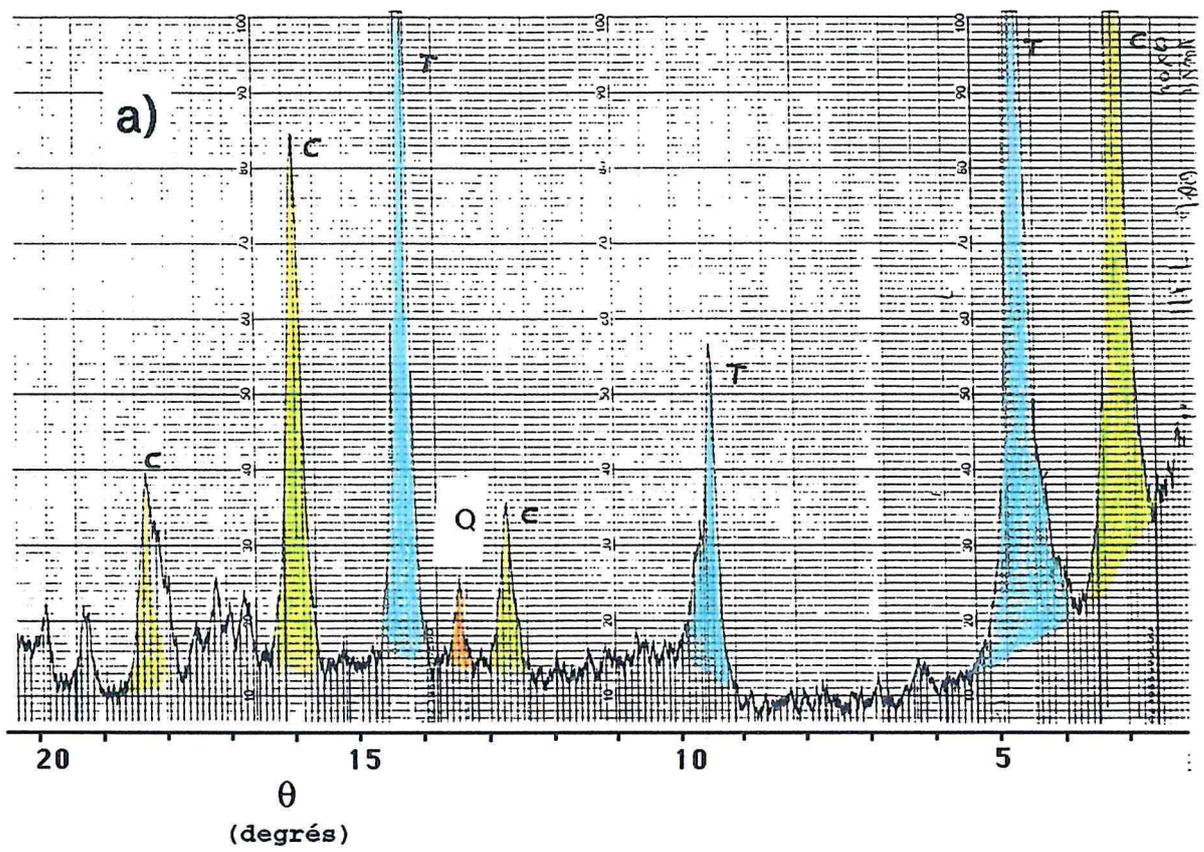


Figure 9.6 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 700°C et b) 800°C.

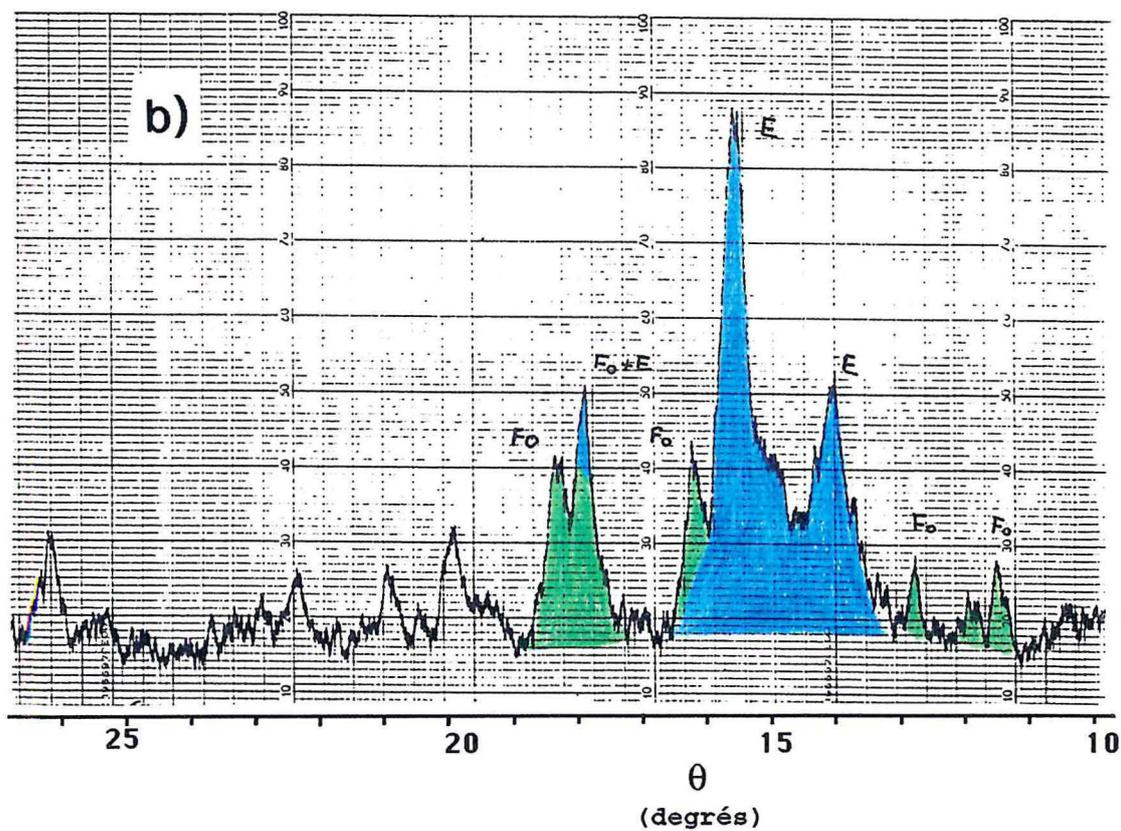
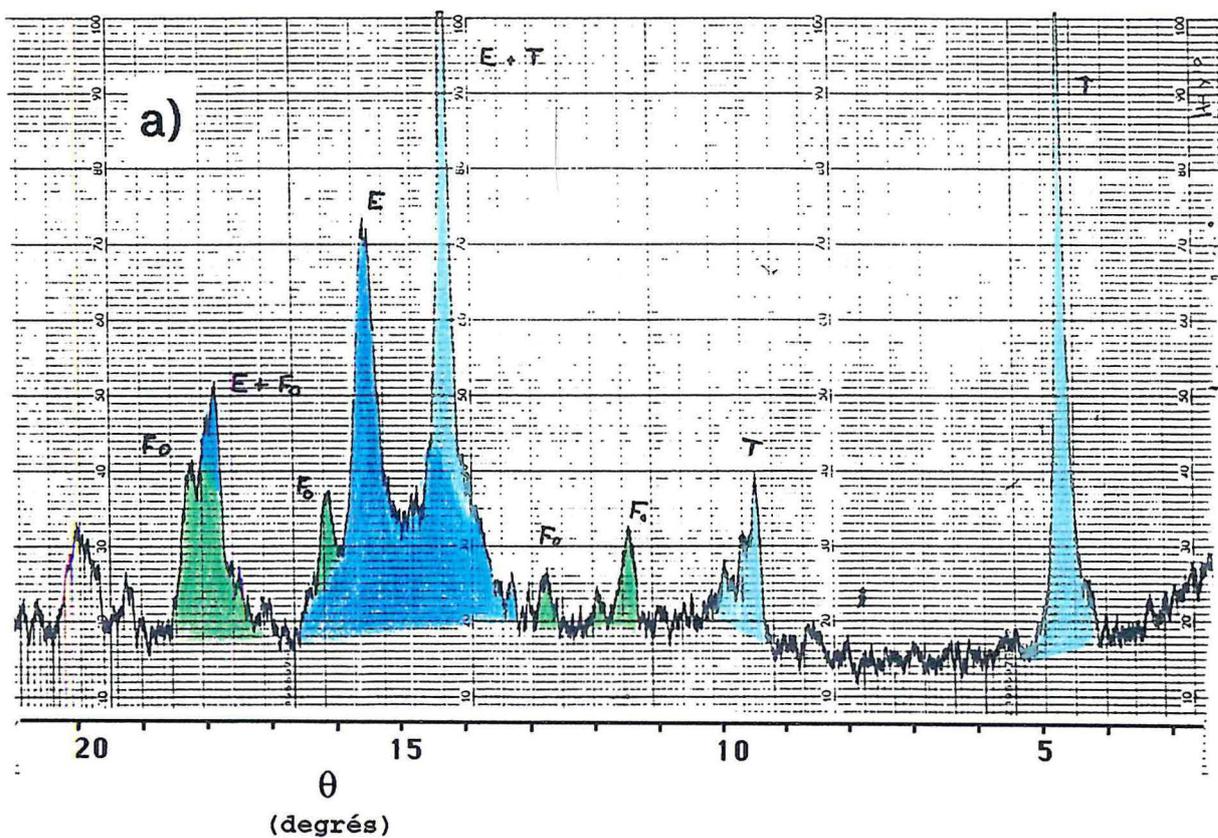


Figure 9.7 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 850°C et b) 900°C.

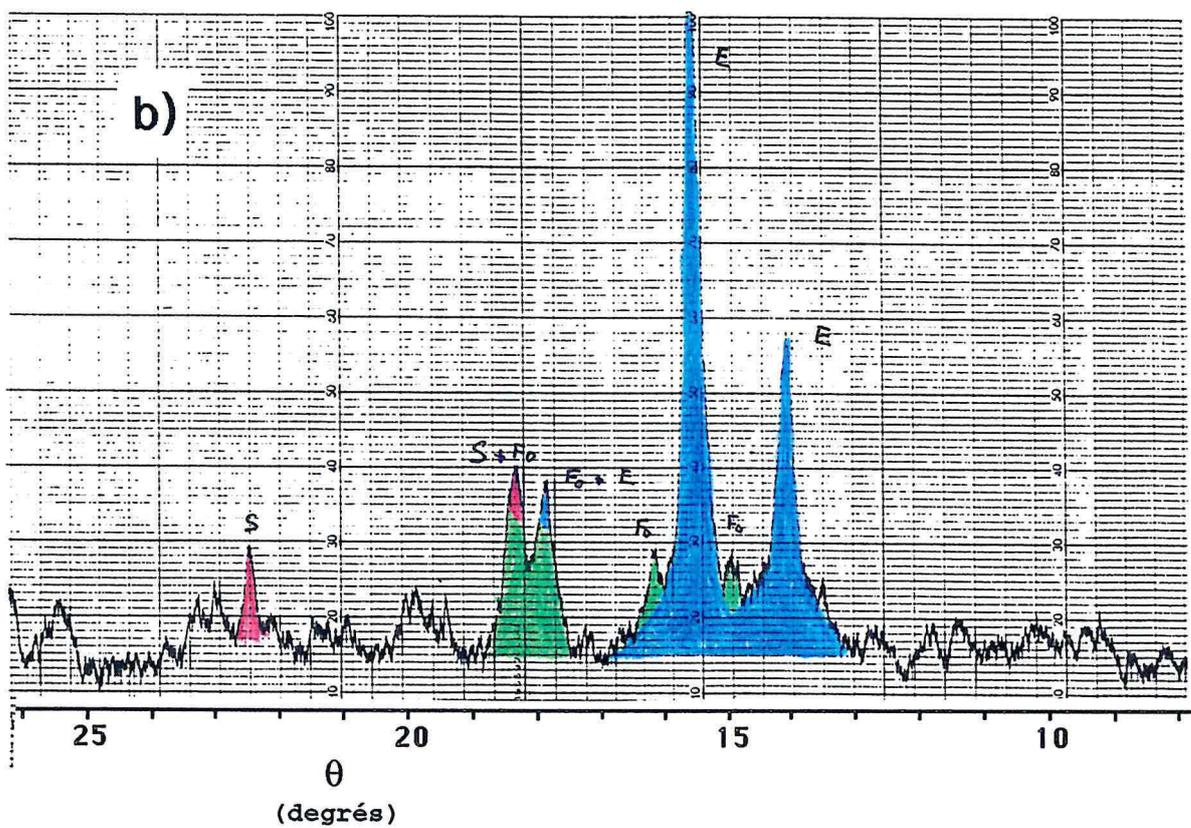
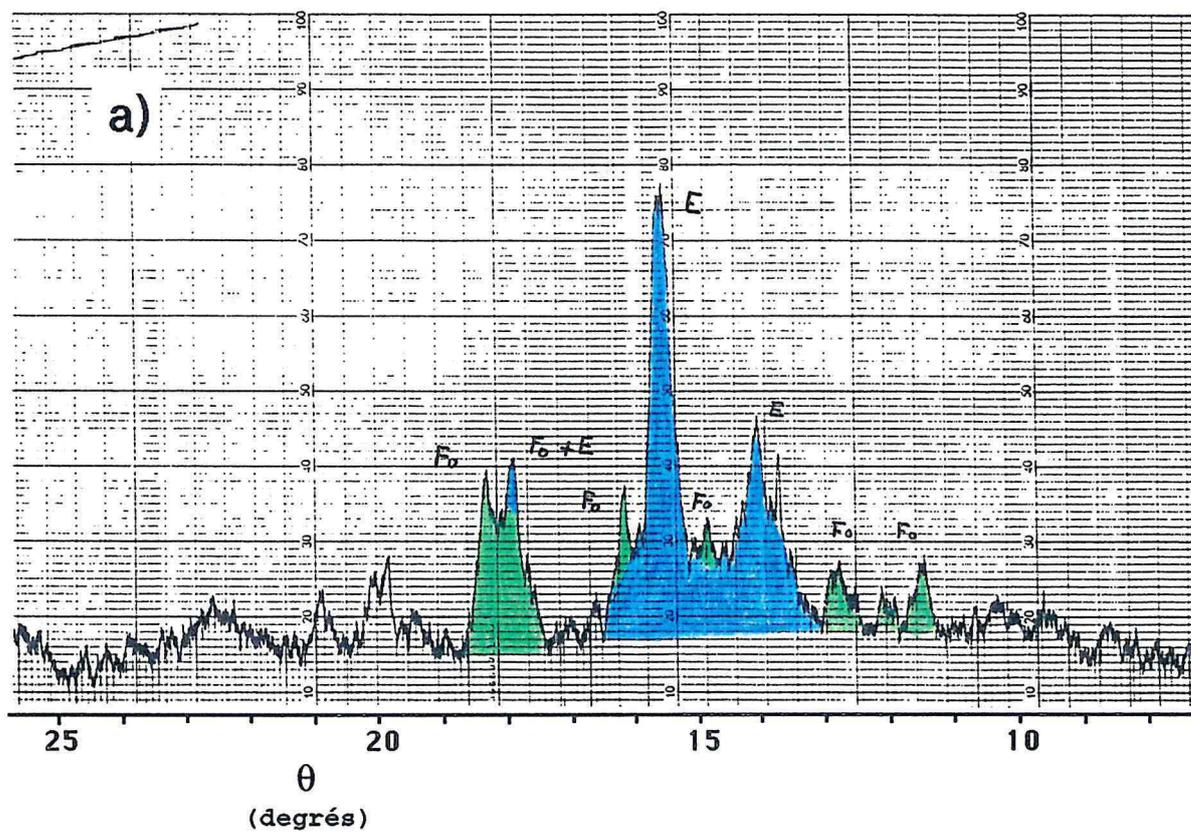


Figure 9.8 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 1000°C et b) 1100°C.

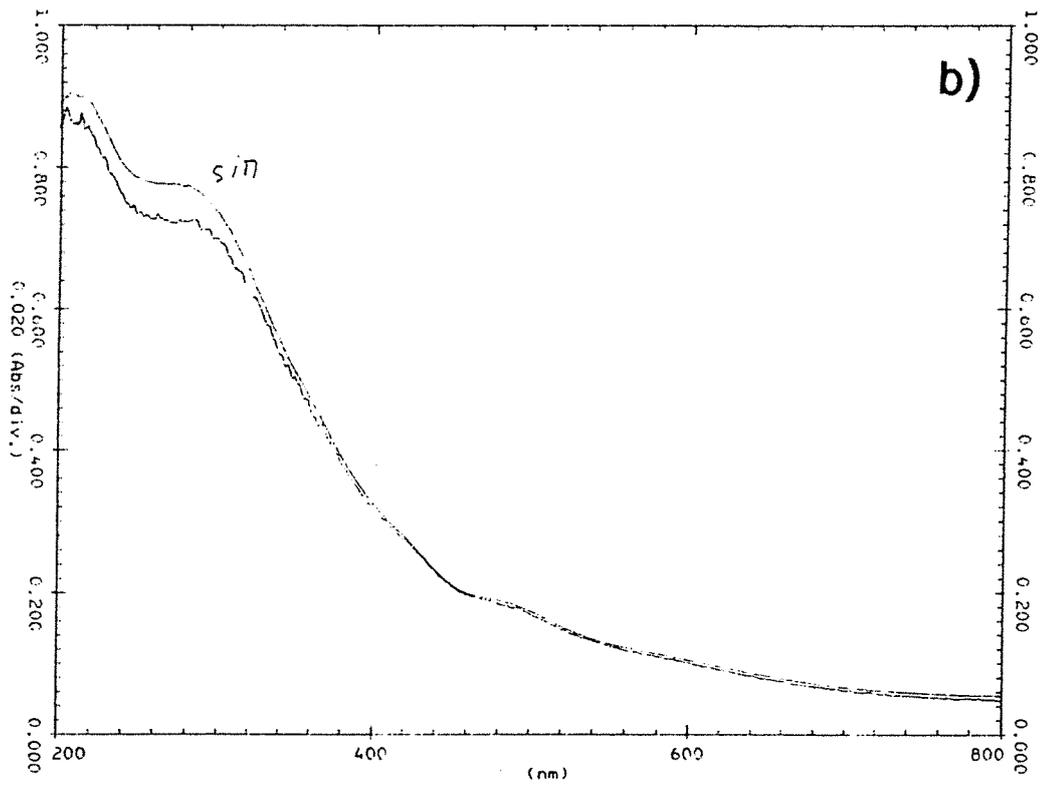
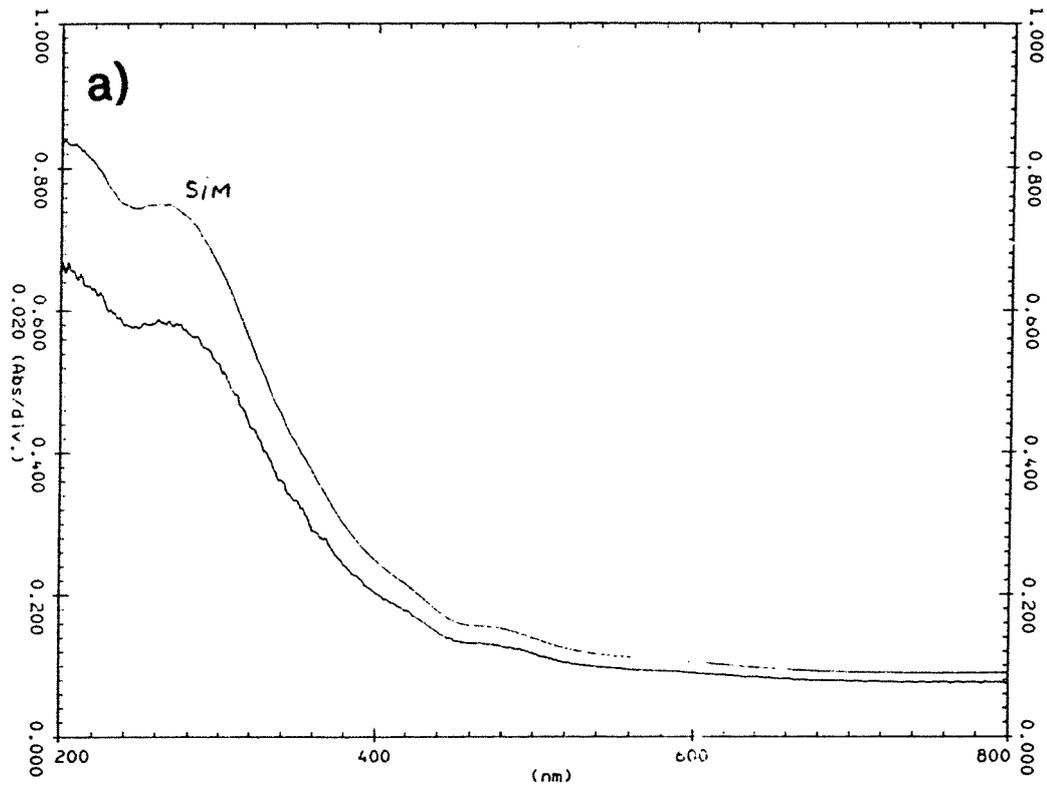


Figure 9.9 : Spectres UV-Visibles expérimentaux et simulés du mélange CN+0083 calciné à a) 600 et b) 750°C.

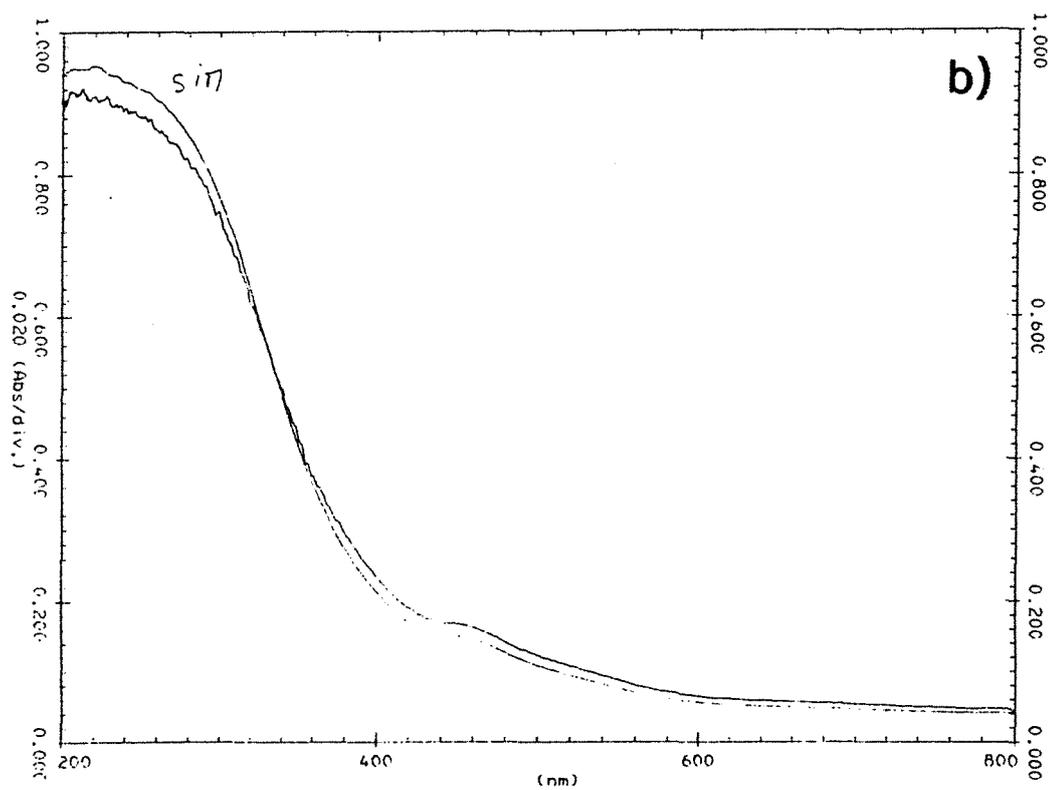
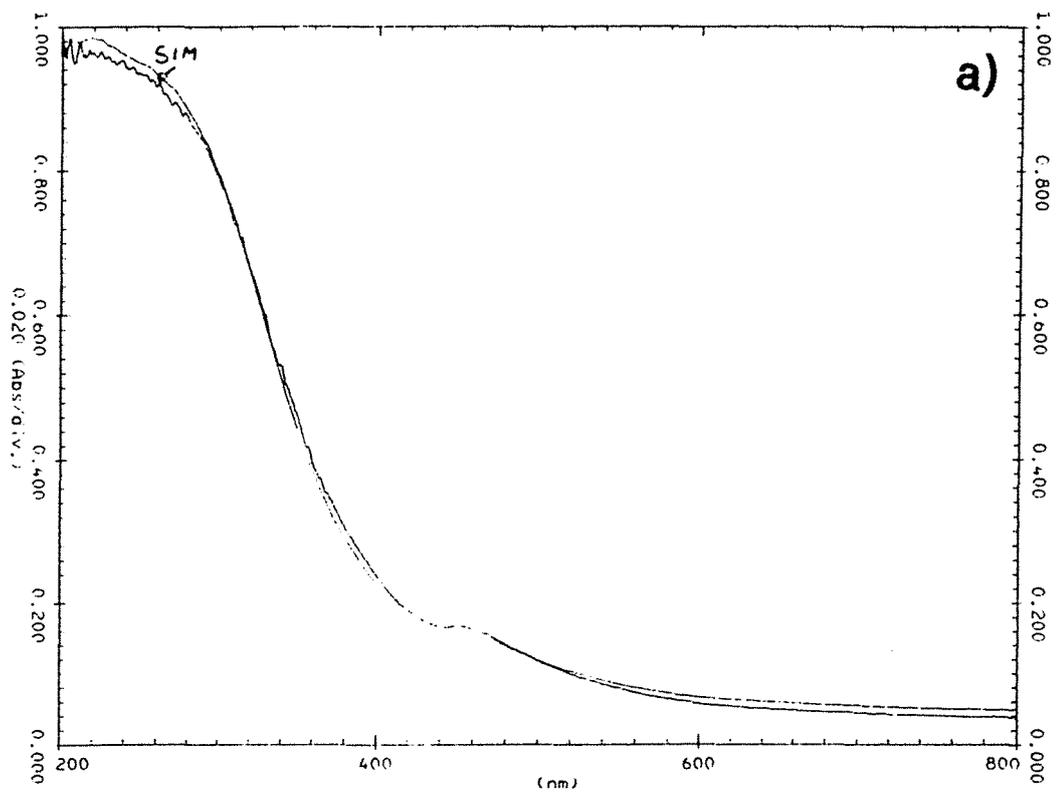


Figure 9.10 : Spectres UV-Visibles expérimentaux et simulés du mélange CN+0083 calciné à a) 900 et b) 1000°C.

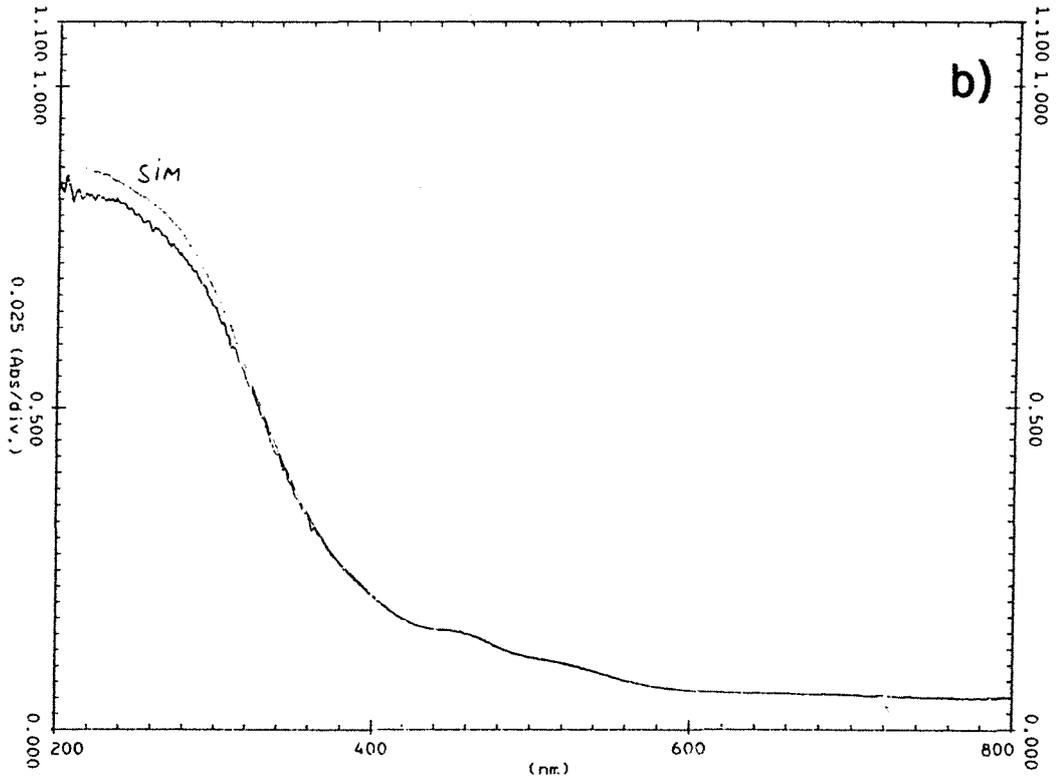
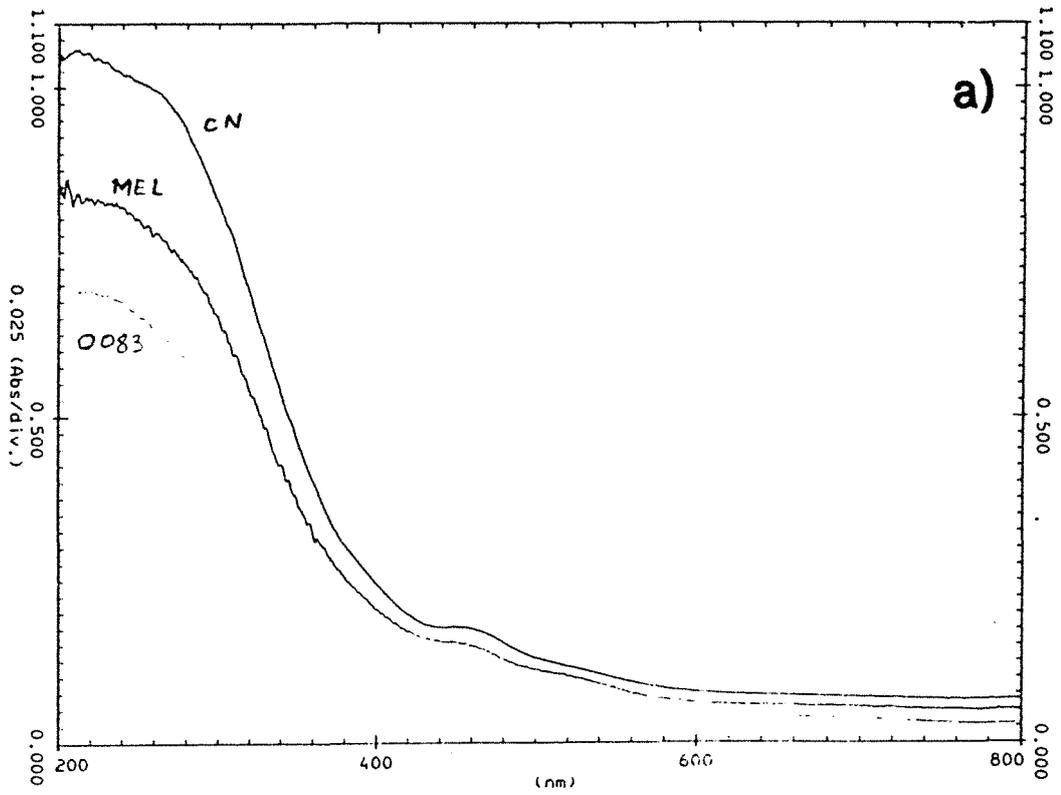


Figure 9.11 : Spectres UV-Visibles des échantillons calcinés à 1100°C. a) 0083, CN et MEL, b) spectres expérimental et simulé.

La spectroscopie UV-Visible montre que le fer n'est pas impliqué dans cette réaction ce qui indique son absence sous forme de Fe^{3+} en impureté dans la forstérite, les forstérite ferrifères ayant déjà réagi pour former de la silice et de l'hématite.

Du point de vue de la couleur, l'ensemble des caractéristiques obtenues sont intermédiaires entre celles des deux bruts jusqu'à 750°C. A partir de cette température, il semble que ce soit la couleur de la chlorite qui impose sa couleur au mélange (Figures 5.12 a et b).

Si la réaction entre la forstérite et la silice à 1100°C à l'avantage de simplifier considérablement la minéralogie du système, elle a pour défaut, non négligeable, de favoriser le frittage de la poudre. La surface spécifique du mélange 00C passe de 3 m²/g (brut à 1000°C) à 2 m²/g (1100°C) ; la surface spécifique d'un mélange talc - chlorite d'un brut de type TLCB (60% chlorite) passe de 10 m²/g (brut) à 3 m²/g (1100°C). La variation de surface du mélange 00C est du même ordre de grandeur que celle observée pour le talc 0083. Pour les échantillons à forte surface initiale, il conviendrait de vérifier si le taux de frittage est effectivement influencé par la minéralogie initiale.

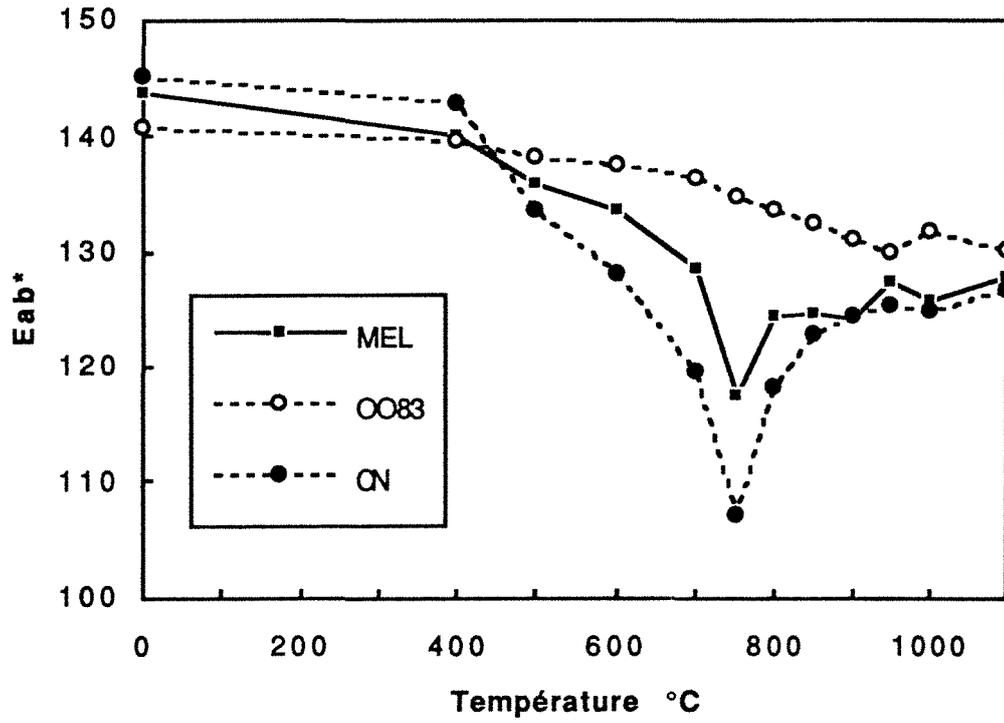
9.2. Les mélanges talc - chlorite - dolomie

Trois échantillons contiennent de la dolomie : CV, 00C et 0083. De plus, les talcs macrocristallins, d'origine géodique, peuvent contenir des carbonates.

9.2.1. L'interaction chlorite - dolomie

La détection du carbonate par analyse thermique est assez aisée grâce à son pic localisé vers 700°C quand son pourcentage reste faible. Cependant, la décarbonatation est un phénomène diffusif et, le début de la décarbonatation se superpose avec la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite (voir chapitre 6). Il convient donc d'analyser plus en détail les processus de déshydroxylation et de décarbonatation entre 500 et 750°C. Pour cela, le comportement de la dolomie a été étudié par analyse thermique à divers taux de dilution dans une matrice inerte puis en présence de chlorite.

a)



b)

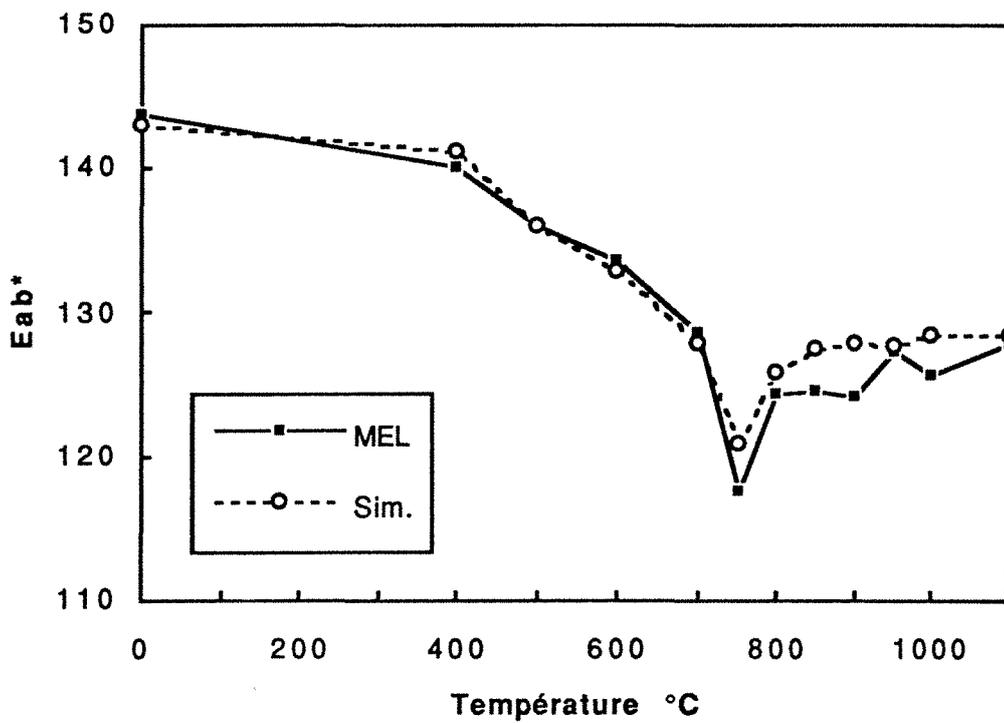


Figure 9.12 : Evolution du paramètre E_{ab}^* en fonction de la température. a) séries CN, 0083 et MEL. b) MEL et $(0083 + CN)/2$.

9.2.1.1. Comportement de la dolomie

La dolomie utilisée pour cette étude provient de la carrière de Sainte Colombe (Pyrénées Orientales) et a été coupée à 6 μ m. L'analyse thermique de cet échantillon est présentée figure 9.13. La décarbonatation est réalisée en plusieurs étapes. Celles-ci correspondent dans un premier temps à la décomposition du carbonate de magnésium qui se termine par un pic endothermique intense (725°C) puis, dans un deuxième temps, par la décarbonatation de CaCO₃. Lorsque l'échantillon est dilué dans une matrice de OOC calciné à 1100°C, les deux décarbonatations sont réalisées de manière continue et superposées. La température de fin de réaction (à peu de chose près, la température du maximum de la DTG) diminue quand le pourcentage de carbonate diminue (Figure 9.14.a). Cet effet est directement lié à la quantité de carbonate soumis à la réaction et non au taux de dilution comme le montre la figure 9.14.b.

En ne tenant compte que des points obtenus à faible taux de dilution (- de 20%), on peut tracer une droite qui exprime la température de fin de réaction en fonction de la quantité de carbonate analysé (Figure 9.15).

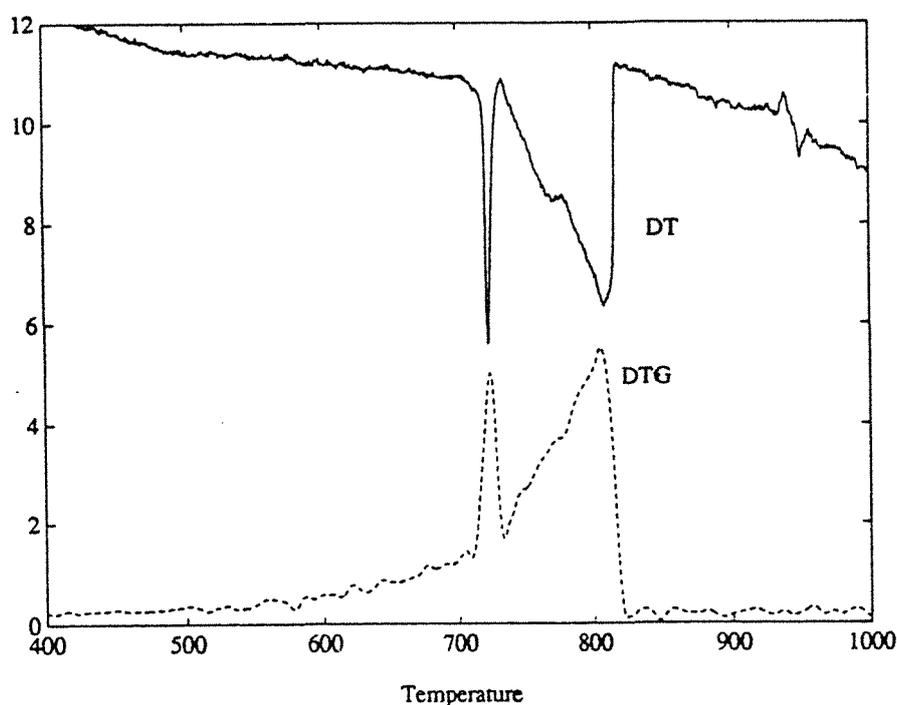


Figure 9.13 : ATD et DTG de la dolomie de Sainte Colombe (Ech D150). Prise d'essai 100mg, 2°/mn.

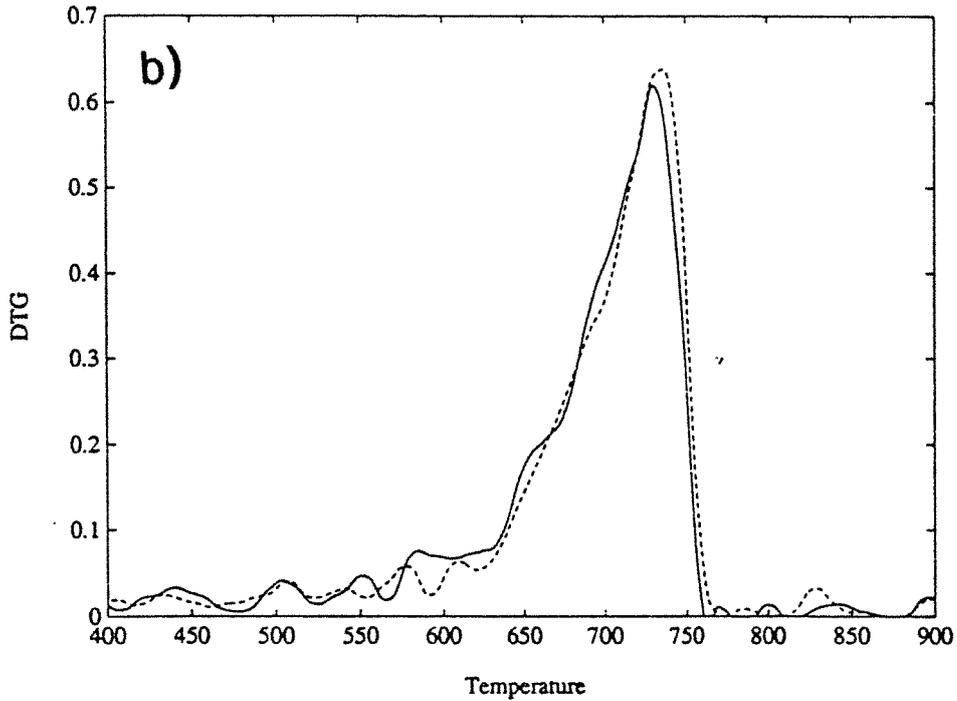
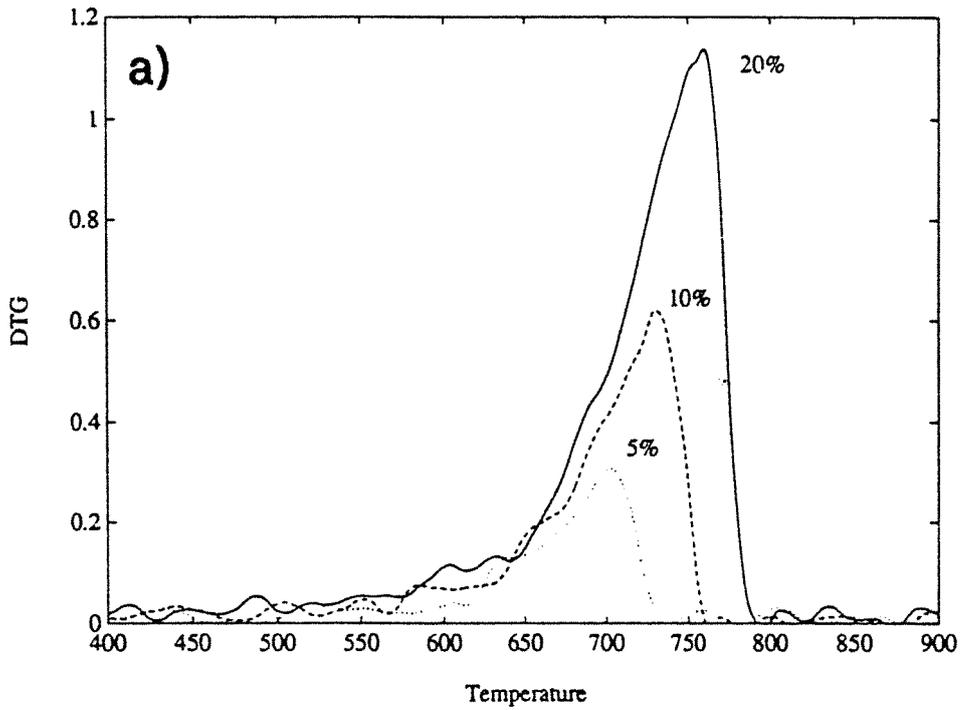


Figure 9.14 : DTG de la dolomie D150 a) diluée à raison de 5, 10 et 20% en masse dans du OOC 1100°C ; prise d'échantillon 200mg, 2°/mn ; b) trait plein 10% , 200 mg , trait pointillé 20% , 100 mg. 2°/mn.

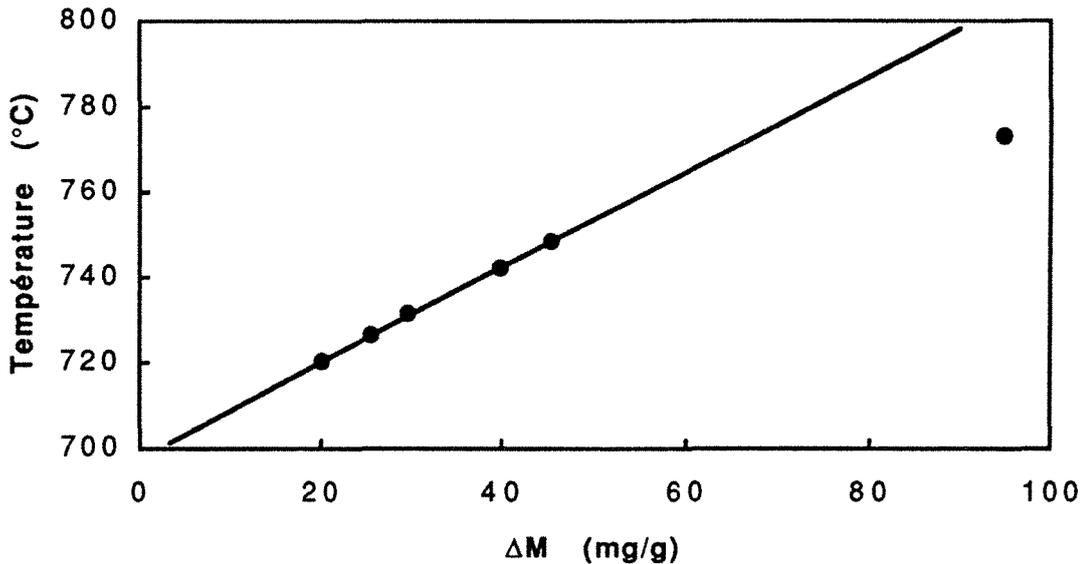


Figure 9.15 : Relation entre la température de fin de décarbonatation et la perte de masse enregistrée.

9.2.1.2. Application au mélange chlorite-carbonate

Un problème se pose quant à l'application de l'abaque réalisée ci-dessus : il n'est pas évident que les résultats numériques obtenus soient utilisables. En effet, en appliquant la relation au mélange 00C, on mesurerait une perte de masse de 2,0% alors que les mesures directes sont comprises entre 1,2% (10°/mn) et 1,4% (2°/mn). Il est donc évident que cet abaque surestime la quantité de carbonate.

Afin d'analyser plus en détail l'origine de cette surestimation, le 00C a été calciné dans diverses conditions (durée et température) puis analysé par thermogravimétrie (tableau 9.1). Les résultats obtenus sont reportés dans le diagramme T- ΔM de la figure 9.16.

Sur cette figure, trois comportements différents peuvent être observés :

- la perte de masse liée à la décarbonatation reste égale à la perte enregistrée sur le brut mais la température de fin de réaction diminue : ce sont les échantillons pour lesquels le feuillet hydroxyde n'est que partiellement ou pas déshydroxylé ;

- la perte de masse diminue en même temps que la température et les points sont disposés sur la droite d'étalonnage de la figure 9.15 (elle est de ce fait validée) : ce sont les échantillons pour lesquels le feuillet hydroxyde de la chlorite est totalement déshydroxylé ;

- la perte de masse atteint un palier où les températures de fin de décarbonatation sont faibles et en-dessous des températures théoriques données par l'abaque : ce sont des échantillons pour lesquels le feuillet hydroxyde de la chlorite est déshydroxylé, la dolomie décarbonatée. Ce carbonate observé pour ces échantillons évolués provient de la recarbonatation de l'ensemble sous forme essentiellement de carbonate de magnésium.

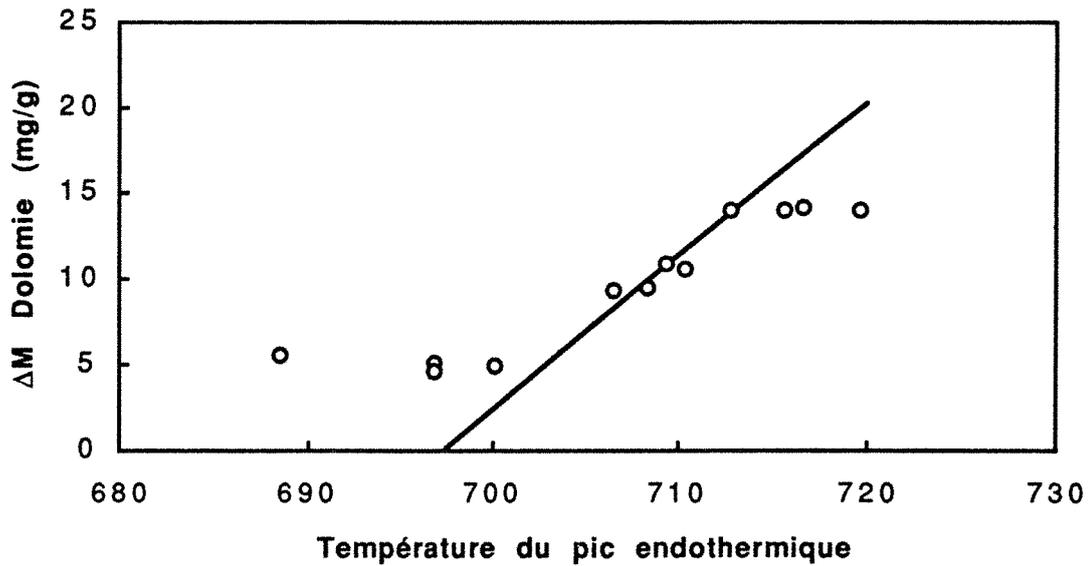


Figure 9.16 : Relation entre la température de fin de décarbonatation et la perte de masse liée à la décarbonatation de la dolomie.

Echantillon	ΔM (mg/g) F. Hydrox.	T Carbonate	ΔM (mg/g) Carbonate
00C brut	49,8	720	13,7
600°C 5'	37,4	720	13,7
10'	30,3	716	13,8
30'	2,8	713	13,2
60'	0	709	10,7
120'	0	707	9,2
700°C 5'	12,1	717	14,0
10'	0	710	10,3
30'	0	689	5,4
60'	0	655	4,4
120'	0	654	5,7
800°C 5'	0	708	9,34
10'	0	700	4,7
30'	0	697	4,5
60'	0	697	5,0
120'	0	697	4,5

Tableau 9.1 : 00C calciné dans diverses conditions, température de fin de décarbonatation et pertes de masse enregistrées lors de la déshydroxylation de la chlorite et de la décarbonatation de la dolomie.

9.2.1.3. Conclusions

Les résultats obtenus ci-dessus *montrent que la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite retarde le processus de décarbonatation de la dolomie*, tout au moins quand cette dernière est présente en faible quantité dans un mélange chlorite-dolomie. La quantité de dolomie déterminée pour l'échantillon étudié est 2,4%. Cette quantité est supérieure à celle estimée par l'analyse chimique ou par mesure directe sur les thermogrammes. **On ne peut donc pas doser les faibles quantités de dolomie contenues dans les mélanges talco-chloriteux à partir de la température de fin de décarbonatation.**

Mackenzie et al (1988, 1991) ont montré que dans le système kaolinite-calcite, la transformation de la kaolinite en métakaolinite peut entraîner des modifications dans le processus de décarbonatation de la calcite et un abaissement de la température de fin de décarbonatation. Ces phénomènes, mis en évidence pour des quantités de carbonate bien plus importantes, diffèrent selon l'origine de la kaolinite utilisée, même si celle-ci ne se trouve pas en contact direct avec le carbonate. Ce sont donc les gaz libérés lors de la déshydroxylation de la kaolinite qui sont à l'origine des modifications de comportement de la calcite, même si actuellement, aucune relation directe n'a pu être établie, entre la nature de ces gaz et leur influence sur la calcite.

Si les phénomènes observés dans le cas de mélanges chlorite-dolomie sont vraisemblablement différents, les gaz libérés lors de la déshydroxylation de la chlorite en sont probablement à l'origine.

9.2.2. L'interaction talc - dolomie

L'interaction talc-dolomie a été mise en évidence par observation directe au microscope électronique à balayage. L'échantillon considéré est un talc macroscopique, d'origine géodique, calciné à 1000°C pendant 2h00. Les photos 9.1 et 9.2 montrent l'interaction entre une impureté et la surface du talc qui se trouve fortement perturbée au contact entre les deux particules. La composition chimique de l'impureté et de la bordure perturbée sont :

- impureté : MgO 95%, CaO 5% ;
- bordure : SiO₂ 18%, MgO 32,5%, CaO 49,5%.

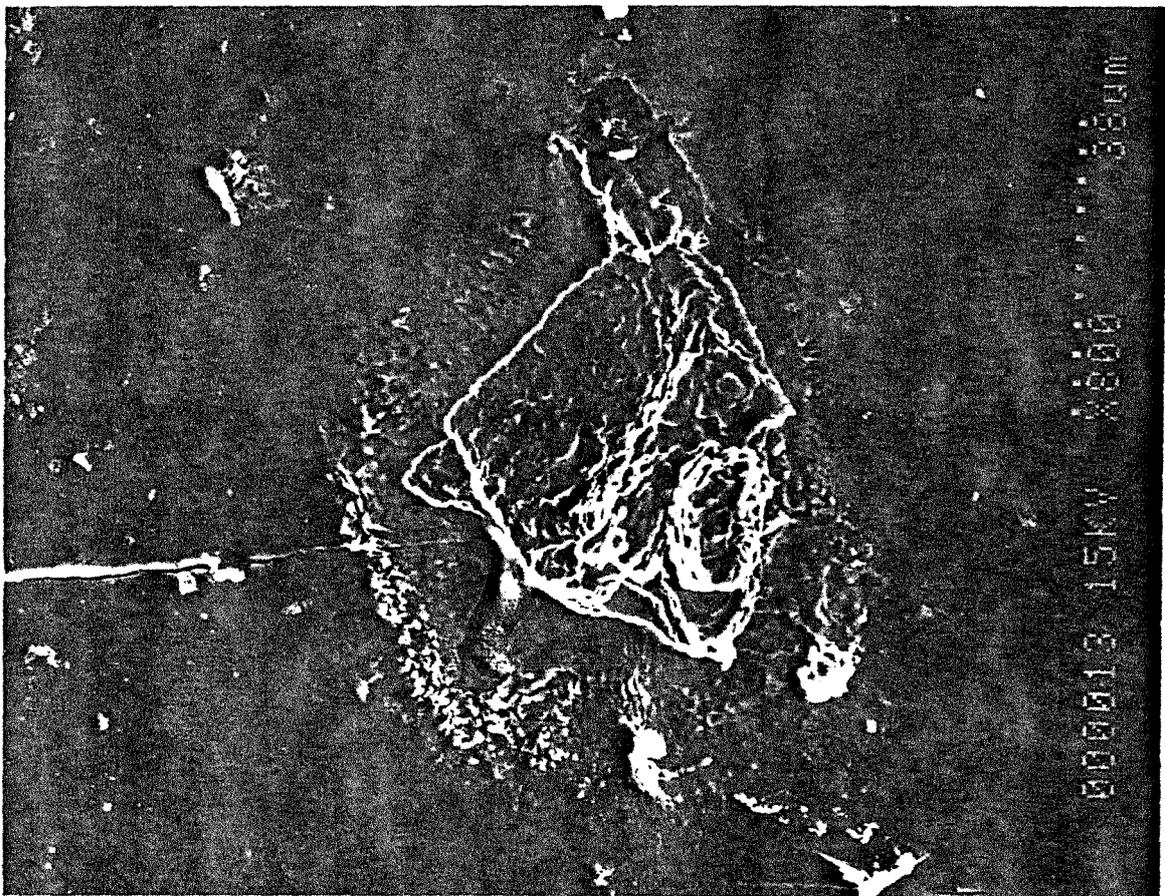
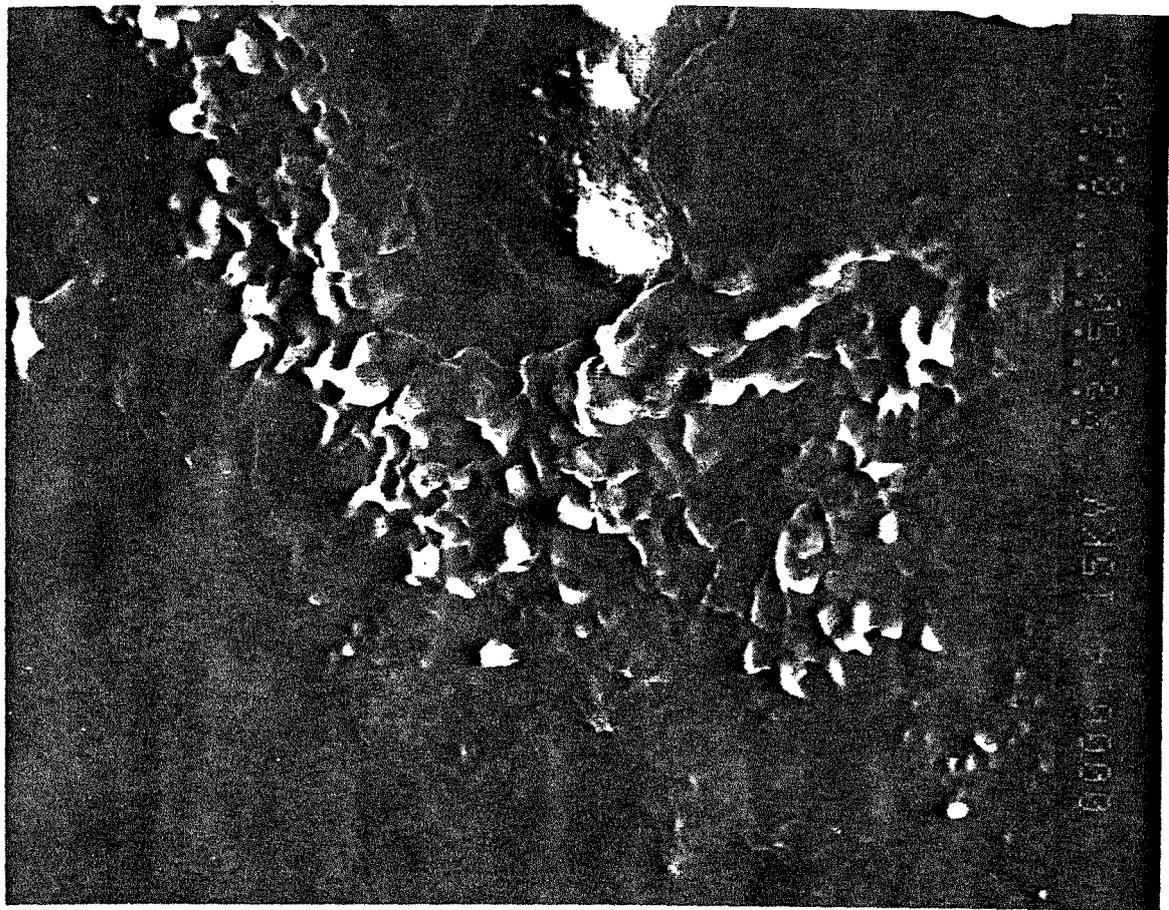


Photo 9.1. (à gauche) : Vue au microscope électronique à balayage de la réaction entre un grain de dolomie et la surface du talc.

Photo 9.2. (à droite) : Agrandissement de la photo 9.2.

Ces résultats montrent qu'au contact du talc et de la dolomie, des réactions interviennent avec notamment des migrations de cations de la dolomie vers le talc. En normant la composition chimique de la bordure par rapport à celle du talc initial et en supposant la silice invariante, on montre que pour le point analysé, il y a eu un apport de 7,8 moles de MgO et 11,8 moles de CaO par mole de talc. On remarquera cependant que la composition chimique ne peut conduire à l'identification d'un silicate classique et il est probable que du magnésium et du calcium se trouvent sous forme d'oxyde ; de plus, l'analyse chimique réalisée sur une surface aussi perturbée est très imprécise.

Le carbonate apparait donc comme un élément perturbateur à éliminer car :

- il *modifie la composition chimique* du talc à son contact ;
- il *détruit la structure et la texture* à la surface des particules talqueuses.

9.3. Influence des promoteurs de cuisson

Divers promoteurs de cuissons (à base de sels de sodium, lithium et calcium) sont utilisés en céramique comme agents de fusion. Ils ont donc une importance économique importante. L'interaction entre ces agents et les minéraux argileux a été étudiée par de nombreux auteurs afin de déterminer leur influence sur les mécanismes de transformation et sur les phases minérales obtenues après calcination (Parmelee et al, 1942 ; Koltermann, 1964 ; Chaudhuri, 1969 ; Segnit and Gelb, 1971 ; Heller-Kallai, 1975 et 1978 ; Natale and Helmy, 1989 ; Tateyama et al, 1990).

Lorsqu'il s'agit d'améliorer la cristallinité d'un produit, l'activité du minéralisateur est d'autant meilleure que celui-ci est introduit en faible quantité (Parmelee et al, 1942 ; Chaudhuri, 1969). Lorsque le minéralisateur est introduit en grande quantité, les éléments étrangers au système d'origine entraînent des distorsions nuisibles à la cristallinité des phases haute température d'origine et de nouvelles phases peuvent cristalliser.

Lorsque le fondant intervient dans les processus de déshydroxylation-recristallisation des minéraux de la matrice, les deux pôles ioniques du minéralisateur peuvent jouer un rôle :

- échange cationique entre le proton issu de la déshydroxylation du phyllosilicate et le cation du fondant. Si cet échange entraîne une diminution de la température de début de déshydroxylation, il se traduit sur les thermogrammes par un déplacement du début de réaction vers de plus hautes températures parce que le proton ne se combine pas avec un hydroxyle du phyllosilicate mais est éliminé comme tel et se combine à l'anion du fondant ou directement sous forme d'hydrogène. Ce phénomène est considéré par Heller-Kallai (1975) comme caractéristique d'un mécanisme de déshydroxylation hétérogène du phyllosilicate. Ce type de réaction est d'autant plus aisé que le cation échangeur est petit.

- solubilisation du sel, au moins en partie, au démarrage de la déshydroxylation et donc lors de l'expulsion des premières molécules d'eau. Cette solubilisation entraîne un "feed back" positif en ce sens où elle favorise la diffusion du fondant et son interaction avec les surfaces du phyllosilicate, ce qui favorise l'échange cationique et peut provoquer l'attaque de la surface des silicates. Ce phénomène est d'autant plus important que le sel utilisé est soluble.

- attaque et déstabilisation du réseau silicaté par l'anion (fluorure, borate...) qui engendre la rupture des liaisons Si-O-Si et l'incorporation de l'anion dans le réseau silicaté.

L'ensemble de ces processus entraîne un abaissement des températures de transformation. L'adjonction de tels fondants à la chlorite et surtout au talc peut donc se révéler particulièrement intéressante. On cherchera donc à analyser l'influence de promoteurs de cuissons sur les températures caractéristiques de transformation du talc et de la chlorite et sur les modifications éventuelles des phases minérales produites à haute température.

Pour cela, sept fondants ont été utilisés et testés, après dilution en faible quantité avec le mélange talc-chlorite-dolomie 00C. Les fondants considérés dans cette étude sont le fluorure et le borate de lithium, le fluorure, le métaborate, le métasilicate, le carbonate et le métaphosphate de sodium. Ils ont été dilués dans le mélange 00C à raison de 1, 2 et 5% en masse, et mélangés pendant 2 minutes dans un mortier en agate. Ces mélanges ont été étudiés par analyse thermique. Les produits de calcination à 1000°C pendant 2h00 (en coupelles de platine) ont été analysés par diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge et UV-visible et par analyse granulométrique.

9.3.1. Analyses thermiques

Afin de réaliser une première estimation de l'efficacité des différents fondants, les mélanges à 1% ont été testés par thermogravimétrie à 2°/mn. Ces analyses ont été effectuées avec acquisition des courbes sur l'enregistreur multivoie d'origine. Les tendances obtenues sur les différentes températures caractéristiques sont synthétisées figure 9.17. Sauf pour le fluorure de lithium, la température de début de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite augmente. Pour les autres phénomènes, on observe dans tous les cas un abaissement des températures caractéristiques. Les fluorures semblent être les fondants dont l'activité est la plus importante : *le pic de déshydroxylation endothermique du talc est abaissé de 100°C en incorporant 1% de fluorure de lithium.*

Afin de préciser l'influence de la nature et de la quantité des fondants employés, l'analyse thermique des mélanges préparés pour les cuissons à 1000°C a été réalisée à 10°/mn. Les résultats obtenus sont reportés tableau 9.2 et figures 9.18 à 9.21.

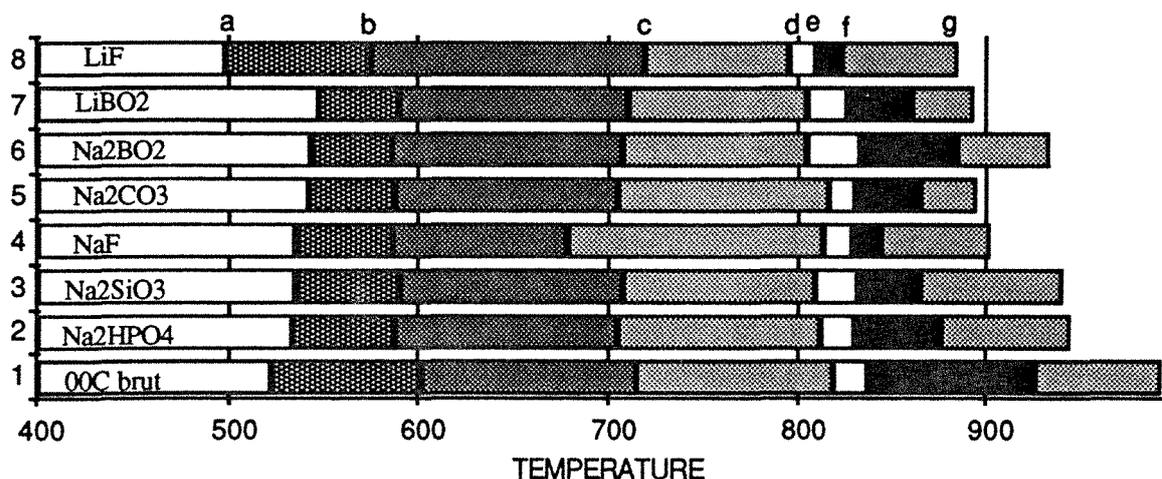


Figure 9.17 : Températures des différents événements observés lors de l'adjonction de 1% de fondant au mélange 00C : a=début de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, b=pic endothermique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, c=décarbonatation de la dolomie, d=pic endothermique de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite, e=pic exothermique de la recristallisation en spinelle, f=pic endothermique de déshydroxylation du talc, g=fin de déshydroxylation du talc.

- **Le borate de lithium** (Figures 9.18 a et b) : la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite est déplacée vers les plus hautes températures tandis que la température de déshydroxylation du talc est abaissée. Avec 5% de fondant, l'ensemble des réactions a lieu entre 700 et 900°C sans que l'on puisse distinguer les différents phénomènes.

- **le fluorure de lithium** (Figures 9.18 c et d) : la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite est dans ce cas déplacée vers de plus basses températures. Dès 1% de LiF, la déshydroxylation du talc se superpose à la déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite, ce qui correspond à un abaissement de température de 100°C. Ce phénomène s'amplifie en augmentant la quantité de fluorure : -200°C avec 5%, les deux déshydroxylation restant superposées. Le pic de recristallisation exothermique disparaît dès 1% de LiF et est remplacé par un autre pic large localisé à plus haute température, indiquant la modification de la minéralogie du système recristallisé.

- **Le borate de sodium** (Figures 9.19 a et b) : l'ajout de 1% de borate de sodium entraîne la diminution de la température du maximum de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite. Cette température augmente avec 2 et 5% de fondant et l'intensité des pics d'ATD et de DTG diminue avec la quantité de fondant. Le pic de recristallisation exothermique n'est pas déplacé en température mais son intensité diminue quand la quantité de fondant augmente. La température de transformation du talc est légèrement déplacée vers la température de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite.

- **le fluorure de sodium** (Figures 9.19 c et d) : les modifications de profils sont moins évidentes. On note tout de même la diminution de l'intensité des pics de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et leur l'élargissement vers les plus hautes températures, la disparition du pic de décarbonatation de la dolomie, la disparition du pic de recristallisation exothermique et le déplacement de la déshydroxylation du talc vers la température de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite.

- **le métasilicate de sodium** (Figures 9.20 a et b) : les mêmes phénomènes qu'avec le fluorure de sodium sont observés mais à un degré moindre. La décarbonatation de la dolomie n'est pas affectée par ce fondant.

	T. Hyd.	Slope Ratio	Surf Endo*	T. Carb.	T. Mica	T. Recr.	T Talc	ΔM*
00C	628	2,38	1300	752	829	854	920	96
LiBO ₂	1%	1,16	1095	758	827	851	920	105
	2%	-	0	-	-	840	-	99
	5%	-	0	-	-	836	-	92
LiF	1%	1,82	1140	-	854	900	-	98
	2%	1,17	955	-	-	899	770/814	93
	5%	0,96	435	-	-	833	708	95
NaBO ₂	1%	1,16	1143	750	825	854	916	77
	2%	1,11	864	755	826	854	905	87
	5%	0,39	275	749	-	850	883	87
NaF	1%	2,03	1240	732	828	848	878	98
	2%	1,71	1110	720	826	844	873	96
	5%	1,08	1020	?	-	-	867	101
Na ₂ SiO ₃	1%	1,69	1075	753	828	852	911	88
	2%	1,84	1165	756	827	851	899	99
	5%	1,67	910	754	827	848	871	102
Na ₂ CO ₃	1%	2,04	1185	757	828	851	914	96
	2%	1,99	1150	760	828	851	907	105
	5%	2,16	1235	761	829	851	882	119
Na ₂ HPO ₄	1%	2,12	1282	748	827	854	909	101
	2%	2,22	1190	752	827	853	916	87
	5%	1,91	1208	757	830	853	893	91

Tableau 9.2 : Températures et paramètres caractéristiques de la chlorite et de la dolomie en fonction de la nature et de la quantité de fondant utilisée, 00C, 10°/mn. * : normalisé par rapport à la quantité de mélange talc-chlorite-dolomie. Les températures caractéristiques du talc ont été mesurées par DTG ; elles sont données à titre indicatif pour les fondants à base de lithium et de fluorure.

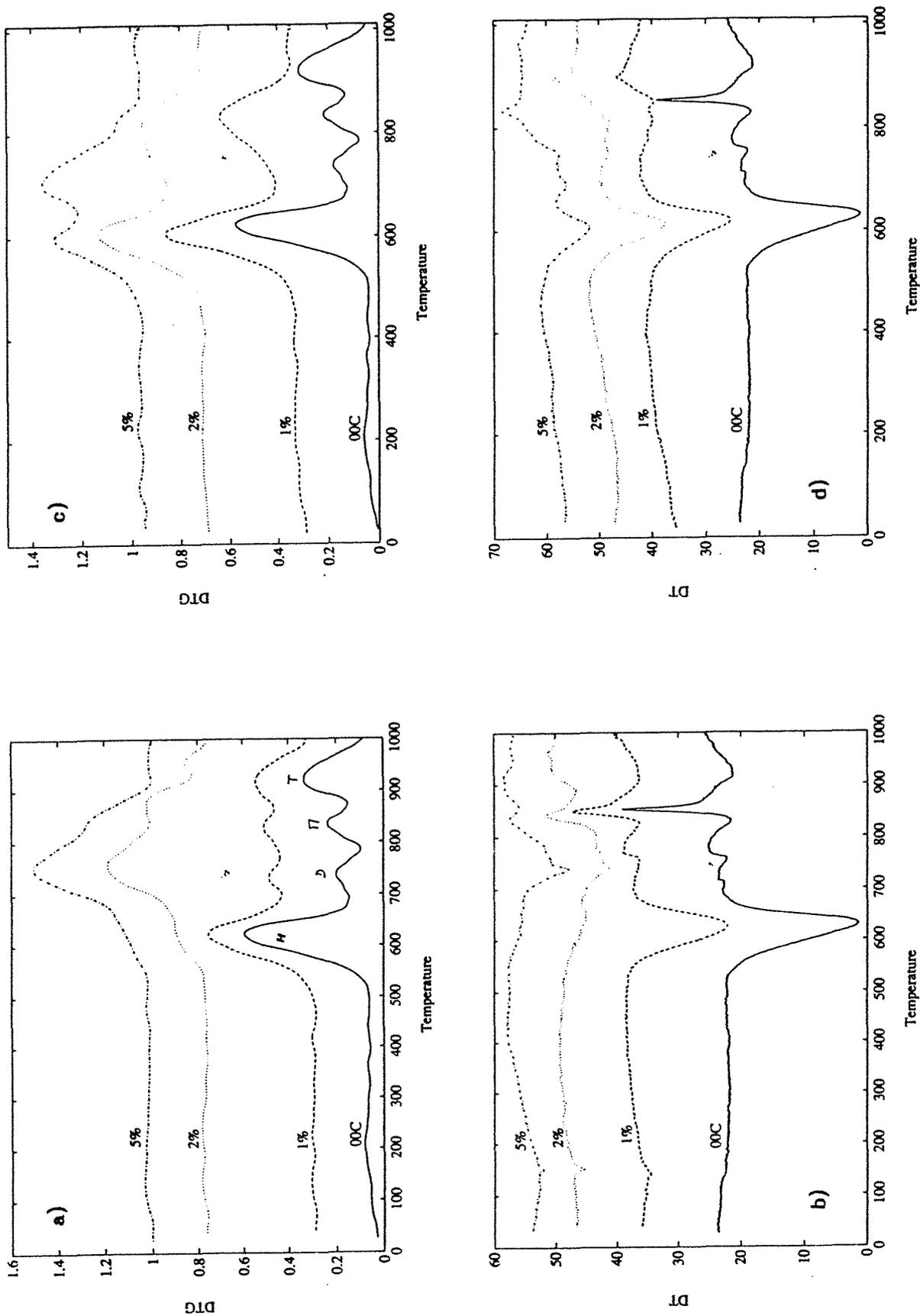
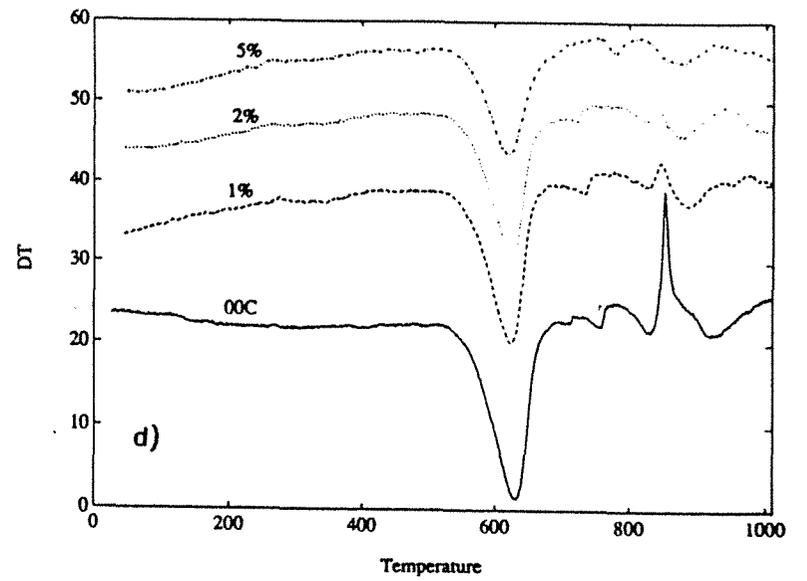
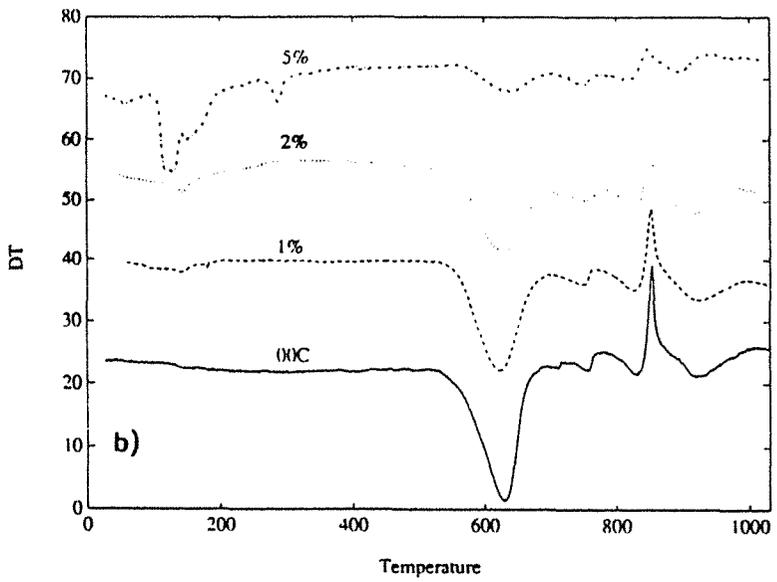
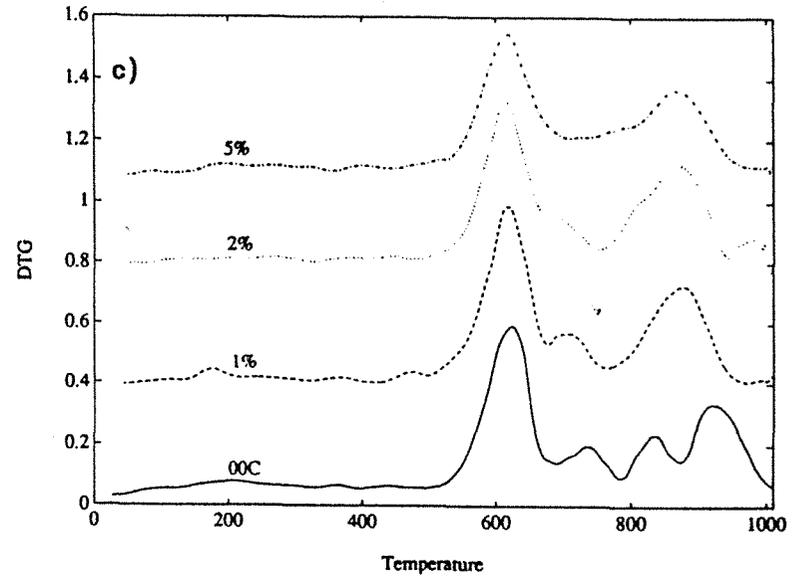
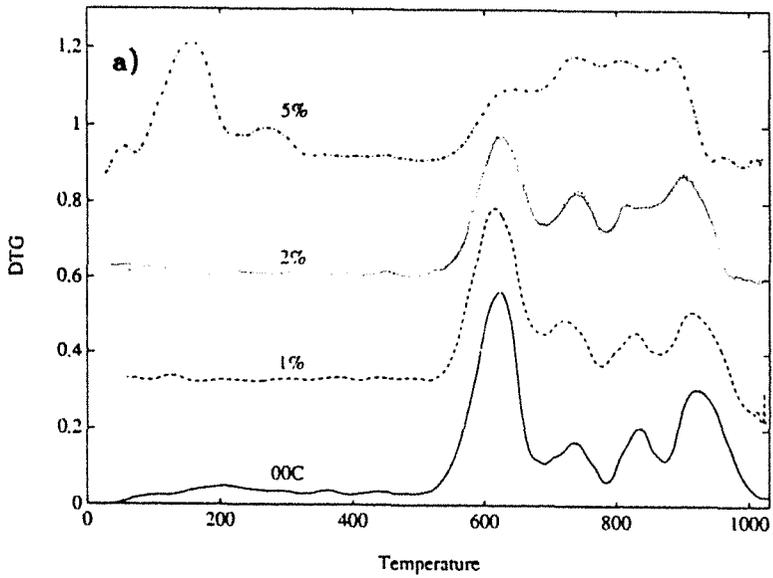


Figure 9.18 : ATD et DTG du système 00C - fondants : a) DTG LiBO₂, b) ATD LiBO₂, c) DTG LiF, d) ATD LiF. H : feuillet hydroxyde de la chlorite, D : dolomie, M : feuillet 2:1 de la chlorite et T : talc.

Figure 9.19 : ATD et DTG du système 00C - fondants : a) DTG NaBO₂, b) ATD NaBO₂, c) DTG NaF, d) ATD NaF.



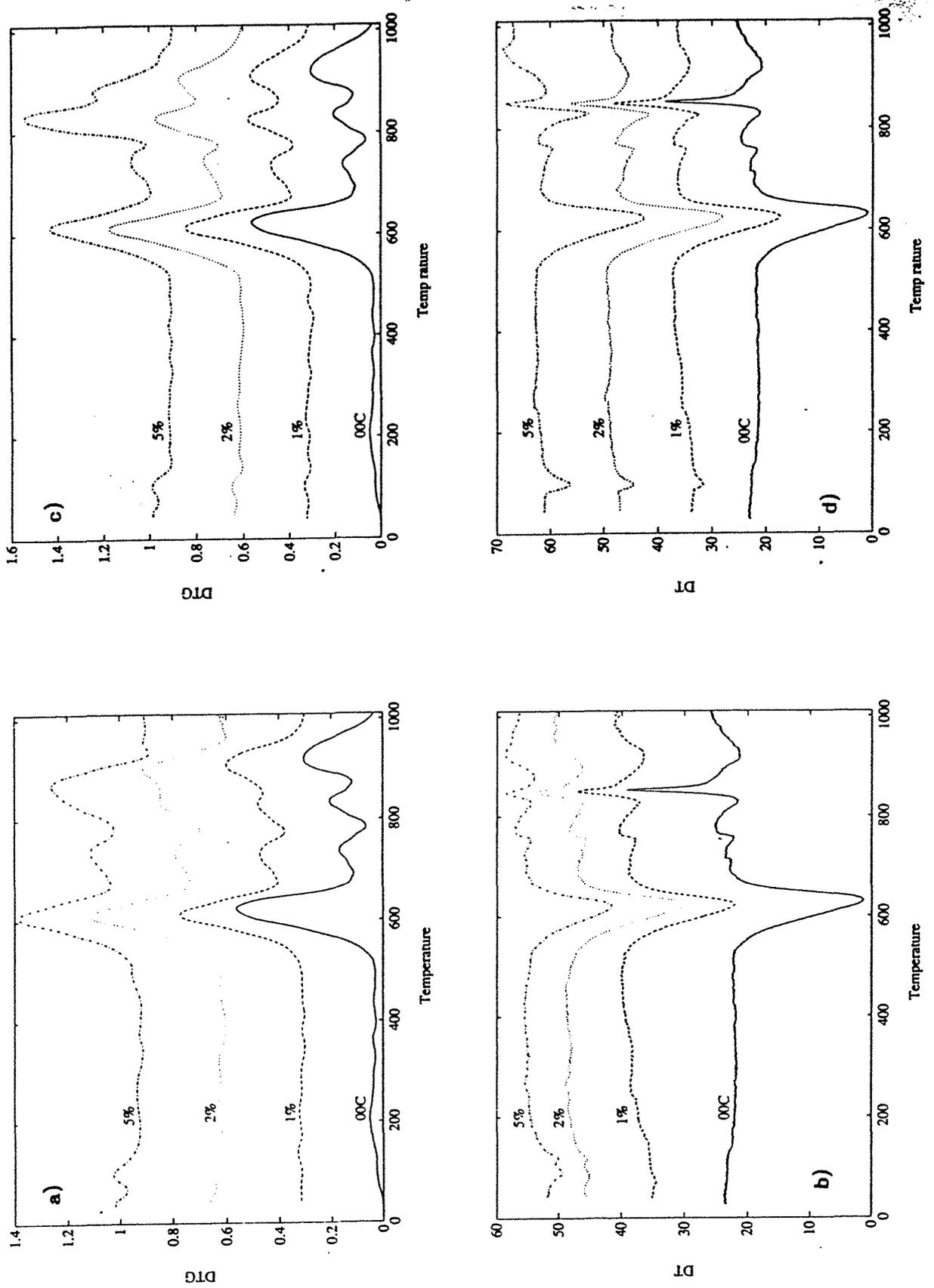


Figure 9.20 : ATD et,DTG du système 00C - fondants : a) DTG Na₂SiO₃, b) ATD Na₂SiO₃, c) DTG Na₂CO₃, d) ATD Na₂CO₃.

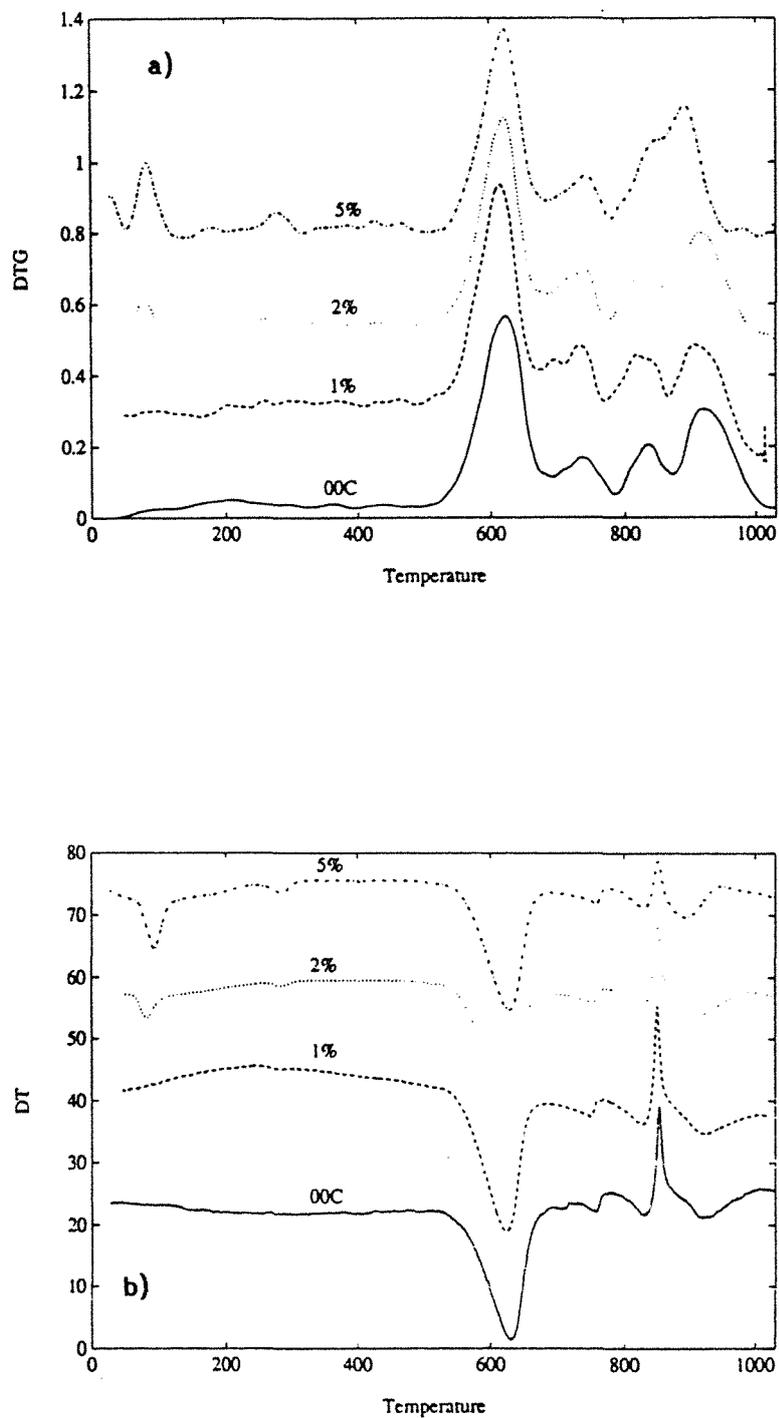


Figure 9.21 : ATD et DTG du système 00C - Na_2HPO_4 : a) DTG , b) ATD .

- **le carbonate de sodium** (Figures 9.20 c et d) : il semble peu actif dans la mesure où le pic observé vers 850°C correspond à la décarbonatation du fondant. La déshydroxylation du talc est légèrement déplacée vers de plus basses températures.

- **le métaphosphate de sodium** (Figures 9.21 a et b): Comme tous les autres fondants, le métaphosphate de sodium entraîne la diminution de la température de déshydroxylation du talc vers le domaine de déshydroxylation du feuillet hydroxyde. On notera cependant que, comme c'est le cas avec le borate de sodium, 1% de métaphosphate de sodium diminue la température du pic de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite tandis qu'avec 2 et 5%, cette température augmente à nouveau.

Les analyses thermiques mettent donc en évidence l'incorporation du lithium dans le réseau de la chlorite lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde. Ce phénomène est moins visible pour les fondants à base de sodium où il n'est mis en évidence qu'avec le borate et le phosphate. Cela est vraisemblablement dû à la taille de ce cation qui est plus gros que Li^+ , ce qui diminue la cinétique de l'échange. L'échange est cependant mieux mis en évidence par l'augmentation de la température de début de déshydroxylation du feuillet hydroxyde des analyses réalisées à 2°/mn. Pour le métasilicate et le carbonate, l'absence d'échange peut être liée à l'importance de la liaison sodium-anion. On doit donc s'attendre à observer des phases minérales contenant du sodium ou du lithium. En ce qui concerne le talc, l'incorporation de cations ne peut être mise en évidence par les analyses thermiques.

Dans tous les cas, les profils d'analyse thermogravimétrique différentielle et d'analyse thermique différentielle deviennent complexes, par superposition des différentes phases de transformation si bien que l'analyse quantitative est rendue délicate. Les ATD voient leur intensité diminuer quand la quantité de fondant augmente. Cela montre les températures de transformation sont modifiées par l'abaissement des barrières énergétiques de déshydroxylation.

9.3.2. Diffraction des rayons X

Seuls les spectres les plus caractéristiques sont présentés figures 9.22 à 9 24. Lorsque le fondant ajouté ne conduit pas au développement de phases particulières, on observe généralement un gain considérable de cristallinité de la forstérite, de l'enstatite et du spinelle avec parfois apparition de quartz (Figures 9.22 a et b). Lorsqu'on ajoute 5% de fondant, le système tend à s'enrichir en forstérite et à s'appauvrir en enstatite. Cela est d'autant plus vrai que de nouvelles phases apparaissent :

- l'ajout de **5% de carbonate de sodium** entraîne l'apparition d'une raie à 4,17Å que l'on peut attribuer à NaAlSiO_4 (JCPDS N° 11-220, Figure 9.23.a).

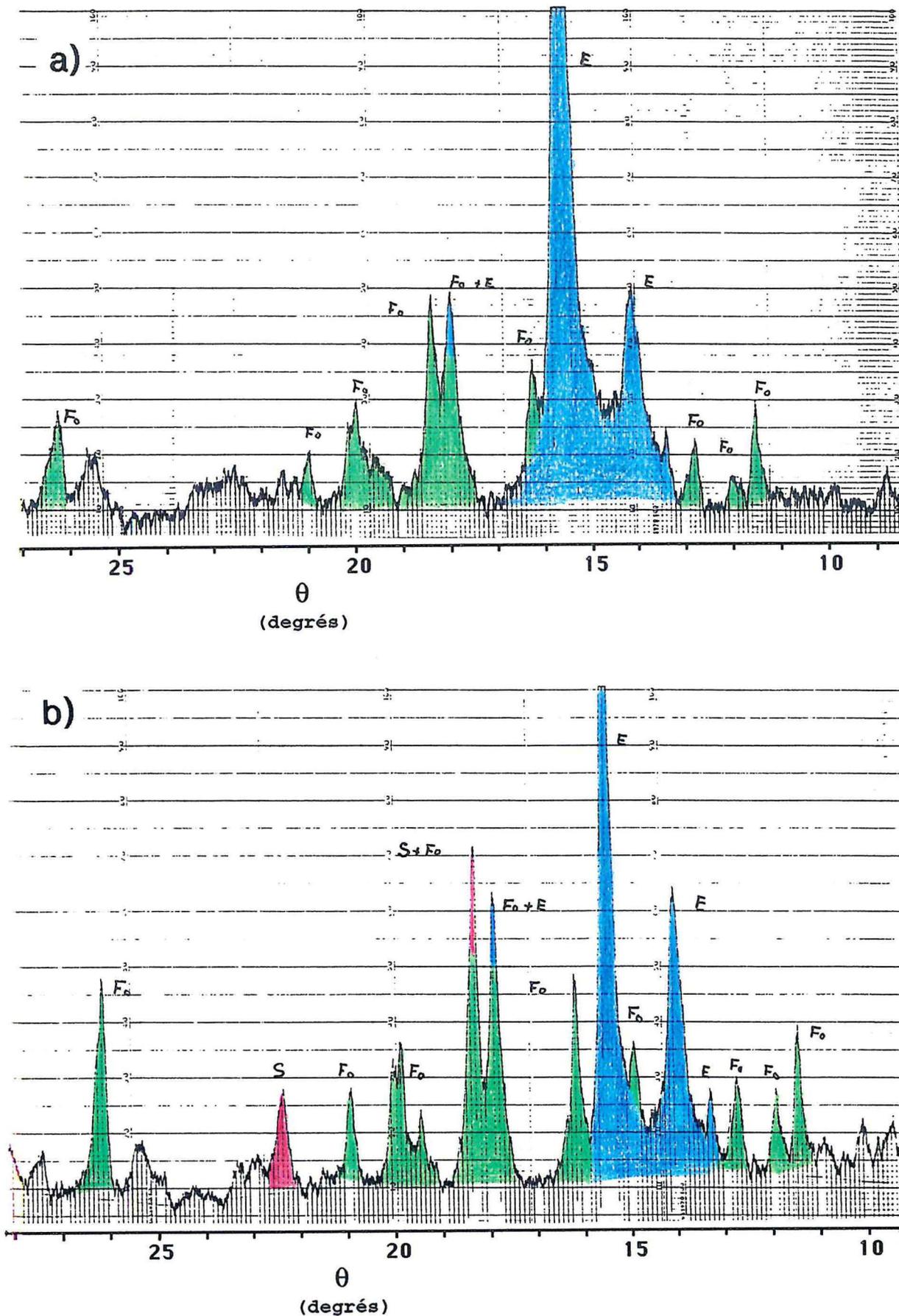


Figure 9.22 : Diffractogrammes X de a) 00C calciné à 1000°C pendant 2h00 et b) du mélange 95% 00C + 5% NaBO₂ calciné à 1000°C.

- l'ajout de **5% de fluorure de sodium** entraîne l'apparition d'une raie à 9,6Å que l'on peut attribuer à un mica fluoré de type $\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (JCPDS N° 25-842, Figure 9.23.b).

- l'ajout de **fluorure de lithium** entraîne l'apparition de raies à 3,48 - 3,87 et 4,57 Å (Figure 9.24.a) que l'on peut attribuer à :

* 3,48 et 3,87	$\text{Li}_{0,6}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{2,4}\text{O}_6$	βSpodumène JCPDS N° 21-503
* 3,45 - 4,55 et 3,86	$\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$	Feldspath Li JCPDS N° 15-27

Ces mêmes phases apparaissent à un degré moindre avec le borate de lithium et entraînent la disparition de l'enstatite.

Dans tous les cas, lorsqu'une nouvelle phase peut être mise en évidence, sa formule est à base d'aluminium. Un mélange particulier réalisé à partir de 0083 (85%) et LiF (15%) calciné à 900°C pendant 2h00 est présenté figure 9.23.b. Cette formulation correspond à celle publiée par Koltermann (1964) et les résultats obtenus sont identiques. On remarque la quasi-disparition de l'enstatite qui se trouve sous forme de protoenstatite. Une nouvelle phase apparaît qui est une amphibole fluorée dont la formule serait, telle que décrite par Koltermann : $\text{Mg}_{7-x}\text{Li}_{2x}\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$. Quelques bandes que Koltermann attribue à cette amphibole sont caractéristiques de la forstérite. Donc, lorsque le mélange est à base de talc, le fluorure de lithium entraîne non seulement la formation de phases particulières mais aussi la formation de forstérite.

9.3.3. Spectroscopies InfraRouge et UV-Visible

Les spectres obtenus par spectroscopie IR et UV-visible sont présentés figures 9.25 à 9.31. On remarquer les faits suivants :

- spectrométrie IR (Figures 9.25a à 9.31a) : l'adjonction de fondants entraîne la diminution de l'intensité des bandes d'hydroxyles résiduels, le plus actif étant le fluorure de lithium (Figure 9.26.a). Quand le fondant est à base de borate (Figures 9.25.a et 9.27.a), celui-ci est visible sur les spectres sans que l'on puisse dire s'il se trouve incorporé dans une trame silicatée vitreuse ou sous forme de dépôt à la surface des particules. Dans le domaine 1200-600 cm^{-1} , les spectres ne sont modifiés de manière significative que dans le cas des fluorures (Figures 9.26.a et 9.28.a).

- spectrométrie UV-Visible (Figures 9.25b à 9.31b) : l'adjonction de 1% de fondant entraîne dans tous les cas un léger abaissement des courbes. Ensuite, les fondants qui ne sont pas à base de lithium ou de borate ne présentent pas d'évolutions significatives (Figures 9.28.b à 9.31.b). Pour les autres, les évolutions semblent surtout provenir de modifications du domaine UV, le profil de la bande spécifique du fer (III) (vers 460 nm) restant inchangé (Figures 9.25.b et 9.27.b) sauf pour LiF (Figure 9.26.b) où cette bande a pratiquement disparu avec 5%. Il est donc probable que pour ces échantillons, le fer soit incorporé sous forme fer ferreux dans l'une des phases de recristallisation.

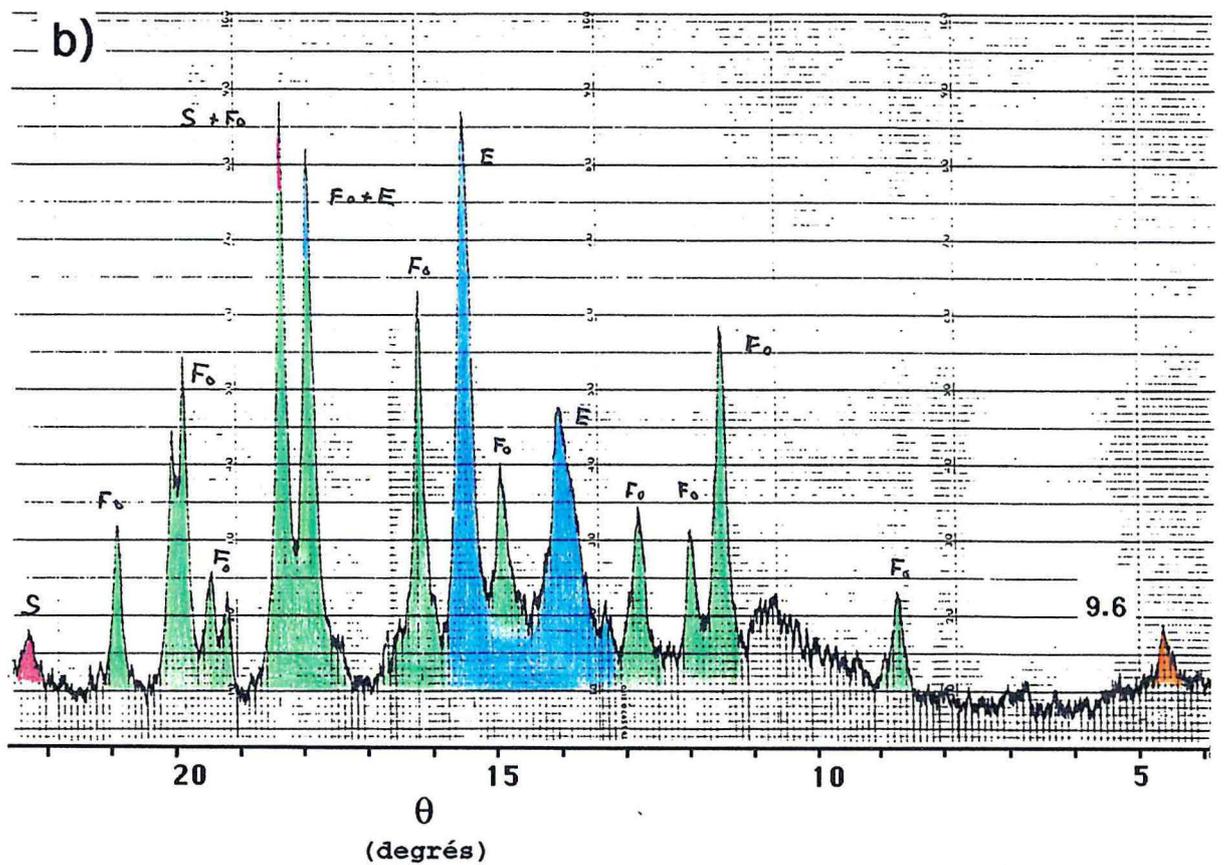
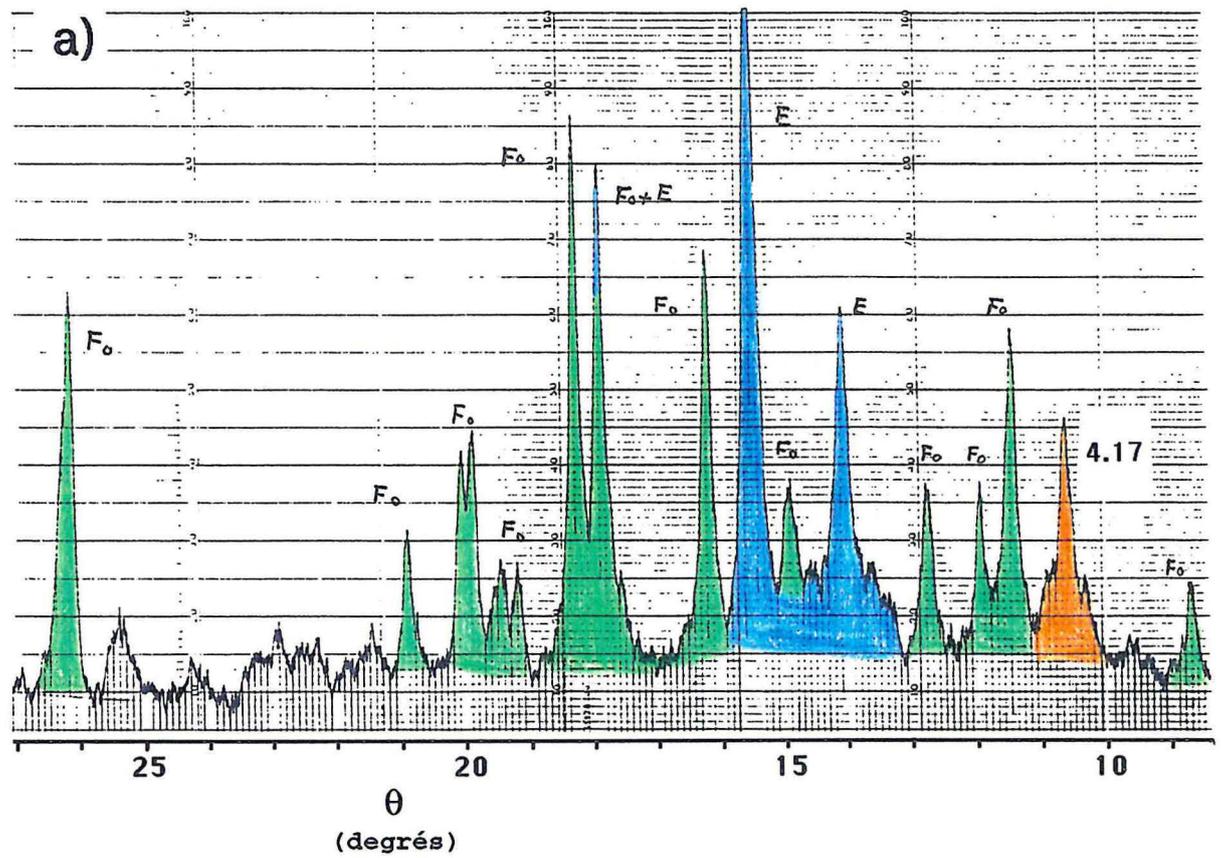


Figure 9.23 : Diffractogrammes X des mélanges calcinés à 1000°C a) mélange 95% 00C + 5% Na_2CO_3 et b) mélange 95% 00C + 5% NaF.

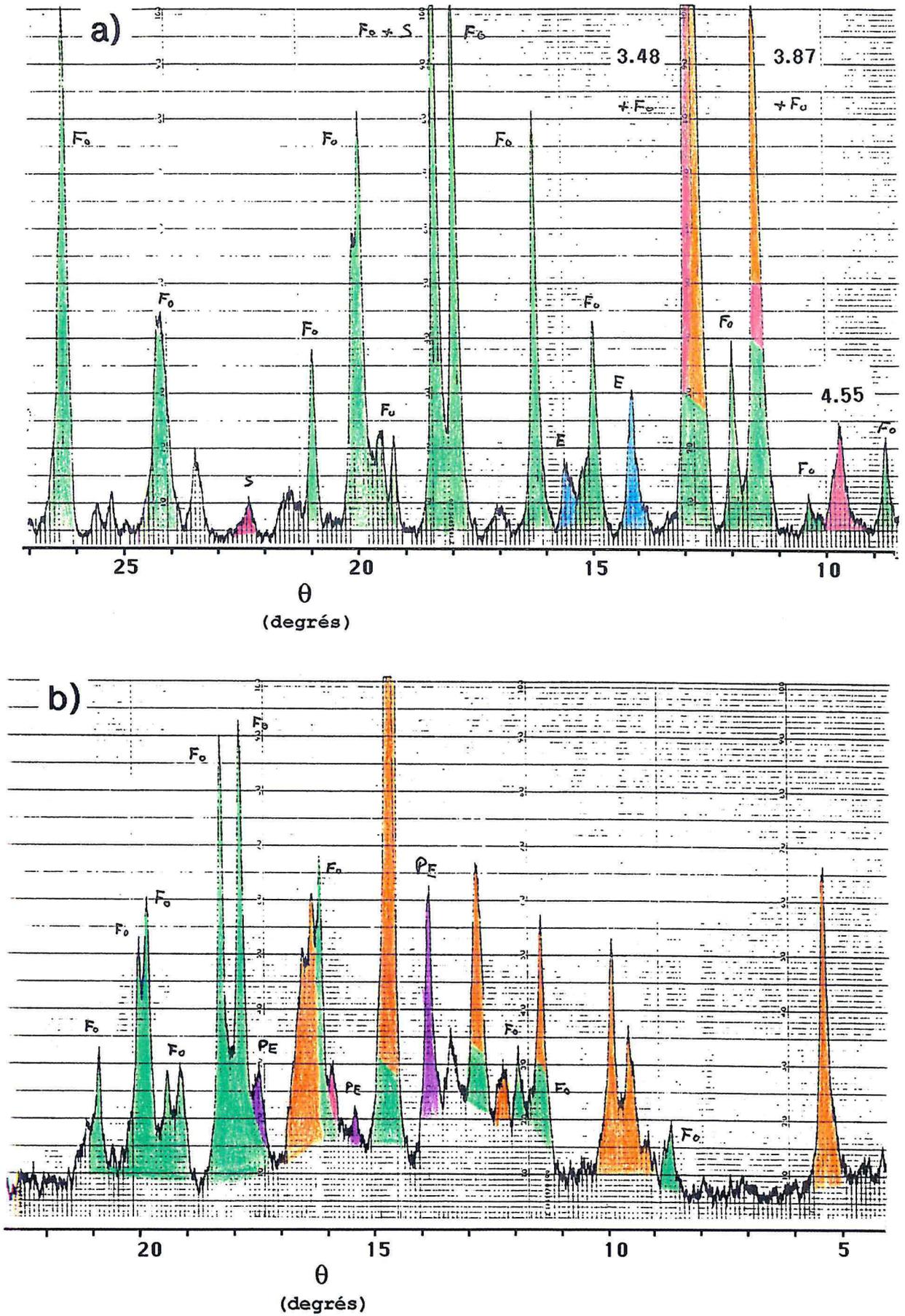


Figure 9.24 : Diffractogrammes X des mélanges calcinés à 1000°C a) mélange 95% 00C + 5% LiF et b) mélange 85% 0083 + 15% LiF.

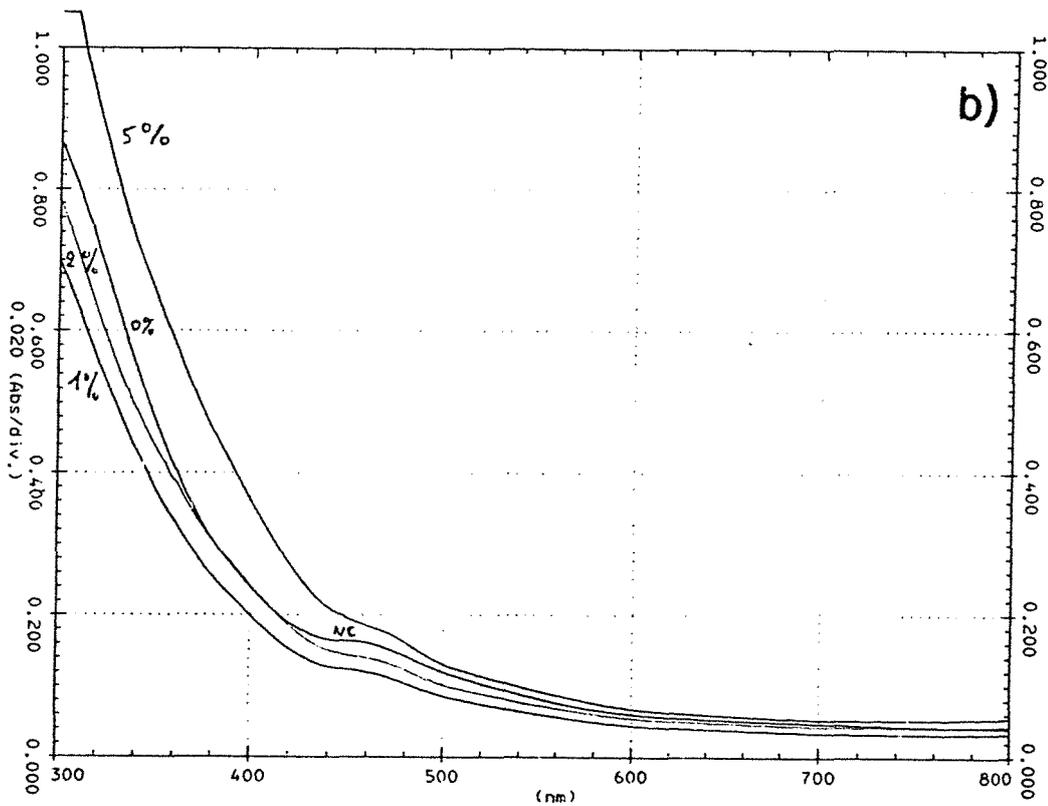
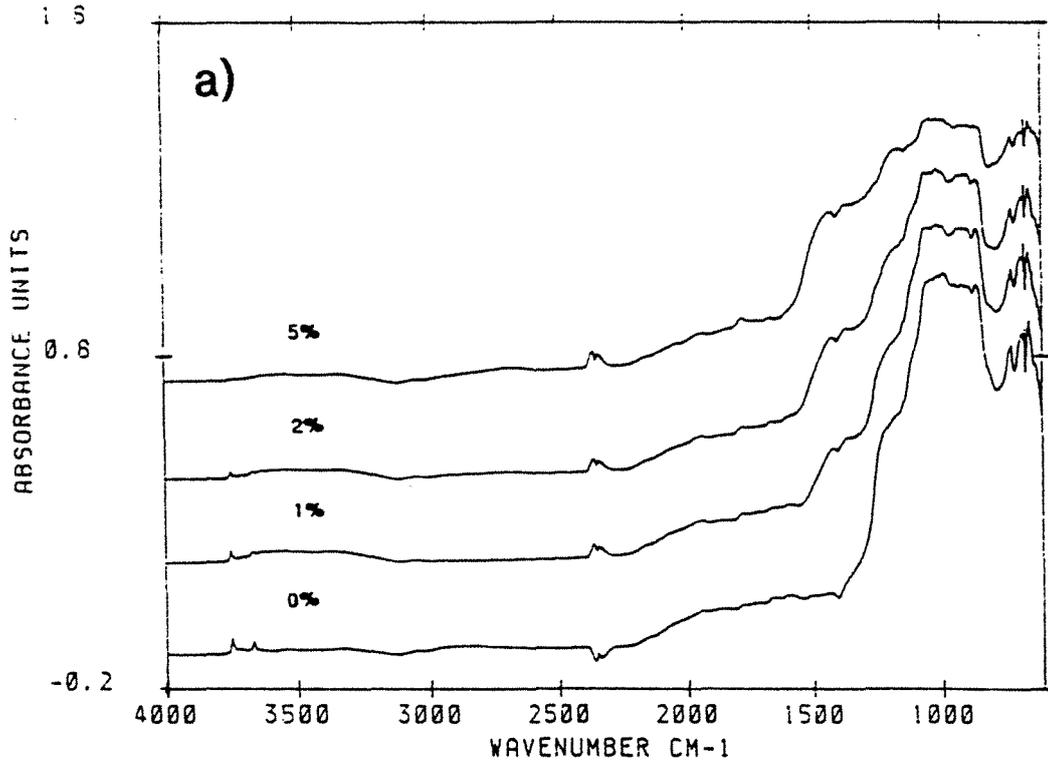


Figure 9.25 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C - LiBO₂ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

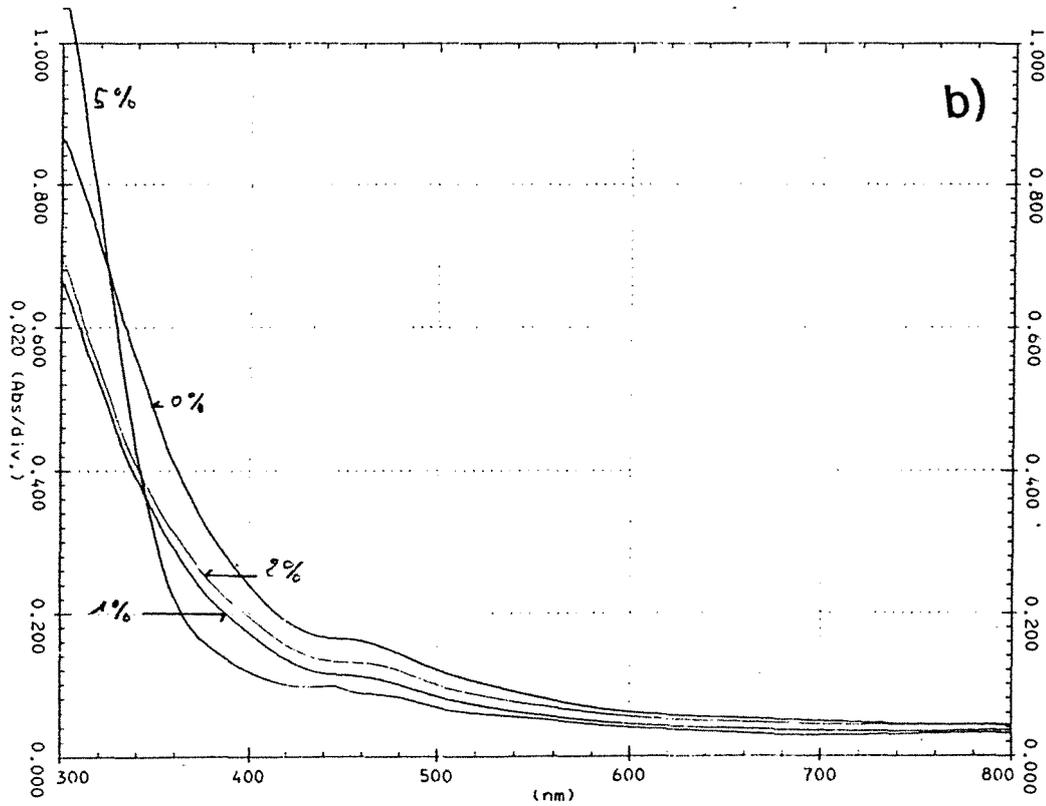
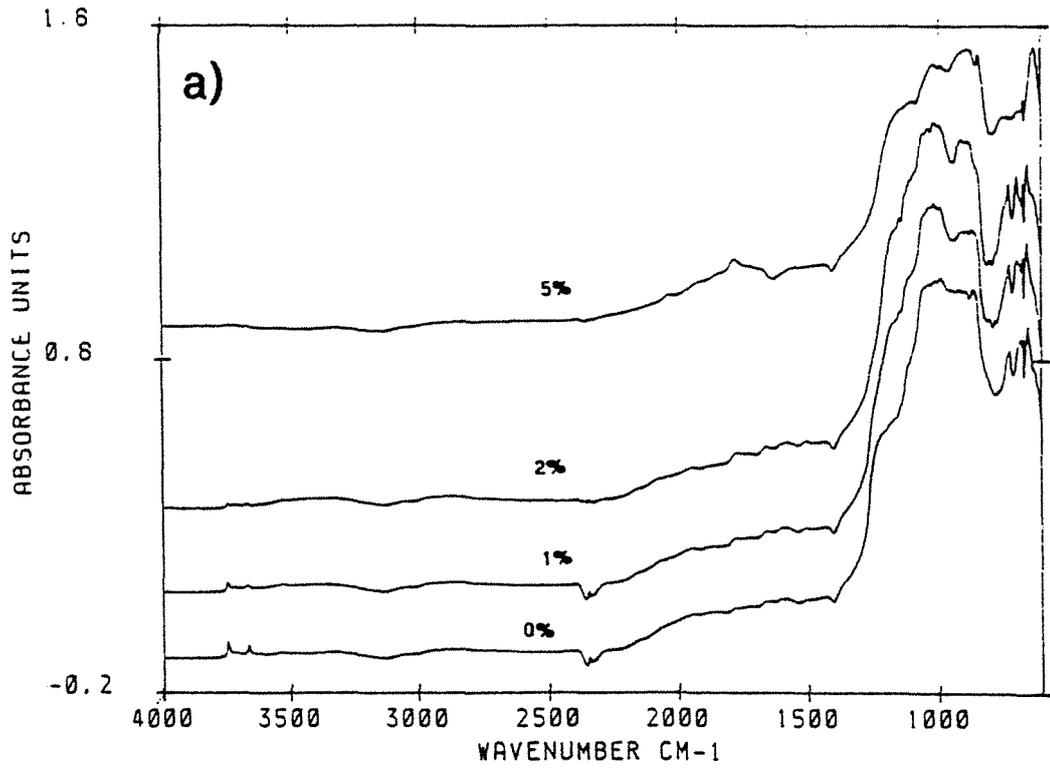


Figure 9.26 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -LiF calcinés durant 2h00 à 1000°C.

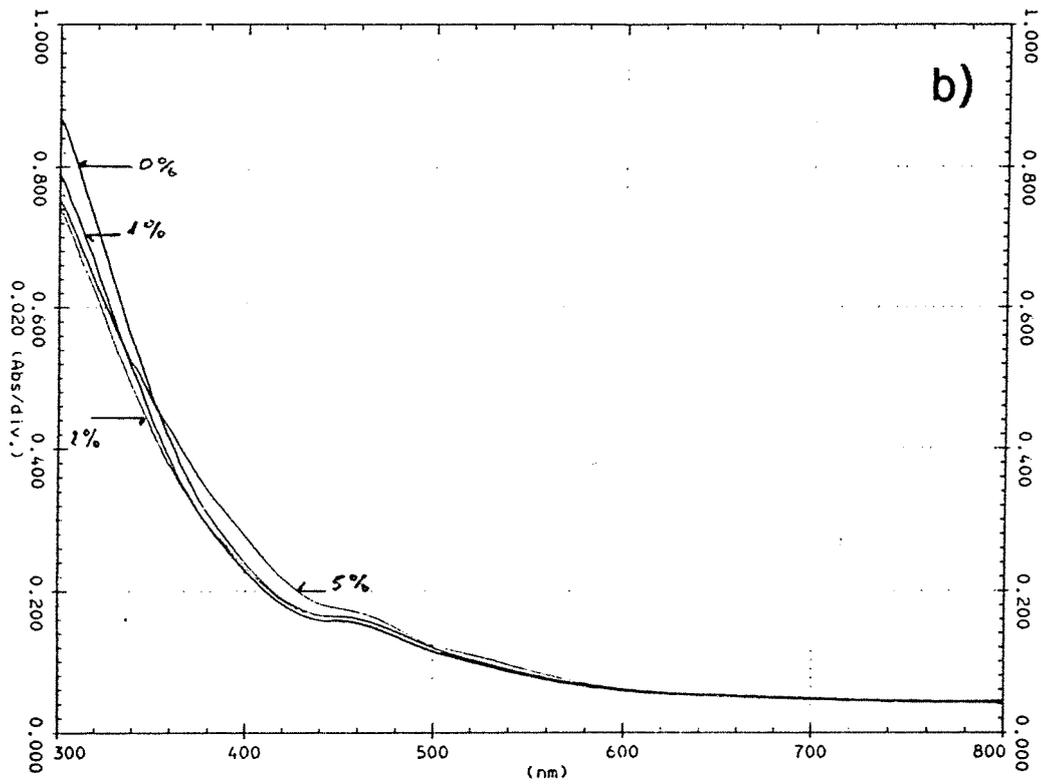
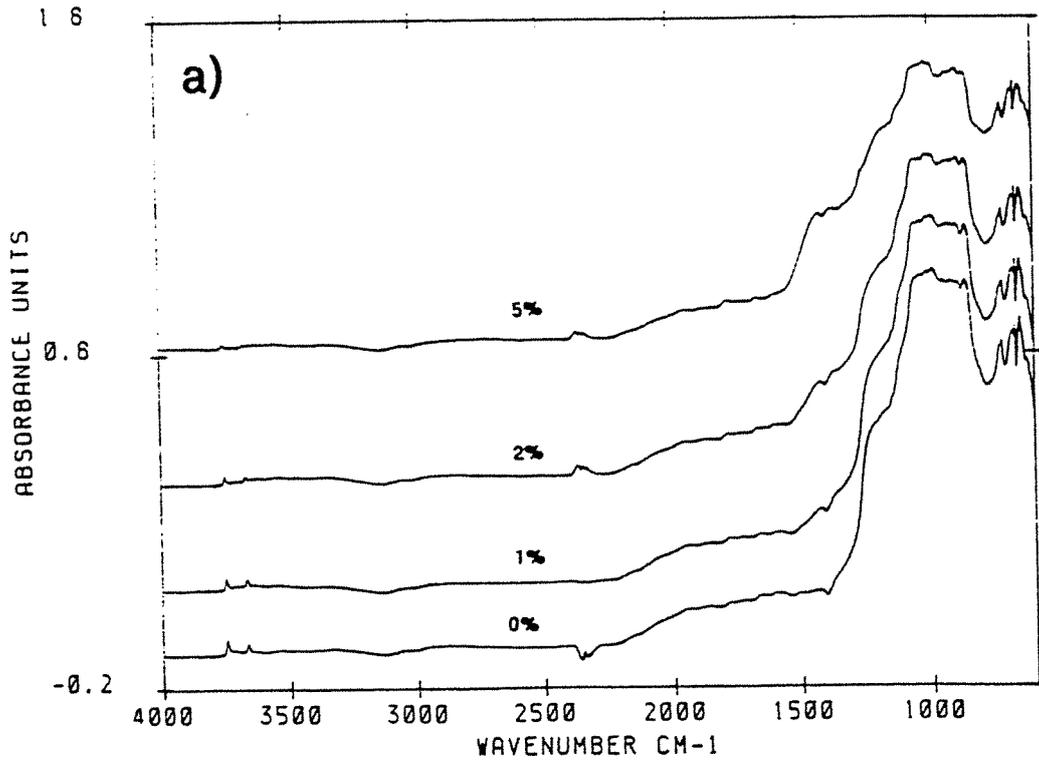


Figure 9.27 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C - NaBO₂ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

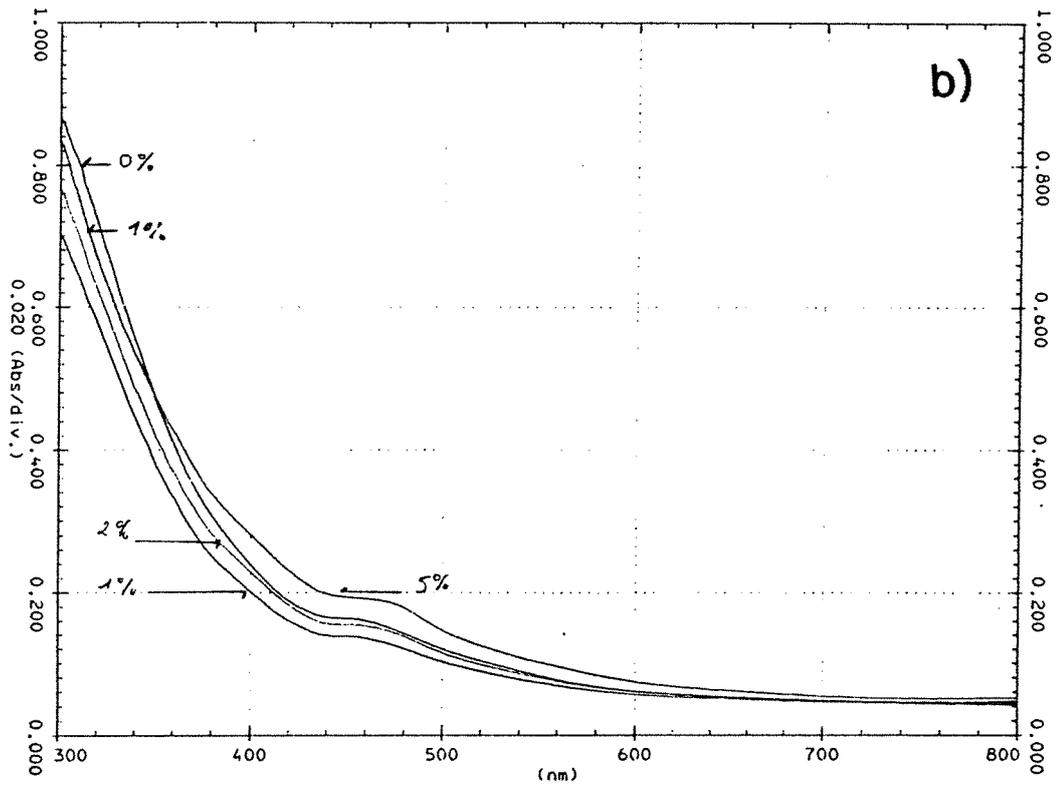
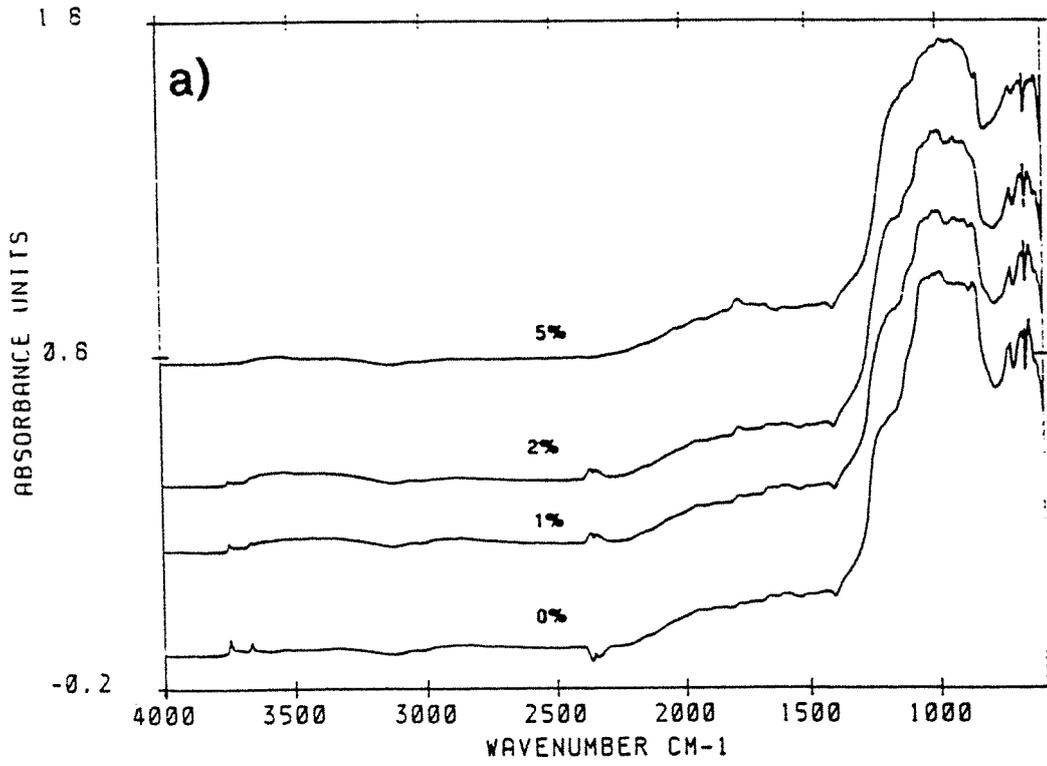


Figure 9.28 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -NaF calcinés durant 2h00 à 1000°C.

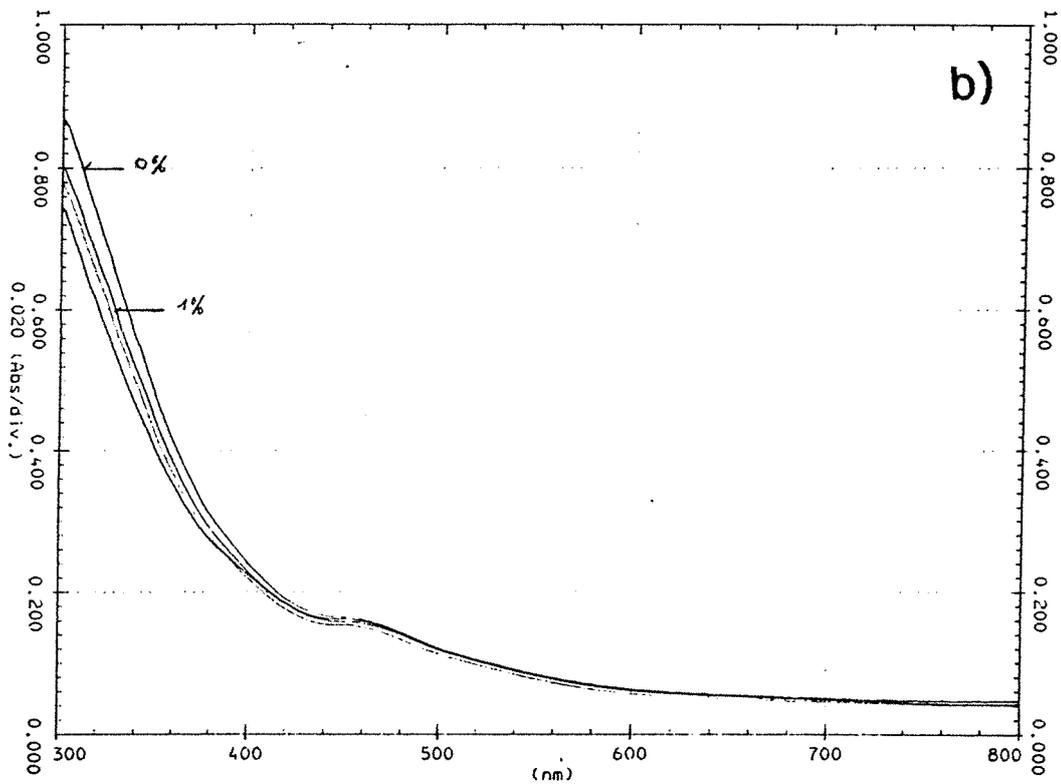
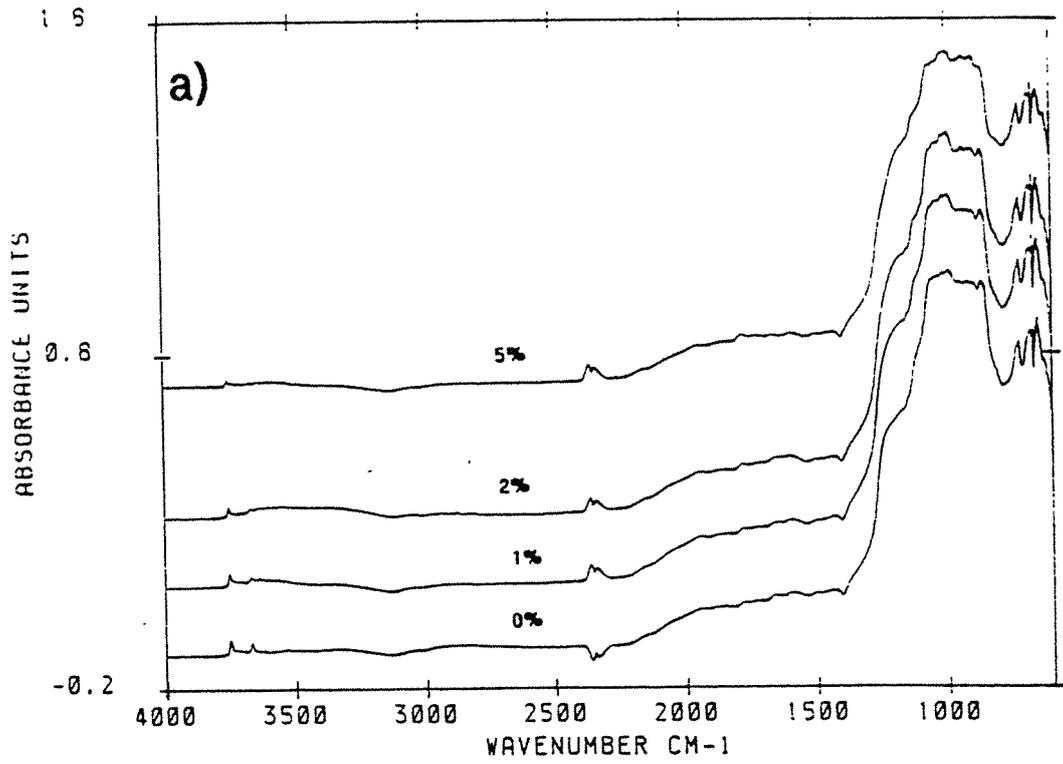


Figure 9.29 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C - Na₂SiO₃ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

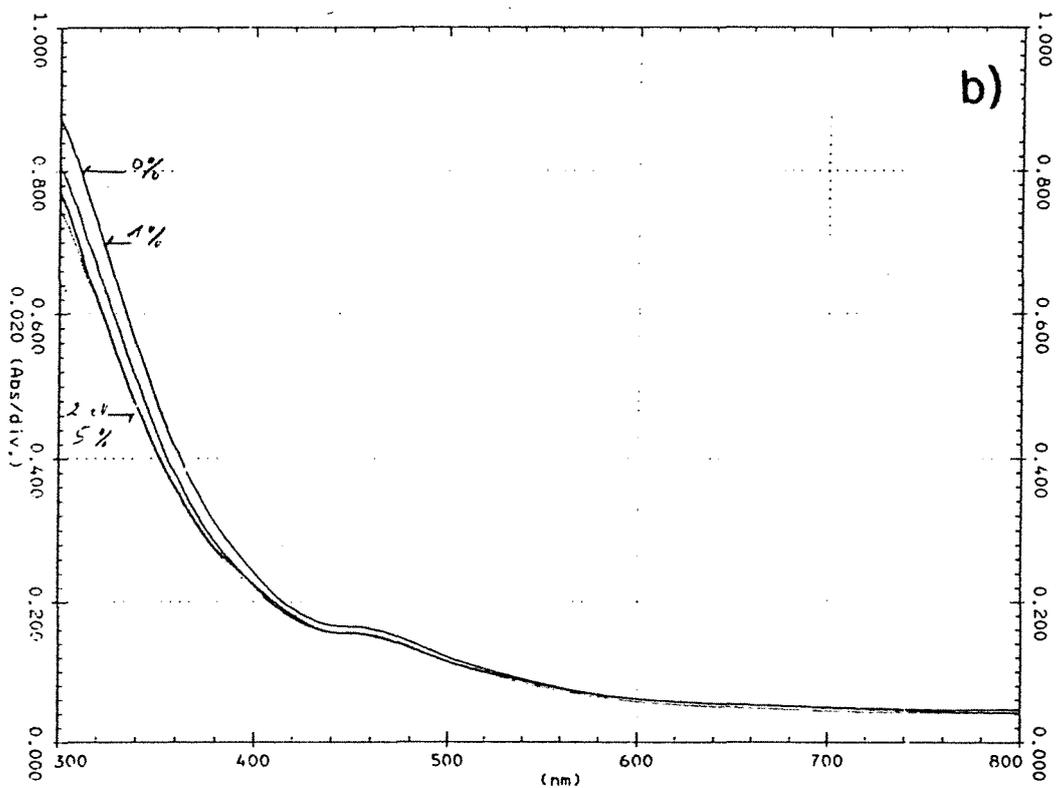
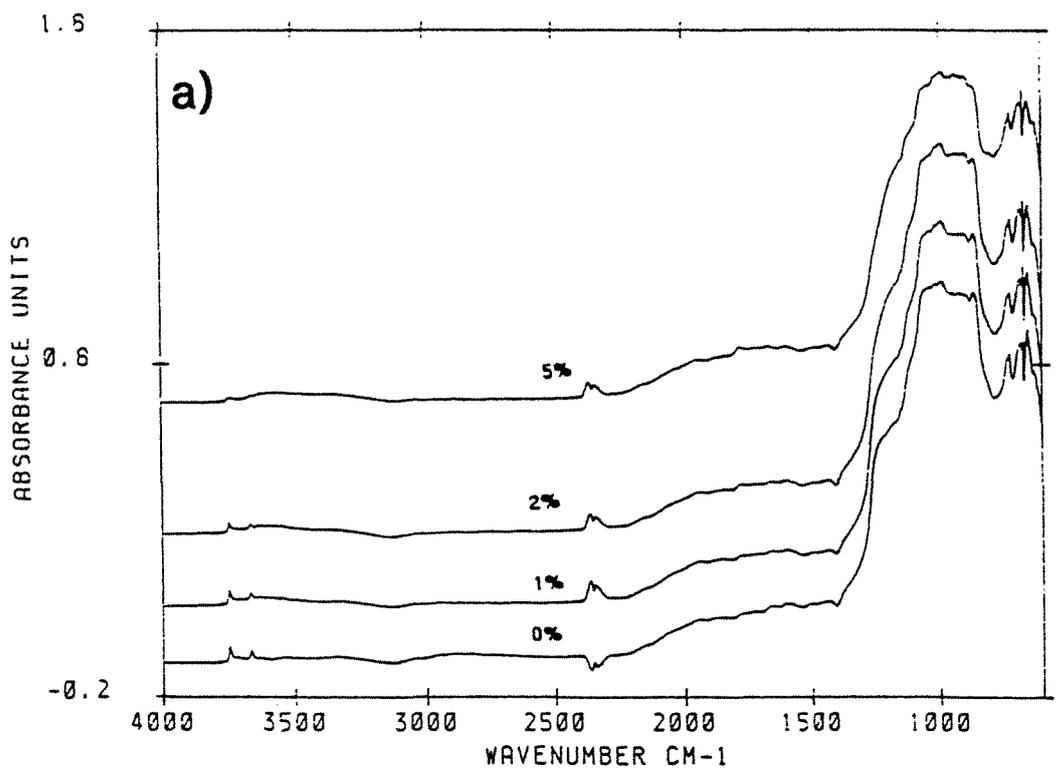


Figure 9.30 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C - Na_2CO_3 calcinés durant 2h00 à 1000°C.

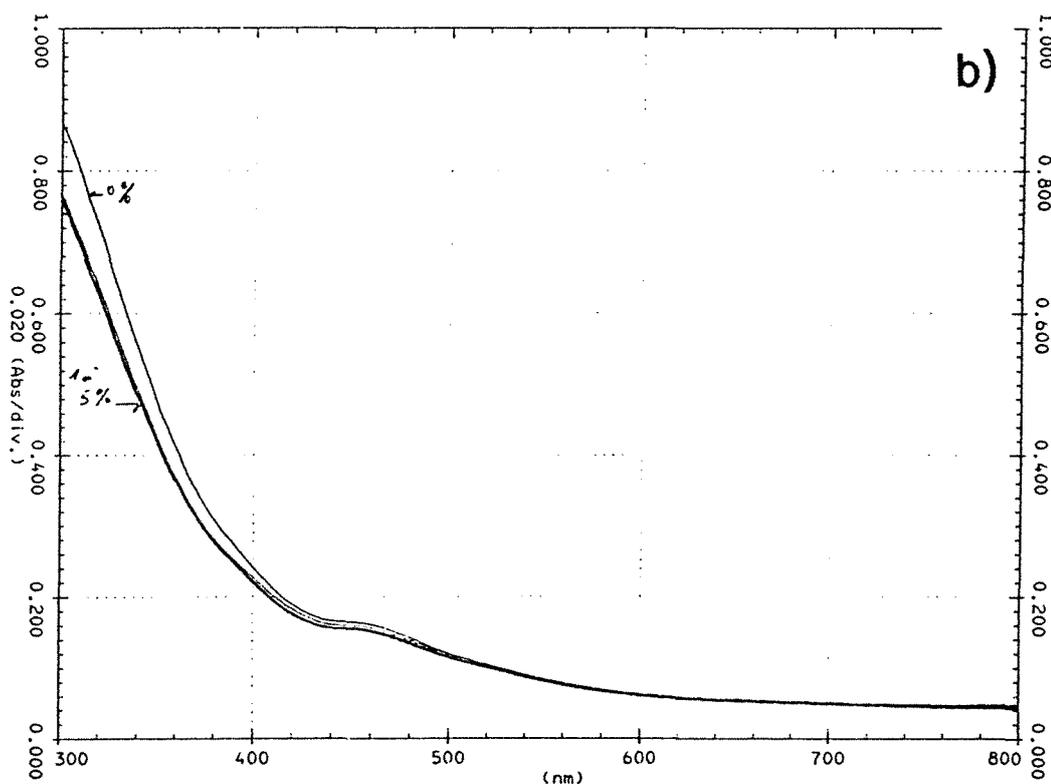
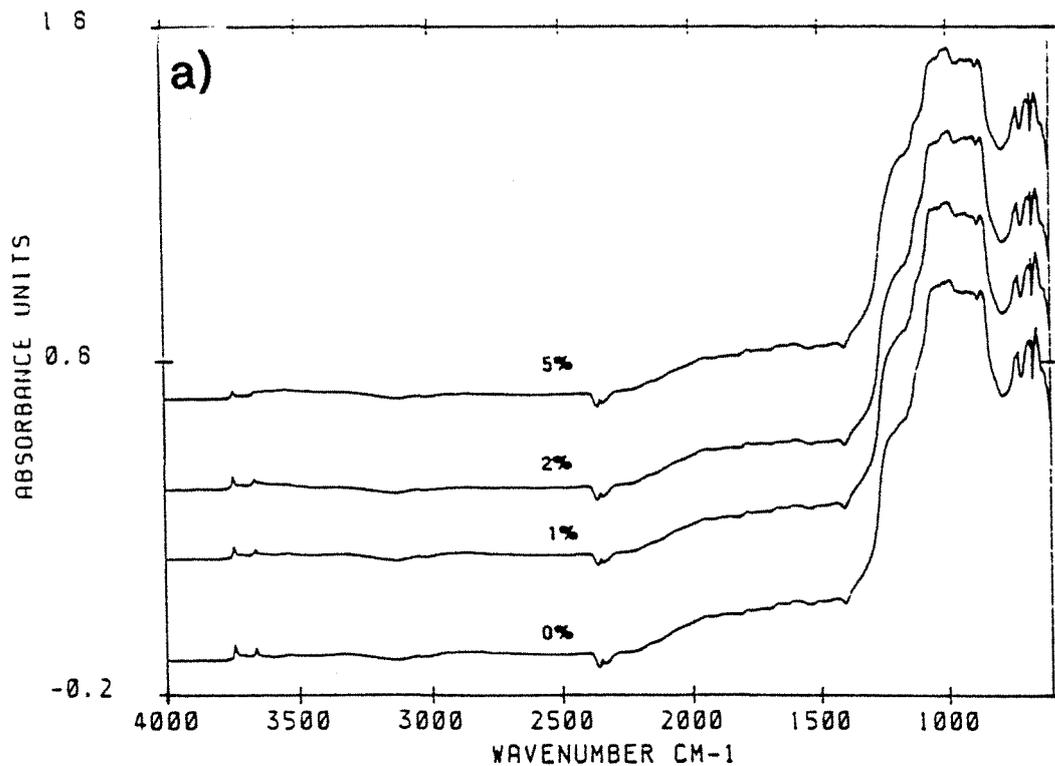


Figure 9.31 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C - Na₂HPO₄ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

9.3.4. Conséquences

Les produits calcinés en présence de fondants présentaient, à la sortie du four, deux caractéristiques immédiates : des changements de couleur et surtout un frittage de la poudre parfois très important.

9.3.4.1. Le frittage

Il a été étudié par analyse granulométrique des poudres calcinées. Ces analyses ont été réalisées à l'aide du granulomètre laser, à l'état initial puis après dispersion aux ultrasons pendant 14 mn. Les résultats obtenus sont présentés tableau 9.3. Le frittage augmente avec la teneur en fondant. C'est le borate de lithium qui est le plus pénalisant.

	Etat Initial			Après UltraSons 14 mn			
	d10	d50	d90	d10	d50	d90	
00C 1000	6,5	25,4	69,7	4,5	18,0	56,0	
LiBO ₂	1%	9,3	33,6	94	6,2	23,3	59,7
	2%	12,2	43,1	148	7,6	27,4	67,9
	5%	19,3	91,3	459	12,7	44,2	115,0
LiF	1%	7,3	25,9	78	6,1	19,7	56,6
	2%	8,5	30,1	84	6,3	20,4	57,1
	5%	14,1	51,3	362	8,8	28,4	65,4
NaBO ₂	1%	7,2	27,5	112	5,1	19,5	53,3
	2%	8,2	32,2	327	5,6	21,3	57,1
	5%	11,3	41,8	490	7,8	26,9	70,8
NaF	1%	7,5	29,0	345	5,2	20,6	55,2
	2%	9,0	33,1	250	6,2	22,7	57,5
	5%	12,5	44,1	514	8,4	27,9	67,6
Na ₂ SiO ₃	1%	7,7	28,2	77	6,1	20,6	58,3
	2%	7,9	29,8	96	6,5	22,9	80,4
	5%	10,1	35,6	138	7,2	25,2	97,2
Na ₂ CO ₃	1%	6,5	25,3	102	4,7	19,0	53,8
	2%	7,1	27,8	484	5,0	19,7	55,9
	5%	8,4	31,1	444	6,1	23,3	64,1
Na ₂ HPO ₄	1%	6,5	25,0	92	4,8	18,8	54,9
	2%	7,6	29,2	353	5,0	19,6	54,6
	5%	7,6	30,5	457	6,0	21,2	54,8

Tableau 9.3 : Caractéristiques granulométriques des produits calcinés à 1000°C en fonction de la nature et de la quantité de fondant.

9.3.4.2. La couleur

Les paramètres caractérisant la couleur, la luminance et la brillance des produits calcinés en présence de fondants sont reportés figures 9.32 et 9.33. L^* et Y , a^* et Indice de Jaune, Eab^* et Indice de blanc évoluent strictement de la même manière et seuls a^* , b^* , IB et Y sont reportés dans ces figures. Elles montrent que :

- trois séries évoluent de la même manière : ce sont celles pour lesquelles le carbonate, le métaphosphate et le métasilicate ont été utilisés. Pour ces séries, l'ajout de fondant entraîne une amélioration de blancheur et de brillance dès 1% qui restent constantes pour 2 et 5%.

- pour les borates de sodium et de lithium, l'ajout de 1% améliore aussi les caractéristiques de blancheur et de brillance mais le phénomène s'inverse à 2% et devient pénalisant pour 5%.

- le fluorure de lithium se comporte comme les précédents pour 1 et 2% mais devient fortement "blanchissant" à 5%.

9.3.5. Conclusions sur les fondants

• L'ajout de fondants à base de lithium ou de sodium entraîne l'incorporation du cation lors de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite. C'est là un autre élément en faveur d'un processus de déshydroxylation hétérogène. L'action de l'anion est surtout sensible pour la transformation du talc qui réagit dans la même gamme de température que le feuillet mica de la chlorite. Pour ces deux réactions, l'échange cationique est possible comme le montre l'apparition de l'amphibole fluorée dans un système talc-lithium. Dans tous les cas, l'abaissement de la température de réaction du talc et de la chlorite induit une meilleure cristallinité de la forstérite, de l'enstatite et du spinelle. En parallèle, la quantité d'hydroxyles résiduels diminue.

• Lorsque le fondant est ajouté en quantité suffisante (au moins 5% dans la plupart des cas), il apparaît, après calcination à 1000°C, des phases supplémentaires qui mobilisent essentiellement l'aluminium de la chlorite.

• L'ajout de fondants entraîne cependant un frittage de la poudre qui est pénalisant. Le frittage est d'autant plus important que la quantité de fondant est grande. Les modifications de couleurs sont de faible intensité (sauf avec le fluorure de lithium) : on peut donc gagner quelques points de blancheur avec 1% de fondant.

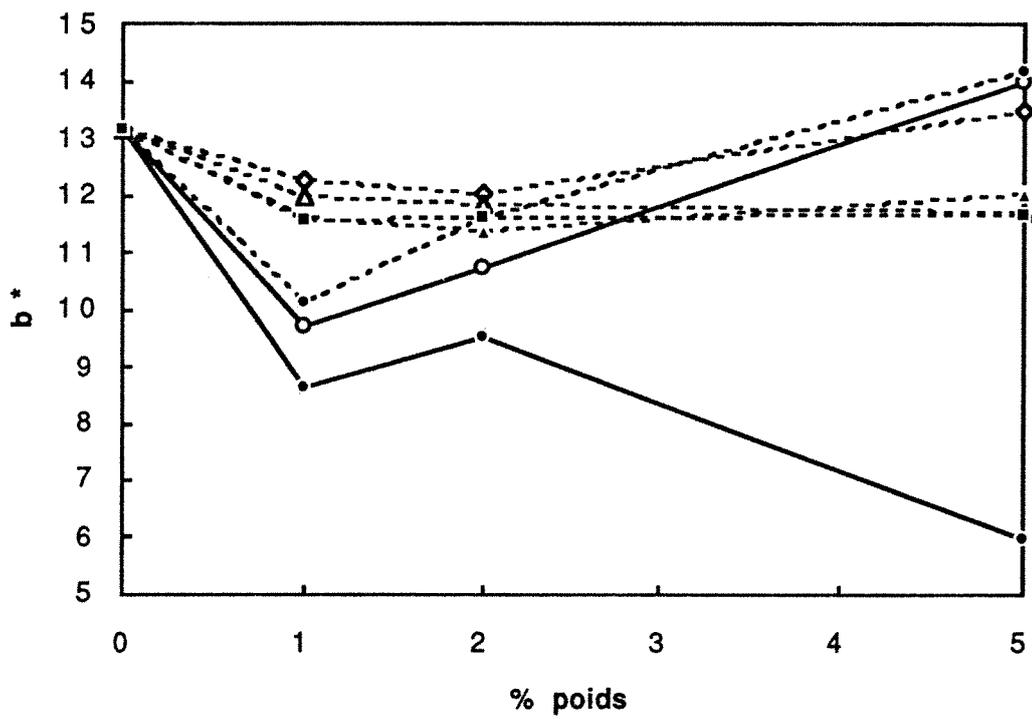
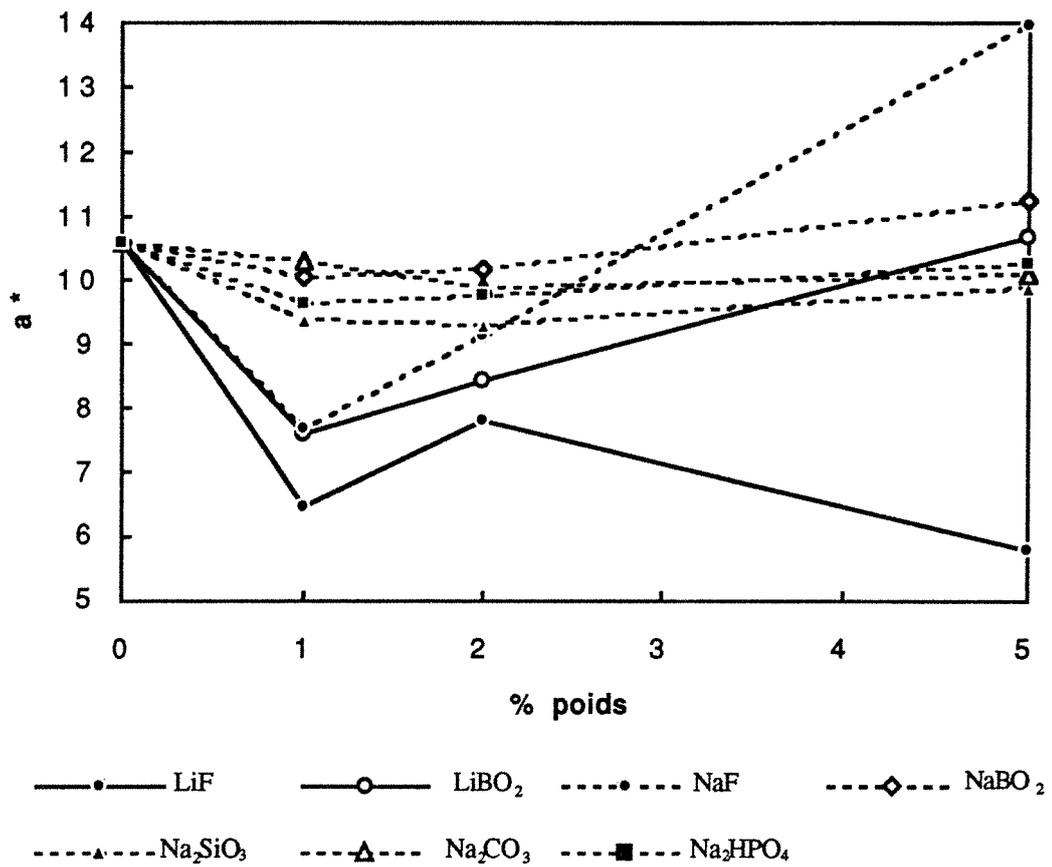


Figure 9.32 : Evolution des paramètres de a^* (haut) et b^* (bas) en fonction de la nature et de la quantité de fondant utilisée.

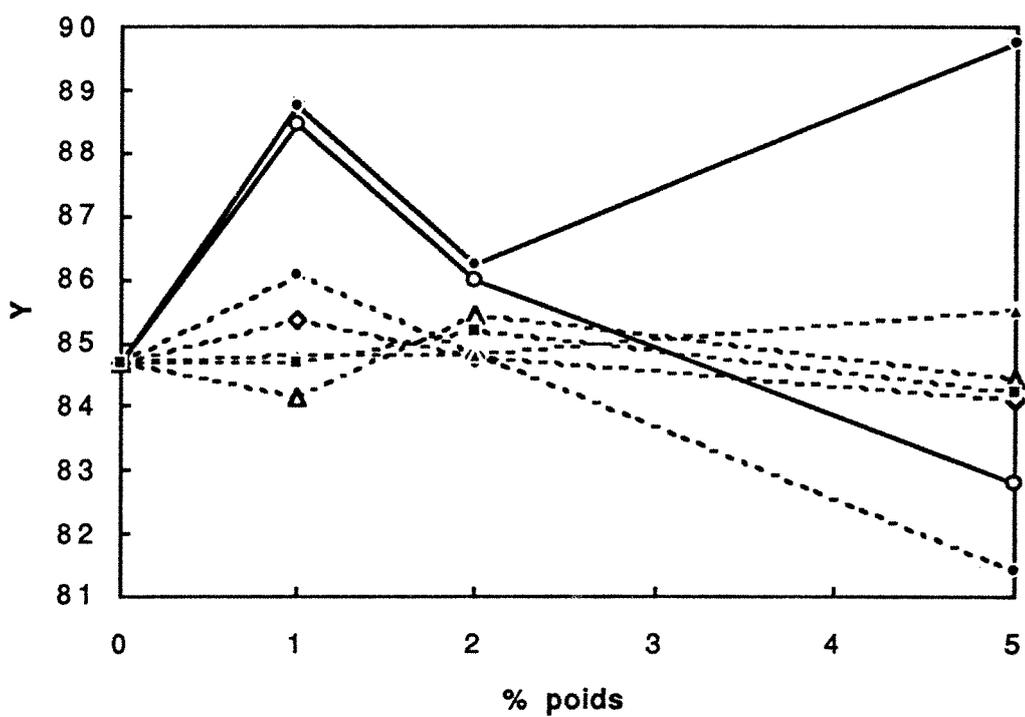
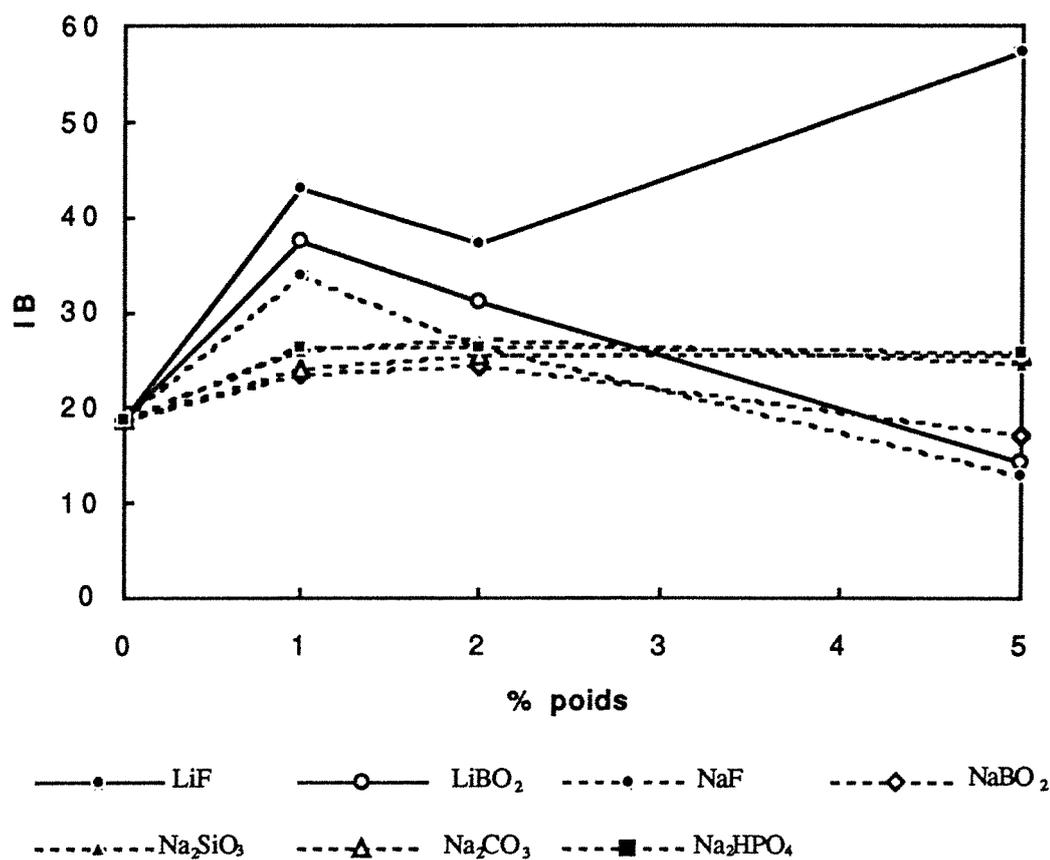


Figure 9.33 : Evolution de l'indice de blanc (haut) et de la brillance (bas) en fonction de la nature et de la quantité de fondant.

En conclusion, il semble que l'ajout de fondant peut être **bénéfique** pour l'utilisation de talc calciné dans les matériaux plastiques si le minéralisateur est incorporé en **faible quantité** (de l'ordre de 1% en masse). Dans ces conditions, le frittage sera limité et on obtiendra d'une part, un gain de cristallinité et de blancheur, d'autre part, l'élimination plus conséquente des hydroxyles résiduels qui sont des indices de défauts de cristallisation.

Il serait intéressant de tester le comportement de la chlorite en présence de fondants et à différentes températures dans le domaine de déshydroxylation du feuillet hydroxyde : l'incorporation des cations dans la structure doit modifier le statut de la microporosité voire même entraîner la formation de nouvelles phases.

9.4. Les réactions talc - MgO

La partie précédente a montré comment modifier les températures de transformation du talc et de la chlorite. Le problème posé par ce type de mélange réside dans la contamination du système par les cations issus du minéralisateur, compliquant la minéralogie du produit final. Le chapitre 7 a montré l'hétérogénéité des produits issus de la décomposition du talc : silice amorphe et deux enstatites. Il est possible que cette hétérogénéité soit entre autre à l'origine de la diminution du module de résistance au choc des polypropylènes chargés au talc calciné. Il apparaît donc intéressant de tenter de simplifier la composition minéralogique du talc calciné par rajout de magnésium. Pour cela, les rajouts ont été réalisés au standard 0083 sous trois formes différentes :

- $MgCl_2$ par ajout à une suspension de talc de $MgCl_2$ de sorte que la stœchiométrie du système soit celle d'une enstatite. l'eau est ensuite évaporée par étuvage. Le tout a ensuite été calciné à 900°C pendant 2h00.

- $Mg(OH)_2$ mélangé au talc en phase solide dans un mortier en agate pendant 50 minutes. Trois rapports massiques brucite / (talc + brucite) ont été utilisés : 13% (la composition du produit cuit est celle de l'enstatite), 15,5 et 18,7%. Le premier mélange a été calciné pendant 1, 2, 4 et 8h00 à 1120°C, les autres ont été calcinés à 1120°C pendant 4h00.

- $MgCO_3.nH_2O$ préparé de la même manière que précédemment avec des rapports 18,1 et 24,9%, calcinés à 1120°C pendant 4h00.

A la sortie du four, l'échantillon préparé à l'aide de $MgCl_2$ plus fritté que le témoin (qui est déjà fritté) tandis que **les autres échantillons ne présentent pas de trace de frittage**. Quelques échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer les évolutions minéralogiques et par spectrométrie infrarouge afin d'analyser le statut de la silice.

Les analyses thermogravimétriques différentielles des mélanges à l'hydroxyde et au carbonate (Figures 9.34 b et c) montrent que la décomposition du minéralisateur retarde la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite (on a là, en sens inverse, l'effet observé avec les mélanges chlorite-dolomie) mais ne modifie pas de manière significative la décomposition du talc. Par contre, le mélange obtenu à partir du chlorure présente des modifications de comportement importantes : la déshydroxylation du talc a lieu vers $770^\circ C$ (Figure 9.34 a) sous l'effet du chlore qui doit participer à la dépolymérisation du réseau silicaté au même titre que le fluor.

Les spectres de **diffraction des rayons X** de l'échantillon calciné en présence du chlorure à $900^\circ C$ montrent que la minéralogie du système est complètement modifiée : protoenstatite et forstérite (Figures 9.35 a et b). Lorsque le magnésium est ajouté sous forme hydroxyde, la formation de forstérite est moins importante mais une raie correspondant à une équidistance de $2,10 \text{ \AA}$ (périclase, JCPDS N° 4-829) montre que le magnésium n'est pas incorporé en totalité dans le talc calciné (Figures 9.36 a et b). Les échantillons calcinés en présence de carbonate n'indiquent pas la présence de périclase (Figure 9.37 a et b). Tout le magnésium est donc incorporé. Cependant, la présence de forstérite en quantité plus importante montre que l'objectif initial, transformation de la silice en enstatite, n'est pas vraiment atteint.

Les interférogrammes IR, obtenus par réflexion diffuse comme par transmission, montrent que l'ajout de magnésium entraîne effectivement la disparition de silice (Figures 9.38 a et b et 9.39 a et b). La transformation silice + périclase est lente car elle ne peut être considérée comme terminée qu'au bout de 4h00. Lorsque le minéralisateur est ajouté sous forme hydroxyde, il se forme de la forstérite en faible quantité tandis qu'avec le carbonate, la formation de forstérite est beaucoup plus importante. Cela confirme donc les observations de diffraction des rayons X.

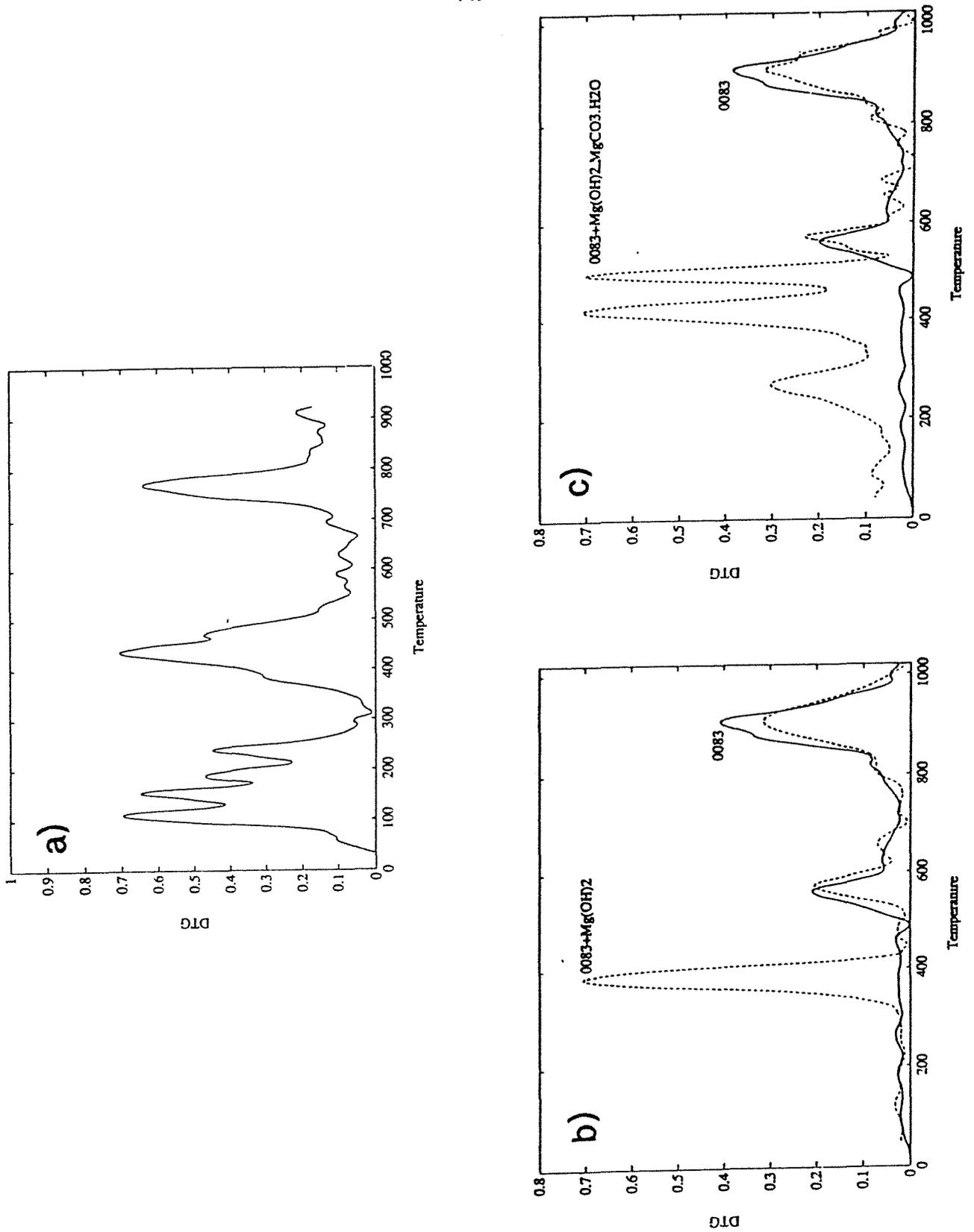
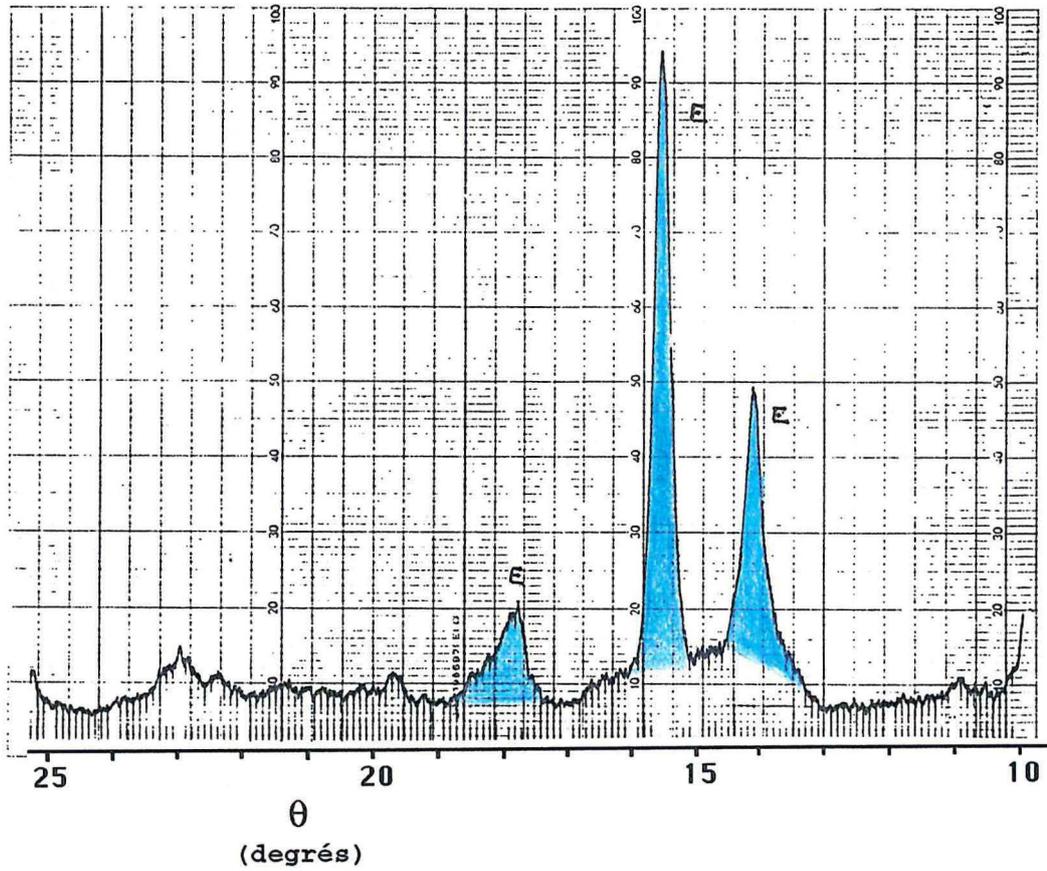


Figure 9.34 : Analyses thermogravimétriques différentielles a) du mélange 0083 + MgCl₂ (stœchiométrie de l'enstatite), b) du mélange 0083 + Mg(OH)₂ (stœchiométrie de l'enstatite) et c) du mélange 0083 + MgCO₃ (stœchiométrie de l'enstatite).

a)



b)

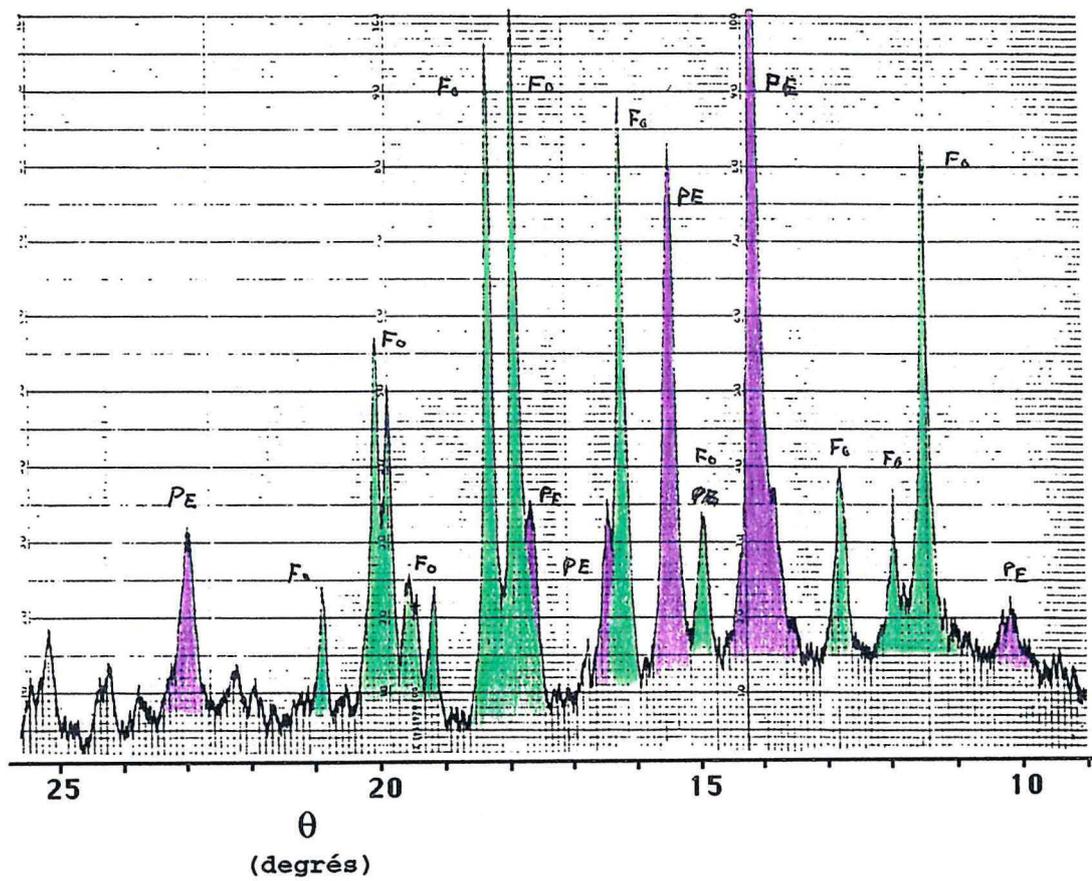
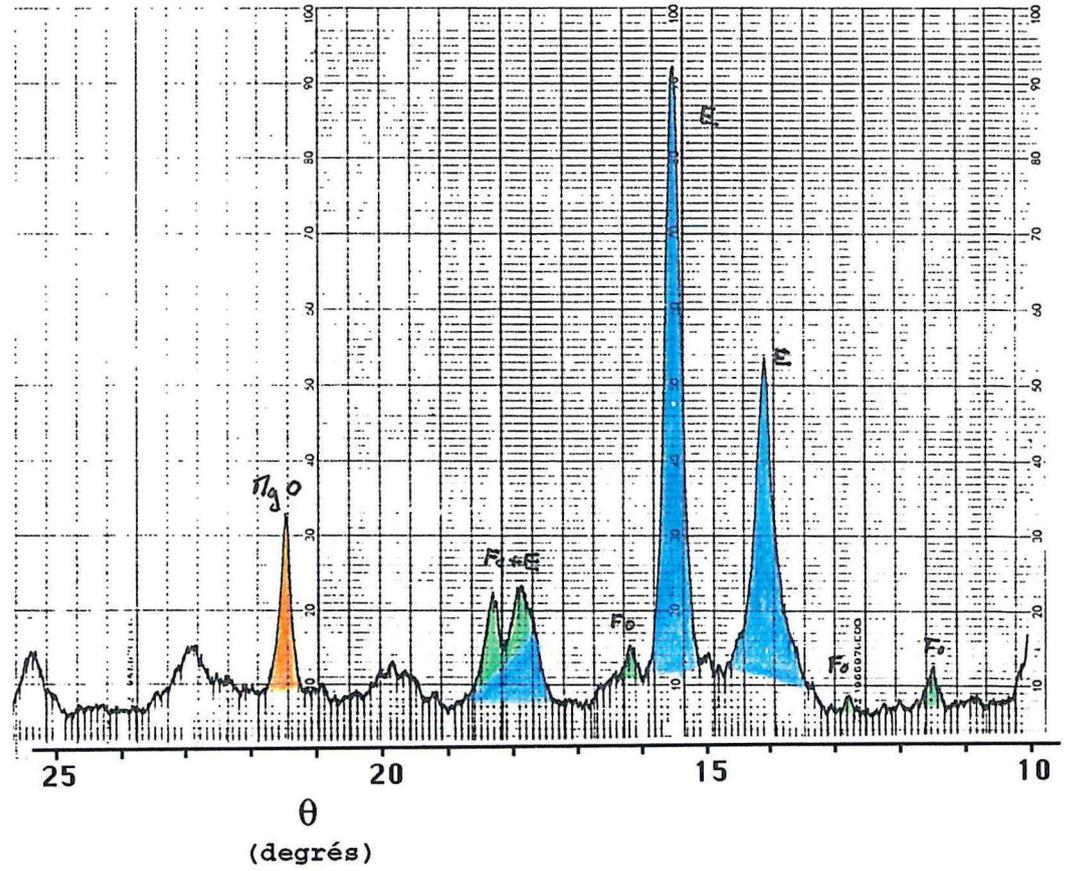


Figure 9.35 : Diffractogrammes X a) 0083 calciné à 1120°C 2h00 et b) 0083 + MgCl₂ (stœchiométrie de l'enstatite) 900°C 2h00.

a)



b)

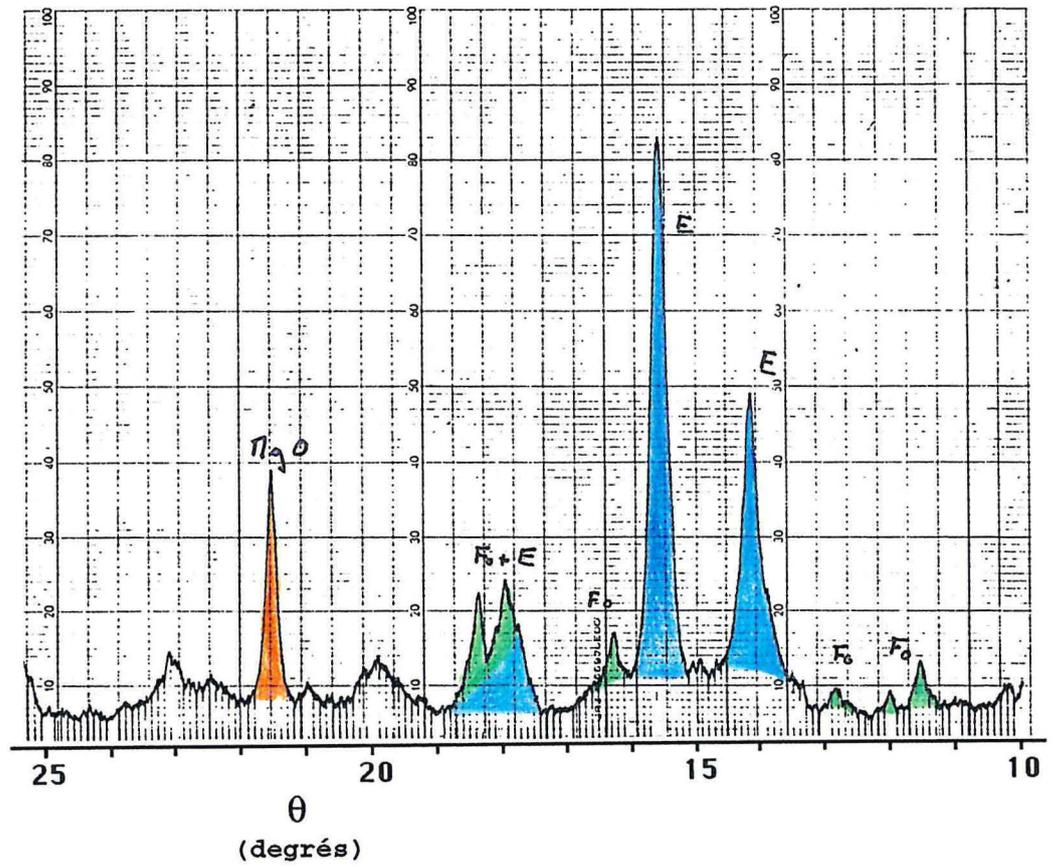
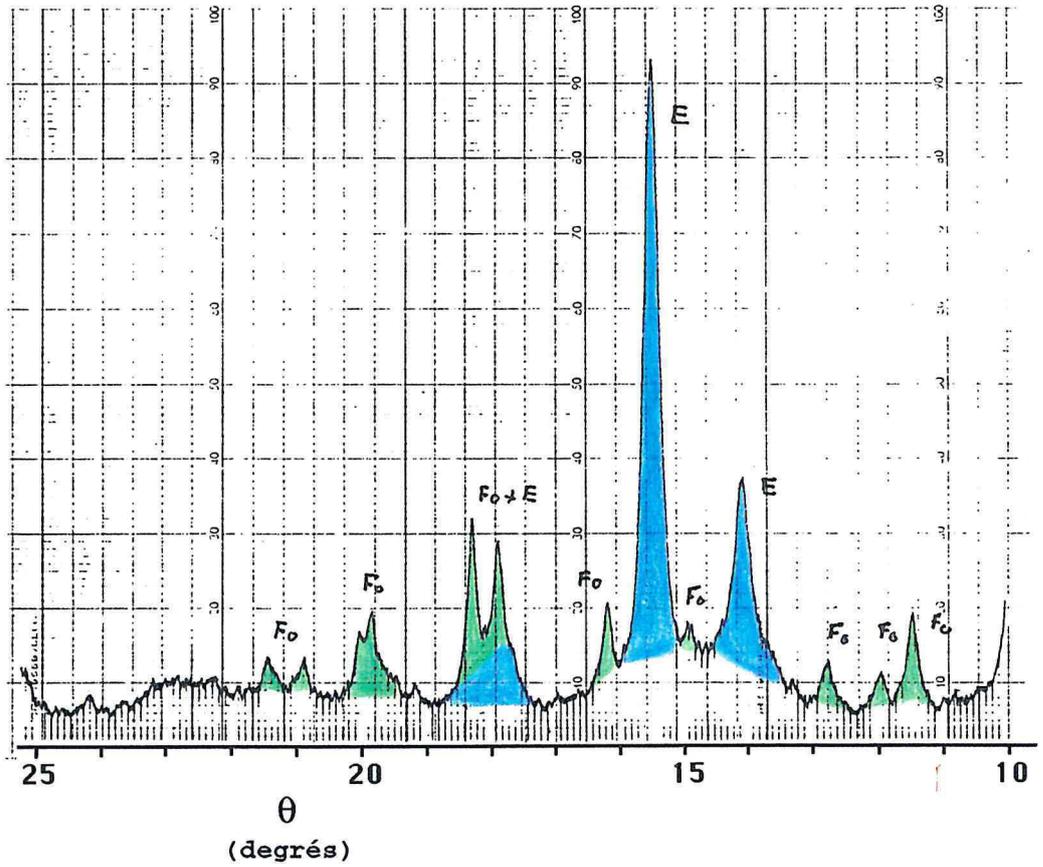


Figure 9.36 : Diffractogrammes X du mélange 0083 + a) 13% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (stœchiométrie de l'enstatite) calciné à 1120°C 4h00 et b) 18,7% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calciné à 1120°C 4h00.

a)



b)

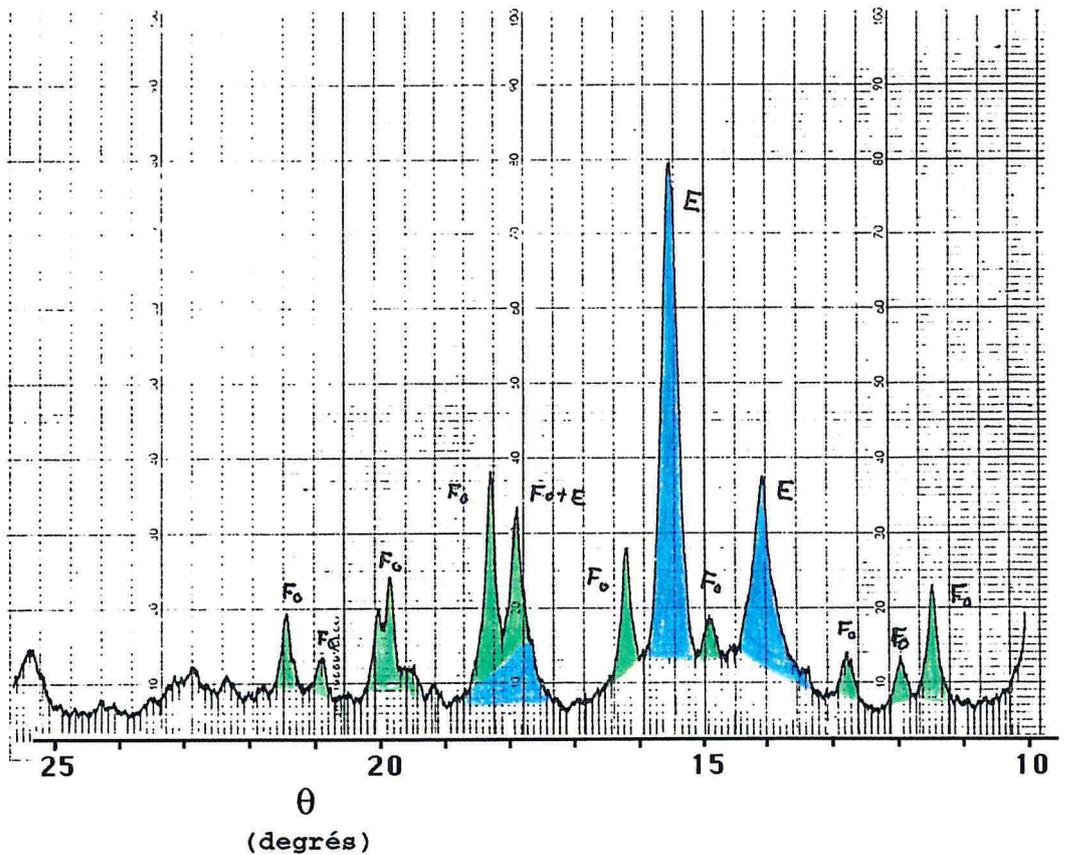


Figure 9.37 : Diffractogrammes X des mélanges 0083 + a) 18,1% $MgCO_3$ (stœchiométrie de l'enstatite) calciné à $1120^\circ C$ 4h00 et b) 24,9% $MgCO_3$ calciné à $1120^\circ C$ 4h00.

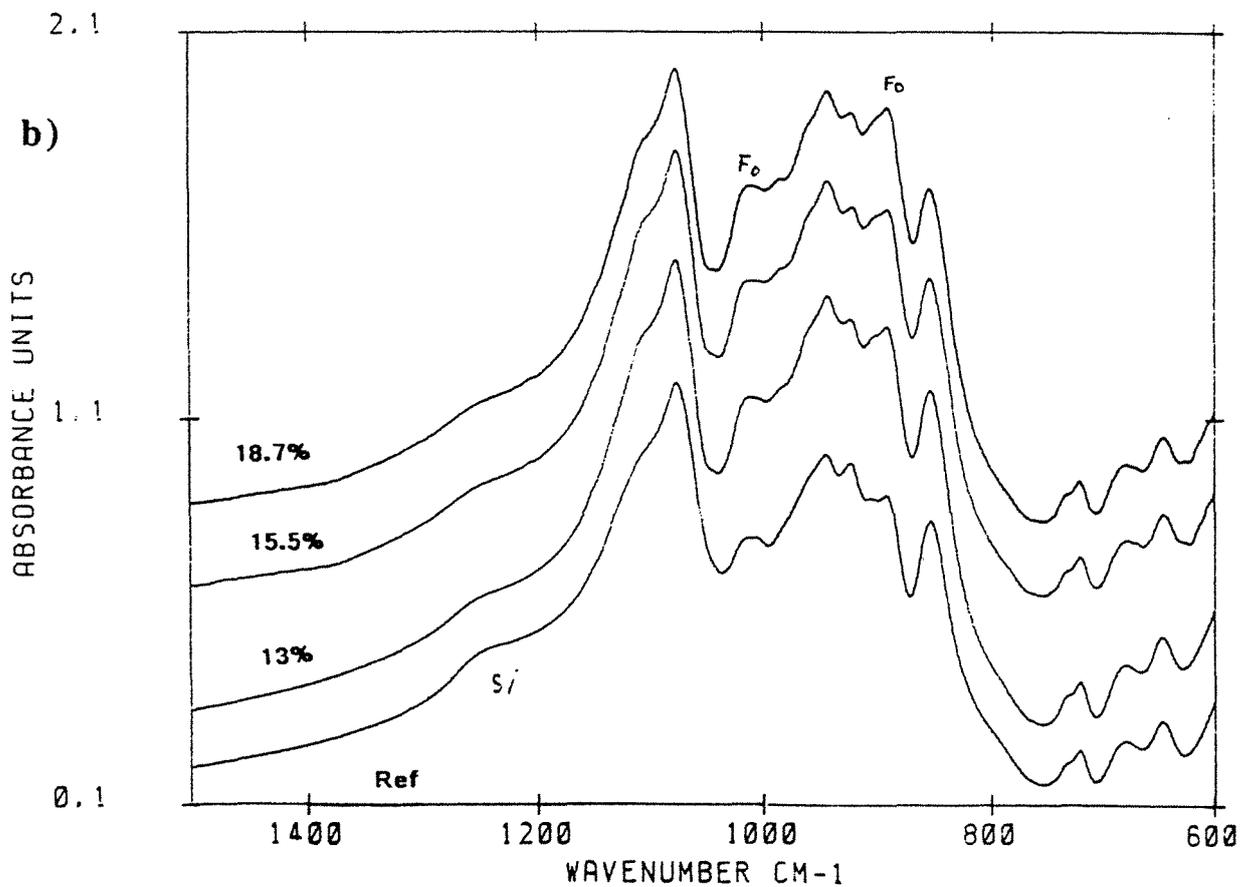
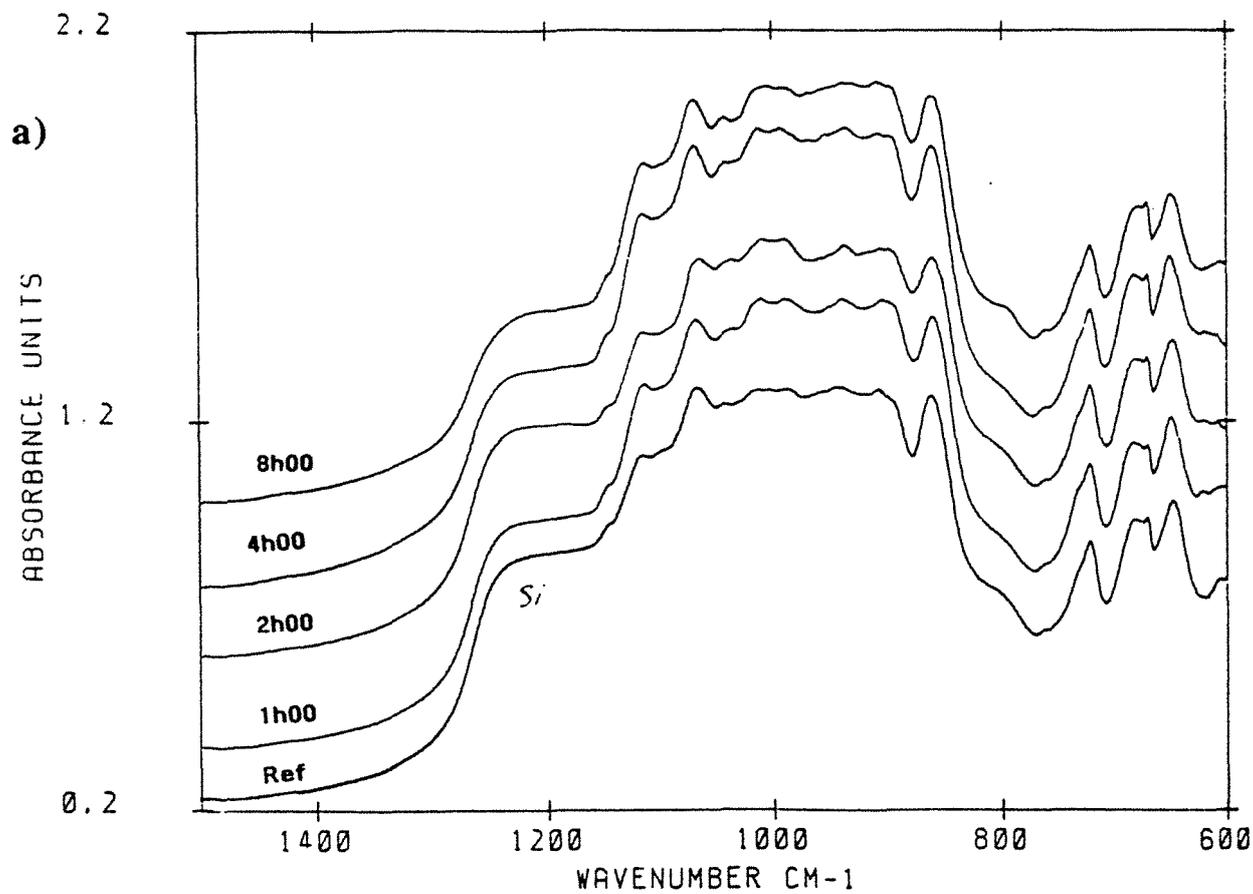


Figure 9.38 : Interférogrammes IR des mélanges 0083 + a) 13% Mg(OH)₂ (stœchiométrie de l'enstatite) calcinés à 1120°C pendant 1, 2, 3, 4 et 8h00 (réflexion diffuse) ; b) + 13, 15,5 et 18,7% Mg(OH)₂ calcinés à 1120°C pendant 4h00 (transmission). Fo = forstérite, Si = Silice.

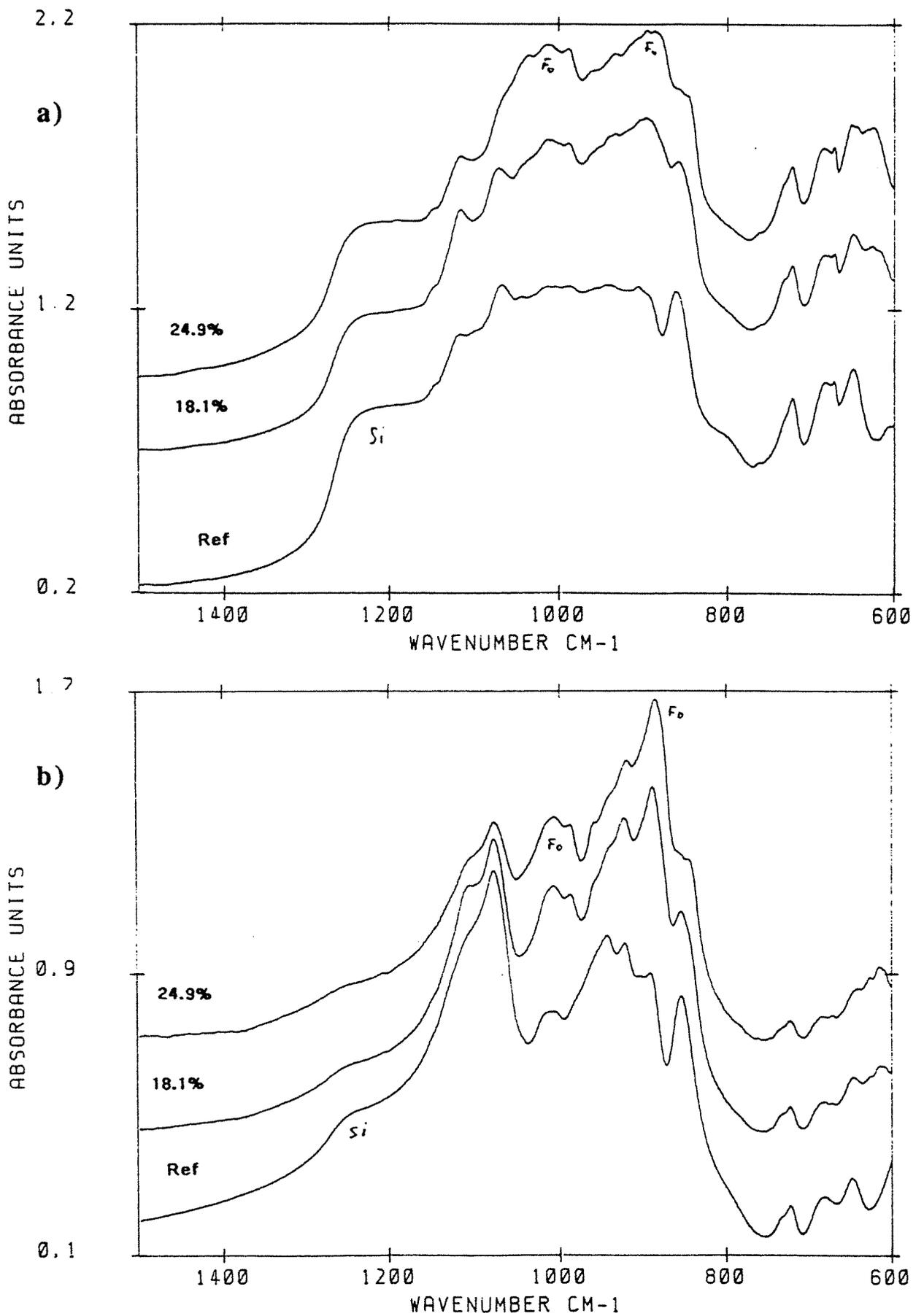


Figure 9.39 : Interférogrammes IR du mélange 0083 + 18,1 (stœchiométrie de l'enstatite) et 24,9% MgCO_3 calcinés à 1120°C pendant 4h00. a) réflexion diffuse et b) transmission. Fo = forstérite, Si = Silice.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, on peut donner quelques indications sur le mécanisme de réaction talc calciné - périclase. Le périclase ne modifie pas considérablement la déshydroxylation du talc. Cependant, lorsqu'il est issu du carbonate, la décarbonation entraîne la perturbation du talc comme cela a été montré au chapitre 9.2.2. A haute température, le MgO réagit avec la silice pour donner essentiellement de la forstérite. Il est possible qu'il se forme aussi de l'enstatite mais aucune des méthodes utilisées ne le confirme actuellement. Cette réaction est lente et seule une partie du magnésium n'est pas incorporée dans la structure du talc calciné sauf si la surface du talc est préalablement perturbée par la décomposition du porteur de magnésium.

Si ce porteur est du chlore, son effet destructeur de réseau diminue la température de déshydroxylation du talc, la formation de forstérite est beaucoup plus importante et l'enstatite cristallise sous la forme proto qui reste figée lors du refroidissement.

En conclusion, la cinétique de dopage du talc calciné par le périclase est relativement lente à 1100°C. Le meilleur dopant semble être la brucite qui, lors de sa déshydroxylation, ne perturbe pas la surface du talc. Cependant, la quantité de magnésium incorporé est limitée et il faut considérer le rapport brucite/talc en fonction de la surface spécifique du talc à doper. Si une partie du magnésium est incorporée pour former de la forstérite, la formation d'enstatite n'est pas prouvée.

Si l'objectif initial, à savoir l'obtention de produits calcinés monophasés, n'est pas atteint, le dopage a deux aspects positifs : la réduction du frittage et la réalisation d'une enveloppe superficielle enrichie en magnésium pouvant améliorer les propriétés énergétiques superficielles des talcs calcinés.

CONCLUSION GENERALE

L'étude réalisée avait pour but la compréhension du comportement des substances talco-chloriteuses de la carrière de Trimouns lorsqu'elles sont soumises à des traitements thermiques. Au delà des modifications structurales imposées par les transformations cristallichimiques, on s'est attaché à déterminer les mécanismes des réactions de déshydroxylation et de recristallisation afin de les corrélérer aux propriétés physiques des substances calcinées à différentes températures. Pour conclure ce mémoire, on rappellera les différents résultats acquis en décrivant les étapes de transformation qui interviennent lorsqu'un mélange talco-chloriteux est porté de la température ambiante jusqu'à 1100°C. On essaiera, au cours de cette description, de dégager les différentes implications vis à vis des propriétés des produits calcinés et des applications potentielles. Enfin, si de nombreux résultats ont pu être obtenus, il reste autant de points à éclaircir et la dernière partie de ce chapitre sera consacrée au rappel des problèmes à résoudre et des études potentielles qui se sont dégagées.

Calcination des substances talco-chloriteuses : Transformations et conséquences

Les différentes étapes de transformation peuvent être définies par analyse thermique : TG, ATGD, ATD, ATVTC, analyse des gaz de thermolyse... Ces méthodes sont généralement complémentaires. Cependant la définition des températures caractéristiques de transformation n'est optimale que lorsque l'on utilise des méthodes permettant d'analyser les propriétés étudiées en condition d'équilibre. C'est le cas de l'Analyse Thermique à Vitesse de Transformation Contrôlée ; ce n'est pas le cas de l'ATG conventionnelle (et des autres méthodes qui y sont liées), même avec un programme de montée en température de 2°C/mn.

Toutes ces méthodes ont montré que cinq étapes peuvent être distinguées :

- 1) La déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite ;
- 2) La décarbonatation de la dolomie (une seule étape si elle est peu abondante) ;
- 3) La déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite ;
- 4) La recristallisation exothermique de l'aluminium de la chlorite en spinelle ;
- 5) La déshydroxylation du talc.

Les analyses thermiques permettent de mesurer les pertes de masse correspondant aux différentes phases de transformation. Cependant, lorsque le mélange étudié ne contient pas de carbonate, on observe une perte de masse continue entre les déshydroxylation du feuillet hydroxyde et du feuillet 2:1 de la chlorite ; le problème est amplifié lorsque l'échantillon contient du carbonate car la réaction de décarbonatation se superpose avec la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite. Enfin, la superposition entre le début de la déshydroxylation du talc et la fin de la déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite ne permet

pas de calculer de manière précise les pertes de masses liées aux deux phénomènes. Cependant, l'utilisation de températures caractéristiques ou d'autres paramètres tels que l'aire du pic de recristallisation exothermique permettent d'affiner la qualité des dosages par analyse thermique.

Cette phase de reconnaissance étant réalisée, il est maintenant possible de décrire pas à pas les évolutions du mélange en cours de calcination :

Aucune transformation structurale n'intervient **jusqu'à 450°C**. Les espèces adsorbées à la surface du talc et de la chlorite, telles que l'eau, des molécules organiques et des composés azotés (dans le cas du talc) sont éliminées lors de cette étape préliminaire.

La déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite

Entre 450 et 500°C, débute la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite. Cette étape met en jeu deux réactions, plus ou moins superposées selon la granulométrie du produit : l'énergie d'activation de la première est supérieure à 500 kJ/mole ; cette réaction met en jeu 10% de l'eau éliminée. L'énergie d'activation de la réaction principale est de l'ordre de 350 kJ/mole. La réaction de déshydroxylation est de type hétérogène, divisant l'ex feuillet hydroxyde en domaines enrichis en MgO et en domaines appauvris en MgO. L'aluminium perd sa symétrie octaédrique et le fer II est oxydé en fer III par l'intermédiaire de l'oxygène atmosphérique ou par la réduction des molécules d'eau lorsque la calcination est réalisée sous atmosphère "réductrice". Dans ce dernier cas, la mesure du taux de réduction des molécules d'eau en hydrogène permet de doser le fer II du feuillet hydroxyde. L'arrangement des oxydes entre les feuillets 2:1 entraîne des réajustements de la géométrie des tétraèdres de silicium et d'aluminium. L'alternance, assez irrégulière, entre les domaines appauvris et enrichis en MgO conduit à une structure dont le motif de base selon l'axe c n'est plus de 14 mais 28Å.

Le mécanisme de déshydroxylation hétérogène du feuillet a pour conséquence la formation de micropores structuraux dans les domaines appauvris en magnésium. Lors du refroidissement des échantillons, la vapeur d'eau d'origine atmosphérique se condense dans une partie de ces micropores en entraînant de l'azote, du dioxyde de carbone et de l'argon. Les micropores immédiatement saturés par la vapeur d'eau sont ceux dont l'ouverture est la plus importante : 0,7 nm. D'autres micropores, d'ouverture 0,6 nm sont remplis à plus forte pression relative. Ce comportement apparemment anormal est attribué aux interactions fortes que les molécules d'eau entretiennent avec les parois des micropores. A cause de ces interactions fortes, la température de dégazage est de l'ordre de 400°C, ce qui est anormalement élevé pour la taille des micropores considérés. En fait, les micropores mentionnés plus haut ne correspondent qu'à une fraction de la microporosité totale ($\approx 1/3$ pour un échantillon calciné à 500°C) et leurs ouvertures sont légèrement supérieures à l'ouverture théorique déduite du mécanisme de déshydroxylation hétérogène (0,56 nm). Les micropores inaccessibles à l'eau peuvent accueillir du dioxyde de carbone. Ils sont cependant internes aux particules de chlorite

et leur accès est bloqué par la condensation rapide de l'eau atmosphérique dans les micropores superficiels.

La structure développée entre 450 et 550°C est globalement stable jusqu'à 700°C. La calcination au delà de la température d'équilibre de la déshydroxylation permet un meilleur ajustement entre les feuillets 2:1 et le feuillet "oxyde" si bien que le volume de micropores inaccessible à la vapeur d'eau augmente aux dépens des micropores d'ouverture 0,7 et 0,6nm.

La structure de la chlorite déshydroxylée entre 500 et 700°C augmente la cohésion entre les feuillets si bien que la dureté des particules augmente entraînant leur broyage plus difficile. La multiplication des interfaces solide/eau et "vide" provoque une augmentation non négligeable de l'opacité des poudres de chlorites calcinées à ces températures. Si cette dernière propriété est particulièrement intéressante pour l'utilisation de la chlorite calcinée comme charge de masse dans les papiers et les peintures, le changement de statut du fer entraîne une perte de blancheur non négligeable, pénalisante pour les applications citées.

La décarbonatation de la dolomie

Lorsque la quantité de la dolomie est de l'ordre du pourcent, la réaction de **décarbonatation** a lieu en une seule étape entre **650 et 750°C**. En présence de chlorite, la déshydroxylation du feuillet hydroxyde, et plus vraisemblablement les gaz qui sont libérés, déplacent la température de fin de décarbonatation à plus haute température. De plus, les carbonates ont un rôle néfaste dans le sens où le CO₂ attaque les surfaces de talc.

La déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite et la recristallisation en enstatite, forstérite et spinelle

Entre 700 et 750°C, débute la déshydroxylation du feuillet 2:1. Les micropores structuraux se ferment et le désordre structural est maximal à cette température. Le degré de polymérisation des tétraèdres de silice est intermédiaire entre ceux de l'enstatite et de la forstérite. Ce désordre structural entraîne une perte de luminance et de brillance des poudres calcinées. La coloration maximale et de grandes quantités de magnésium sont solubilisées lorsque la chlorite calcinée à 750°C est mise en suspension.

La recristallisation débute à **800°C**, faisant apparaître de l'enstatite, de la forstérite, du spinelle et une phase siliceuse qui se manifeste entre 900 et 1000°C sous forme de quartz β. La cristallinité des produits de recristallisation augmente avec la température. Il faut atteindre 1100°C pour obtenir les meilleures cristallinités. La silice se combine avec la forstérite pour former de l'enstatite entre 950 et 1100°C. Il ne se forme pas de protoenstatite. La croissance des cristallites est réalisée par apport d'ions de certaines zones de la particule. Ces mouvements

entraînent la formation de mésopores dont les ouvertures, toujours des multiples de 14Å, augmentent avec la température.

Par suite de la réduction d'une partie du fer III en fer II, la blancheur des poudres de chlorite calcinées entre 800 et 1100 augmente par rapport à la chlorite calcinée à 750°C. Cependant ce gain reste peu important. Le frittage, entre 1000 et 1100°C entraîne une perte de surface spécifique et l'augmentation de l'opacité des poudres de chlorite calcinées à 1100°C.

La déshydroxylation du talc et sa recristallisation en enstatite et en silice amorphe

Le talc se déshydroxyle lorsque la déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite est terminée. Pour un échantillon pauvre en chlorite, 45% de la réaction a lieu à 800°C pour une durée de calcination de 2h00. La température de déshydroxylation peut être abaissée en réalisant un broyage suffisamment fin des particules de talc, c'est à dire, en attaquant le domaine cohérent des particules de talc. Cependant, le gain de température est faible vis à vis des énergies à mettre en jeu pour cette opération. L'utilisation de fluorure de lithium en très faible quantité permet d'abaisser de manière plus importante la température de déshydroxylation du talc.

Comme pour la chlorite, la déshydroxylation fait apparaître une phase intermédiaire. Dans ce cas là, le degré de polymérisation des tétraèdres se situe entre ceux du talc et de l'enstatite. Cette structure n'est totalement éliminée qu'à 1100°C. Des hydroxyles résiduels intraparticulaires sont associés à cette structure. D'autres hydroxyles résiduels sont associés à la silice amorphe et sont en majorité intraparticulaires. L'enstatite cristallise à partir de 850°C sous deux formes : enstatite s.s. et protoenstatite. Cette dernière sert d'amorçage à une transition de phase enstatite->protoenstatite entre 1000 et 1100°C. Dans les mélanges talco-chloriteux, la silice du talc réagit avec la forstérite de la chlorite pour former de l'enstatite. Cette réaction amplifie vraisemblablement le processus de frittage qui a lieu entre 1000 et 1100°C.

Contrairement à la chlorite, les modifications structurales du talc calciné n'engendrent pas de modifications texturales importantes. Les poudres de talc calciné perdent leur caractère élastique pour devenir cassantes, favorisant la formation de fissures. Une partie de ces fissures est liée à des phénomènes de retrait lors du refroidissement. Comme pour la chlorite, la calcination du talc entraîne une perte de blancheur.

Perspectives

La plupart des résultats énoncés ci dessus peuvent être considérés comme acquis. Il reste cependant de nombreux points à éclaircir ou à affiner :

- les structures microporeuses, pour la chlorite calcinée entre 500 et 700°C, et mésoporeuses, pour la chlorite calcinée entre 800 et 1100°C, doivent être confirmées et affinées à partir d'observations en microscopie électronique en transmission haute résolution.

- Le mécanisme de déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite n'a pu être établi. Il est probable qu'il faille affiner la structure des produits obtenus entre 500 et 700°C pour y parvenir.

- Le statut du fer dans les phases de haute température n'a pu être clairement déterminé. Des analyses complémentaires sont nécessaires à ce sujet. Ce problème est d'autant plus important que le statut du fer conditionne la couleur des poudres calcinées. A titre indicatif, la calcination du talc et de la chlorite en condition réductrice, comme cela a été le cas pour les analyses des gaz de thermolyse par spectrométrie de masse, conduit à des produits pratiquement blancs après calcination à 1100°C.

En ce qui concerne les **applications industrielles**, il ne faut pas oublier que ces études ont été menées à partir d'échantillons calcinés pendant 2h00, enfournés et défournés à chaud. Il est certain que certaines propriétés sont modifiées si d'autres conditions opératoires sont mises en œuvre (calcination flash par exemple). De plus, l'effet de la calcination sous atmosphère réductrice n'a été qu'à peine envisagé dans ce travail.

Deux facteurs paraissent pénalisants :

- l'utilisation de mélanges talc-chlorite
- la dolomie qui doit être la moins abondante possible.

Certaines propriétés intéressantes ont été évoquées :

- l'augmentation de l'opacité des chlorites calcinées à moyenne température ;
- l'augmentation de la cohésion interfeuillet des chlorites à moyenne température ;
- l'instabilité des chlorites calcinées à 750°C. Cette propriété peut être mise à profit pour réaliser des matériaux lamellaires de forte surface spécifique.

- L'apport de minéralisateurs s'est révélé prometteur. Les aspects à couvrir dans ce domaines restent cependant nombreux.

Par contre, le blocage de la microporosité (par l'eau adsorbée) des chlorites calcinées entre 500 et 700°C semble proscrire son utilisation directe en catalyse ou en traitement des eaux. L'adsorption de cations peut cependant être envisagée. Ces produits pourraient aussi être mis en valeur par les techniques de lixiviation Il serait bon de creuser cet aspect.

ANNEXE 1 :
INTERFACAGE DE L'ANALYSEUR THERMIQUE
ATG-ATD B70 (SETARAM)

Pour améliorer les performances de l'analyseur thermique B70 (Sétaram) et rationaliser l'exploitation des thermogrammes, on a réalisé une assistance par ordinateur de l'appareil. Cette assistance a pour objectif :

- la réalisation de l'acquisition des signaux de température, de masse et de température différentielle délivrés par l'appareil ;
- le pilotage de la programmation en température par l'ordinateur afin de s'affranchir de la programmation mécanique d'origine qui donne quelques signes de faiblesse.

Cette opération a été réalisée en collaboration avec Gilles Gérard qui s'est chargé de la partie électronique du traitement du signal, de Frédéric Henry qui a réalisé l'interfaçage et l'élaboration des programmes d'acquisition et de traitement des données dans le cadre d'un stage de fin d'étude (1990).

A.1-1. Configuration matérielle

A.1-1.1. Signaux de sortie

Les trois signaux à prendre en compte se présentent de la manière suivante :

- **la température** : elle est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié qui délivre un signal compris entre 0 et 10mV pour les températures comprises entre 0 et 1050°C. Le signal est mesuré sur un port de sortie spécial de l'appareil qui prend en compte la correction de soudure froide. La conversion est réalisée par un abaque comprenant les cinq équations linéaires suivantes :

- $0 \leq U \text{ (mV)} < 0,667$	$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 155,2 \times U + 2,4$
- $0,667 \leq U \text{ (mV)} < 2,07$	$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 121,6 \times U + 24,8$
- $2,07 \leq U \text{ (mV)} < 5,18$	$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 103,6 \times U + 62,0$
- $5,18 \leq U \text{ (mV)} < 8,06$	$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 93,7 \times U + 113,3$
- $U \text{ (mV)} \geq 8,06$	$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 86,8 \times U + 168,9$

- **La masse** : elle est mesurée à l'entrée de l'enregistreur. Le signal délivré est compris entre -2 et 2 mV. Le signal pris en compte par l'enregistreur est compris entre 0 et 1 mV.

- **La température différentielle** : elle est prise en compte de la même manière que le signal de la masse.

La conversion analogique-numérique de ces trois signaux est réalisée par une carte de conversion RTI 815 (Analog Device) possédant 8 ports d'entrée et deux ports de sortie. La conversion délivre, suivant la configuration de la carte, des valeurs comprises entre -10 et +10

V, -5 et +5 V ou 0 et +10V. Il est donc nécessaire de réaliser une amplification du signal analysé. Deux options étaient possibles :

- amplification par l'intermédiaire de la configuration de la carte : elle a le défaut de diminuer la sensibilité de mesure par un facteur égal à celui de la conversion et le facteur d'amplification doit être le même pour tous les ports d'entrée.

- amplification par intercalation d'un étage d'amplification/filtration analogique (figure A.2.1.). Ce système présente l'avantage d'être indépendant pour toutes les voies analysées ce qui permet d'adapter les caractéristiques et les réglages de chaque amplificateur.

Ainsi, le signal de température est amplifié 100 fois alors que les signaux de masse et de température différentielle sont amplifiés 1000 fois.

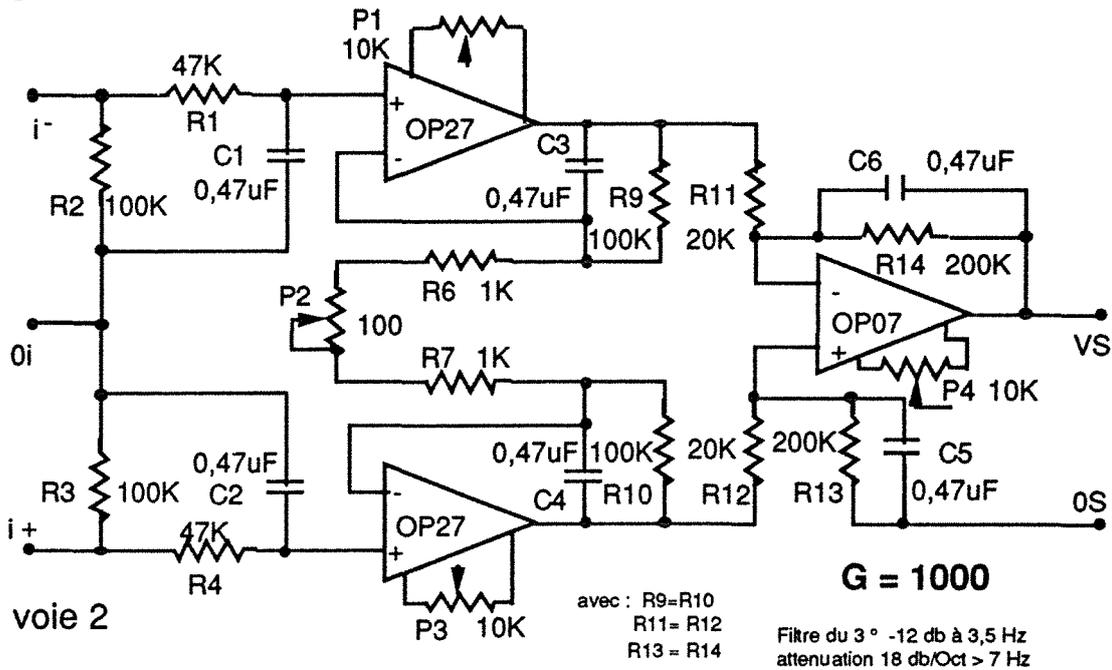


Figure A.1.1. : Schéma de principe d'un étage d'amplification différentielle / filtration

La conversion est réalisée suivant la gamme -10 / +10 Volt permettant de gérer les dépassements d'échelle de l'enregistreur. L'expérience a montré que l'utilisation simultanée de l'enregistreur et du système d'acquisition numérique engendre des perturbations importantes. On est donc amené à choisir le système de lecture unique pour une expérience donnée.

A.1-1.2. Le pilotage

La consigne de température est définie de manière dynamique par l'intermédiaire d'un potentiomètre entraîné par un mécanisme comprenant moteur, roues crantées et démultiplicateur. L'ensemble est "étalonné" entre 0 et 100%. Lorsque la consigne est positionnée sur 100%, le signal de sortie est 8,7 V. Cette consigne est ensuite comparée à la température lue à l'aide d'un thermocouple situé au sein du four permettant la transformation et

l'asservissement de la tension aux bornes du four par une boucle PID. Si le PID analogique d'origine fonctionne correctement pour les rampes de température, le système d'entraînement du potentiomètre de consigne présente actuellement de nombreuses faiblesses engendrant des blocages, des ralentissements/accélérations et des sauts de consigne. Il devenait donc nécessaire de remplacer ce système. Seule la consigne est prise en compte par le calculateur et est injectée au niveau du comparateur analogique. Ce système a l'avantage d'éviter le calcul de la tension appliquée aux bornes du four par une boucle PID numérique. De plus, la programmation mécanique implique une adéquation entre la linéarité du potentiomètre de consigne et la caractéristique du thermocouple de comparaison. Les essais effectués en ce sens ont montré que cette linéarité n'est pas strictement respectée. La relation entre la consigne de température et la tension envoyée au comparateur est la suivante (le potentiomètre de consigne doit être positionné à 100%) :

$$\text{Consigne (Volt)} = 12,286 + 2,4344 \times T \text{ } ^\circ\text{C} + 3,1593 \times 10^{-4} \times T^2$$

A.1-2. Le programme de pilotage et d'acquisition

Le programme d'acquisition et de pilotage est écrit en TurboPascal (Borland). Il comprend plusieurs modules qui réalisent, outre l'acquisition, le traitement des données et le tracé des courbes.

Une analyse thermique peut être décomposée en quatre phases : un palier d'équilibrage thermique, électronique et mécanique, une rampe de montée en température, un palier d'équilibrage à haute température et le refroidissement. Le programme d'acquisition/pilotage permet de standardiser les conditions de réalisation des analyses car chaque phase est déclenchée par l'ordinateur. Il nécessite les paramètres suivants :

- le nom du fichier ;
- la période de lecture ;
- la température et la durée de l'équilibrage précédant la rampe de température ;
- la pente de la rampe (qui peut être négative);
- la température de fin de rampe ;
- la durée du palier à la température de fin de rampe.

L'acquisition est réalisée à pas constant. Cela suppose que la période de lecture soit réglée en fonction de la pente de la rampe de température. Lorsque la lecture est déclenchée, 300 valeurs sont collectées sur chaque canal. Compte tenu du temps de conversion de la carte (25 microsecondes), cela représente un temps de lecture de 0,0225 seconde et on peut raisonnablement considérer que le signal reste constant pendant cette durée. Lorsque la lecture est terminée, la valeur de la consigne est réajustée en calculant la température théorique que doit atteindre l'échantillon au temps "t_{acq}" du point de lecture suivant.

Le traitement des données nécessite quelques paramètres supplémentaires : la masse initiale de l'échantillon analysé, la constante de conversion volt -> masse et le calibre d'amplification analogique du signal thermique différentiel (étage d'amplification du système d'origine). Le signal de masse est ensuite normalisé en perte de masse en mg/g d'échantillon. Le signal thermique différentiel est normalisé en volt par gramme rapporté à l'amplification 25 μ V pleine échelle ; il est prévu de transformer ces valeurs en ΔT ($^{\circ}$ C).

A.1-3. Conclusions

La mise en place de ce système informatisé a permis d'améliorer sensiblement les performances de l'appareil surtout dans le cadre de l'analyse des résultats et de la visualisation des courbes. Un certain nombre de problèmes demeurent :

- le système d'enregistrement initial travaille en millivolt et la transformation des signaux du millivolt vers le volt engendre un bruit de fond non négligeable malgré les étages de filtrage électronique ;

- il existe quelques décalages entre la température lue à partir de l'enregistreur et la température calculée à partir de l'acquisition. Les analyses réalisées afin de déterminer l'origine du problème semblent mettre en cause l'enregistreur.

ANNEXE 2 :

**ANALYSE TEXTURALE PAR VOLUMETRIE D'ADSORPTION
DE QUASI-EQUILIBRE**

A.2-1. Généralités

A.2-1.1. Principe

Afin de réaliser l'analyse texturale fine des phyllosilicates, un nouvel adsorbomètre a été construit. Le principe de cet appareil a été mis au point par le laboratoire de J. Rouquerol à Marseille (Grillet et al, 1977) et développé à Nancy (Michot et al, 1990 ; Villiéras et al, 1992). L'adsorbat est introduit en continu dans le système par l'intermédiaire d'une microfuite à débit constant. Le débit d'introduction du gaz est imposé par la pression en amont de la microfuite. Ce débit est réglé de manière suffisamment faible pour assurer l'équilibre tout au long de l'isotherme.

L'appareil utilisé (Figure A.2.1) est une adaptation haute sensibilité de l'appareil décrit par Michot et al (1990). Le vide secondaire est réalisé par une pompe turbomoléculaire assurant un vide dynamique de l'ordre de 10^{-9} torr. La mesure de la pression est assurée par deux jauges de pression différentielle Datametrics (Edwards) 0-10 et 0-1000 torr. Les données (pression, temps) sont collectées par un microordinateur PC connecté au coffret de gestion des jauges.

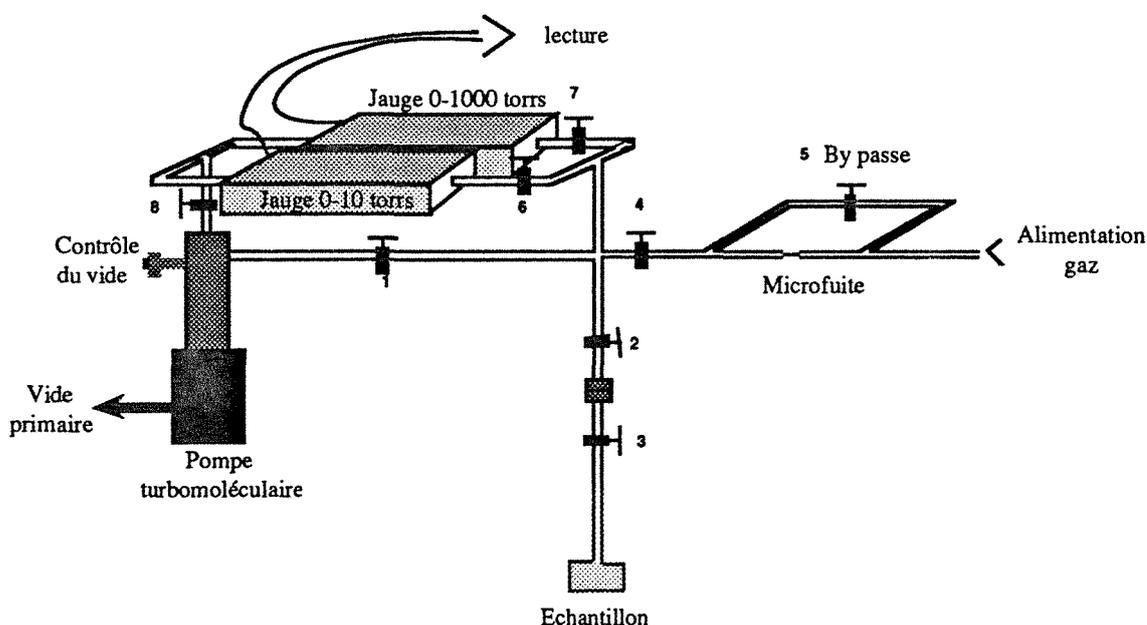


Figure A.2.1 : Schéma de principe de l'adsorbomètre.

Les isothermes sont réalisées à la température de l'azote liquide ($\approx 77,4\text{K}$). L'ampoule contenant l'échantillon est plongée dans un bain d'azote liquide à niveau constant. Le système de niveau constant (au millimètre) a été mis au point au laboratoire en collaboration avec G. Gérard. Le schéma de principe est donné figure A.2.2. La hauteur du niveau est testée à l'aide d'une diode sonde (S). Lorsque le niveau d'azote liquide est inférieur au niveau de la sonde, le boîtier de commande (C) applique une tension aux bornes d'une série de résistances (R) placées à la base d'un tube qui plonge dans le dewar. Dans ces conditions, l'échauffement des

résistances entraîne une légère ébullition de l'azote, augmentant la pression du gaz à l'extérieur du tube et faisant remonter le niveau d'azote liquide à l'intérieur du tube. Lorsque la montée du niveau d'azote refroidit la sonde, la tension aux bornes des résistances est annulée. Le contrôle optimal du niveau d'azote est réalisé en assurant une légère fuite de l'azote gazeux vers l'extérieur. L'autonomie d'un dewar de 7 litres est de l'ordre de 36 heures.

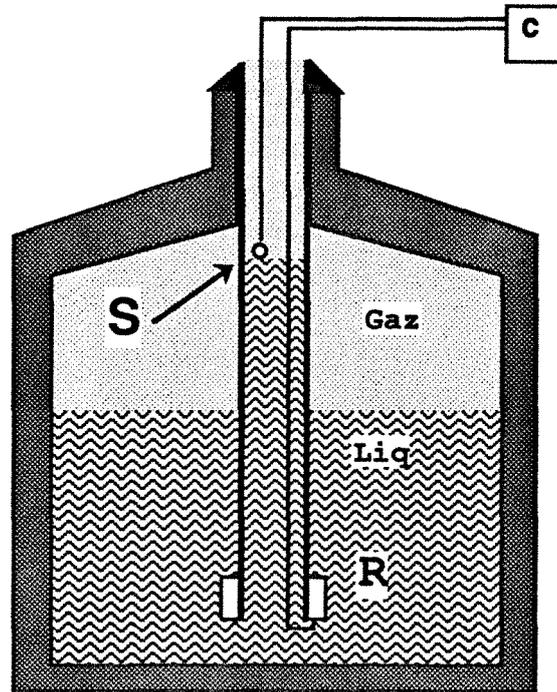


Figure A.2.2. : Schéma de principe du système de niveau constant.

Les adsorbats utilisés sont :

- N₂ (Alphagaz, N60), P₀ ≈ 750 torr
- Ar (Alphagaz, N56), P₀ ≈ 195 torr
- Kr (Alphagaz, N45), P₀ ≈ 1,7 torr

La sensibilité de l'appareil vis à vis de la mesure des surfaces spécifiques est fonction de la surface totale développée par l'échantillon contenu dans l'ampoule et de l'adsorbat utilisé. Les surfaces minimales sont :

- N₂ : 10 m² dans l'ampoule
- Ar : 5 m² dans l'ampoule
- Kr : 0,5 - 1 m² dans l'ampoule

A.2-1.2. Exploitation des isothermes

Les isothermes sont réalisées dans un domaine de pression relative (P/P_0) compris entre 0 et 0,2 afin de calculer les surfaces spécifiques selon la méthode BET. Connaissant le débit et les volumes morts du système, la courbe pression d'équilibre-quantité adsorbée (cm^3 (NTP) par gramme de solide) est alors calculée. Les volumes adsorbés à la monocouche sont convertis en surface spécifique selon la formule :

$$S_S(\text{m}^2/\text{g}) = \text{Const.} \times V_{\text{mono}} (\text{NTP})$$

avec Const. =

- 4,37 pour N_2 en considérant l'encombrement moyen de la molécule d'azote dans l'état liquide = $16,26\text{\AA}^2$
- 3,71 pour Ar en considérant l'encombrement moyen de la molécule d'argon dans l'état liquide = $13,8\text{\AA}^2$
- 3,84 pour Kr en considérant l'encombrement moyen de la molécule de krypton dans l'état liquide = $14,3\text{\AA}^2$

La partie très basse pression peut être exploitée en traçant les isothermes par rapport au logarithme népérien de la pression relative. Ce changement de repère a l'avantage (Cases et Villieras, 1992)

- d'étendre le domaine de représentation du remplissage de la monocouche
- de porter les quantités adsorbées par rapport à un axe homogène avec l'énergie d'interaction normale de l'adsorbat pour l'adsorbant.

Le tracé, en fonction de $\ln(P/P_0)$, de la dérivée de la quantité adsorbée par rapport à $\ln(P/P_0)$ permet, par simulation d'isothermes modèles, d'analyser l'échantillon en terme d'hétérogénéité énergétique superficielle (Villieras et al, 1992).

A.2-2. Etalonnage du volume de référence

La détermination du débit et des volumes morts relatifs à la réalisation d'une isotherme nécessite la connaissance d'un volume de référence. Le volume physique de référence (V_{ref}) est compris entre la microfuite, les vannes 1, 2 et 5 et les membranes des deux jauges de pression. Il a été déterminé par détentes successives en remplaçant l'ampoule recevant l'échantillon par un volume calibré (V_{cal}). La première phase correspond à l'introduction du gaz dans le volume de référence. Ensuite, l'introduction est réalisée dans ce même volume et le volume compris entre la vanne 2 et la vanne amont du volume calibré (ΔV). Enfin, l'introduction est réalisée dans l'ensemble du système en ouvrant la vanne amont du volume calibré.

La microfuite réalise l'introduction du gaz selon un débit constant (Q). En enregistrant la pression en fonction du temps, on obtient alors trois droites de pentes :

$$P_1 = RT \frac{Q}{V_{\text{ref}}} \quad P_2 = RT \frac{Q}{V_{\text{ref}} + \Delta V} \quad P_3 = RT \frac{Q}{V_{\text{ref}} + \Delta V + V_{\text{cal}}}$$

De ces trois relations, on obtient $V_{\text{ref}} = \frac{P_2/P_1 V_{\text{cal}}}{P_2/P_3 - 1}$

Le volume calibré est une ampoule de 172,15 cm³. Le volume de référence a été estimé à partir de cinq mesures. La moyenne est 67,577 cm³ et l'écart type 0,154.

A.2-3. Réalisation d'une isotherme

Une isotherme expérimentale est réalisée en trois phases : la préparation de l'échantillon, la réalisation de l'isotherme proprement dite et les mesures complémentaires de volume mort et de perte de masse.

A.2-3.1. Le dégazage

Cette phase comprend dans un premier temps la réalisation de l'ampoule : introduction de la poudre dans une ampoule en verre. Cette ampoule est ensuite soudée à la chaîne de verre. L'ensemble est ensuite monté sur l'appareil puis mis sous vide. L'échantillon est ensuite prétraité à la température désirée pendant une durée comprise en général entre 2 et 20 heures afin de dégazer la surface et la microporosité du solide. Il est aussi possible de réaliser des réactions de déshydroxylation in situ, la température maximale supportée par le système étant de 600°C (pas plus de deux heures à cette température).

A l'issue du dégazage, l'échantillon est refroidi et l'échantillon isolé par fermeture de la vanne 3. Il est ensuite placé le soir dans le bain d'azote liquide afin d'assurer la mise à l'équilibre thermique de l'échantillon pour le lendemain matin.

A.2-3.2. Réalisation de l'isotherme

La première phase consiste à mesurer le débit. Cette opération est réalisée en faisant débiter le gaz dans le volume de référence (entre les vannes 1, 2 et 5 et les deux jauges de pression) pendant une quinzaine de minutes. Ensuite, l'ensemble est remis sous vide dynamique en fermant la vanne 4 et en ouvrant la vanne 2. Après pompage et stabilisation du vide (30 mn), le réglage fin du zéro des deux jauges de pression est réalisé. L'ouverture de la vanne 4 remet le gaz en circulation. Après stabilisation, l'isotherme est lancée en réalisant simultanément l'ouverture de la vanne 3 et la fermeture de la vanne 1. Le basculement de la lecture par la jauge 0-10 torr vers la jauge 0-1000 torr est réalisé lorsque la pression du système est comprise entre 3 et 8 torr.

A.2-3.3. Les mesures complémentaires

Les mesures complémentaires consistent à mesurer les volumes morts par détentes successives de la même manière que dans le paragraphe A.2.2. Cette opération est réalisée à la suite de la partie adsorption soit directement après l'adsorption et le retour à l'équilibre thermique, soit le lendemain.

L'ampoule contenant l'échantillon est divisée en deux parties. La première est à la température de l'azote liquide tandis que la seconde est à la température ambiante. La partie qui trempe dans l'azote liquide contient l'échantillon et son volume varie à cause de l'évolution de la géométrie de l'ampoule et du volume occupé par le solide à analyser. Par contre, la partie qui reste à température ambiante n'est pas soumise à variations tant que les soudures du verre restent suffisamment éloignées de la zone de transition de température. Il est donc nécessaire de calibrer ces deux volumes. Le volume thermostaté à 77K étant variable, il sera déterminé pour chaque isotherme. Par contre, le volume à température ambiante reste constant et n'est estimé que lors d'une modification de la chaîne de verre située dans la zone de transition.

La méthode de calibration est similaire à la méthode décrite précédemment en utilisant l'ampoule sans échantillon. On réalise l'introduction du gaz dans les différentes parties de l'appareil afin de déterminer le volume physique de l'ensemble du système à température ambiante puis, l'opération est réalisée en présence du niveau constant à azote liquide. On obtient alors quatre pentes d'équation :

$$P_1 = RT \frac{Q}{V_{ref}} \quad P_2 = RT \frac{Q}{V_{ref} + \Delta V} \quad P_3 = RT \frac{Q}{V_{ref} + \Delta V + V_{amp}}$$
$$P_4 = RT \frac{Q}{V_{ref} + \Delta V + V_{amp}/N_2}$$

Connaissant V_{ref} , les différents volumes sont déterminés par le rapport des pentes. Le volume de l'ampoule restant à température ambiante est alors donné par la relation :

$$\Delta V_{amb} = V_{amp} - \frac{(V_{amp} - V_{amp}/N_2) \times 77,4}{T_{amb} + 273,15 - 77,4}$$

Lorsque les détentes de volumes morts sont réalisées, le système est remis sous vide, puis, l'échantillon est isolé et démonté. L'ampoule est alors scellée sous vide, pesée, ouverte, vidée puis repesée afin de mesurer la masse de l'échantillon après dégazage.

A.2-4. Calculs

A.2-4.1. Calcul des volumes morts

Les volumes morts sont déterminés comme explicité au chapitre A.2.2 en mesurant la pente de la droite décrivant l'évolution de la pression en fonction du temps. Le rapport des pentes permet alors de calculer, connaissant le volume de référence, les volumes compris entre les vannes 2 et 3 et le volume de l'ampoule. Finalement, on considérera deux volumes :

- le volume de rampe, qui est le volume du système restant à température ambiante (V_{amb}): $V_{ref} + \Delta V + \Delta V_{amb}$;
- le volume à 77,4K (V_{77}): $V_{amp} - \Delta V_{amb}$

A.2-4.2. Calcul de la quantité adsorbée

Préalablement au calcul des quantités adsorbées, il convient de réaliser trois corrections :

- **correction du léger bruit de fond sur la pression.** La valeur de la pression évoluant de manière lente, un filtre moyenneur sur fenêtre glissante est suffisant. L'algorithme de correction est le suivant :

$$P^*(i) = P^*(i-1) + (t(i) - t(i-1)) \frac{P(i+10) - P(i-10)}{t(i+10) - t(i-10)}$$

où $P(i)$ est la pression au point i , $P^*(i)$ la pression filtrée au point i et $t(i)$ le temps au point i .

- **correction de zéro.** Cela correspond à la soustraction de la valeur de décalage de pression, due au flux de gaz, à la pression effectivement lue. Cette valeur est fonction du débit du gaz mais aussi du volume mort et de l'affinité du gaz pour le solide à recouvrement nul. Elle est estimée au tout début de l'isotherme (ouverture de la vanne 3 et fermeture de la vanne 1). Cette valeur reste approximative (comprise entre $6 \cdot 10^{-4}$ et $8 \cdot 10^{-3}$ torr ou $8 \cdot 10^{-2}$ et 1 Pa) et peut être réajustée à partir des profils obtenus en dérivant les quantités adsorbées par rapport au log népérien de P/P_0 . Cette correction, inhérente à la méthode, entraîne une imprécision non négligeable des isothermes jusqu'à 10^{-3} - 10^{-2} torr (0,133 à 1,33 Pa).

- **correction de l'effusion thermique :** c'est la correction qui tient compte de la différence de température entre l'échantillon qui est à 77,4K et le capteur de pression qui est à température ambiante. Cette différence de température entraîne, à faible pression, un décalage entre la pression mesurée et la pression effective qui règne au dessus de l'échantillon. La correction est réalisée à partir de la formule proposée par Takaishi et Sensui (1963) :

$$\frac{1-P_1/P_2}{1-\sqrt{T_1-T_2}} = \frac{1}{Ax^2 + Bx + C\sqrt{x} + 1} \quad \text{avec } x = \frac{2P_2d}{T_1+T_2}$$

où P_1 est la pression côté froid, P_2 la pression côté chaud, T_1 (K) la température côté froid, T_2 (K) la température côté chaud, d le diamètre du tube (en mm) reliant les deux parties et A , B et C des coefficients caractéristiques des gaz calculés à partir des diamètres moléculaires. Les valeurs utilisées sont celles fournies par les auteurs de la formule à savoir :

Ar :	$A = 10,8 \cdot 10^{-5}$	$B = 8,08 \cdot 10^{-2}$	$C=15,6$
N ₂ :	$A = 12,0 \cdot 10^{-5}$	$B = 10,0 \cdot 10^{-2}$	$C=15,6$
Kr :	$A = 14,5 \cdot 10^{-5}$	$B = 15,0 \cdot 10^{-2}$	$C=13,7$

La quantité adsorbée est calculée par volumétrie en comparant la quantité de gaz introduite à un temps t à la quantité présente sous forme gazeuse, le tout formalisé en normes standard de pression et de température (0°C et 760 torr (10^5 Pa)). A un temps t donné, la pression mesurée

est P_2 côté chaud et P_1 côté froid (après correction du zéro de l'adsorption). La pression relative est P_1/P_0 et la quantité adsorbée :

$$V_{ads} \text{ (NTP)} = \left[(\text{débit} \times t) - \frac{P_2 \times V_{amb} \times 273,15}{T_{amb} \times 760} - \frac{P_1 \times V_{77} \times 273,15}{T_{ads} \times 760} \right]$$

V_{77} est le volume géométrique de l'ampoule à la température de l'azote liquide.

A.2-5. Le logiciel d'acquisition et d'exploitation des isothermes

Le logiciel est écrit en Quick Basic (Microsoft). Il comprend trois grandes parties :

- l'acquisition des données ;
- le calcul des isothermes ;
- l'exploitation des résultats suivants les différentes méthodes exposées au chapitre 4 et en annexe 1 de cet ouvrage.

A.2-5.1. L'acquisition

Le programme d'acquisition réalise :

- l'acquisition et l'enregistrement des données en fonction du temps à période constante ou à période variable ;
- l'affichage du temps écoulé, de la pression et de la période d'acquisition ;
- la visualisation de l'isotherme par rapport à P/P_0 et à $\ln P/P_0$.

L'acquisition réalise la lecture sur le port série d'entrée/sortie RS232 qui est en liaison avec un multimètre calculateur digital 7151 (Schlumberger). Ce dernier réalise la conversion analogique/numérique d'un signal compris entre 1mv et 10v provenant du coffret de contrôle des jauges de pression. Ce coffret réalise des changements de gamme automatiques codés sur deux bits. Ces derniers sont lus à l'aide d'une carte parallèle d'entrée/sortie. L'adresse du port de lecture de la carte est 633. L'ensemble des gammes de lectures ainsi que les gammes de pression et de voltage correspondantes sont consignées tableau A.2.1.

Dans les phases d'étalonnage ou d'attente, la fenêtre graphique affiche la pression au cours du temps. L'extension de la fenêtre selon l'axe des x est de 60mn. L'axe des y est gradué entre 0 et 10 et les valeurs sont divisées par la puissance de 10 correspondante. La période d'acquisition est réglée à 10 secondes par défaut ; le pavé numérique permet de modifier ces valeurs :

1 => 10 secondes	2 => 20 secondes	3 => 30 secondes
4 => 60 secondes	5 => 90 secondes	6 => 120 secondes
7 => 150 secondes	8 => 180 secondes	9 => 210 secondes

Gamme	code carte //	Voltage	Pression (0-10 torr)	Pression (0-1000 torr)
x 1	48	0 - 10 volts	1 - 10	100 - 1000
x 0,1	32	0 - 10 volts	0,1 - 1	10 - 100
x 0,01	16	0 - 10 volts	0,01 - 0,1	1 - 10
x 0,001	0	1mv - 10 v	10^{-6} - 0,01	10^{-4} - 1

Tableau A.2.1. Table des correspondances de lecture des jauges de pression.

Le passage en mode isotherme est réalisé en appuyant sur la touche <A>. Après un temps d'attente de 20 secondes permettant à l'expérimentateur de vérifier l'ensemble de l'installation, un "BIP" sonore indique le lancement de l'acquisition rapide à raison d'une acquisition par seconde pendant 200 secondes. C'est pendant cette période qu'est réalisée l'ouverture de la vanne 3 et la fermeture de la vanne 1, la lecture approximative de la pression correspondant au zéro de l'isotherme. A l'issue des 200 premières acquisitions, le programme calcule lui même les périodes d'acquisition en tenant compte de la vitesse d'évolution de la pression, ceci afin d'obtenir de l'ordre de 200 points par unité de $\ln P/P_0$. La période minimale est fixée à 1 seconde et la période maximale à 30 secondes.

Le changement de jauge de pression est réalisé manuellement en basculant le commutateur de changement de jauge du coffret de contrôle des jauges et en appuyant sur la touche <J> pour prévenir le calculateur. L'expérimentateur est prévenu par un signal sonore si la commutation de jauge n'est pas déjà réalisée à 9 torr.

Lorsque la phase d'acquisition est terminée, la touche <E> permet de repasser en mode d'étalonnage ou d'attente.

On quitte le programme à l'aide de la touche <F4>. Il est possible à ce stade de dupliquer le fichier de données sur disquettes.

A.2-5.2. Le calcul des isothermes

Le calcul des isothermes est réalisé en trois phases :

- la définition sur le fichier de données de la zone de mesure du débit, de la zone correspondant à l'isotherme, des zones d'étalonnage des volumes morts. L'ensemble des pentes nécessaires aux calculs du débit et des volumes morts est réalisé à ce stade.

- la saisie des paramètres descriptifs de l'échantillon et des conditions expérimentales : Nom de l'adsorbant, masse avant et après dégazage, température et durée du dégazage, adsorbat, zéro de l'isotherme, ΔV_{amp} du système utilisé, pression de vapeur saturante de l'azote liquide, température ambiante. La pression de vapeur saturante de l'adsorbat utilisé et la température de l'azote liquide sont mesurées à partir du P_0 de l'azote.

- le calcul des quantités adsorbées à l'aide des routines explicitées chapitre A.2-4.2.

A.2.5.3. Exploitation des isothermes

Différentes routines d'exploitation sont à la disposition de l'expérimentateur : calcul de la surface par la méthode BET, ajustement des isothermes dérivées, visualisation d'une ou plusieurs isothermes selon les axes :

$$\begin{array}{l} \text{selon x : } P/P_0 \quad \ln P/P_0 \quad \text{Diamètre effectif moyen (Argon seulement)} \\ \text{Selon y : } V_{\text{ads}} \quad \frac{V_{\text{ads}}}{V_{\text{mono}}} \quad \frac{dV_{\text{ads}}}{dx} \quad \frac{1}{V_{\text{mono}}} \frac{dV_{\text{ads}}}{dx} \end{array}$$

De nombreuses autres routines de sauvegarde et de calculs spécifiques sont à la disposition de l'expérimentateur et peuvent être facilement développées selon les besoins.

A.2-6. Performances

La réalisation de plusieurs isothermes à partir d'un même échantillon a indiqué que la reproductibilité des isothermes était excellente. L'évaluation des erreurs propagées par les différentes étapes de calcul montre que pour un gramme de solide, l'erreur sur les quantités adsorbées est de l'ordre de 1,5% , ce qui est acceptable.

En fait, les erreurs les plus importantes concernent les pressions : en fonction de la pression lue, on estime que l'erreur sur $\Delta P/P$ est de :

50% à 100% pour	$P < 10^{-4}$ torr
10% pour	$10^{-4} < P < 10^{-3}$ torr
1% pour	$10^{-3} < P < 10^{-2}$ torr
0,3%	$P > 10^{-2}$ torr

ANNEXE 3 :

INSTRUMENT DE MESURE DE L'OPACITE DES POUDRES

A.3-1. Le montage

Il s'agit de "quantifier" la capacité de la poudre à laisser passer la lumière en transmission. La méthode, la plus intuitive consiste à placer l'échantillon entre une source lumineuse et un capteur de mesure d'intensité. Quand l'échantillon est sous forme de poudre, il faut l'incorporer dans une matrice la plus transparente possible. Le montage réalisé à ce titre est schématisé figure A.3.1. Il contient quatre éléments de base :

- la source lumineuse est une lampe de voiture (12 volt) alimentée par une alimentation 12 volt stabilisée ;
- le capteur est une cellule photorésistive connectée à un ohmmètre et/ou à une table traçante ;
- la matrice est une poudre de KBr pastillée ;
- le tout est monté dans une "boite noire" fermée, le support de pastille réalisant une cloison entre le compartiment source et la compartiment capteur.

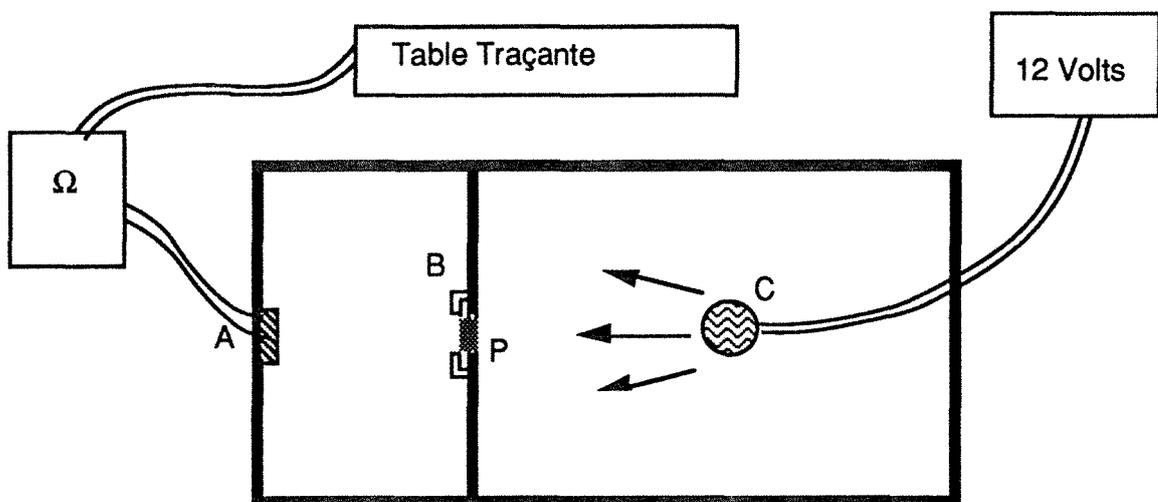


Figure A.3.1. : Schéma de principe de "l'opacimètre"

4.3-2. Mise au point

L'étape suivant la réalisation du dispositif expérimental consiste à en évaluer ses potentialités et à mettre au point les conditions d'utilisation :

- étalonnage et standardisation des résultats ;
- préparation des pastilles ;
- prise de mesure ;
- définition d'un indice d'opacité.

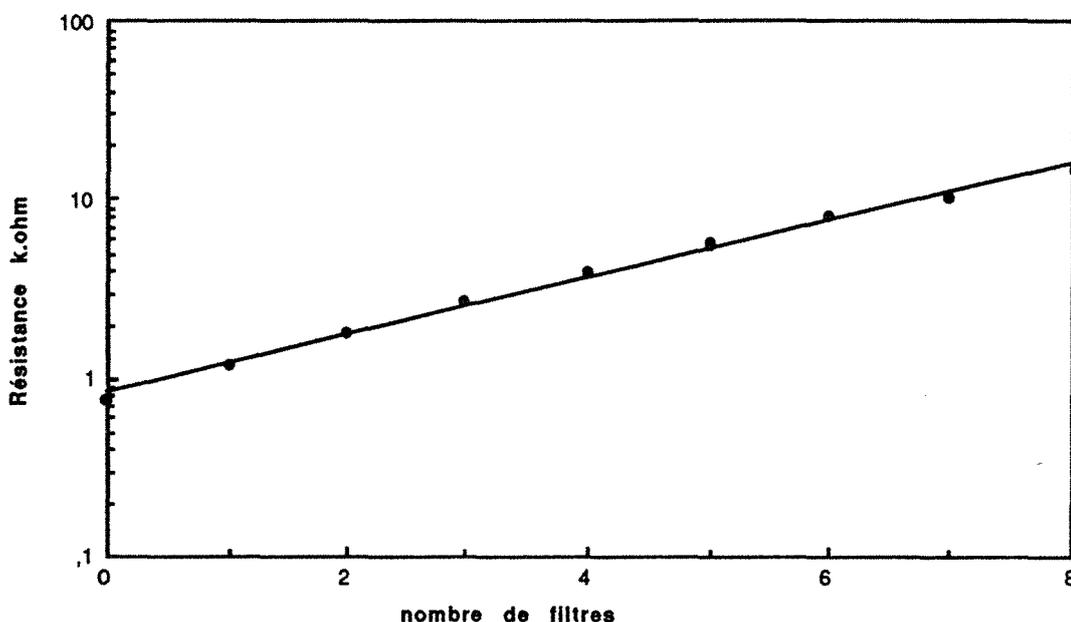
En première approximation, on considèrera que les mesures effectuées répondent à une loi d'absorption exponentielle de type Beer-Lambert :

$$- \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times l \times C$$

où I et I_0 sont les intensités mesurées sur l'échantillon et la référence, ϵ un coefficient d'extinction, l l'épaisseur traversée et C la concentration en substance active.

* Etalonnage : Il s'agit 1) de déterminer la gamme d'utilisation pour laquelle la loi de Beer-Lambert est applicable et 2) de mettre au point un processus de calibration permettant de normer les résultats obtenus en fonction des fluctuations temporelles.

Ces deux étapes ont été abordées à l'aide de films de plastique bleu qui ont l'avantage d'être peu opaques, relativement stables à long terme, d'épaisseurs et d'opacités constantes. En effectuant les mesures en superposant des filtres, C pourra être considéré comme constant alors que l sera corrélée au nombre de filtres superposés. La courbe obtenue (Figure A.3.2.) montre que l'on obtient bien une loi exponentielle. La linéarité est vérifiée pour des valeurs de résistance comprises entre 0 et 15 k Ω . L'expérience a montré par la suite que l'on peut étendre la zone de linéarité jusqu'à 25 k Ω . La pente de cette courbe est de l'ordre de 0,15. C'est cette valeur qui servira de référence pour normer les résultats en fonction des fluctuations de cette pente.



F

Figure A.3.2. : Courbe d'étalonnage d'opacité par filtres plastiques

*Préparation des pastilles : il s'agit de définir les meilleures conditions de pastillage : quantité de matière, homogénéisation, pression de pastillage et temps d'attente sous cette pression. Les essais réalisés en ce sens ont permis de déterminer les conditions optimales suivantes :

- quantité : 2 à 12 mg de poudre pour 150 mg de poudre + KBr ;
- homogénéisation : mortier en agate ;
- pression : 10 tonnes ;

- durée sous 10 tonnes : la durée n'a pas d'influence mais sera prise à 15 secondes.

* Prise de mesure : les courbes de mesure de la résistance en fonction du temps montrent des évolutions importantes dans les premières secondes de l'exposition (augmentation ou diminution). Ces phénomènes sont vraisemblablement liés à des modifications de texture du KBr sous l'influence de l'énergie lumineuse absorbée par les particules minérales et restituée sous forme d'énergie calorifique. Les courbes tendent ensuite vers une asymptote. Ainsi, les valeurs de résistance sont relevées après une minute d'exposition.

* Définition d'un indice d'opacité : l'opacité d'un échantillon peut être caractérisée de deux manières :

- en relevant la valeur de la résistance à une concentration solide fixée ;
- en déterminant le coefficient ϵ de la loi de Beer-Lambert associée en mesurant la résistance pour plusieurs concentrations.

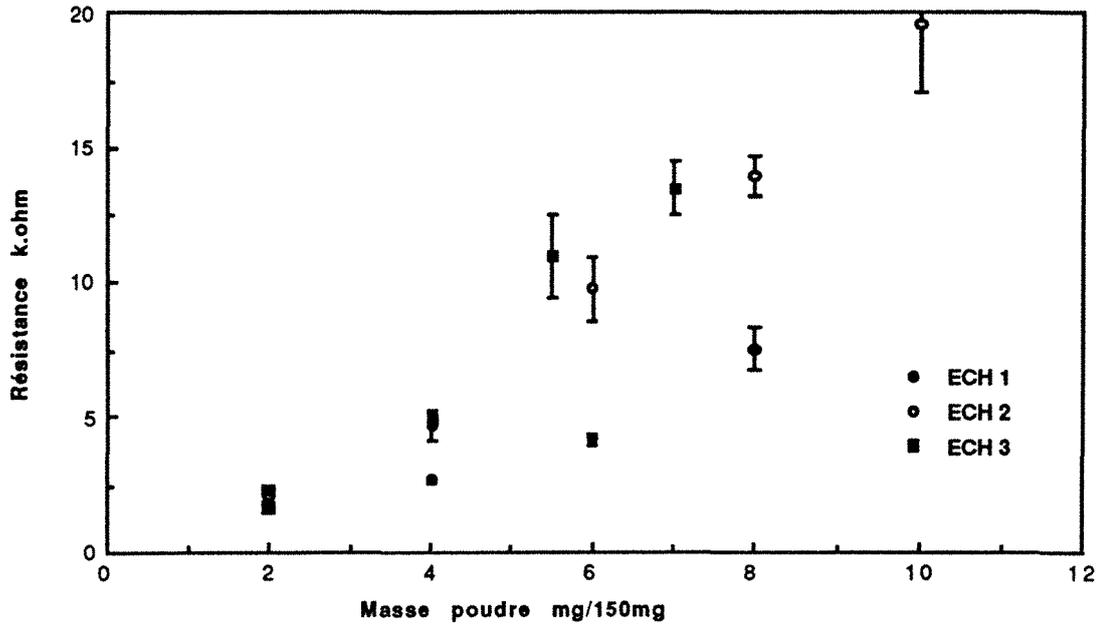
Afin d'établir le paramètre le plus stable, une série de mesures a été réalisée sur plusieurs échantillons à différentes concentrations solides. De plus, pour chaque point, trois pastilles ont été testées afin d'évaluer la dispersion des mesures. Les courbes obtenues sont présentées figures A.3.3. et A.3.4. Elles montrent que la dispersion de mesure augmente avec la concentration en échantillon. Par contre, d'un échantillon à l'autre, les courbes évoluent dans le même sens. La figure A.3.4. présente l'évolution des valeurs mesurées à différentes concentrations en fonction de l'échantillon ainsi que le coefficient ϵ . Globalement, toutes les courbes varient dans le même sens.

4.3-3. Conclusions

Finalement, l'indice d'opacité sera défini à partir du coefficient ϵ , ceci afin d'assurer la stabilité des résultats. Ce paramètre sera calculé à partir de trois mesures réalisées avec des charges de 6, 8 et 10 mg/150mg. Si la linéarité de la courbe $\log(R)=f(\text{Masse})$ n'est pas observée, d'autres pastilles sont réalisées (de charges identiques ou différentes).

L'évolution de l'opacité sera alors présentée en fonction de la température de traitement mais on se gardera de comparer différentes séries (en valeurs absolue) dans la mesure où on ne connaît pas l'influence de facteurs tels que la granulométrie, la forme des particules...

Pour améliorer cet appareil, il faudrait s'assurer que le spectre d'émission de l'ampoule décrive correctement le spectre visible (ce qui n'est sûrement pas le cas) et que la cellule photorésistive a bien une réponse constante quelle que soit la longueur d'onde des photons qu'elle intercepte. De plus, l'expérience a montré que des minéraux à fort pouvoir réflecteur tels que le TiO_2 rétrodiffusent des photons ce qui diminue l'opacité mesurée de l'échantillon.



.Figure A.3.3. : Résistance mesurée en fonction de la concentration en poudre

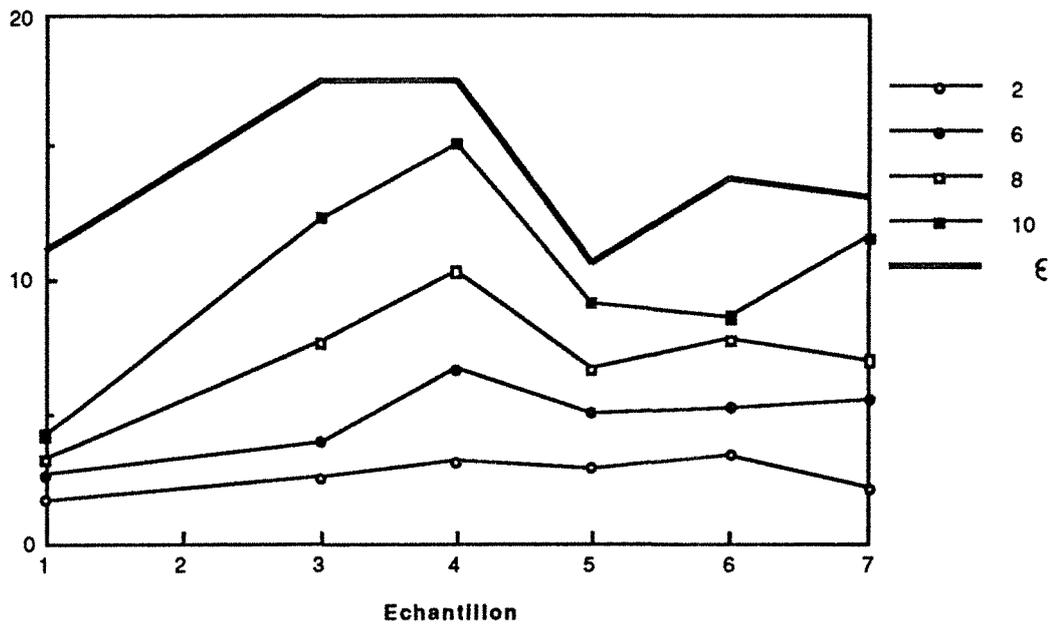


Figure A.3.4. : Evolution des paramètres mesurés pour différentes concentrations en solide et à partir du coefficient ϵ .

A.4. ANNEXE 4

ACQUISITION, MODELISATION ET SIMULATION :

ETUDE DES PHENOMENES SUPERPOSES

Les instruments de mesure et d'analyse sont généralement équipés de capteurs permettant de donner un résultat analogique, c'est à dire un signal électrique qui peut être tracé sur un enregistreur. L'exploitation des résultats par transformation des données analogiques en données numériques est classiquement effectuée par l'opérateur ce qui limite le volume et la précision des points saisis. L'évolution des performances ainsi que la diminution du prix des petits calculateurs permettent maintenant de réaliser par leurs intermédiaire la transformation analogique-numérique, de stocker des données en grande quantité ainsi que d'augmenter la rapidité du traitement de courbes définies par plusieurs milliers de points expérimentaux.

Un phénomène continu généralement traité et représenté sous forme discrète (nombre limité de points), peut être représenté sous la forme d'une courbe continue de points expérimentaux. *Le traitement de l'information peut être modifié par l'application des concepts mathématiques de l'analyse fonctionnelle tels que dérivation, intégration ...* En utilisant certaines propriétés caractéristiques des courbes analysées, telles que maximas, points d'inflexion... , l'exploitation des résultats peut se faire par des techniques mettant en jeu l'interaction entre l'expérimentateur et le calculateur par simple visualisation graphique. Le choix des points particuliers présentés par les courbes expérimentales permet d'identifier des phénomènes qui se superposent en quelques minutes sans passer par des méthodes de calculs sophistiquées et coûteuses en temps de calcul.

L'application de l'analyse fonctionnelle a été employée pour la mise au point d'algorithmes de simulation et d'ajustement de trois types de mesures analytiques :

- l'analyse de la distribution granulométrique d'une poudre ;
- l'analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle et texturale de minéraux argileux ;
- la détermination des constantes cinétiques de transformation thermique sous gradient de température.

L'algorithme général utilisé sera présenté dans la première partie. Chaque cas sera ensuite présenté et discuté séparément.

A.4-1. Algorithme général

Cet algorithme synthétisé figure A.4.1 présente la démarche utilisée. Il doit bien entendu être adapté à chaque cas étudié, en fonction de la complexité des équations et des systèmes étudiés.

-1- Le modèle physique : la première étape consiste à déterminer le ou les modèles à utiliser, que ce soit à partir de la littérature ou de l'expérience personnelle. Ces modèles sont en général des modèles idéaux issus des lois du comportement physique, chimique, thermodynamique voire statistique de la matière.

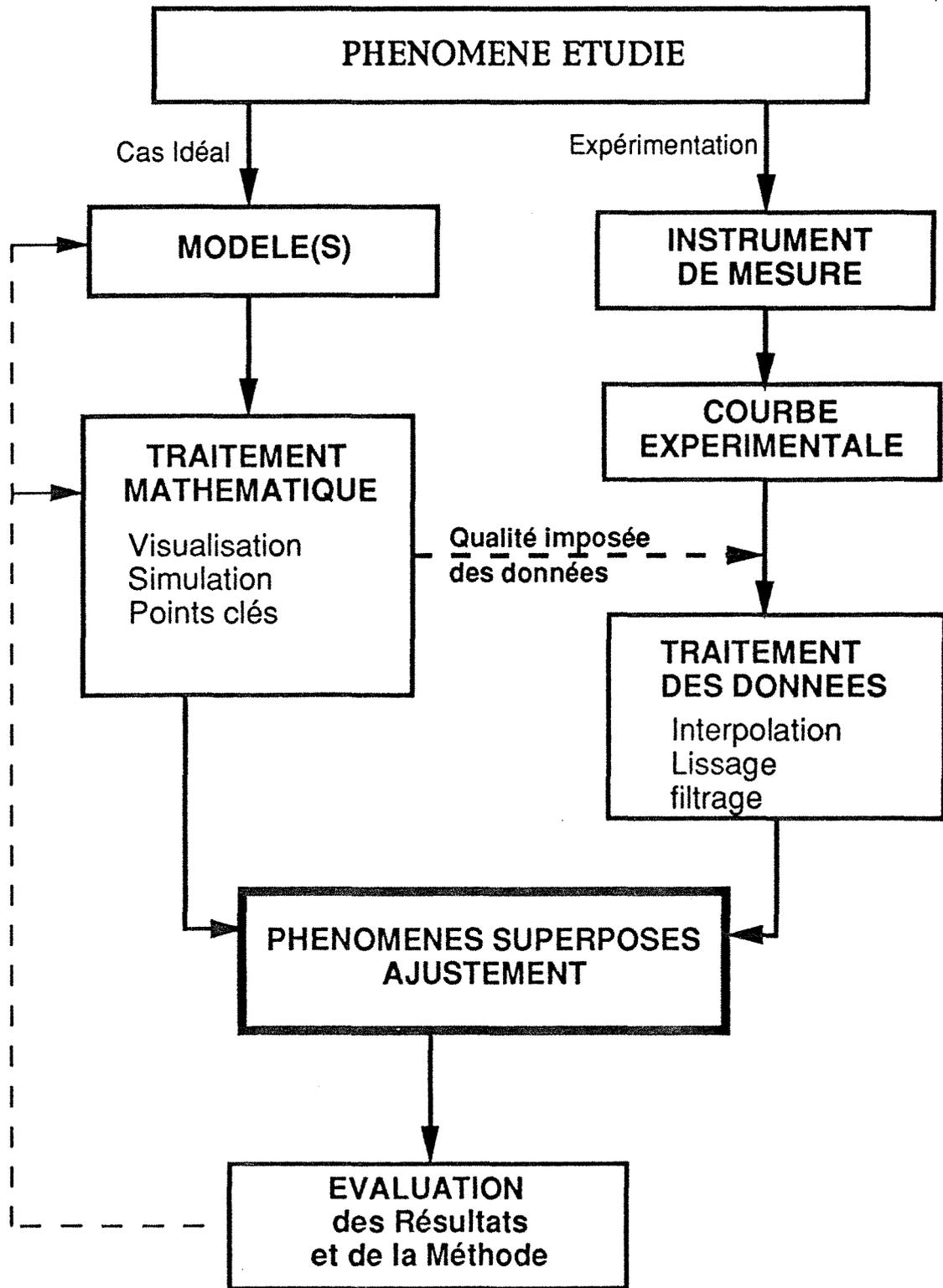


Figure A.4.1 : Présentation générale de l'algorithme utilisé.

-2- Evaluation mathématique des modèles théoriques : cette étape est importante car elle conclura sur la faisabilité et les conditions de mise en œuvre des méthodes d'ajustement. Elle peut être décomposée de la manière suivante :

- a- simulation de courbes théoriques
- b- choix des axes de représentation
- c- détermination des facteurs d'identification
- d- détermination de clés de calcul

-3- Evaluation et transformation des résultats bruts : cette étape relative aux spécificités de l'instrument d'analyse est incluse dans le développement afin de faire le lien entre les variables mesurées et leur traitement en relation avec les conditions imposées par la méthode de calcul déterminée.

Le signal et les résultats obtenus sont généralement bruités ce qui peut poser d'importants problèmes lorsque l'analyse mathématique préconise l'utilisation de courbes dérivées. Il convient donc, en fonction de la qualité des résultats obtenus, de réajuster les données par des méthodes de filtrage, de lissage... L'étape suivante, purement informatique recalcule les données suivant les axes de présentation déterminés dans l'étape 2b.

-4- Mise en œuvre d'une méthode d'ajustement : la démarche utilisée est fondée sur le principe de sélection manuelle des facteurs d'identification par l'opérateur. Cela simplifie considérablement les méthodes de sélection des phénomènes et d'évaluation de l'ajustement. Cette démarche est décomposée en trois étapes :

- a- identification de l'événement prépondérant
- b- identification des autres événements par différence
- c- modification par tâtonnement jusqu'à l'obtention de l'ajustement de la courbe expérimentale.

-5- Evaluation des résultats et validation du modèle théorique utilisé : l'ajustement de courbes théoriques n'a d'intérêt que s'il est possible de donner une signification à chaque paramètre mesuré. Dans les cas favorables, les paramètres obtenus peuvent être mesurés par d'autres méthodes et il est possible de vérifier la qualité de l'ajustement, d'adapter ou/et de choisir le modèle théorique (si plusieurs modèles sont possibles) et finalement de valider la méthode. Dans les cas contraires, il convient de rester prudent et de tester la méthode quant à sa qualité et à la signification des résultats obtenus.

A.4-2. Analyse d'une distribution granulométrique

La répartition de la taille des particules suit en général une loi de distribution de type lognormal. Une répartition de type unimodal reste cependant un cas rare et des méthodes ont été développées dans le but de caractériser les cas de répartition multimodale. La méthode mise au point au laboratoire permet d'illustrer de manière simple le schéma de simulation présenté ci dessus.

-1 & 2- **modèle et analyse mathématique** : le modèle statistique de type lognormal peut être traité beaucoup plus facilement en exprimant les données sur un axe logarithmique. La variable aléatoire utilisée sera donc une loi normale de densité :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2 \cdot \pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-m}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{A.4.1})$$

où x est le log de la variable associée, m représente la moyenne et σ la variance de la loi normale. Cette fonction est représentée figure A.4.2. Elle admet un maximum de coordonnées :

$$x=m \quad \text{et} \quad f(m) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2 \cdot \pi}} \quad (\text{A.4.2})$$

L'écartement à mi-hauteur, ζ , est donné par la relation :

$$\zeta = 2,354 \sigma \quad (\text{A.4.3})$$

La surface de la courbe est, par définition, égale à 1.

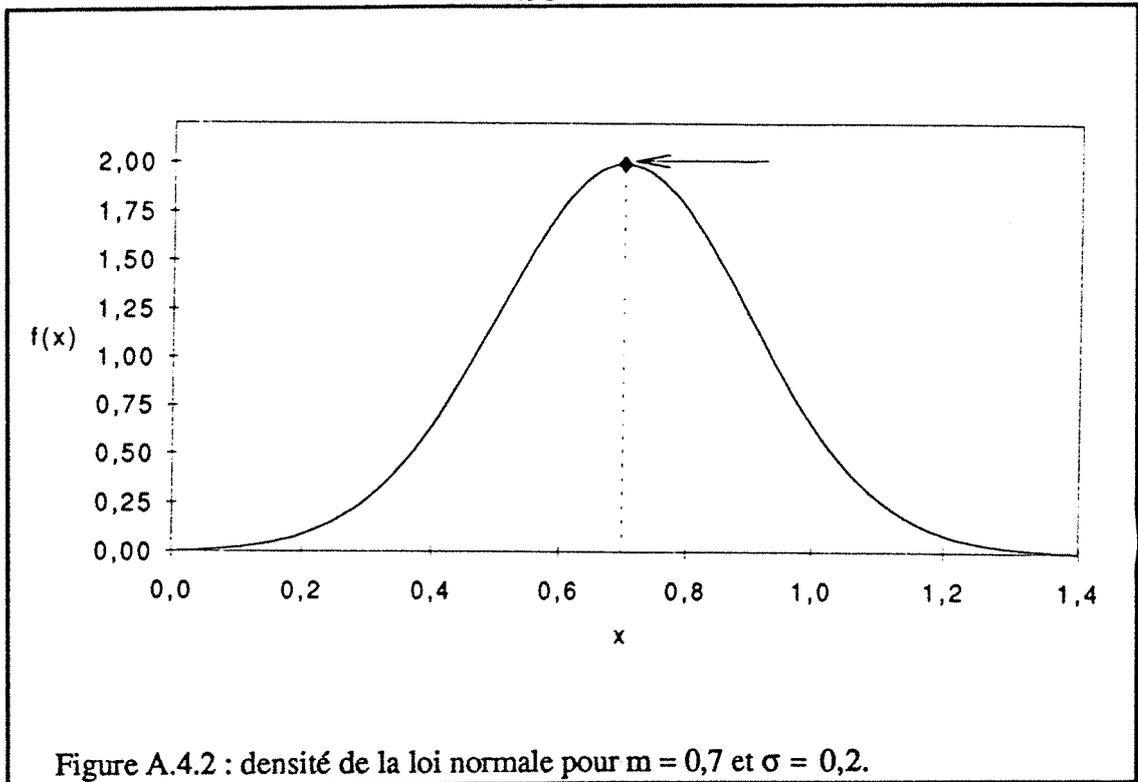
Si on considère maintenant une population de grains répartis en deux classes de tailles bien différenciées, chaque classe présentant un profil gaussien sur un axe logarithmique, il est alors possible, en pointant la position d'un maxima (flèche figure A.4.2), de connaître la valeur de m et, en ajustant s de telle sorte que la courbe théorique calque la courbe expérimentale, de mesurer la contribution de la classe à l'ensemble des populations. Cette mesure s'obtient soit par le rapport des hauteurs $f(m)$ théorique et mesurée soit :

$$\text{contribution de la classe} = H_{\text{mesuré}} \times \sigma \sqrt{2 \cdot \pi} \quad (\text{A.4.4})$$

La moyenne et la variance de la variable aléatoire lognormale des populations peuvent être calculées par les formules suivantes :

$$m^* = e^{\left(m + \frac{\sigma^2}{2}\right)} \quad (\text{A.4.5})$$

$$\sigma^* = e^{(2m + \sigma^2)} \cdot e^{(\sigma^2 - 1)} \quad (\text{A.4.6})$$



On a donc montré que le modèle sélectionné, à savoir une loi de répartition lognormale, peut être identifié en représentant les données sur un axe logarithmique. En déterminant les maxima, on obtient la moyenne de la loi normale associée, et, en ajustant l'écartement à mi-hauteur, la variance de cette même loi. Finalement on obtient moyenne, variance et contribution de la classe étudiée à l'ensemble de la population.

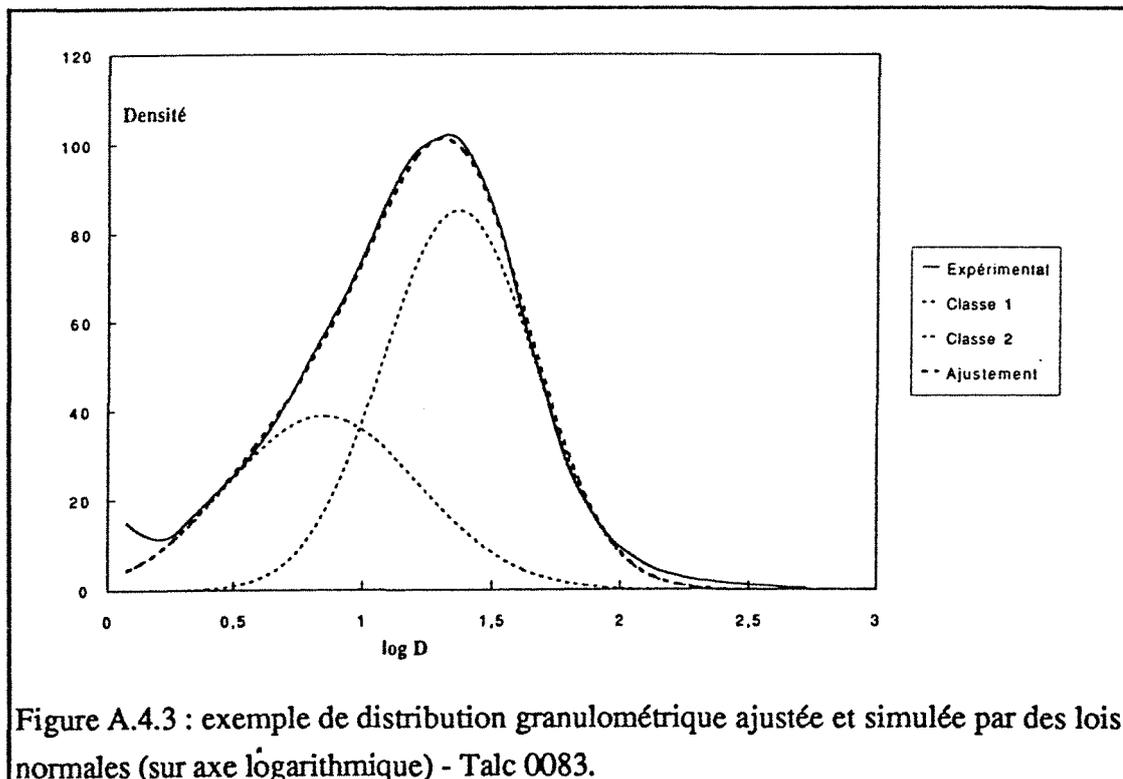
-3- Traitement des données brutes: les courbes sont obtenues sur un granulomètre fonctionnant par diffraction d'un rayon laser sur la suspension à étudier (Mastersizer, Malvern). Le résultat est présenté sous forme d'histogrammes (32 classes) ou de courbes cumulées normées à 100% des fractions volumiques. La taille maximale mesurée est 600 μm , la taille minimale est de l'ordre de 0,1 μm . La gamme de mesure est sélectionnée à partir de trois lentilles optiques.

Le résultat enregistré correspond à l'histogramme. On obtient donc 32 valeurs réparties à pas constant sur un axe logarithmique. Les données sont retraduites en courbes cumulées puis, par simple interpolation de Lagrange, le nombre de points est porté à 620 répartis à pas constant selon un axe logarithmique. La densité expérimentale est calculée par dérivation de la courbe cumulée par rapport à $\log D$ (D =diamètre).

-4- **Mise en œuvre** : l'interpolation et les routines d'ajustement et de simulation sont programmées en Quick-Basic (Microsoft). L'ajustement est réalisé exactement selon les étapes énoncées au paragraphes A.4-1.4. par modifications de proche en proche des évènements repérés. Le choix d'un maximum local se fait de manière interactive par déplacement d'un point de saisie sur l'écran. Ce sont les coordonnées de ce point qui sont utilisées pour calculer la moyenne et la quantité relative.

-5- **Evaluation** : les résultats obtenus sont actuellement en cours d'évaluation. Un exemple d'ajustement est présenté figure A.4.3 et la schéma de synthèse de la méthode figure A.4.4. Des études menées sur l'évolution de la taille de floccs à partir des paramètres d'ajustement montrent que les résultats des ajustements semblent cohérents. Sur le plan pratique, cette méthode permet en quelques minutes, d'identifier les paramètres et la répartition des populations d'une distribution multimodale. En outre, en ajustant la forme de la densité expérimentale, elle permet d'intégrer dans le résultat cumulé final les particules de tailles supérieures à $600\mu\text{m}$ non prises en compte.

Ce type de méthode simple peut être appliqué à d'autres phénomènes comme par exemple l'analyse de la répartition de micropores à partir de courbes $V_{\text{ads}}=f(r_{\text{pores}})$ que l'on peut obtenir à partir d'isothermes d'adsorption de gaz (Méthode de Horwath et Kawazoe, 1983).



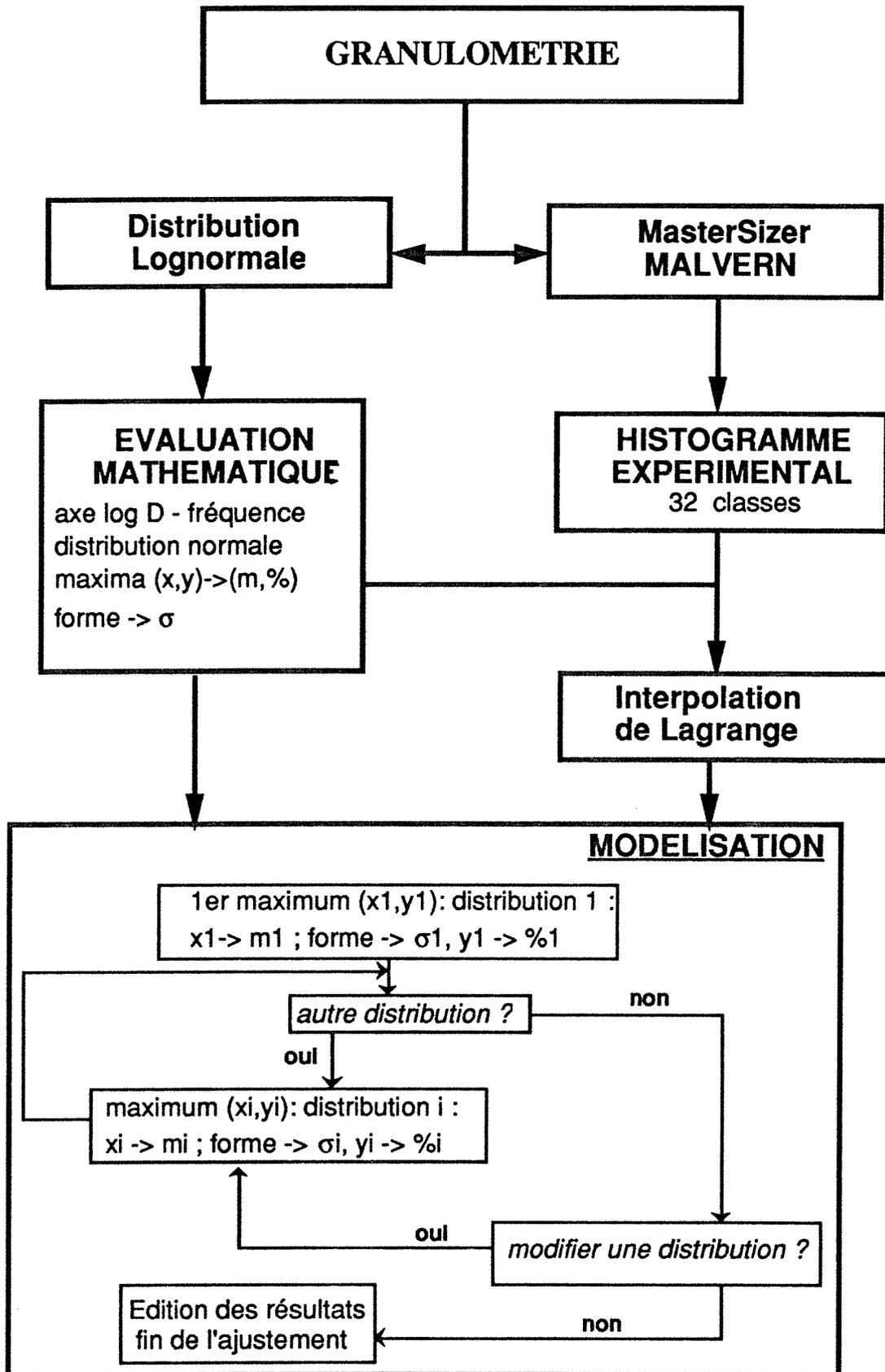


Figure A.4.4. : Représentation schématique de la méthode d'ajustement appliquée à la granulométrie.

A.4-3. Adsorption de gaz, hétérogénéité superficielle et texture des phyllosilicates

Réaliser les isothermes d'adsorption de gaz suivant les méthodes de quasi-équilibre permet de visualiser l'ensemble des phénomènes d'adsorption. De plus, les capteurs de pression, de plus en plus précis, permettent maintenant d'observer l'adsorption à de très faibles taux de recouvrement, c'est à dire lors du dépôt de la première couche de gaz sur la surface. Les premières molécules gazeuses s'adsorbent sur les sites les plus énergétiques. Lorsque la pression d'équilibre augmente, ce sont des domaines correspondant à des sites de moins en moins énergétiques qui sont remplis. L'isotherme permet donc de visualiser l'hétérogénéité superficielle des solides par l'intermédiaire de la courbe de distribution énergétique des sites d'adsorption.

Compte tenu des performances de l'appareil utilisé, il est possible, par l'intermédiaire de la pente de l'isotherme en tout point de décomposer une isotherme d'adsorption en isothermes élémentaires caractéristiques de l'hétérogénéité superficielle des solides. La méthode et les résultats exposés ci-dessous ont été plus largement développés dans un article en cours de publication (Villiéras et al (1992)). Cette méthode, plus technique que celle de l'analyse granulométrique, a été mise au point en premier puis a servi de base au développement pour les deux autres.

-1- **Modèles thermodynamiques** : les modèles thermodynamiques utilisés sont ceux de l'adsorption localisée sur surface homogène présentés chapitre 4. (à consulter pour la définition des symboles) à savoir l'équation :

$$\theta = \frac{\exp\left(\frac{K}{kT}\right) \cdot P/P_0}{\exp\left(\frac{-\omega\theta}{kT}\right) + \exp\left(\frac{K}{kT}\right) \cdot P/P_0} \quad (\text{A.4.7})$$

ou, en posant $u = \ln P/P_0$, $C = K/kT$ et $a = \omega/kT$:

$$\theta = \frac{C \cdot e^{a\theta} \cdot e^u}{1 + C \cdot e^{a\theta} \cdot e^u} \quad (\text{A.4.8})$$

pour l'adsorption limitée à une couche et les équations :

$$\theta = \frac{C \cdot e^u}{(1 - e^u)(1 + (C-1) \cdot e^u)} \quad (\text{A.4.9})$$

pour l'adsorption multicouche sans liaisons latérales (équation BET) étendue par Hill (1956) pour tenir compte des liaisons latérales faibles :

$$\theta = \frac{C.e^{a\theta}.e^u}{(1-e^u).(1 + (C.e^{a\theta} - 1).e^u)} \quad (\text{A.4.10})$$

-2- **Investigations mathématiques** : L'adsorption de la première couche de gaz est réalisée dans une gamme de pression relative comprise entre 0 et 0,15. Afin de visualiser cette zone de l'isotherme correctement, il est nécessaire d'utiliser un axe logarithmique (voir figure A.4.5). Si sur cet axe, il est possible de distinguer des changements de pente significatifs, c'est l'isotherme dérivée $d\theta/du$, que l'on peut assimiler à une densité, qui est la courbe la plus riche en informations.

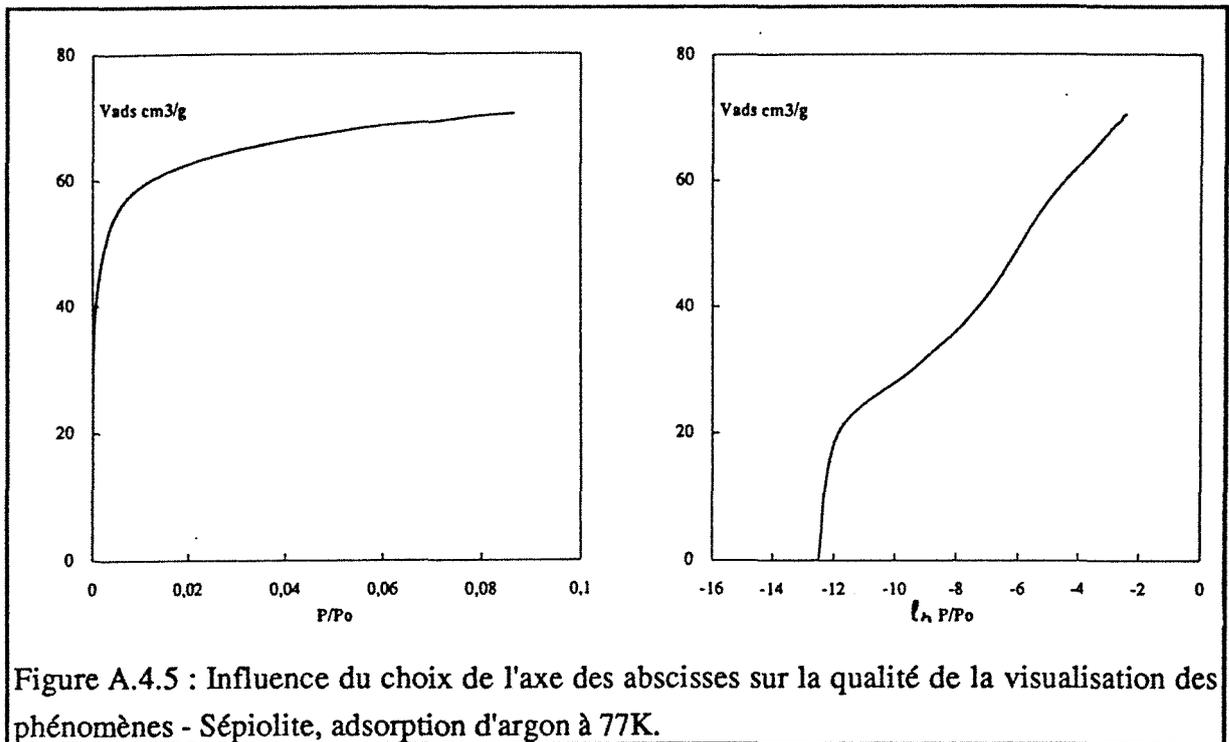


Figure A.4.5 : Influence du choix de l'axe des abscisses sur la qualité de la visualisation des phénomènes - Sépiolite, adsorption d'argon à 77K.

Les deux équations A.4.8 et A.4.10 seront analysées séparément. Pour les cas où $a \neq 0$, ces deux équations n'ont pas de solutions analytiques simples et il faut passer par des méthodes de calcul approché.

* **Equation A.4.8** : La figure A.4.6 représente une isotherme théorique et sa dérivée par rapport à u pour $a=0$. La forme de la courbe dérivée est similaire à la densité de la loi normale. La position du maximum est obtenue pour $\theta''=0$ soit $\theta=0,5$ (voir l'article pour plus de

détails). Dans ces conditions, la constante énergétique C et l'ordonnée du maxima H sont parfaitement définis en fonction de l'ordonnée u^* et de l'intensité des liaisons latérales a :

$$C = e^{-(u^* + a/2)} \quad (\text{A.4.11})$$

$$H = \left(\frac{d\theta}{du}\right)_{u=u^*} = \frac{1}{4 - a} \quad (\text{A.4.12})$$

On retrouve ici la valeur particulière de l'intensité des interactions latérales, $\omega = 4 \text{ kT}$, au delà de laquelle on observe la condensation bidimensionnelle (Fowler et Guggenheim, 1952). Le traitement peut alors être effectué comme pour l'analyse granulométrique en déterminant la position d'un maximum local et en ajustant la valeur de a à l'écartement à mi hauteur de la courbe dérivée expérimentale. La figure A.4.7 montre l'influence de l'intensité des liaisons latérales sur la forme des isothermes dérivées d'équation analytique générale :

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{\theta(1-\theta)}{1-a\theta(1-\theta)} \quad (\text{A.4.13})$$

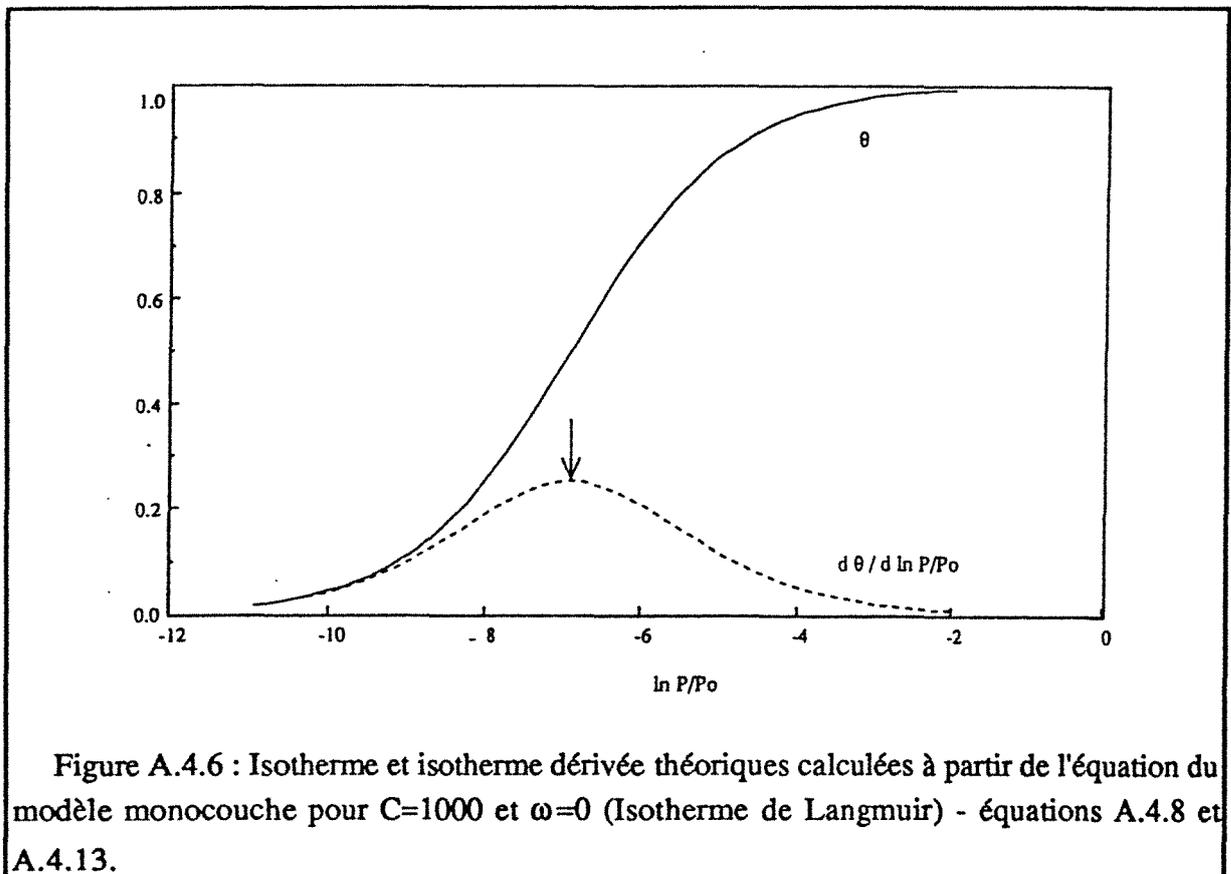


Figure A.4.6 : Isotherme et isotherme dérivée théoriques calculées à partir de l'équation du modèle monocouche pour $C=1000$ et $\omega=0$ (Isotherme de Langmuir) - équations A.4.8 et A.4.13.

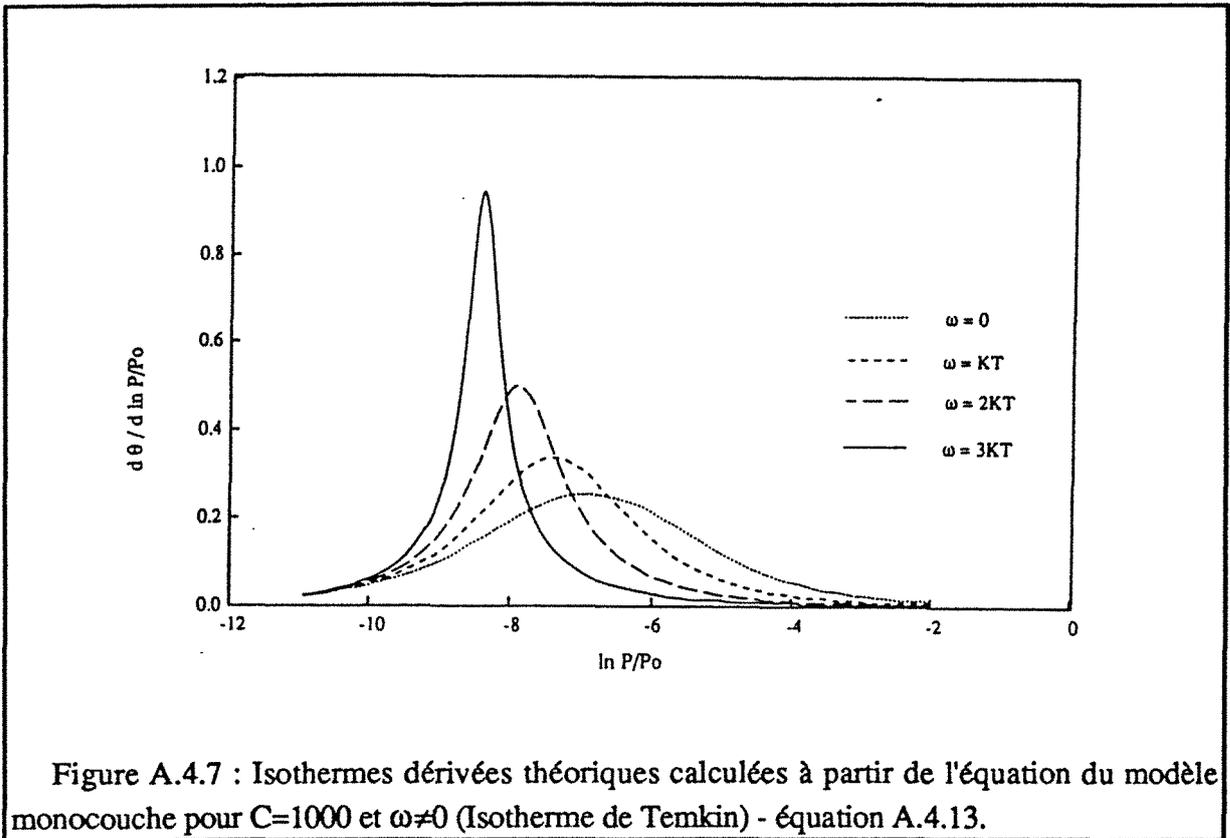


Figure A.4.7 : Isothermes dérivées théoriques calculées à partir de l'équation du modèle monocouche pour C=1000 et $\omega \neq 0$ (Isotherme de Temkin) - équation A.4.13.

* **Equation A.4.10** : la figure A.4.8 représente une isotherme théorique et sa dérivée par rapport à u pour $a=0$. Cette figure montre qu'il y a dans ce cas deux extrêma. La valeur de la constante C en fonction de la position u^* d'un des deux extrêma est donnée par l'équation du second degré :

$$1 + e^u + B \cdot (-e^u + 6e^{2u} - e^{3u}) + B^2 \cdot (e^{3u} + e^{4u}) = 0 \quad (\text{A.4.14})$$

avec $B=C-1$ et $a=0$. La solution analytique existe pour $u^* < -2,63$ mais, pour $-2,9 < u^* < -2,63$, il n'y a plus d'extrêma mais un point d'inflexion (figure A.4.9). La valeur de C en fonction de l'abscisse du point d'inflexion est tabulée tableau A.4.1 ; la valeur de C en fonction de la position du maximum est donnée par l'équation A.4.15 :

$$B = C - 1 = \frac{e^u \cdot (1 - 6e^u + e^{2u}) - \sqrt{e^{2u} \cdot (1 - e^u)^2 \cdot (1 - 14e^u + e^{2u})}}{2 \cdot e^{3u} \cdot (1 + e^u)} \quad (\text{A.4.15})$$

L'ordonnée théorique du maximum ou du point d'inflexion est obtenue en recalculant H à partir de l'équation (pour $a=0$) :

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{(1+(C-1) \cdot e^{2u}) \cdot C \cdot e^u}{(1-e^u)^2 (1 + (C-1) \cdot e^u)^2} \quad (\text{A.4.16})$$

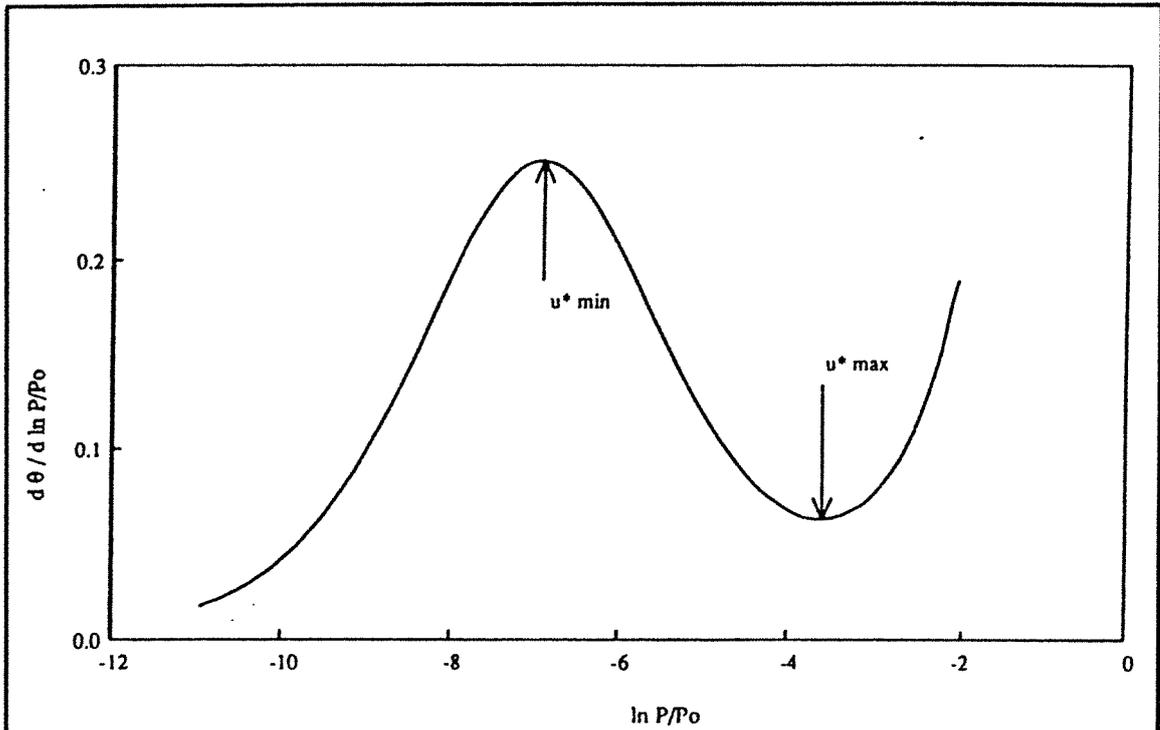
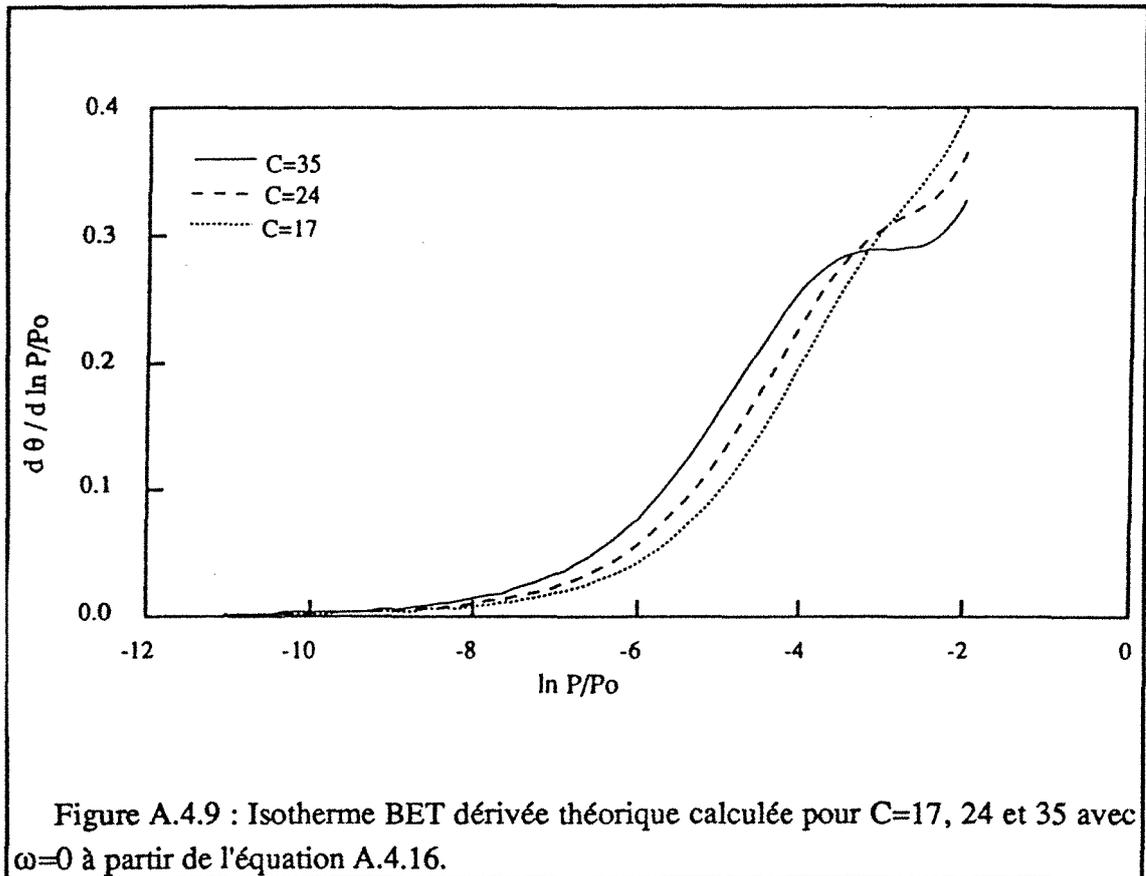


Figure A.4.8 : Isotherme BET dérivée théorique calculée pour $C=1000$ et $\omega=0$ à partir de l'équation A.4.16.

$\ln P^*/Po$	C
-2.90	35
-2.85	31
-2.80	27
-2.75	24
-2.70	21
-2.65	17

Tableau A.4.1 : Valeur de C en fonction de la position du point d'inflexion dans le domaine $-2.63 < \ln P^*/Po < -2.9$ et pour $a=0$.



Pour le cas où $a \neq 0$, la valeur de $\theta(C,a)$ est obtenue par calcul approché, la valeur $d\theta/du$ est alors obtenue à partir de l'équation :

$$\frac{d\theta}{du} = \frac{C \cdot e^{a\theta} \cdot e^u + \theta \cdot e^u \cdot (1 - (C \cdot e^{a\theta} - 1)(1 - 2 \cdot e^u))}{[(1 - e^u)(1 + (C \cdot e^{a\theta}(1 + a\theta) - 1)e^u) - a \cdot C \cdot e^{a\theta} \cdot e^u]} \quad (\text{A.4.17})$$

et C est recalculé tel que la position du maximum u^* calculée corresponde à celle obtenue expérimentalement.

Les traitements suivants sont les mêmes que pour l'analyse granulométrique : la position d'un maximum (ou d'un point d'inflexion) et la forme de la courbe permettent de calculer les valeurs de C et ω/kT . La comparaison entre l'ordonnée théorique et l'ordonnée expérimentale permet de calculer la contribution du site identifié au volume de gaz adsorbé (ou à la surface spécifique) à la monocouche.

-3- **Traitement des résultats bruts** (voir annexe A.2) : l'adsorption de gaz en condition de quasiéquilibre a été décrite par Michot et al (1990 a & b). Un nouvel appareil,

fonctionnant suivant le même principe, a été élaboré en utilisant un système de vide poussé (pompe turbomoléculaire) et des jauges de pression différentielles 0-10 et 0-1000 torrs. Le signal délivré par le coffret d'alimentation et de lecture des jauges est enregistré sur un PC Victor 286. L'acquisition du couple temps-pression (2500 à 3500 couples) permet ensuite, en tenant compte des différents volumes morts, de calculer l'isotherme expérimentale entre $0 < P/P_0 < 0,15$. Les résultats ne sont que peu bruités et un simple filtre moyenné sur une fenêtre de 20 points est suffisant pour obtenir une courbe dérivée parfaitement lisse.

-4- Mise en œuvre : tous les traitements de base, ainsi que les routines d'ajustement sont programmées en Quick-Basic (Microsoft). La méthode d'ajustement est strictement identique à celle décrite dans le cadre de l'analyse granulométrique, seule les équations changent. Pour un système à 3 ou 4 sites, l'ajustement est réalisé en quelques minutes. Pour chaque classe à identifier, le manipulateur a le choix entre deux modèles : le modèle monocouche et le modèle multicouche. Le choix se fait en fonction de ce que l'on sait de la cristallographie et de l'histoire de l'échantillon. Ainsi, pour un échantillon microporeux où la quantité adsorbée dans les micropores est limitée au volume géométrique, on utilisera un modèle à une couche qui intègre le concept de quantité limitée. Pour les surfaces externes, sur lesquelles on peut concevoir une adsorption multicouche, on utilisera le modèle BET ou sa version modifiée s'il faut faire intervenir des interactions latérales. La qualité de l'ajustement est alors testée sur l'isotherme et l'isotherme dérivée. Finalement, par sommation d'isothermes dérivées (SID), on obtient le type de modèle (adsorption limitée ou non), l'intensité des interactions normales et latérales ainsi que le volume adsorbé dans ou sur chaque site. Le schéma de principe général de la méthode est présenté figure A.4.10.

-5- Evaluation et validation : deux échantillons de référence ont été utilisés afin de tester la validité des résultats : il s'agit d'un kaolin désordonné (FU7) et d'un échantillon microporeux, soit une sépiolite. Les propriétés texturales de ces deux échantillons sont bien connues au laboratoire (Cases et al, 1986 ; Grillet et al, 1988). Les résultats obtenus par adsorption d'argon à 77K sont présentés figures A.4.11 et 12 et tableaux A.4.2 à 5. Les résultats obtenus, à savoir surfaces spécifiques, le rapport surface latérale - surface basale pour la kaolin, la surface externe pour la sépiolite et les chaleurs isostériques d'adsorption calculées à partir des équations A.4.18 a et b sont conformes aux résultats obtenus avec d'autres méthodes (pour plus de détails, voir Villiéras et al., 1992).

Modèle monocouche :

$$q^{st} = -k \left[\left(\frac{\partial \ln C}{\partial (1/T)} \right)_P + \frac{\theta \omega}{k} - \left(\frac{\partial \ln P_0}{\partial (1/T)} \right) \right] \quad \text{A.4.18.a}$$

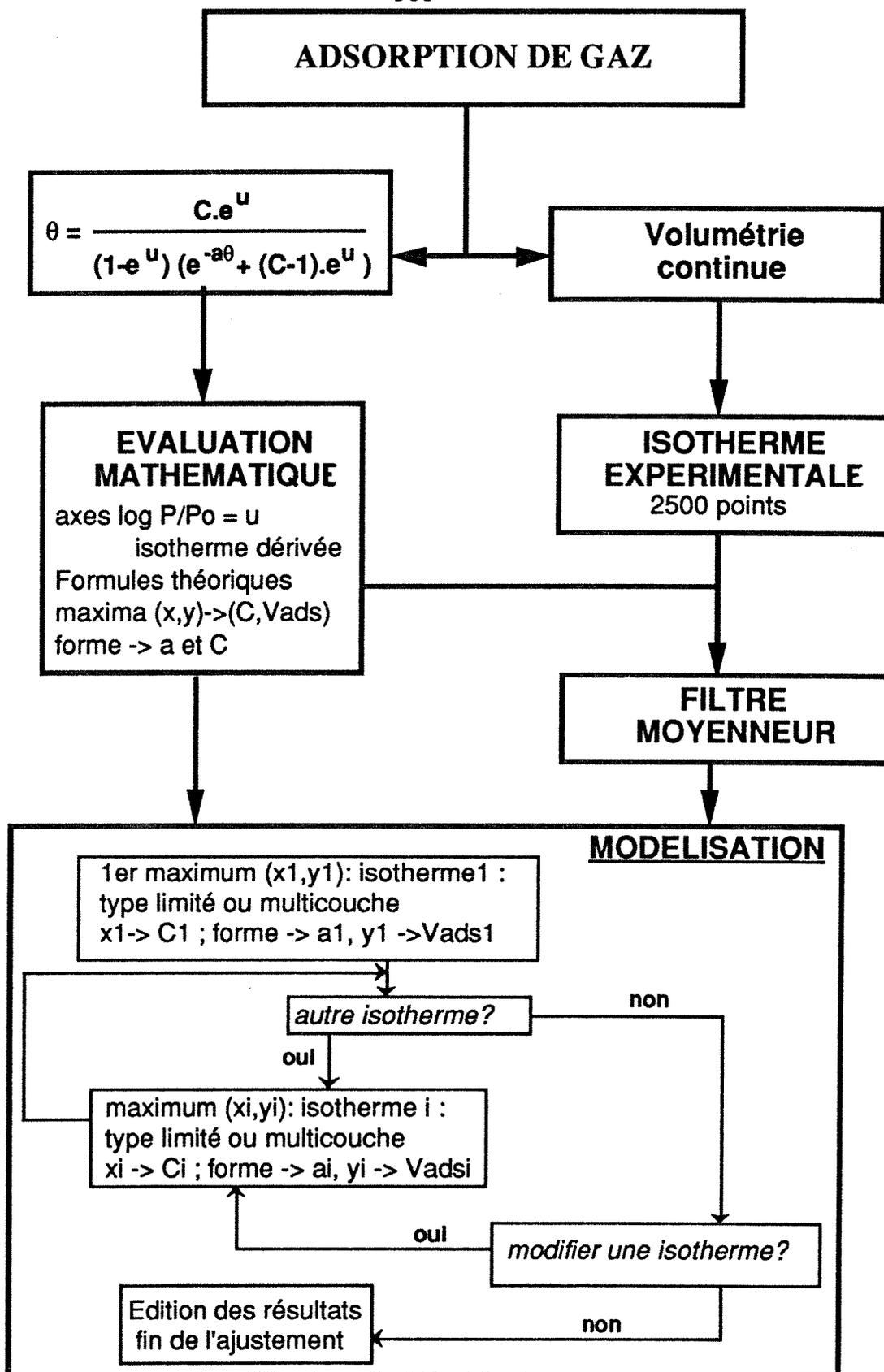
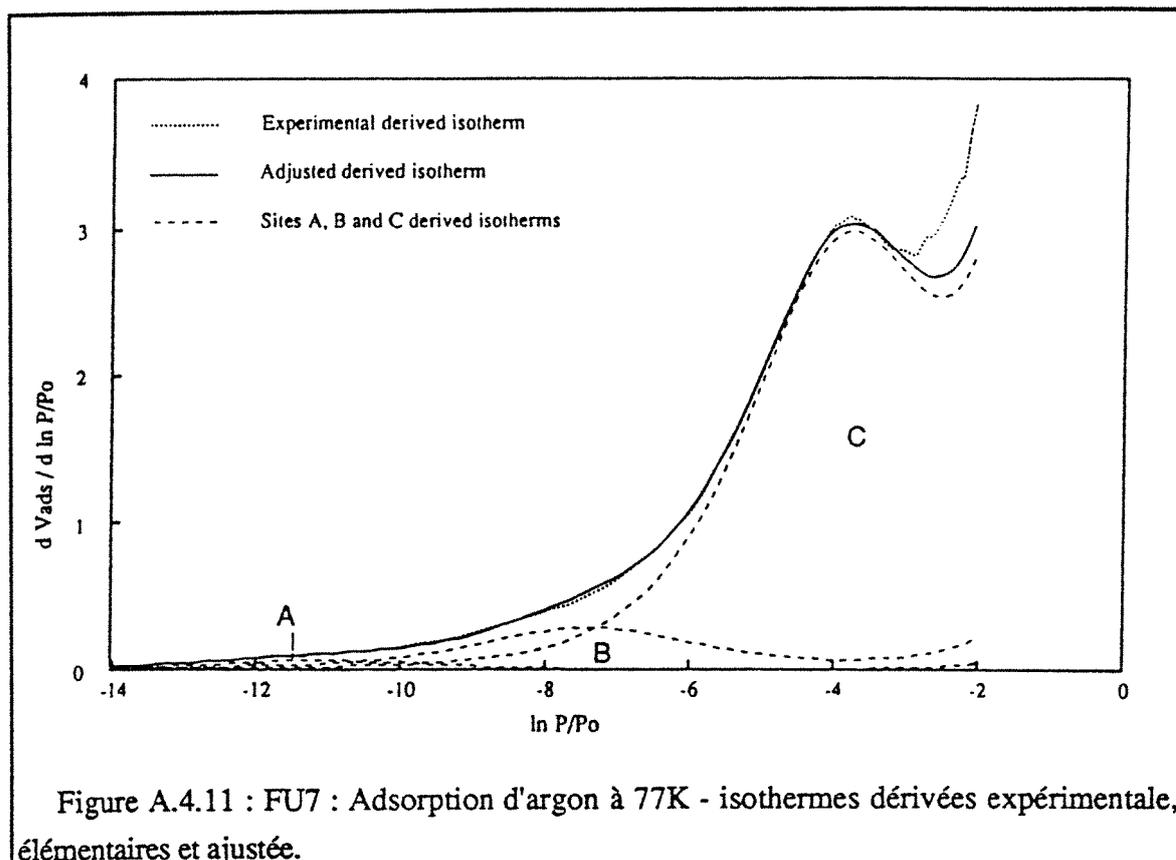


Figure A.4.10 : Schéma de principe de la méthode d'ajustement appliquée à l'adsorption de gaz sur surface hétérogène.

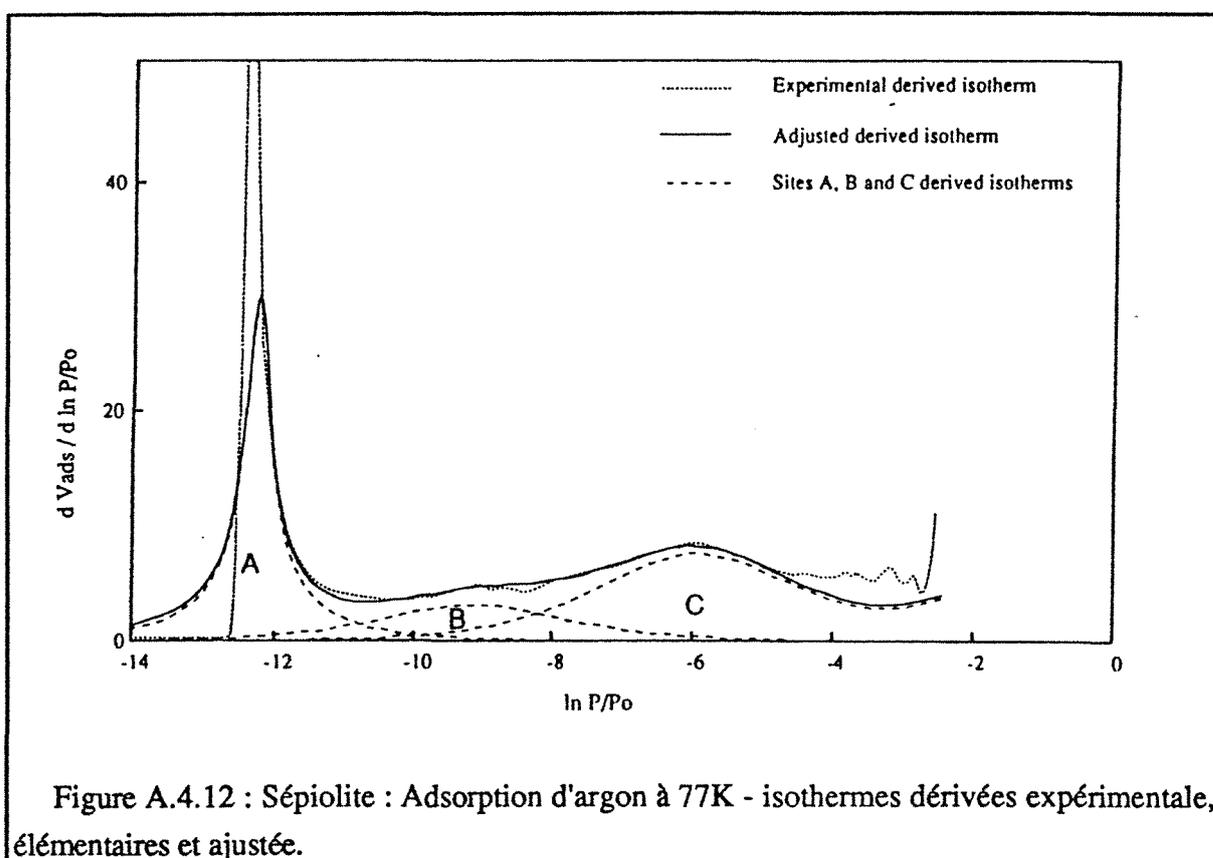


Domaine	Position du maxima		C	ω	Vads cm ³ /g	Surf. Spécifique m ² /g
	P/Po	ln P/Po				
A	1.5 10 ⁻⁵	-11.1	67770	0	0.246	0.9
B	6.3 10 ⁻⁴	- 7.4	1604	0	1.07	4.0
C	2.2 10 ⁻²	-3.8	41	0.4 kT	9.71	36

Tableau A.4.2 : FU7 : Adsorption d'argon à 77K. Paramètres obtenus par la méthode SID.

	CABT	Quasi équilibre SID	Surfactants
Constante énergétique BET		57	
Surface spécifique BET m ² /g	43.7	43.8	
Surface spécifique ajustement m ² /g		40.9	
Surface latérale m ² /g	5.7	4.9	
surface basale m ² /g	41.6	36	
surface basale	0.12	0.12	0.124
surface totale			

Tableau A.4.3 : Détermination des paramètres texturaux de FU7 par différentes méthodes.



Domaine	Position du maxima		C	ω	Vads cm ³ /g	Surf. Spécifique m ² /g
	P/Po	ln P/Po				
A	4.8 10 ⁻⁶	-12.2	44355	3.1 kT	24.9	92.4
B	1.1 10 ⁻⁴	-9.1	7976	0.3 kT	10,9	40,4
C	2.8 10 ⁻³	-5.9	313	0.3 kT	28.6	106,1

Tableau A.4.4 : Sépiolite : adsorption d'argon à 77K. Paramètres obtenus avec la méthode SID.

	CABT	Quasi équilibre appareil 1	Quasi équilibre SID appareil 2
Constante énergétique BET	809	808	772
Surface spécifique BET m ² /g	301	332	239
Intramicroporosité cm ³ /g	0.041	0.056	0.030
Intermicroporosité cm ³ /g	0.025	0.020	0.014
Surface externe m ² /g	105	108	106

Tableau A.4.5 : Détermination de paramètres texturaux de la sépiolite par diverses méthodes.

Modèle multicouche :

$$q^{st} = -k \left[\left(\frac{\partial \ln C}{\partial (1/T)} \right)_P + \frac{\theta \omega}{k} \right] \frac{C.e^{a\theta} [1 + (e^u - 1)\theta]}{C.e^{a\theta} + \theta [1 - (C.e^{a\theta} - 1).(1 - 2e^u)]} - \left(\frac{\partial \ln P_o}{\partial (1/T)} \right) \quad \text{A.4.18.b}$$

Le fait de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption et leur évolution en fonction du degré de recouvrement à partir des équations A.4.18 a et b ne présente pas d'intérêt majeur par rapport à la modélisation. Il ne faut cependant pas oublier que la comparaison des courbes donnant l'évolution de q^{st} par rapport aux courbes obtenues par calorimétrie d'adsorption basse température permet de sortir de l'autocoherence interne propre à chaque méthode de modélisation.

Finalement, cette méthode permet de déterminer, pour chaque classe énergétique : l'intensité de la liaison normale site - gaz, l'intensité des liaisons latérales et la quantité adsorbée à la monocouche. La distribution énergétique, telle qu'elle est quantifiée, est directement liée aux propriétés texturales du solide étudié. Ce lien n'avait actuellement jamais été établi avec les méthodes de calcul de distribution de sites publiés à présent.

Les résultats actuels montrent que l'argon semble être le gaz le mieux adapté pour l'analyse texturale des solides divisés sauf pour les solides pour lesquels les interactions argon-surface restent faibles.

A.4-4 Analyse thermogravimétrique

L'étude de la cinétique de transformation des solides hydratés ou hydroxylés peut être réalisée de manière isotherme ou lors d'une montée en température à vitesse constante. Les outils physiques de détermination des différentes constantes sont largement plus développés pour la première méthode.

Pour les montées en températures, on est obligé de travailler par approximation (entre autre pour l'ordre des réactions) ou en utilisant des méthodes de régression matricielle après linéarisation logarithmique. Dans tous les cas, quand la linéarité des systèmes est mise en défaut, entre autre à cause de la superposition de deux évènements, les résultats obtenus sont de mauvaise qualité. Ainsi, l'analyse cinétique sous montée en température est peu recommandée par les spécialistes. Il est donc intéressant de tenter d'analyser les courbes de thermogravimétrie en utilisant la méthode développée dans les chapitres précédants.

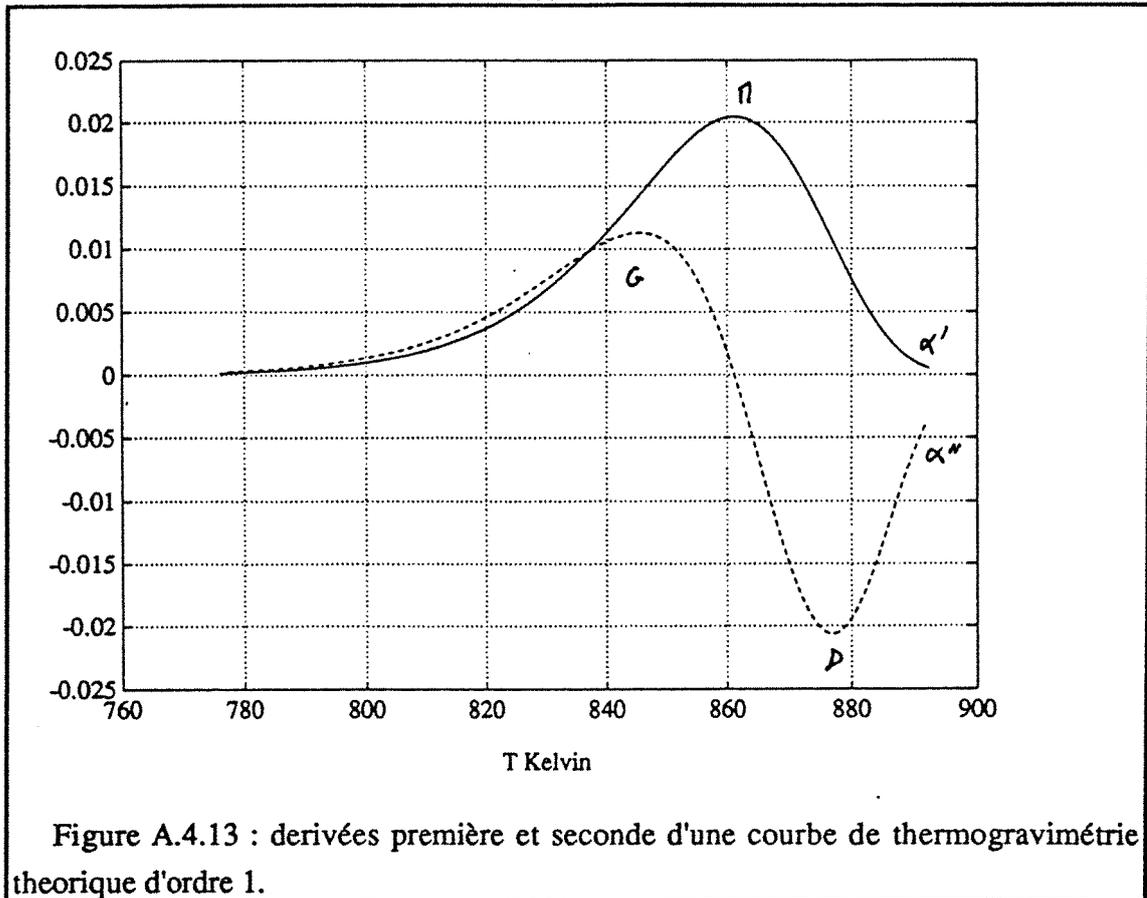
-1- Choix du **modèle thermodynamique** : deux modèles peuvent être utilisées (voir chapitre 4) : le modèle "classique" issu de la thermodynamique des milieux homogènes et isotropes (fluides) et le modèle d'Avrami-Erofeev issus de la thermodynamique de la nucléation en phase solide. Si les éléments de la littérature montrent que de nombreux auteurs préfèrent le deuxième modèle, l'étude sera effectuée sur le premier modèle qui est plus simple (l'analyse par les méthodes isothermes a montré que les résultats sont similaires) :

$$\frac{d\alpha}{dT} = (1-\alpha)^n \frac{A}{g} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{A.4.19})$$

Voir dans le chapitre 4 pour la signification des symboles.

-2- **Analyse mathématique** : L'équation A.4.19 montre que, dans ce cas, il y a quatre paramètres déterminer contre trois pour les deux autres méthodes : A, E et n pour les constantes thermodynamiques et la part x% du phénomène identifié par rapport à l'ensemble des processus. Si comme pour les méthodes précédentes, on peut ajuster un des paramètres relativement à la forme des courbes, les coordonnées d'un seul point ne donneront au plus que deux relations. Il faut donc déterminer au moins deux points d'identification.

La figure A.4.13 présente le profil d'une courbe définie par l'équation A.4.19 avec n=1 ainsi que sa dérivée première qui est la dérivée seconde par rapport à α . Cette figure montre que cette loi cinétique n'est pas symétrique par rapport au point d'inflexion de la courbe $\alpha=f(T)$ soit le point M sur la figure. Les coordonnées des points M, G et D sont fonction du triplet (n, A, E). Inversement, l'expérience montre que le lien entre les coordonnées des points particuliers et les valeurs de n, A et E ne permettent pas l'utilisation d'une méthode à base de visualisation mise en œuvre pour les deux cas étudiés précédemment. Il est donc nécessaire de déterminer les clés d'identification en combinant au moins deux de ces points.



Les relations aux points particuliers M, G et D s'établissent à partir du développement des dérivées seconde et tierce de la courbe $\alpha = f(T)$. Le développement de la dérivée seconde donne la formule :

$$\alpha'' = \frac{A}{g} e^{-\frac{E}{RT}} (-n\alpha' + (1-\alpha) \frac{E}{RT^2}) \quad (\text{A.4.20})$$

Elle s'annule au point M ce qui permet de définir la relation entre n et E :

$$n = \frac{1-\alpha_M}{\alpha_M'} \frac{E}{RT_M^2} \quad (\text{A.4.21})$$

La dérivée troisième s'annule aux points G et D et s'exprime sous la forme :

$$\alpha''' = \frac{A}{g} (1-\alpha)^{n-2} e^{-\frac{E}{RT}} \left[(n\alpha')^2 - 2nE \frac{\alpha'(1-\alpha)}{R.T^2} + \left[E \frac{(1-\alpha)}{R.T^2} \right]^2 + \right. \\ \left. - n \left[\alpha'^2 + \alpha''(1-\alpha) \right] + -2E \frac{(1-\alpha)}{R.T^3} \right] \quad (\text{A.4.22})$$

En remplaçant dans l'équation A.4.22 n par son expression obtenue équation A.4.21, au point G ou D, on obtient une équation du second degré en E :

$$X_1.E^2 + X_2E = 0 \quad (\text{A.4.23})$$

d'où :

$$E = -\frac{X_1}{X_2} \quad (\text{A.4.24})$$

On obtient n remplaçant E par sa valeur dans l'équation A.4.21 et A en remplaçant n et E par leurs valeurs pour $T = T_M$ dans l'équation A.4.20. Les équations ci-dessus et leur exploitation ne permettent plus, comme dans les méthodes précédentes, de remonter à la quantité de matière, mise en jeu pour l'évènement étudié. On utilisera des méthodes de soustraction et de correction des valeurs de α pour obtenir la meilleure estimation des différents paramètres.

-3- Traitement des résultats bruts : le calcul des paramètres X_1 et X_2 de l'équation A.4.23 nécessite la connaissance de la valeur de α aux points G et/ou D. La qualité des données a une influence considérable sur la qualité des dérivées premières et secondes. Les courbes obtenues à l'issue de l'expérimentation et de son dépouillement sont des courbes $\Delta M = f(T^\circ\text{C})$. Ces courbes sont très fortement bruitées et nécessitent un "nettoyage" poussé qui est réalisé à l'aide de méthodes d'interpolation intégrées au logiciel Matlab :

- **lissage de la courbe $T = f(t \text{ sec})$:** Cette courbe est pratiquement linéaire dans la mesure où la programmation de la température est du type $T^\circ\text{C} = g.t_{\text{sec}} + \text{constante}$. En fait, il peut exister un très léger écart à la linéarité qui sera pris en compte par un polynôme du second degré. De plus, la régression peut être réalisée tout aussi facilement en fonction du rang du point et non de t car l'acquisition est réalisée à fréquence constante. Finalement, la courbe $T^* = f(t)$ est recalculée à partir des constantes de régression et converties en Kelvin.

- **lissage de la courbe de perte de masse :** la qualité et la facilité du lissage de cette courbe sont fonction du référentiel de départ. Les meilleurs résultats sont obtenus en normant les valeurs $\Delta M (=y)$ et $T^* (=x)$ entre -1 et +1. Le lissage est réalisé par régression polynômiale de y en fonction de x en cherchant le degré du polynôme le plus bas possible (il dépasse en général 10). La courbes y^* recalculée et sa dérivée première par rapport à x sont visualisées afin de tester la qualité de la régression. La courbe y^* est finalement traduite entre 0 et 1.

Ces deux étapes demandent 10 à 15 minutes sur un PC 386 16MHz coprocessé. La courbe $\alpha = f(T \text{ Kelvin})$ obtenue dans le domaine de température à traiter peut être dérivée deux fois. Les trois courbes sont alors exemptes de bruit de fond. Il faut néanmoins rester prudent car des phénomènes parasites liés à l'interprétation polynômiale peuvent apparaître.

-4- Mise en œuvre : les calculs sont réalisés à l'aide de Matlab à la suite de la phase de lissage. Les points particuliers ne sont plus pointés à l'aide d'un curseur. Le point de la dérivée seconde utilisé sera G ou D selon que le phénomène prépondérant est situé à basse ou à haute température. Quand la courbe $\alpha''(T)$ est telle qu'on ait le choix: le point D est préféré au point G car il est mieux résolu. Les coordonnées des points clés sont déterminées directement en cherchant le maximum de la dérivée première et le maximum ou le minimum de la dérivée seconde, les calculs sont alors effectués à partir des valeurs $(T, \alpha, \alpha')_M$ et $(T, \alpha, \alpha', \alpha'')_G$ ou D. $\alpha_{n,A,E}$ est ensuite comparé et soustrait à la courbe expérimentale. On obtient alors un résidu de la forme : $\alpha_{res} = \alpha_{exp} - K.\alpha_{n,A,E}$. K est un facteur de proportionnalité déterminé par tâtonnement de telle sorte que, dans la gamme de température dans laquelle est localisé le phénomène étudié, la courbe α_{res} soit parallèle à l'axe des températures.

α_{res} est ensuite renormé entre 0 et 1 puis, le même traitement est appliqué pour identifier le phénomène 2. Ce dernier est alors soustrait à α_{exp} afin de pouvoir réajuster les constantes du phénomène 1. Ce cycle de soustraction-identification est répété jusqu'à la convergence et la stabilisation des constantes des deux phénomènes. Le même algorithme peut être bien entendu étendu à trois phénomènes... Le résultat final est pour le moment obtenu en 30 à 60 minutes. Les routines programmées sous Matlab peuvent cependant être optimisées. Le schéma de principe général de la méthode d'ajustement est présenté figure A.4.14.

-5- Evaluation de la méthode : les résultats obtenus sont présentés figure A.4.15 et au chapitre 6 du présent mémoire. L'ajustement semble être de bonne qualité ; il reste cependant à trouver une signification physique à tous les paramètres déterminés ce qui n'est pas évident pour le moment.

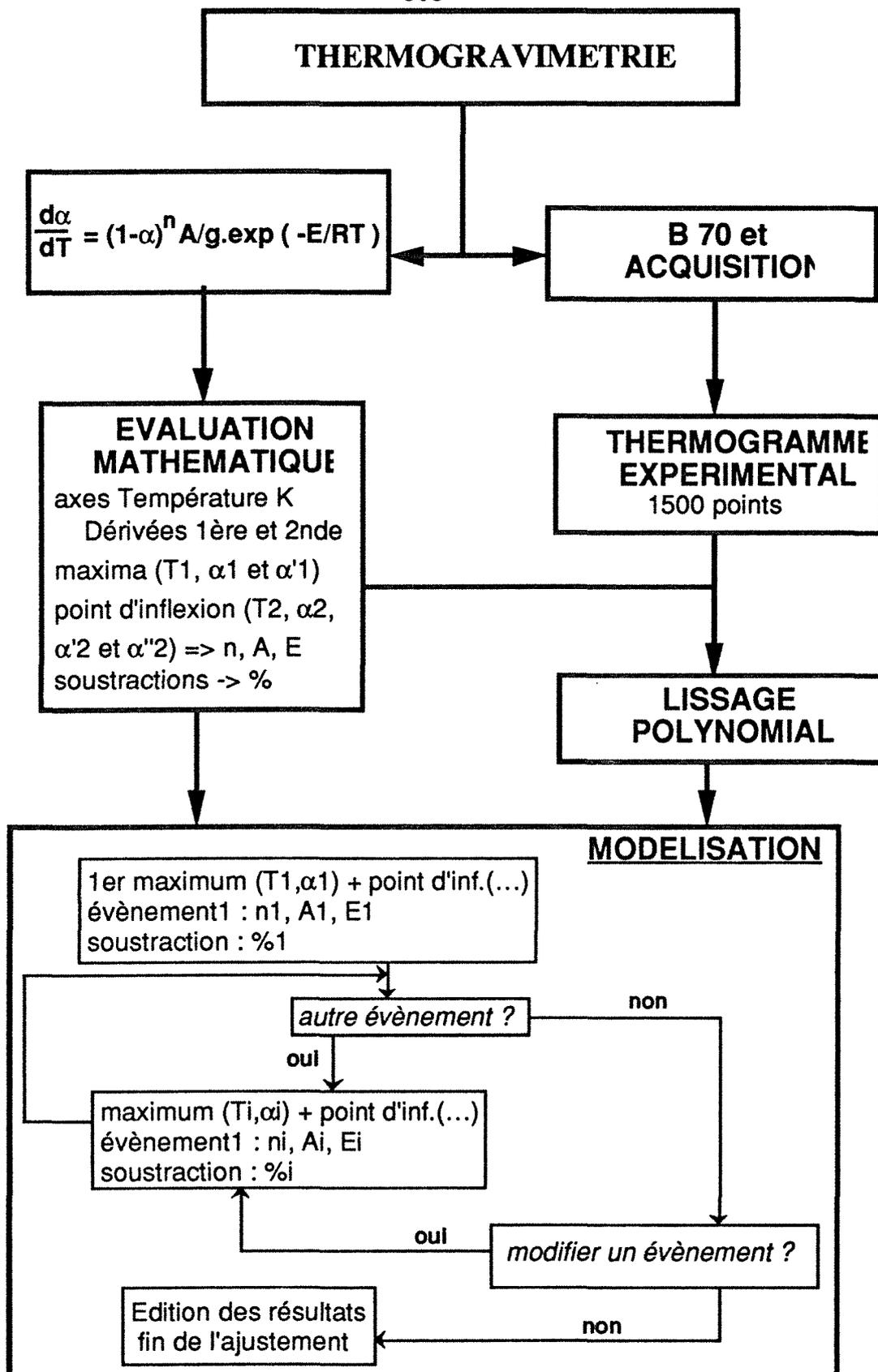


Figure A.4.14 : Schéma de principe de la méthode d'ajustement des courbes de thermogravimétrie.

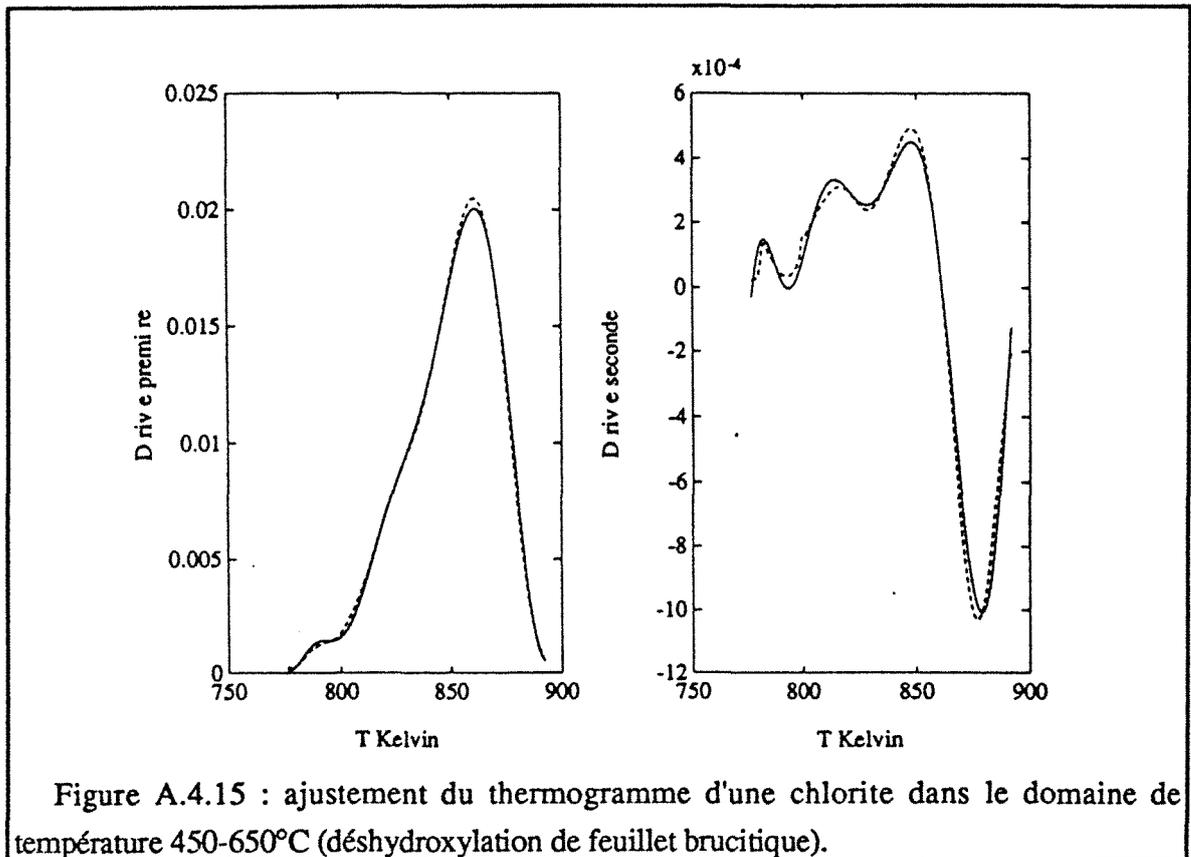


Figure A.4.15 : ajustement du thermogramme d'une chlorite dans le domaine de température 450-650°C (déshydroxylation de feuillet brucitique).

A.4.5 Conclusions

En conclusion, il est possible de décomposer des courbes d'analyses présentant des phénomènes superposés en phénomènes unitaires. L'analyse mathématique des équations théoriques permet de définir les propriétés des courbes théoriques que l'on doit donc observer sur les courbes expérimentales. Les difficultés proviennent essentiellement de la qualité et de la représentativité des courbes obtenus. Ainsi, il convient de rester prudent sur la validité des résultats surtout quand il faut effectuer des interpolations ou des lissages et/ou filtrages importants. La méthode adoptée, pour réaliser les ajustements, permet de garder une forte interactivité entre le manipulateur et "sa" courbe expérimentale, ce qui permet d'éviter les errances et l'absence de convergences observées dans certains cas par les méthodes de calcul automatique. Dans le cas de l'adsorption de gaz, la mesure directe par microcalorimétrie d'adsorption basse température des chaleurs isostériques permet de valider les résultats de décomposition. Pour l'analyse thermogravimétrique, on peut envisager l'utilisation de méthodes directes telle que la DSC ou l'ATD pour comparer les résultats des décompositions.

ANNEXE 5 :

**Détermination directe des fonctions de distribution énergétique
superficielle et texturale à partir des isothermes d'adsorption
d'argon à 77K**

La méthode de décomposition des isothermes dérivées a montré qu'il est possible d'analyser les isothermes expérimentales à partir d'un nombre restreint d'isothermes théoriques. Cette méthode présente de nombreux avantages :

- elle est rapide à mettre en œuvre ;
- elle permet de combiner des modèles de surface interne (micropores) et de surface externe pour les échantillons présentant les deux types de surface ;
- elle permet d'analyser les propriétés énergétiques superficielles des solides.

Malgré tout, elle souffre de défauts importants :

- le modèle monocouche n'est pas très réaliste quant au mécanisme de condensation dans les micropores. En effet, les modèles prennent tous comme référence une surface infinie et un libre accès de la surface aux molécules en provenance de la phase vapeur. Dans le cas de l'adsorption localisée, l'hypothèse la plus fréquemment prise en compte est l'indépendance des liaisons latérales par rapport aux liaisons normales. Dans le cas de micropores de très faible ouverture, ($<10\text{\AA}$), la molécule est soumise aux effets de deux parois qui tendent à neutraliser les liaisons normales. La molécule a donc tendance à acquérir des liaisons latérales très voisines à celle qu'elle aurait dans sa phase condensée. Ainsi, l'encombrement de l'eau dans l'espace interfoliaire des montmorillonites ($7,9\text{\AA}$) est proche de celle de la glace.

- les énergies d'interaction latérale déterminées pour les surfaces externes diffèrent d'une isotherme à l'autre. Dans le cas de surfaces externes, il peut y avoir une dépendance apparente entre les énergies latérales et les énergies normales si on admet qu'aux fortes énergies, les domaines sont suffisamment petits pour ne pas être considérés comme des phases infinies. Dans ce cas, les travaux de lisière et de sommet ne sont plus négligeables et la grandeur moyenne des énergies latérales par molécule dépend de la taille du domaine. Les domaines de faible énergie peuvent être considérés comme phases infinies. Dans ce cas, la valeur différentielle est égale à la valeur molaire et l'énergie des liaisons latérales correspond à celle de la phase condensée.

- les modèles utilisés ne rendent pas compte de la distribution énergétique au sein des différents domaines ;

- il est impossible d'analyser les isothermes obtenus sur solides ayant de très faibles énergies superficielles, comme cela est le cas pour le talc calciné (chapitre 7.2).

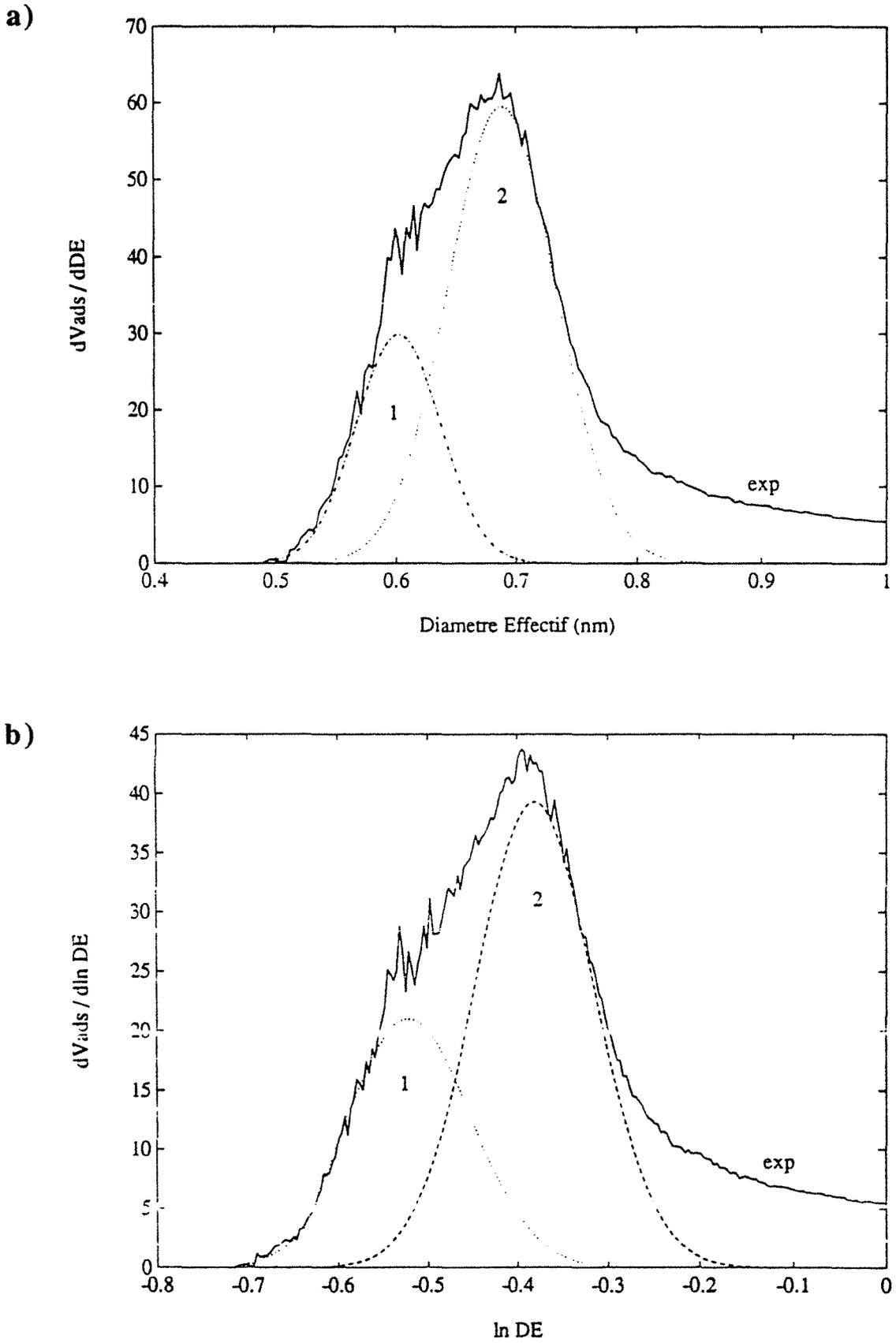
Le système est toujours autocohérent et il est nécessaire de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

A-5.1. Analyse directe de la distribution des micropores

En ce qui concerne l'analyse des micropores, des modèles thermodynamiques, qui lient la pression relative de condensation à l'ouverture des pores, ont été mis au point. On peut citer à ce titre le modèle d'Horvath et Kawazoe (eq. 4.18, 1983) qui semble respecter l'ordre de grandeur de la taille de pores (Kresge et al, 1992 ; les tailles sont données en diamètre effectif moyen : DEF). Dans l'absolu, ces modèles ne fonctionnent correctement que lorsque la surface externe peut être considérée comme négligeable vis à vis de la surface interne. Il reste alors à résoudre le problème du modèle de distribution à utiliser pour analyser la distribution des volumes adsorbés en fonction de la taille des pores : distribution normale, lognormale...

Afin de donner un aperçu du problème, les isothermes d'adsorption d'argon à 77 K réalisées à partir de la chlorite noire calcinée entre 500 et 750°C ont été analysées à partir de modèles de distribution normale (N) et lognormale (LN). Les ajustements réalisés sont présentés figure A.5.1 a) et b) pour l'échantillon CN 550. Les valeurs obtenues sont comparées avec celle de la simulation des isothermes dérivées (SID) figures A.5.2 a) et b). Les trois modes de calcul utilisés donnent des résultats comparables. Alors que de manière théorique, la distribution de pores, calculée à partir d'isothermes de Langmuir et Temkins, est plus proche d'une distribution Lognormale, c'est le modèle de distribution normale qui donne les résultats les plus proches de ceux obtenus par la méthode SID.

On est donc confronté ici à un problème plus général qui consiste à choisir et à justifier le modèle théorique qui s'adapte le mieux au système analysé. Dans le cas de la chlorite noire déshydroxylée, la convergence des résultats obtenus à partir de la méthode SID et de la distribution normale de la taille des pores permet de garder la première méthode de calcul. Rappelons qu'elle permet de traiter de manière concomitante l'adsorption sur les surfaces externes.



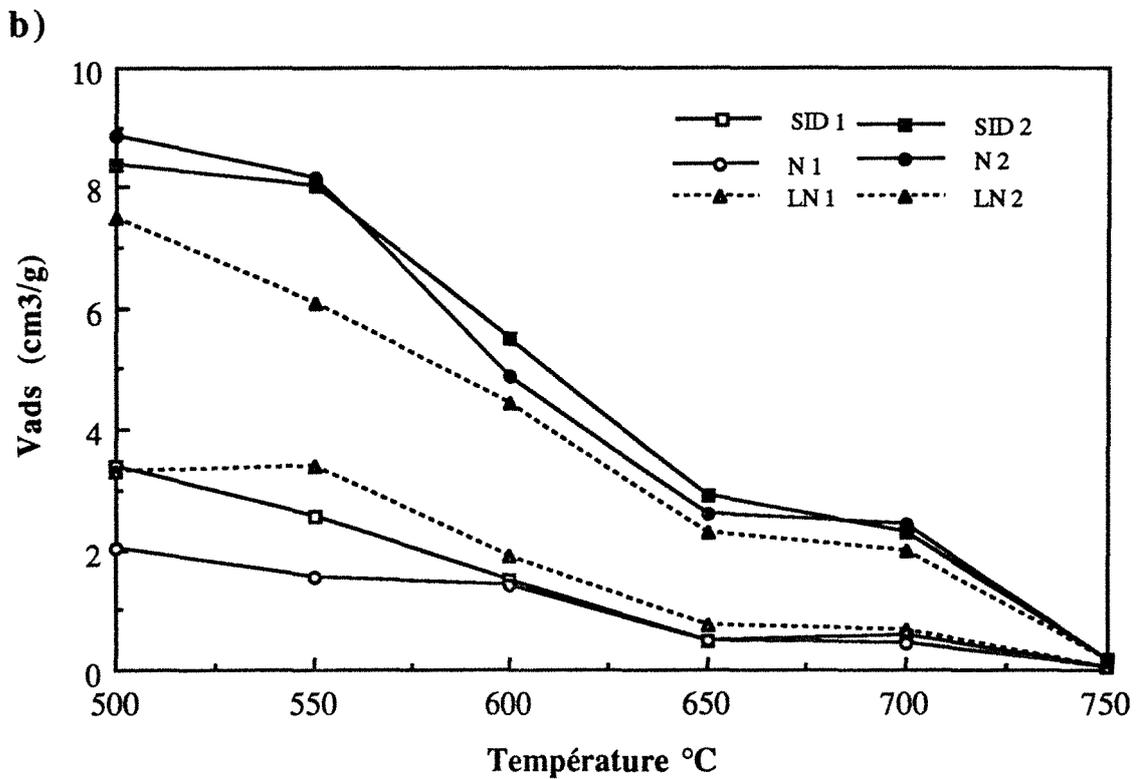
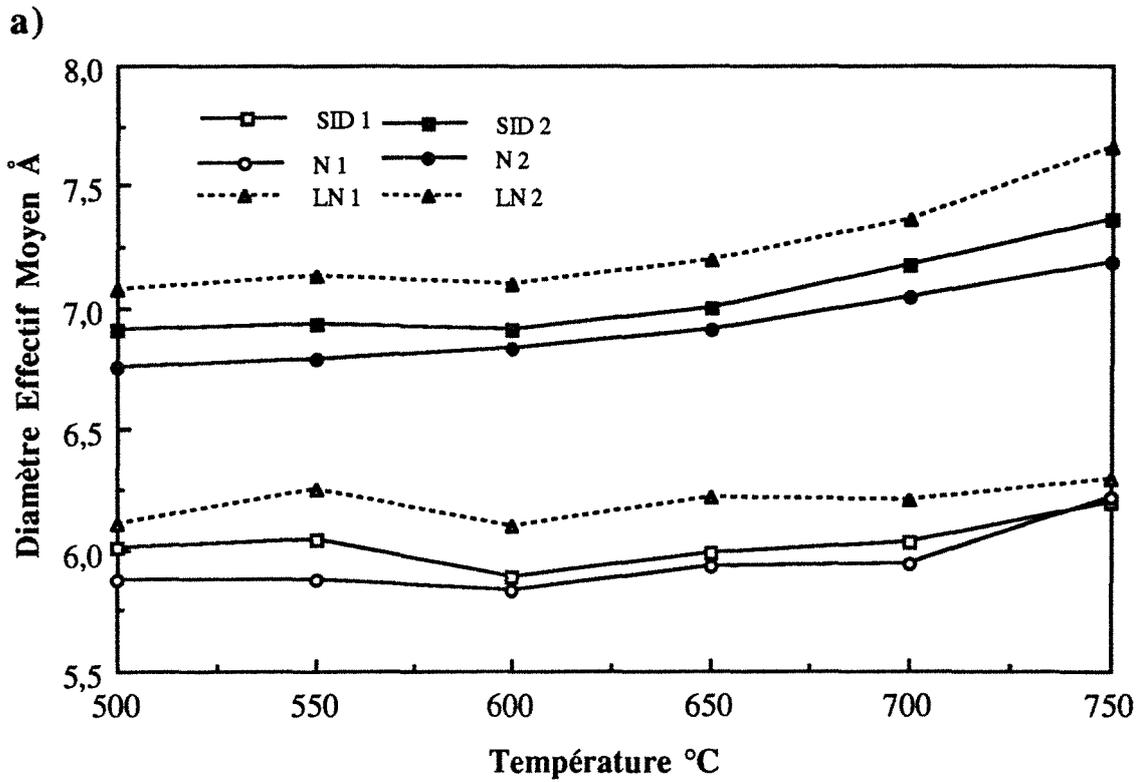


Figure A.5.2. : Chlorite noire calcinée entre 500 et 750°C, résultats de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon par la méthode SID et par les modèles de distribution normale (N) et lognormale (LN) des Diamètres Effectifs Moyens des micropores. a) DEF et b) Volumes adsorbés.

A.5-2. Analyse directe de la distribution énergétique superficielle des surfaces externes.

La méthode proposée ici est le fruit des derniers développements concernant l'analyse de la distribution des énergies d'interaction normale adsorbat-adsorbant. Si l'étude n'est pas complètement terminée, il est cependant important d'en mentionner ses bases et ses potentialités.

Les problèmes mentionnés en introduction qui concernent la distribution énergétique au sein d'un domaine et la valeur de l'interaction latérale adsorbat-adsorbat sont en fait liés. En effet, la forme des isothermes dérivées est proche de la forme de la fonction de densité d'une loi normale. De ce fait, la distribution énergétique superficielle d'un domaine supposé homogène peut être prise en compte en se donnant l'intensité des liaisons latérales : une distribution large des interactions normales se traduit par une faible valeur des interactions latérales tandis que pour un domaine énergétiquement homogène, l'intensité des interactions latérales tend vers la valeur théorique de cette interaction qui est fonction du gaz et des conditions expérimentales. Dans l'absolu, il faudrait donc analyser toutes les isothermes avec cette valeur théorique.

L'application de la méthode SID à l'adsorption d'argon à 77 K sur de nombreux kaolins à montré que l'intensité des interactions latérales tend vers une valeur maximale proche de $2kT$. On a donc ici un minorant de la valeur théorique. Dans ces conditions, en utilisant cette valeur, on perd un paramètre de calcul car il reste constant quelle que soit la valeur des interactions normales. De ce fait, il est possible d'utiliser l'équation réduite de Cases-Mutaftschiev (Cases et Villieras, 1992) qui tient compte de l'interaction latérale adsorbat-adsorbat :

$$\Delta\mu = kT \ln (P/P_0) = (\varphi_0^0 - \varphi_a^0) + \frac{\omega}{2} (1-2\theta) + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{A.5.1})$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\theta = \frac{e^u C e^{-a/2(1-2\theta)}}{1 + e^u C e^{-a/2(1-2\theta)}} \quad (\text{A.5.2})$$

où $u = \ln(P/P_0)$, $C = \exp((\varphi_0^0 - \varphi_a^0)/kT)$ et $a = \omega/kT$. Dans le cas d'isothermes multicouche, on appliquera la correction de Hill (1956) :

$$\theta = \frac{e^u C e^{-a/2(1-2\theta)}}{(1 - e^u) (1 + e^u (C e^{-a/2(1-2\theta)} - 1))} \quad (\text{A.5.3})$$

Rappelons que la fonction de distribution des énergies normales (notée f) s'exprime sous la forme :

$$\theta_t = \sum_{i=0}^{i=n} -f(-\varphi_{a,i}^0) \theta_i d\varphi_{a,i}^0 \quad (\text{A.5.4})$$

où $f(-\varphi_{a,i}^0)$ représente la quantité de sites pour lesquels l'énergie normale est comprise entre $-\varphi_{a,i}^0 - \Delta\varphi_a^0$ et $-\varphi_{a,i}^0 + \Delta\varphi_a^0$ qui, par définition est positive ou nulle.

A partir de ces dernières équations, il est possible de proposer une méthode de calcul de la fonction de distribution des énergies normales en appliquant une méthode de calcul aux moindres carrés. Pour cela, il suffit de construire un tableau Θ de c (constantes C) colonnes et de u (pressions) lignes, chaque cellule du tableau contenant la valeur $\theta_{C,u}$ (de même, on peut construire le tableau $d\Theta$ qui contient les isothermes dérivées $d\theta_{C,u} / du$). Les valeurs de C sont prises à pas logarithmique constant et les pressions sont prises en compte sous la forme $u = \ln(P/P_0)$. Le système d'équation est alors sous la forme :

$$V(u_i) = \Theta (i,j) \times F(C_j) \quad (i = 1, \dots, u \text{ et } j = 1, \dots, c) \quad (\text{A.5.5})$$

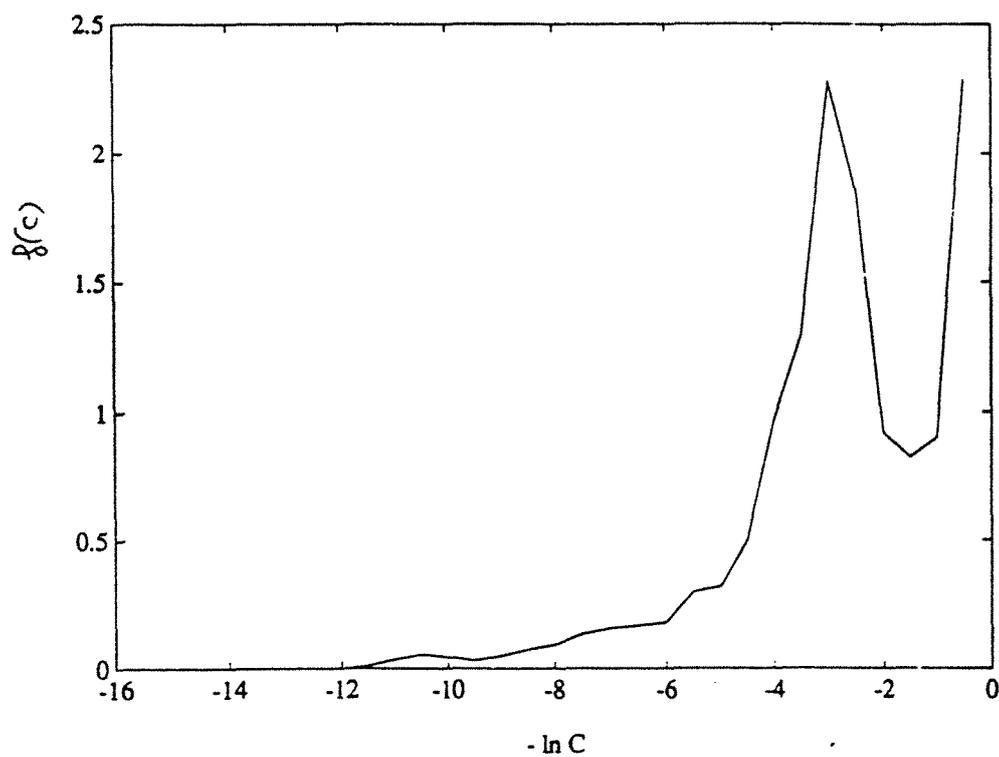
$$dV(u_i)/ du = d\Theta (i,j) \times F(C_j) \quad (i = 1, \dots, u \text{ et } j = 1, \dots, c) \quad (\text{A.5.6})$$

avec $F(C_j) \geq 0 \quad (j = 1, \dots, c) \quad (\text{A.5.7})$

$F(C_j)$ est alors calculé en utilisant le système matriciel A.5.5 ou A.5.6 avec les contraintes A.5.7. Le calcul est réalisé à partir d'une routine fournie par le logiciel Matlab (Non Negative Least Squares Regression) selon la méthode publiée par Lawson et Hanson (1974).

Dans un premier temps, la méthode a été testée à l'aide de l'isotherme réalisée sur la kaolinite FU7 présentée chapitre A.4.3 en utilisant l'équation dérivée A.4.17. Les figures A.5.3 a) et b) montrent les fonctions de distributions obtenues pour un pas en $\ln C$ de 0,5 et 0,1. Si l'ajustement est parfait dans les deux cas, les courbes de distribution sont relativement perturbées, dans le premier cas, parce que le pas est relativement large et dans le second cas parce que le pas est trop petit. La résolution n'est pas améliorée en faisant varier le pas, $\Delta \ln C$, entre 0,5 et 0,1.

a)



b)

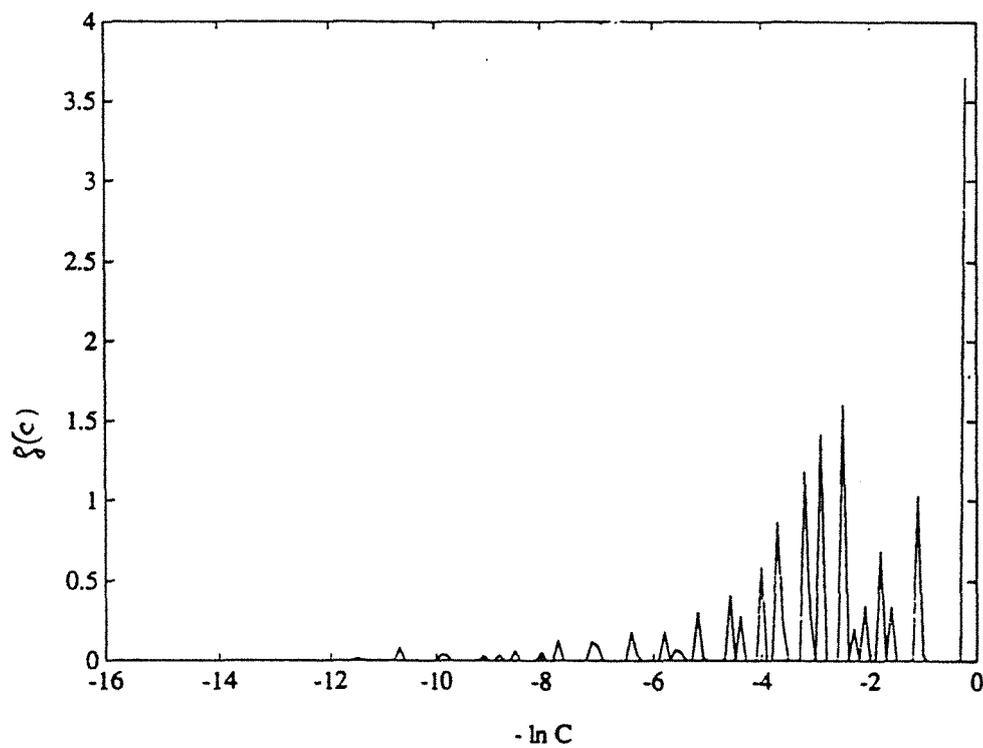


Figure A.5.3 : Fonction de distribution énergétique à partir de l'adsorption d'azote sur FU7.
a) $\Delta \ln C = 0,5$ et b) $\Delta \ln C = 0,1$.

Par contre, en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,5$, en faisant varier l'origine des valeurs de C de 0,05 et en additionnant les dix courbes obtenues, on obtient une fonction de distribution lissée d'une remarquable qualité (Figure A.5.4) (pour ce calcul, c'est la forme dérivée de l'équation A.5.3 qui a été utilisée). Afin de valider cette méthode de calcul, une isotherme théorique a été calculée à l'aide de l'équation A.5.4 en considérant la superposition de quatre distributions énergétiques (Figure A.5.5).

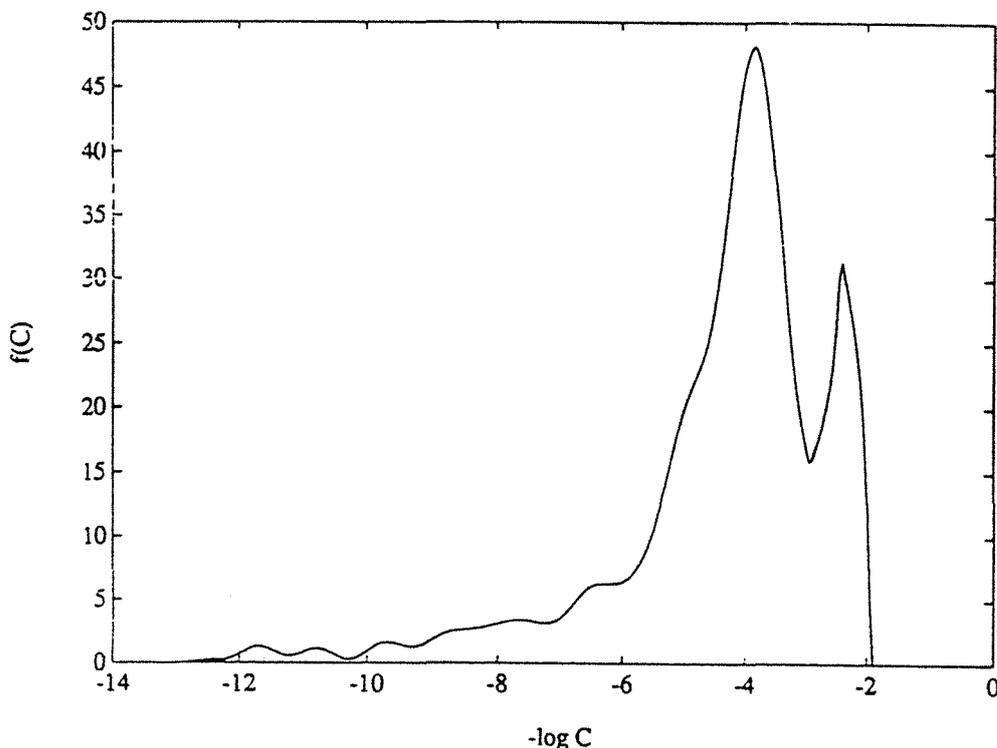


Figure A.5.4. : Fonction de distribution énergétique à partir de l'adsorption d'azote sur FU7 par la méthode de variation d'origine.

Premièrement, on remarque que le calcul donne strictement les mêmes résultats que l'on utilise l'isotherme ou l'isotherme dérivée. La méthode mentionnée plus haut a été appliquée avec des pas $\Delta \ln C = 0,5$; 0,4 et 0,3. La comparaison entre la fonction de distribution théorique et recalculée pour les trois pas de calcul est présentée figures A.5.6 à A.5.8. On remarque que le résultat est d'excellente qualité sauf pour le domaine de forte énergie pour lequel l'écartement des branches entraînerait (par la méthode SID) l'utilisation de liaisons latérales supérieures à $2kT$.

Cette méthode semble prometteuse. Un certain nombre de points restent à clarifier quant à son utilisation future : influence du bruit de fond, prise en compte de la valeur vraie des liaisons latérales Ar-Ar ($2kT$ ne reste qu'un minorant), domaine de validité, connection avec les propriétés texturales...

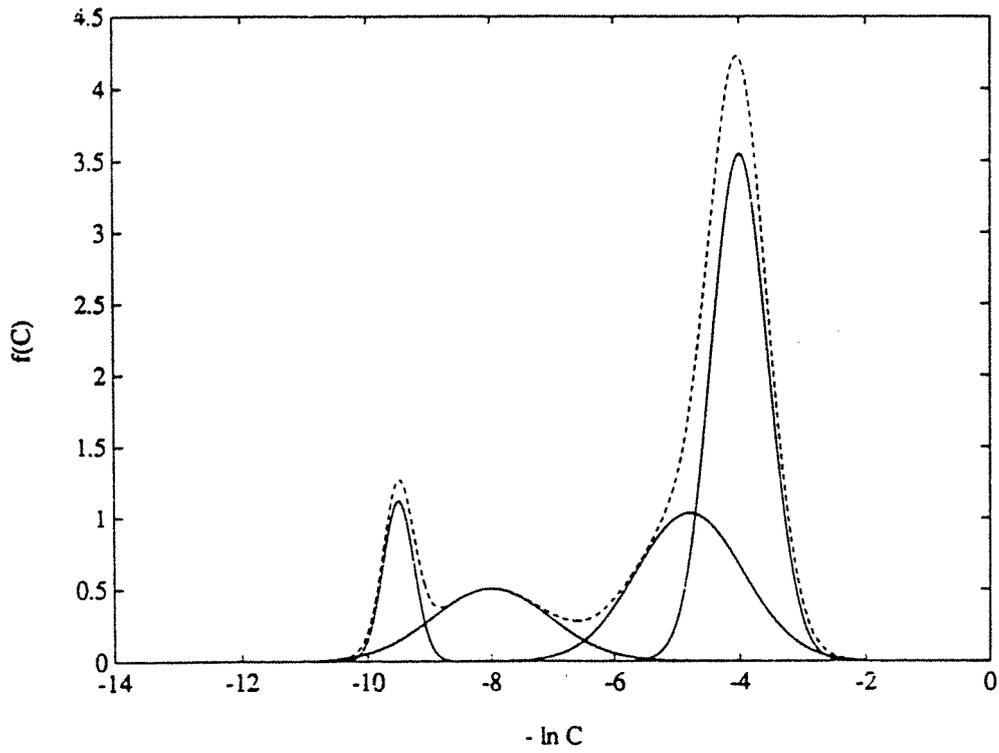


Figure A.5.5. : Distribution énergétique (trait pointillé) calculée à partir de quatre distributions lognormales (traits pleins).

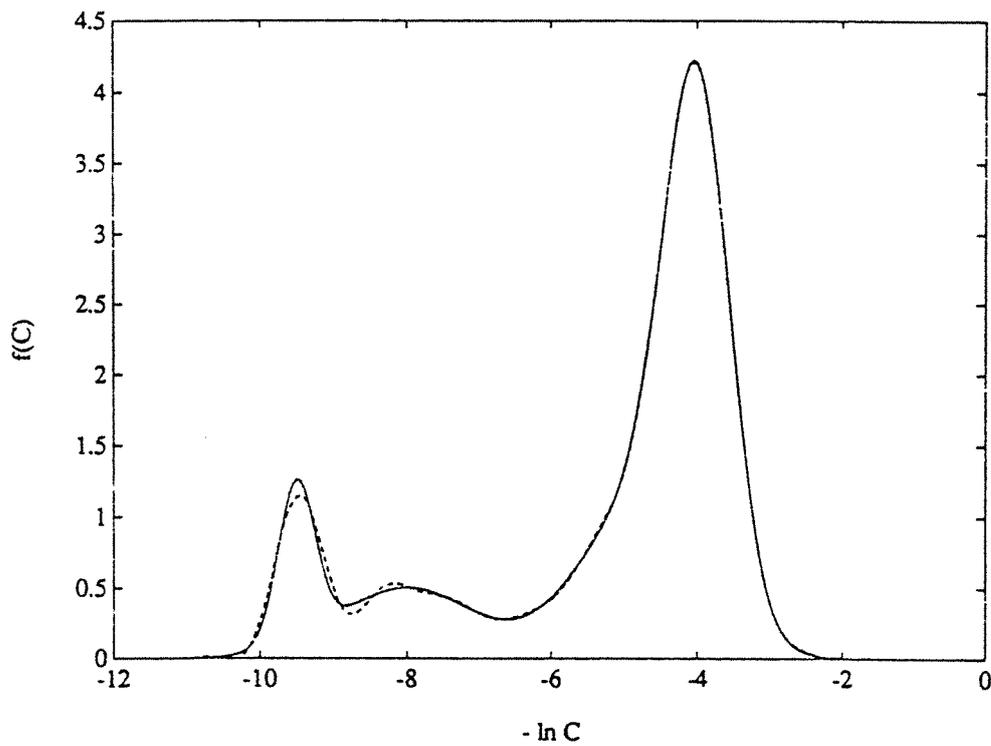


Figure A.5.6. : Résultats obtenus en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,5$. Trait plein : courbe théorique. Trait pointillé : courbe recalculée.

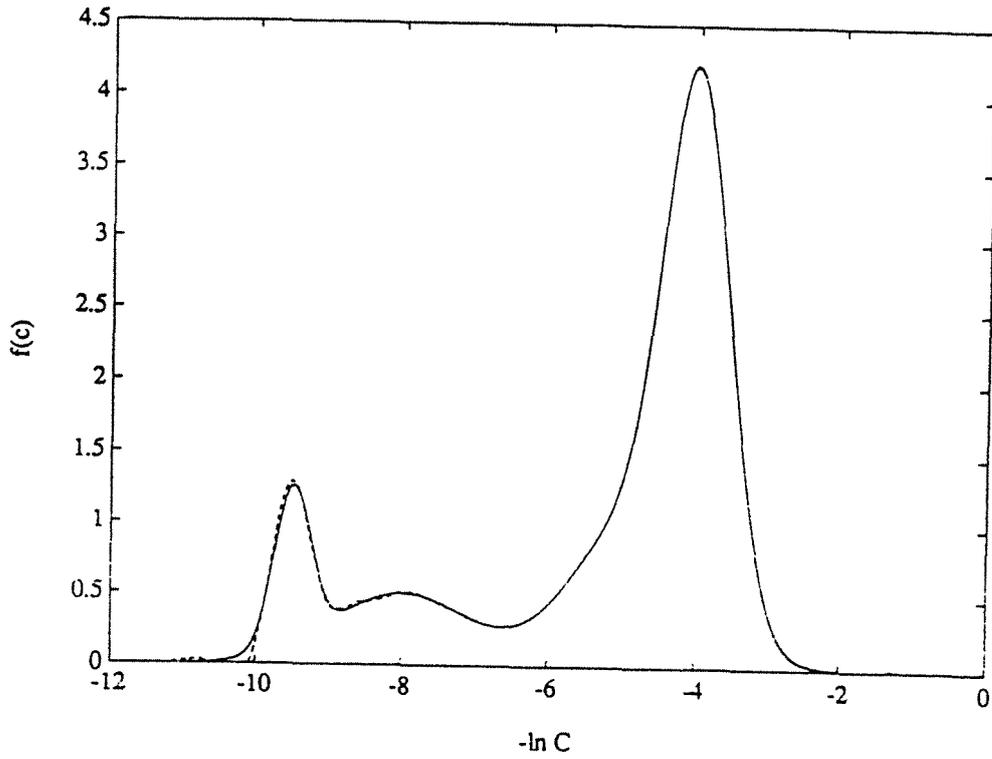


Figure A.5.7. : Résultats obtenus en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,4$. Trait plein : courbe théorique. Trait pointillé : courbe recalculée.

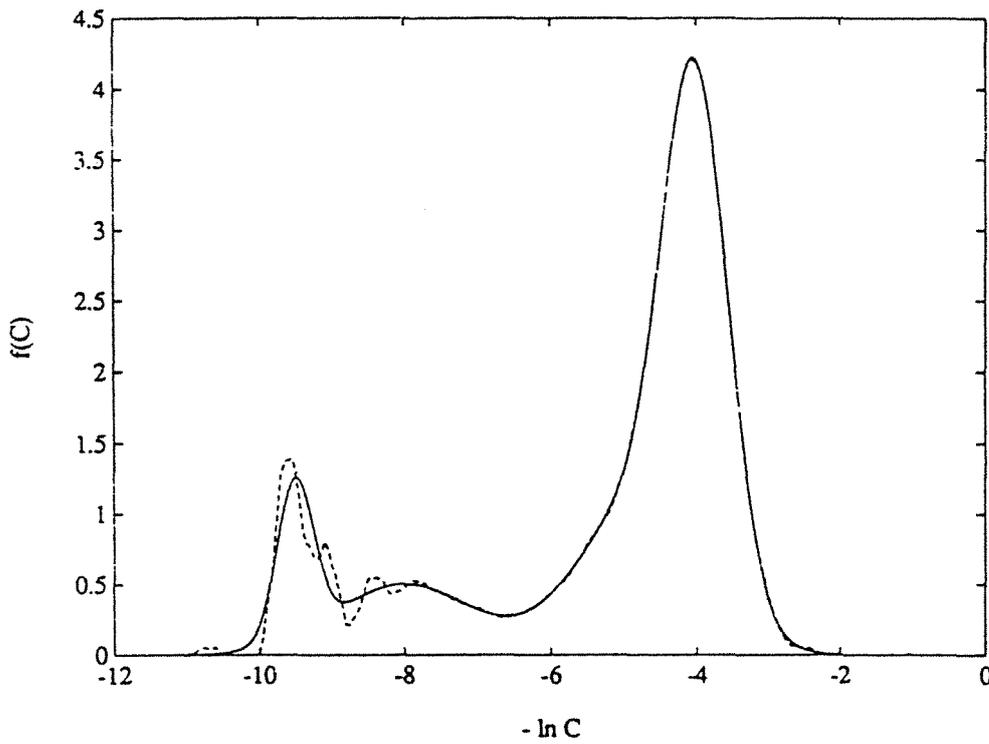


Figure A.5.8. : Résultats obtenus en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,3$. Trait plein : courbe théorique. Trait pointillé : courbe recalculée.

BIBLIOGRAPHIE

- Agterberg F. P. (1964) Statistical analysis for X-ray data for olivine, *Min. Mag.*, **33**, 742-748.
- Allard T., Malengreau N. et Muller J.-P., (1991), Approche spectroscopique de la typologie des kaolins des Charentes, Colloque bilan VRM 4 12 1991, Ministère de la Recherche et de la Technologie ed., 461-478 .
- Angel B. R. and Vincent W. E. J. (1978) Electron spin resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins, *Clays Clay Minerals*, **26**, 263-272.
- Aranitis, S. (1967) Les gisements de talc pyrénéens. Description. Essai d'interprétation de leur genèse, *Bull. B.R.G.M. Fr.*, **1**, 3-118.
- Ashworth F. (1951) Advances in electronics, Academic Press, New York N. Y. , 3, 1.
- Atlas L. (1952) The polymorphism of MgSiO₃ and solid state equilibria in the system MgSiO₃-CaMgSi₂O₆, *J. Geol.*, **60**, 125-147.
- Bachiorrini A. and Murat M. (1986) Spectroscopie d'absorption infrarouge appliquée à la caractérisation de l'état d'amorphisation de la métakaolinite. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, Série II, **303**, 1783-1786.
- Bagchi T. P. and Sen P. K. (1981) Combined differential and integral methods for analysis of non-isothermal kinetic data, *Thermochim. Acta* , **51** , 175-189.
- Bailey S. W. (1972) Determination of chlorite compositions by X-ray spacings and intensities, *Clay Clay Miner.*, **20**, 381-388.
- Bailey S. W. (1975) Chlorites. Chap. 7 in Soil Components, Vol. 2, Inorganic Components, J.E. Gieseking Ed., Springer-Verlag, New York.
- Bailey S. W. (1980) Structures of layer silicates, Crystal structure of clay minerals and their X-Ray identification, G. W. Brindley and G. Brown Eds., Mineral. Soc. Great Britain Monograph n°5, London, 1-124.
- Bailey S. W. (1984) Crystal chemistry of the true micas, in Micas, S.W. Bailey Ed., *Review in Mineralogy*, **13**, 13-60.
- Bailey S. W. (1988a) Introduction, in Hydrous phyllosilicates, S. W. Bailey Ed., *Reviews in Mineralogy*, **19**, 1-8.
- Bailey S. W. (1988b) Chlorites : structures and crystal chemistry, in Hydrous phyllosilicates, S. W. Bailey Ed., *Reviews in Mineralogy*, **19**, 347-403.
- Bailey S. W. and Brown B. E. (1972) chlorite polytypism : I. Regular and semi-random one layer structures, *Am. Miner.*, **47**, 819-850.
- Ball M. C. and Taylor H. F. W. (1961) The Dehydration of Brucite, *Miner. Mag.*, **32**, 754-766.
- Bapst G. and Eberhart J. P. (1970) Contribution à l'étude de la transformation talc-MgSiO₃, *Bull. Groupe Franç. Argiles*, **22**, 17-23.
- Barrett E.P., Joyner L.G. and Halenda P.H. (1951) Determination of pore volumes and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373.
- Barron P. F., Frost R. L. (1985) Solid state ²⁹Si NMR examination of the 2:1 ribbon magnesium silicates, sepiolite and palygorskite, *Am. Miner.*, **70**, 578-766.

- Barth T. F. W. and Posnjak E. (1931) The spinel structure : an example of variate atom equipoints, *Journ. Wash. Acad. Sci.*, **21**, 255.
- Barth T. F. W. and Posnjak E. (1932) Spinel structures : with and without variate atom equipoints, *Z. Kristallogr.*, **82**, 325.
- Bayliss P. (1975) Nomenclature of the trioctahedral chlorites, *Canadian Mineral.*, **13**, 178-180.
- Beebe R. A. (1943) Handbuch der Katalyse, Springer, Vienna, Austria, 4, 473.
- Bell Y. (1981) Action de la température sur les minéraux constitutifs des talcs, Rapport de TP de Recherche (Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle - Limoges).
- Berend I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse, INPL, Nancy, 320 P.
- Bernardy E., Cases J.M., François M., Villiéras F., Michot L. J. and Wilmes A. (1993) Le trouble de l'azote devant la nudité d'une surface d'hydroxyapatite synthétique, Séminaire de LEM "Mécanisme et Procédé", Communication orale.
- Besson G. (1980) Structure des smectites dioctaédriques, Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets, Thèse, Université d'Orléans, 153 P.
- Bonin D., Muller S. and Calas G. (1982) Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométrie RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bull. Mineral.*, **105**, 467-475.
- Bonnetain L., Duval X et Letord M. (1952) Mise en évidence d'isothermes à marches dans l'adsorption de méthane sur du graphite et de la molybdénite. *C. R. Acad. Sci.*, **234**, 1363.
- Bradley W. F. and Grim R. E. (1951) High temperature thermal effects of clay and related materials, *Am. Miner.*, **36**, 182-201
- Bragg W. H. (1915) The structure of the spinel group of crystal, *Phil. Mag.*, **30**, 305.
- Bragg W. L. and Brown G. B. (1926) Die Struktur des Olivins, *Z. Krist.*, **63**, 538-556.
- Brett N. H., MacKenzie J. D. and Sharp J. H. (1970) The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related products, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **24**, 185-207.
- Brindley, G.W. (1961) Chlorite minerals. In the X-ray identification and cristal structures of clay minerals, G. Brown editor, chap. 6, p. 242-296 London, Mineral. Soc.
- Brindley G. W. and Hayami R. (1964) Kinetic and mechanisms of dehydration and recrystallization of serpentine. I., *Clays Clay Minerals, Proc. Nat. Conf.*, **12**, 35-47.
- Brindley G. W. and Hayami R. (1965) Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine, *Miner. Mag.*, **35**, 189-195.
- Brindley G. W. and Lemaitre J. (1987) Thermal, oxydation and reduction reactions of clay minerals, Chemistry of clays and clay minerals, A. C. D. Newman Eds., Mineral. Soc. Great Britain Monograph n°6, London, 319-370.
- Brindley G. W. and S. Z. Ali (1950) X-ray Study of Thermal Transformations in some Magnesian Chlorite Minerals, *Acta Cryst.*, **3**, 25-30.
- Brindley G. W. and Tien-Show Chang (1974) Development of Long Basal Spacings in Chlorites by Thermal Treatment, *Am. Mineral.*, **59**, 152-158.

- Brindley G. W., Narahari Achar B. N. and Sharp J. H. (1967a) Kinetics and mechanism of dehydroxylation process : II. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of serpentine, *Am. Miner.*, **52**, 1697-1705.
- Brindley G. W., Sharp J. H., Patterson J. H. and Achar B. N. N. (1967b) Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite, *Am. Miner.*, **52**, 201-211.
- Brown B. E. and Bailey S. W. (1962) Chlorite polytypism : I. regular and semi-random one-layer structures, *Am. Miner.*, **47**, 819-850.
- Brown B. E., Bailey S. W. (1962) Chlorite polytypism : I. regular and semi-random one-layer structures, *Am. Miner.*, **47**, 819-850.
- Brown G. and Brindley G. W. (1980) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification, in Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, Brown G. and Brindley G. W. Eds., Mineralogical Society, London, p. 305-359.
- Brown M. J. and Gregg S. J. (1952) A study of the effect of heat on kaolinite by adsorption methods, *Clay Mineral Bulletin*, **1**, 228-235.
- Brunauer S. (1943) The adsorption of gases and vapors, Princeton University Press, Princeton, N. Y.
- Brunauer S. and Emmett P.H. (1937) Low temperature Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of adsorbents, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1553.
- Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- Burke J. (1965) The kinetics of phase transformations in metals, Pergamon Press.
- Caillere S. et Henin S. (1960) Influence des Cations Structuraux sur la Température de Déshydroxylation de certains Minéraux Phylliteux, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, **48**, 63-67.
- Calas G. (1988) Electron paramagnetic resonance, in Spectroscopic methods in mineralogy and geology, Hawthorne F. C. Ed., Reviews in Mineralogy, Vol 18, Mineralogical Society of America, 513-572.
- Calas G. and Hawthorne F.C. (1988) Introduction to spectroscopic methods, in Spectroscopic methods in mineralogy and geology, Hawthorne F. C. Ed., Reviews in Mineralogy, Vol 18, Mineralogical Society of America, 1-10.
- Cameron M. and Papike J.J. (1980) Crystal chemistry of silicates pyroxenes, in Pyroxenes, C. T. Prewitt Ed., *Reviews in Mineralogy*, **7**, 5-92.
- Capdecombe L. (1950) Sur la genèse des talcs pyrénéens, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, **85**, 313-316.
- Cases J.M. and François M. (1982) Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces., *Agronomie*, **2**, **10**, 931-938.
- Cases J. M., Lietard O., Yvon J. et Delon J.F., Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles de kaolinites désordonnées. *Bulletin de Minéralogie*, **105**, 534-542.

- Cases J. M. (1990) Cours de thermodynamique statistique et équilibres entre phases. ENSGéologie de Nancy, 3ème Année, tome II, 394p.
- Cases J. M. and Villiéras F. (1992) Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption-adsorption on heterogeneous surfaces, *Langmuir*, **8**, 1251-1264.
- Cases J. M., Cunin P., Grillet Y., Poinsignon C. and Yvon J. (1986) Method of analysing morphology of kaolinites : relations between crystallographic and morphological properties, *J. Clay Minerals*, **21**, 55-68.
- Cases J. M., Berend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F. and Poirier J. E. (1992) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite .1. the Sodium-Exchanged form., *Langmuir*, **8**, 2730-2739.
- Cases J. M. et Mutaftschiev B. (1968) Adsorption et condensation des chlorures d'alkylamine à l'interface solide-liquide, *Surface Science*, **9**, 57-72.
- Cases J. M., Grillet Y., François M., Michot L., Villiéras F. and Yvon J. (1991) Evolution of porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment, *Clays Clay Miner.*, **39-2**, 191-201.
- Chatelet L. (1991) Synthèse de matériaux à forte surface spécifique par transformation d'une chlorite, DEA de l'INPL, Nancy, 60p.
- Chaudhuri S. P. (1969) X-Ray study of induced mullitization of clay, *Transaction of the Indian Ceramic Society*, **28**, 24-30.
- Christian J. W. (1965) Phase transformation in metals, Pergamon Press, N. Y.
- Clauss F. (1992) Etude des modifications de substances talqueuses en vue de leur utilisation dans les matériaux organiques, Thèse, Université de Montpellier II, 224 p.
- Daw J. D., Nicholson P. S. and Embury J. D. (1972) Inhomogeneous dehydroxylation of Talc, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 149-151.
- Delmastro A., Bachiorrini A. and Murat M. (1989) Désordre à courte distance dans les phases transitoires résultant de l'activation thermique des montmorillonites. *Clay Miner.*, **24**, 43-52.
- Delvaux B., Mestdagh M. M., Vielvoye L. and Herbillon A. J. (1989) XRD, IR and ESR study of experimental alteration of Al-nontronite into mixed-layer kaolinite/smectite, *Clay Minerals*, **24**, 617-630.
- De Boer J.H., Linsen B.G. and Osinga Th.J. (1965) Studies on pore systems in catalysts. VI. The universal t-curve., *J. Catalysis*, **4**, 643.
- De Endredy A. S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method, *Clay Miner. Bull.*, **5**, 209-217.
- Denes G., Kipkemboi P., Le Van Mao R. and Vaillancourt A. (1988) Magnesium leaching of asbestos chrysotile as a new synthetic route to microcrystalline silicon dioxide, Production and Processing of the Fine Particles, Plumpton Ed., Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 599-607.
- De Parseval P. (1992) Etude minéralogique et géochimique du gisement de talc et de chlorite de Trimouns (Pyrénées, France), Thèse de l'université Toulouse III, 214p.

- De Parseval P., Fournes L., Fortune J.-P., Moine B. et Ferret J. (1991) Iron distribution in chlorites by mössbauer spectroscopy ^{57}Fe : Tetrahedral Fe^{3+} in chlorites from the trimouns talc-chlorite deposit (Pyrenees, France). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* **312**, 321-326.
- Deer W.A., Howie R. A. and Zussman J. (1962) Spinel group, in Non Silicates, *Rock Forming Minerals*, Longmans London and New-York, **5**, 57-88.
- Deer W.A., Howie R. A. and Zussman J. (1978a) Introduction to Pyroxenes, in Single-Chain silicates, *Rock Forming Minerals*, second edition, London and New-York, **2A**, 3-19.
- Deer W.A., Howie R. A. and Zussman J. (1978b) Magnesium-Iron Pyroxenes, in Single-Chain silicates, *Rock Forming Minerals*, second edition, London and New-York, **2A**, 19-161.
- Deer W.A., Howie R. A. and Zussman J., (1982c), Olivine, in Orthosilicates, *Rock Forming Minerals*, second edition, London and New-York, **1A**, 2-336.
- Delineau T., Allard T., Malengreau N., Muller J.-P., Yvon J., Barres O. and Cases J. M., Apport des spectrométrie RPE, Infra-rouge et optique pour l'étude des statuts du fer ferrique dans les kaolins sédimentaires (Charentes, France) - Relation avec la couleur et certaines propriétés d'utilisation. Sous Presse.
- Delon J.F. and Dellyes R. (1967) Calcul du spectre de porosité des minéraux phylliteux., *C.R. Acad. Sci.*, **265**, 1661-1164.
- Delon J. F., Lietard O., Cases J.M. and Yvon J. (1986) Determination of porosity of platy materials using slit-shaped and bevelled pores. *Clay Minerals*, **21**, 361-376.
- Dhupe A. P. and Gokarn A. N. (1990) Studies of the thermal decomposition of natural siderites in presence of air, *Int. J. Miner. Proc.*, **28**, 209-220.
- Dienes G. J. and Vineyard G. H. (1957) Radiation effec on solids, Interscience Publishers, N. Y.
- Drits V. A. (1987) Electron diffraction and high-resolution electron microscopy of mineral structures. Springer-Verlag, Berlin.
- Drits V. A. and Tchoubar C. (1990) X ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and applications to microdivided silicates and carbons. Springer Verlag, Berlin, 370pp.
- Dubin M. M. (1966) Modern state of the theory of gas and vapor adsorption by microporous adsorbents, *Pure Appl. Chem.*, **10**, 309-321.
- Eckert H., Kennedy J., Preadel A., Ribes M. (1989) Structural transformation of thiosilicates glasses : ^{29}Si MAS-NMR evidence for edge-sharing in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, *J. Non-Cryst. solids*, **113**, 287-293.
- Eggleton R. A. and J. N. Boland (1982) Weathering of enstatite talct through a seqence of transitional phases, *Clays Clay Minerals*, **30**, 11-20.
- Engelhardt W. von (1942) Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe, *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **104**, 142-159.
- Escoubes M., Karchoud M. (1977) Contribution à l'étude du comportement des ions fer au cours de la déshydroxylation des minéraux argileux, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, **114**, 43-55.

- Evans B. W. and Guggenheim S. (1988) Talc, pyrophyllite and related minerals, in Hydrous phyllosilicates, S. W. Bailey Ed., *Reviews in Mineralogy*, **19**, 225-294.
- Farmer V. C. (1974) The infrared spectra of minerals, Farmer V. C. Ed., Mineralogical Society, London.
- Fawcett J. J. and Yoder H. S. (1966) Phases relations of the chlorites in the system MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O, *Am. Miner.*, **51**, 353-380.
- Fisher G.W. and Medaris L.G. (1969) Cell dimensions and X-ray determinative curve for synthetic Mg-Fe olivines, *Am. Miner.*, **54**, 741-753.
- Fortuné, J.P. (1971) Contribution à l'étude minéralogique et génétique des talcs pyrénéens, Thèse, Toulouse, , 227 p.
- Fortuné, J.P., Gavaille, B. et Thiebaut, J. (1980) Le gisement de talc de Trimouns près Luzenac (Ariège), 26e C.G.I., Gisements français, Fasc E10, 43 p.
- Foster M. D. (1962) Interpretation of the composition and a classification of the chlorites, *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, **414-A**, 1-33.
- Foster M. D. (1964) Water content of micas and chlorites, *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, **474-F**, 1-15.
- Foster W. R. (1951) High-temperature X-Ray Diffraction study of the polymorphism of MgSiO₃, *J. Am. Chem. Soc.*, **34-9**, 255-259.
- Fowler R. H. and Guggenheim E. A., Statistical thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge.
- Frenkel J. (1946) Kinetic theory of liquids, Clarendon Press, Oxford, Dover reprint, New York, 1955.
- Fripiat J.J., Cases J.M., François M., Letellier M., Delon J.F. and Rouquerol J. (1982) Comportements microdynamique et thermodynamique de l'eau dans les suspensions argileuses., In J. Rouquerol, K.S.W. Sing Ed. "Studies in surface science catalysis".Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, 449-478..
- Fripiat J. J., (1988) High resolution solid state NMR study of pillared clays, *Catalysis today*, **2**, 281-295.
- Fripiat J. J. and Toussaint F. (1960) Predehydroxylation state of kaolinite, *Nature*, **186**, 627-628.
- Frondel C. (1979) Crystalline silica hydrates from leached silicates, *Amer. Miner.*, **64**, 799-804.
- Gerlink E.K, Levskiy L. K. and Morozova I. M. (1963) On the diffusion of radiogenic argon from minerals, *Geochemistry*, **6**, 539-543.
- Giampaolo C. and Putnis A. (1989) The kinetics of dehydration and order-disorder of molecular H₂O in Mg-cordierite, *Eur. J. Mineral.*, **1**, 193-202.
- Giese R. F. (1975) Interlayer bonding in talc and pyrophyllite, *Clays Clay Minerals*, **23**, 165-166.
- Goodman B. A., Nadeau P. H. and Chadwick J. (1988) Evidence for the multiphase nature of bentonites from Mössbauer and EPR spectroscopy, *Clay Minerals*, **23**, 147-159.

- Graham C. M., Maresch W. V., Welch M. D. and Pawley A. R. (1989) Experimental studies on amphiboles : a review with thermodynamic perspectives, *Eur. J. Mineral.*, **1**, 535-555.
- Greene-Kelly R. (1953) Irreversible dehydration in montmorillonite, *Clay Miner. Bull.*, **2**, 52-56.
- Greene-Kelly R. (1955) Dehydration of the montmorillonite minerals, *Miner. Mag.*, **30**, 604-615.
- Greenwood H. J. (1963) The synthesis and stability of anthophyllite, *Journal of Petrology*, **4**, 317-351.
- Gregg S. J. and Sing, K. S. W. (1982) Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition, Academic Press, London, 303 p .
- Grillet Y., Cases J. M., François M., Rouquerol J. and Poirier J. E. (1988) Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment, *Clays Clay Miner.*, **36**, 233-242.
- Grillet Y., Rouquerol F. et Rouquerol J. (1977) Etude de l'adsorption physique des gaz par une procédure continue. I. Application à la détermination des surfaces spécifiques d'adsorbants non poreux et mésoporeux, *J. Chim. Phys.*, 1974, 179.
- Grim R. E. and Bradley W. F. (1948) Rehydration and dehydration of the clay minerals, *Am. Miner.*, **33**, 50-59.
- Grim R. E., Bradley W. F. (1940) Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **23**, 242.
- Guggenheim S., Chang Y.-H. and Koster van Groos A. F. (1987) Muscovite dehydroxylation. High temperature studies, *Am. Miner.*, **72**, 537-550.
- Guinier A. (1964) Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 740pp.
- Hägg G. (1935) Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxys, γ -Fe₂O₃, *Zeit. Phys. Chem.*, **29 B**, 95.
- Hagymassy J., Brunauer S. and Mikhail R.Sh. (1969), Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves for water vapor, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 485-491.
- Hall L. (1980) The application of electron spin resonance spectroscopy do studies of clay minerals: I. isomorphous substitutions and external surface properties, *Clay Minerals*, **15**, 321-335.
- Halsey G. D. (1948) Physical adsorption on non uniform surfaces, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931-937.
- Halsey G. D. (1951) A new multilayerisotherm equation with reference to surface area, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2693-2697.
- Hancock J. D. and Sharp J. H. (1972) Method of comparing solid state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite and BaCO₃, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 74-77.
- Harkins W.D and Jura G. (1944) An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1362.
- Hater W., Müller-Warmuth W., Meier M., Frischat G. H. (1989) High-resolution solid-state NMR studies of mixed-alkali silicate glasses, *J. Non-Cryst. solids*, **113**, 210-212.

- Haul R. and Schoon T. (1939) Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen (III)-Oxyds γ -Fe₂O₃, *Z. Phys. Chem.*, **44** B, 216.
- Heller-Kallaï L., (1975), Montmorillonite-alkali halide interaction : a possible mechanism for illitization, *Clays Clay Minerals*, **23**, 462-467.
- Heller-Kallaï L. (1978) Reactions of salts with kaolinite at elevated temperatures, *Clay Minerals*, **13**, 221-235.
- Heller L., Farmer V. C., Mackenzie R. C., Mitchell B. D. and Taylor H. F. W. (1962) The dehydroxylation and rehydroxylation of triphormic dioctahedral clay minerals, *Clay Min. Bull.*, **5-28**, 56-72.
- Heller-Kallaï L., Miloslavski I., Aizenshtat Z., Halicz L. (1989) Chemical and mass spectrometric analysis of volatiles derived from clays, *Am. Miner.*, **73**, 376-382.
- Heller-Kallaï L., Rozenson I. (1980) Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates, *Clays Clay Minerals*, **28**, 355-368.
- Henry F. (1990) Acquisition et traitement de données d'une analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle. Rapport de stage d'ingénieur technologue réseaux locaux industriels, Institut Universitaire de Technologie Le Montet, Nancy, 72p.
- Hey M. H. (1954) A new review of the chlorites, *Mineralog. Mag.*, **30**, 277-292.
- Hill T. L. (1949) *J. Chem. Phys.*, **17**, 762.
- Hill T. L. (1952) Theory of physical adsorption, *Adv. Catalysis*, **4**, 211-258.
- Hill T. L. (1956) In *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York.
- Hofmann U. and Klemen R. (1950) Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung, *T. Anorg. Chemie*, **262**, 95-99.
- Holt J. B., Cutler I. B. and Wadsworth M. E. (1962) Rate of dehydroxylation of kaolinite in vacuum, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**, 133-136.
- Horner J. A. (1984) The effect of calcination on the diffuse reflectance and phase transformation of kaolinite, Ph. D. thesis, Rutgers University, New Brunswick, NJ, 146 p.
- Horvath I. and Kranz G. (1980) A thermoanalytical study of high-temperature dehydration of kaolinite with various structural arrangements. I. The changes in weight during dehydroxylation, *Silikaty*, **24**, 149-156.
- Horvath G. and Kawazoe K. (1983) Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 470-475.
- Ibers J. A. (1962) Atomic scattering factors, in *International tables for X-ray crystallography*, Vol. 3, K. Lonsdale Ed., Kynoch Press, Birmingham, p. 201-209.
- Ingrin J., Latrous K., Doukhan J.-C. and Doukhan N. (1989) Water in diopside: an electron microscopy and infrared spectroscopy study, *Eur. J. Mineral.*, **1**, 327-342.
- Jambor J. L. and Smith C. H. (1964) Olivine composition determination with small-diameter X-ray powder cameras, *Min. Mag.*, **33**, 730-741.
- Jaroniec M. and Madey R. (1988) *Physical adsorption on heterogeneous solids*, Elsevier Publisher, 351pp.

- Jones A. A. (1981) Charges on the surface of two chlorites, *Clay Minerals*, **16**, 347-359.
- Karickhoff S. W. and Bailey G. W. (1973) Optical absorption spectra of clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, **21**, 59-70.
- Kepezhinskas K. B. (1965) Composition of chlorites as determined from their physical properties, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Earth Sci.*, **164**, 126-129.
- Kinsey R. A., Kirkpatrick R. J., Hower J., Smith K. A., Olfield E. (1985) High resolution aluminium-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals, *Am. Miner.*, **70**, 537-548.
- Kline & Company, Inc., (1988), Fairfield, N. J.
- Koltermann M. (1962) Der thermische Zerfall fayalithaltiger Olivine bei hohen Temperaturen, *N. Jb. Miner. Mh.*, **7/8**, 181-192.
- Koltermann M. (1964) Der Thermische Zerfall von Talk, *N. Jb. Miner.*, **4**, 97-106.
- Koltermann M. (1964) Untersuchung über die Stabilitätsverhältnisse der MgSiO₃-Modifikationen, *N. Jb. Miner. Mh.*, **8**, 225-256.
- Komarneni S., Fyfe C. A., Kennedy G. J., (1985), Order-disorder in 1:1 type clay minerals by solid-state ²⁷Al and ²⁹Si magic-angle-spinning NMR spectroscopy, *Clay Minerals*, **20**, 327-334.
- Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. and Vartuli J. C. (1992) Synthetic mesoporous crystalline material, U. S. Patent 5,098,684.
- Kuno H. (1966) Review of pyroxenes relations in terrestrial rocks in the light of recent experimental works, *Miner. J. (Japan)*, **5**, 21-43.
- Laperche VC., Lambert J. F., Prost R. and Fripiat J. J. (1990) High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of swelling mica : ²³Na, ¹¹¹Cd and ¹³³Cs Vermiculites, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8821-8831.
- Lawson C. L. and Hanson R. J. (1974) Solving least squares problems, Prentice-Hall, Chap.23, p 161.
- Lecloux A. and Pirard J.P. (1979) The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 265.
- Liao J. and Senna M. (1992) Thermal behavior of mechancally amorphized talc, *Thermochimica Acta*, **197**, 295-306.
- Lietard O. (1977) Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins., Nancy, Thèse de Doctorat d'Etat.
- Lippens B.C. and De Boer J.H. (1965) Studies on pore systems in catalysts. V. The t-method, *J. Catalysis*, **4**, 319.
- Luca V., Cardile C. M., Meinhold R. H., (1989), High-resolution multinuclear NMR study of cation migration in montmorillonite, *Clay Minerals*, **24**, 115-119.
- MacKenzie K. J. D., Bowden M. E. and Meinhold R. H. (1991) The structure and thermal transformations of allophanes studied by ²⁹Si and ²⁷Al high resolution solid-state NMR, *Clays Clay Minerals*, **39**, 337-346.

- MacKenzie K. J. D., Bowden M. E., Brown I. W. M., Meinhold R. H. (1989), Structure and thermal transformations of imogolite studied by ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance, *Clays Clay Minerals*, **37**, 317-324.
- MacKenzie K. J. D., Brown I. W. M., Meinhold R. H. and Bowden M. E. (1985a) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid state nuclear magnetic resonance: I, Metakaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 293-297.
- MacKenzie K. J. D., Brown I. W. M., Meinhold R. H. and Bowden M. E. (1985b) Thermal reactions of pyrophyllite studied by high resolution solid state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 268-272.
- Mac Millan P. F. and Hess H. C. (1988) Symetry, group theory and quantum mechanics, in Spectroscopic methods in mineralogy and geology, Hawthorne F. C. Ed., Reviews in Mineralogy, Vol 18, Mineralogical Society of America, 11-62.
- Mackenzie, R. C., ed. (1957) The differential thermal investigation of clays, Mineralogical Society, London, pp. 177-180.
- Mackenzie R. C., Heller-Kallaï L., Lachowski E. E. (1991) Un unusual kaolinite-calcite interaction, *Applied Clay Science*, **6**, 69-77.
- Mackenzie R. C., Heller-Kallaï L., Rahman A. A., Moir H. M. (1988) Interaction of kaolinite with calcite on heating : III Effect of different kaolinites, *Clay Minerals*, **23**, 191-203.
- Manceau A. (1990) Spectroscopie optique, in Matériaux argileux, Structure, Propriétés et Applications, Decarreau A. Ed., Société Française de Minéralogie et de cristallographie, Paris, 58-80.
- Mehra O. P. and Jackson M. L. (1960) Iron oxides removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clays Clay Miner.*, **7**, 317-327.
- Méring J. (1949) L'interférence des rayons X dans le système à stratification désordonnée, *Acta Cryst.*, **2**, 371-377.
- Mestdagh M. M., Herbillon A. J., Rodrique L. et Rouxhet P.G. (1982) Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites, *Bull. Mineral.*, **105**, 457-466.
- Mestdagh M. M., Vielvoye L. and Herbillon A. J. (1980) Iron in Kaolinites. II. The relationship between kaolinite cristallinity and iron content. *Clay Miner.*, **15**, 1-13.
- Michot, L. (1990) Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite. Thèse Doct. INPL, Nancy, 285 p.
- Michot L., François M., et Cases J. M. (1990) Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure, *Langmuir*, **6**, 677-681.
- Michot L., Villiéras F., Yvon J. and Fourty G. (1992) Multistage wet grinding of talc. Relation between physico-chemical properties of the filler and mechanical properties of filled polypropylenes, *J. Mater. Sci.*, In Press.
- Michot L., Yvon J., Grillet Y., Mercier R., Delon J. F. et Cases, J. M. (1987) Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles des minéraux constitutifs des gisements de talc (6). Fragmentation en milieu aqueux, zétamétrie, morphologie, rhéologie. Compte rendu de la convention INPL/Tlac de Luzenac 904-650-290, 100p.

- Mikheev V. I. (1955) A formula for the correlation of the length of the edge of the unit cell of spinels, *Doklady Acad. Sci. USSR*, **101**, 343.
- Mikheev V. I. (1957) A formula for the correlation of the length of the edge of the unit cell of spinels, *Acta Cryst.*, **10**, 768.
- Millard R. L., Peterson R. C. and Hunter B. K. (1992) Temperature dependence of cation disorder in MgAl₂O₄ spinel using ²⁷Al and ¹⁷O magic angle spinning NMR, *Amer. Miner.*, **77**, 44-52.
- Moine B., Gavoille B. et Thiebaut J. (1982) Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France) I. Mobilité des éléments et zonalités, *Bull. Minéral.*, **105**, 62-75.
- Moine B., Fortuné J. P., Moreau P. and Viguié F. (1989) Comparative mineralogy, geochemistry and conditions of formation of two metasomatic talc and chlorite deposits: Trimouns (Pyrénées, France) and Rabenwald (Eastern Alps, Austria). *Economic Geology*, **84**, 1398-1416.
- Morris H. D., Ellis P. D. (1989) ²⁷Al cross polarisation of aluminas. The NMR spectroscopy of surface aluminium atoms, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6045-6049.
- Muller J.-P. (1988) Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun. Essai de traçage d'une différenciation supergène par les paragenèses minérales secondaires. Thèse de l'Université de Paris VII, Ed. ORSTOM, 188p.
- Muller J.-P. and Calas G. (1991) Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites ; In Keller Kaolin Symposium. Murray H. H. and Bundy W. Eds. Clay Minerals Society of America.
- Murat M., Amokrane A., Bastide J. P. and Montanaro L. (1992) Synthesis of zeolites by alkaline hydrothermal treatment of thermally activated kaolinite. Some observation on nucleation and growth processes, *Clay Minerals*, **27**, 119-130.
- Nakahira M., Kato T. (1964) Thermal transformations of pyrophyllite and talc as revealed by x-ray and electron diffraction studies, *Clays and Clay Minerals*, Proc. 12th. Natl. Conf., Atlanta, Georgia, 1963, W. F. Bradley ed., Pergamon Press, New York, 21-27.
- Naono H. (1989) Micropore formation due to thermal decomposition of magnesium hydroxide. *Colloids and Surfaces*, **37**, 55-70.
- Naono H. and Fujiwara R. (1980) Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of α -FeOOH, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 406-415.
- Naono H., Fujiwara R., Sugioka H., Sumiya K. and Yanazawa H. (1982) Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of β -FeOOH. *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 317-332.
- Naono H., Nakai K., Sueyoshi T. and Yagi H. (1987) Porous texture in hematite derived from goethite: mechanism of thermal decomposition of goethite. *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 439-450.
- Natale I. M., Helmy A. K. (1989) Solid state reaction of sodium carbonate with montmorillonite at 550°C, *Clays Clay Minerals*, **37**, 89-95.
- Nishikawa S. (1915) *Proc. Tokyo Math. Soc.*, **8**, 199.

- Olivier D., Vedrine J. C. et Pezerat H. (1975) Application de la RPE à la localisation du Fe³⁺ dans les smectites. *Bull. Grpe. Fr. Argiles*, **27**, 153-155.
- Orcel J. et Renaud p. (1941) dégagement d'hydrogène associé au départ d'eau de constitution des chlorites ferromagnésiennes. *Cr. Acad. Sci., Paris*, **212**, 918-921.
- Pampuch R. (1971) Le mécanisme de déshydratation des hydroxydes et des silicates phylliteux, *Bull. Groupe Franç. Argiles*, **23**, 107-118.
- Parmelee C. W. and Rodriguez A. R. (1942) Catalytic mullitization of kaolinite by metallic oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**, 1-10.
- Perdikatsis B. and Burzlaff H. (1981) Strukturverfeinerung am Talk Mg₃[(OH)₂Si₄O₁₀], *Z. Kristallogr.*, **156**, 177-186.
- Poinsignon C., Yvon J., Mercier R. (1982) Dehydration energy of the exchangeable cations in montmorillonite, a DTA study. *Israel Journ. Chem.*, **22**, 253-257.
- Prewitt C. T. (1980) Introduction to "Pyroxenes", in Pyroxenes, C. T. Prewitt Ed., *Reviews in Mineralogy*, **7**, 1-3.
- Raussel-Colom, J. A., Wiewiora, A. et Matesanz E. (1991) Relationship between composition and d001 for chlorite, *Am. Miner.*, **76**, 1373-1379.
- Rautureau M. and Tchoubar C. (1976) Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction, Relations with physico-chemical properties, *Clays Clay Minerals*, **24**, 43-49.
- Rayner J. H. and Brown G. (1973) The crystal structur of talc, *Clays Clay Minerals*, **21**, 103-114.
- Reading M. (1988) *Thermochim. Acta*, **135**, 37.
- Redfern S. A. T. (1987) The kinetics of dehydroxylation of kaolinite, *Clay Minerals*, **22**, 447-456.
- Rey F., Fornés V. and Rojo J. M. (1992) Thermal decomposition of hydrotalcites, An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 2233-2238.
- Riebeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M., Brotas de Carvalho M. M. and Sing K. S. W. (1991) Microstructure of ex-hydroxyde magnesium oxyde and products of rehydration. In: F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and K. K. Unger Eds. Characterization of porous solids II. Elsevier, Amsterdam, pp 635-643.
- Robertson A. R. (1977) The CIE 1976 color-difference formulae, *Color Research and Application*, **2**, 7-11.
- Rocha J., Klinowski J. (1990) ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of thermal transformation of kaolinite, *Phys. Chem. Minerals*, **17**, 179-186.
- Ross G. J. (1969) Acid dissolution of chlorites : release of magnesium, iron and aluminium and mode of acid Attack, *Clays and Clay Minerals*, **17**, 347-354.
- Rossmann G. R. (1988) Optical spectroscopy, in Spectroscopic methods in mineralogy and geology, Hawthorne F. C. Ed., *Reviews in Mineralogy*, Vol 18, Mineralogical Society of America, 207-254.

- Ross S. and Oliver J. P. (1964) On physical adsorption, Wiley Interscience, New York .
- Rouquerol J. (1970) L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante., *J. Thermal Analysis*, **2**, 123-140.
- Rouquerol J. (1972) Calorimétrie d'adsorption aux basses températures. I : Thermochimie, CNRS Publ. Paris, 538 pp.
- Rouquerol J. (1989) Controlled transformation rate thermal analysis : The hidden face of thermal analysis, *Thermochemica Acta*, **144**, 209-224.
- Rouquerol J., Bordère S. and Rouquerol F. (1992) Controlled rate evolved gas analysis : recent experimental set-up and typical results, *Thermochemica Acta*, **203**, 193-202.
- Rouquerol J., Rouquerol F. and Ganteaume M. (1979) Thermal decomposition of gibbsite under low pressure. II. Formation of microporous alumina. *J. Catal.*, **57**, 220-230.
- Roy R. and Brindley G. W. (1956) Hydrothermal reconstruction of the kaolin minerals, *Clays Clay Minerals*, **4**, 125-132.
- Rudzinski W. and Everett O. H. (1991) in *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, New York.
- Rule A. C. and Radke F. (1988) Baileychlorite, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series, *Am. Miner.*, **73**, 135-144.
- Sanz J., Serratos J. M. (1984) Distinction of tetrahedrally and octahedrally coordinated Al in phyllosilicates by NMR spectroscopy, *Clay Minerals*, **19**, 113-115.
- Schmitt P. (1986) Application de la chromatographie gazeuse inverse à la caractérisation de surfaces de talcs, Thèse, Université de Haute Alsace, 243p.
- Scott P. W. (1990) Brightness and colour measurement, CEC/ASEAN training course on assessment procedures for clays and ceramic raw materials, Course documentation, **2**, 11p.
- Segnit E. R. and Gelb T. (1971) Kaolinite-CaCO₃ kaolinite-MgO and Kaolinite-ZnO reactions below 1000°C, *Jour. of the Australian Ceramic Society*, **7**, 1-6.
- Sennett P. (1990), Changes in physical properties of kaolin on exposure to elevated temperature, Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg 1989, in "*Sciences Géologiques*", V.C. Farmer and Y. Tardy Eds., **89**, V, 71-80.
- Sherman D. M. and Waite T. D. (1985), Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near UV, *American Mineralogist*, **70**, 1262-1269.
- Sherrer P. (1918) Bestimmung der grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen*, **2**, 96-100.
- Sherriff B. L., Grundy H. D. and Hartman J. S. (1991) The relationship between ²⁹Si MAS NMR chemical shift and silicate mineral structure, *Eur. J. Mineral.*, **3**, 751-768.
- Shirozu H. (1958) X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan. *Mineralog. J., Sapporo*, **2**, 209-223.
- Shirozu H. (1980) Cation distribution, sheet thickness, and O-OH space in trioctahedral chlorites - an X-ray and infrared study, *Miner. J.*, **10**, 14-34.

- Shirozu H. (1985) Infrared spectra of trioctahedral chlorites in relation to chemical composition, *Clay Science*, **6**, 167-176.
- Shirozu H. and Ishida K. (1982) Infrared study of some 7Å and 14Å layer silicates by deuteration, *Mineral. J. (Japan)*, **11**, 161-171.
- Sindorf D. W., Maciel G. E. (1983) Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5516-5521.
- Sing K. S. W. (1970) In Surface area determination, Proc. Int.Symp., Everett, D.H. et Ottewill, R.H. eds., Butterworths, London.
- Sing K. S. W., Theocharis C. R. and Yeates D. (1991) Sorption of water vapour by partially decomposed calcium hydroxide, In: F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and K. K. Unger Eds. Characterization of porous solids II. Elsevier, Amsterdam, pp 653-658.
- Smith J. V. (1959) The crystal structure of proto-enstatite, $MgSiO_3$, *Acta Crystallogr.*, **12**, P. 515-519.
- Smith K. A., Kikpatrick R. J., Olfield E., Henderson D. M. (1983) High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates, *Am. Miner.*, **68**, 1206-1215.
- Smyth J. R. (1974) Experimental study of polymorphism of enstatite, *Am. Miner.*, **39**, 345-352.
- Smyth J. R. and Hazen R. M. (1973) The crystal structure of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900°C, *Am. Miner.*, **58**, 588-593.
- Souda J. (1989) Etude par résonance paramagnétique électronique des défauts paramagnétiques des minéraux en poudre - Application à la kaolinite. Thèse de l'Université d'Orleans, 53p.
- Souza Santos H. (de) and Yada K. (1988) Thermal transformation of talc as studied by electron-optical methods, *Clays Clay Minerals*, **36**, 289-297.
- Sposito G. and Babcock K. L. (1966) Equilibrium theory of the kaolinite water system at low moisture contents, with some remarks concerning adsorption hysteresis, *Clays and Clay minerals*, proceedings of the 14th national conference, 133-148.
- Stoch L. (1989) Structural thermochemistry of solids, *Therm. Acta*, **148**, 149-164.
- Suquet H., Chevalier S., Marcilly C. and Barthomeuf D. (1991) Preparation of porous materials by chemical activation of the LLano vermiculite, *Clay Minerals*, **26**, 49-60.
- Suquet H., Mallard C., Quarton M., Dubernat J. and Pezerat H. (1984) Etude du biopyribole formé par chauffage des vermiculites magnésiennes, *Clay Minerals*, **19**, 217-227.
- Takaishi T. et Sensui Y. (1963) *Tr. Farad. Soc.*, **59**, 2503.
- Takizawa A. (1967a) *Kollid-Z. u. Z. Polymere*, **222**, 141.
- Takizawa A. (1967b) *Kollid-Z. u. Z. Polymere*, **222**, 143.
- Tateyama H., Tsunematsu K., Hirose H., Kimura K., Furusawa T., Ishida Y. (1990) Synthesis of the expendable fluorine mica from talc and its collidal properties, *Sciences*

Géologiques. Proc. of the 9th International Clay conference. Strasbourg 1989, V. C. Farmer and Y. Tardy eds., 2, 43-50.

- Terauchi H., Ohga T. and Naono H. (1980) Dehydration in $Mg(OH)_2$, *Solid State Commun.*, **35**-11, 895-897.
- Thiebaut, J., Debeaux, M. et Morre, N. (1965) Sur la genèse du gisement de talc de Trimouns (Ariège), *C.R. Soc. géol. Fr.*, , 78-79.
- Thiebaut, J., Debeaux, M. et Morre, N. (1968) Sur la nature du toit du gisement de talc du col de Trimouns (Ariège), *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, **104**, 229-237.
- Thilo E. (1937) Chemical investigation of silicates : VIII, Magnesium metasilicate formed in the thermal decomposition of talc, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **70**, 2373-2380.
- Thilo E. and Rogge G. (1939) Chemical investigation of silicates : VIII, Thermal transformation of antophyllite $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$; polymorphism of magnesium metasilicate and mechanism of transformation of anthophyllite and talc upon heating, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **72B**, 342-362.
- Thompson J. B. (1970) Geometrical possibilities for amphibole structures : model biopyriboles, *Am. Miner.*, **55**, 292-293.
- Thompson J. G. (1984) ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals, *Clay Minerals*, **19**, 229-236.
- Thompson J. G., Barron P. F., (1987), Further consideration of the ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum of kaolinite, *Clays Clay Minerals*, **35**, 38-42.
- Toussaint F., Fripiat J. J. et Gastuche M. C. (1963) Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, *J. Phys. Chem.*, **67** , 26-30.
- Tsuzuky Y. and Nagasawa K. (1957-58) Differential thermal analysis curves for clay minerals as related to the kinetics of their dehydration, *origine inconnue*.
- Van der Marel H. W. and Beutelspacher H. (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Elsevier, Amsterdam.
- Vaughan D. J. (1990) Some contribution of spectral studies in the visible (and near visible) light region to mineralogy, in Absorption spectroscopy in Mineralogy, Mottana A. and Burrigato F. Eds., Elsevier, Amsterdam, 1-38.
- Veblen D. R. and Burnham C. W. (1978a) New biopyriboles from Chester, Vermont : I. Descriptive mineralogy, *Am. Mineral.*, **63**, 1000-1009.
- Veblen D. R. and Burnham C. W. (1978b) New biopyriboles from Chester, Vermont : II. The crystal chemistry of jimthompsonite, clinojimthompsonite, and chesterite, and the amphibole-mica reaction, *Am. Miner.*, **63**, 1053-1073.
- Veblen D. R. and Buseck P. R. (1981) Hydrous pyriboles and sheet silicates in pyroxenes and uralites : intergrowth microstructure and reaction mechanisms, *Am. Miner.*, **66**, 1107-1134.
- Veblen D. R. and Buseck P. R. (1979) Chain-width order and disorder in biopyriboles, *Am. Miner.*, **64**, 687-700.

- Veblen D. R. and Busek P. R. (1980) Microstructures and reaction mechanisms in biopyriboles, *Am. Mineral.*, **65**, 599-623.
- Vedder W. (1964) Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica, *Am. Miner.*, **49**, 736-768.
- Vega A. J. (1988) Heteronuclear chemical-shift correlations of silanols groups studied by two-dimensional cross-polarization/magic angle spinning NMR, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1049-1054.
- Verwey E. J. W. (1935) The crystal structure of γ -Fe₂O₃ and γ -Al₂O₃, *Z. Kristallogr.*, **91**, 65.
- Verwey E. J. W. and Heilmann E. L. (1947) Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels, *J. Chem. Phys.*, **15**, 174.
- Villieras F., Cases, J. M., François M., Michot L. et Thomas F. (1992) Texture and Surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms, *Langmuir*, **8**, 1789-1795.
- Walker W. C. and Zettlemoyer A. C. (1948a) *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 47.
- Walker W. C. and Zettlemoyer A. C. (1948b) *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 58.
- Ward J.R. (1975) Kinetics of talc dehydroxylation, *Therm. Acta*, **13**, 7-14.
- Watanabe T., Shimizu H., Nagasawa K., Masuda A., Saito H., (1987), ²⁹Si and ²⁷Al-MAS/NMR study of the thermal transformations of kaolinite, *Clay Minerals*, **22**, 37-48.
- Weeks R. A. , Pigg J. C. and Finch C. B.(1974) Charge-transfer spectra of Fe³⁺ and Mn²⁺ in synthetic forsterite (Mg₂SiO₄), *Amer. Mineral.*, **59**, 1259-1266.
- Weiss C. A., Altaner S. P., Kirkpatrick R. J. (1987) High-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates : correlations among chemical shifts, structural distortions, and chemical variations, *Am. Miner.*, **72**, 935-942.
- Weiss E. J. and R. A. Rowland (1956) Oscillating-Heating X-ray Diffractometer Studies of Clay Mineral Dehydroxylation, *Am. Mineral.*, **41**, 117-126.
- Weiss Z. and Durowic S. (1984) Polytypism of pyrophyllite and talc, *Silikaty*, **28**, 289-309.
- Wendlandt W. WM. (1974a) Thermogravimetry, in *Thermal methods of analysis*, Wiley-Interscience Publication, N. Y., p. 6-61.
- Wendlandt W. WM. (1974b) Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry, in *Thermal methods of analysis*, Wiley-Interscience Publication, N. Y., p. 134-201.
- Wheeler A. (1951) In *Advances in Catalysis*, Frankenburg V.G. and Rideal E.K. eds. Vol 3, Academic Press, New York , 250-326.
- Whittle C. K. (1986) Comparison of sedimentary chlorite compositions by X-ray diffraction and analytical TEM, *Clay Minerals*, **21**, 937-947.
- Wilkins R. W. T. and Ito J. (1967) Infrared spectra of some synthetic talcs, *Am. Miner.*, **52**, 1649-1661.

- Wilson M. A., Wada K., Wada S. I., Kakuto Y., (1988), Thermal transformation of synthetic allophane and imogolite as revealed by nuclear magnetic resonance, *Clay Minerals*, **23**, 175-190.
- Woessner D. E; (1989) Characterization of clay minerals by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy, *American Mineralogist*, **74**, 203-215.
- Wolff R., Radeaglia R., Sauer J. (1986) Charge differences between silicon atoms in aluminosilicates and their relation to ^{29}Si NMR chemical shifts. A quantum-chemical study, *J. Molec. Struct.*, **139**, 113-124.
- Wolff R., Radeaglia R., Vogel C. (1990) Theoretical interpretation of ^{29}Si NMR Chemical shifts of aluminosilicates - III. Semiempirical determination of the paramagnetic shielding constant, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 123-128.
- Wolff R., Radeaglia R., Vogel C., Sauer J. (1989) Theoretical interpretation of ^{29}Si NMR chemical shift of aluminosilicates. Part. 2 : The Si-O-T (T=Si or Al) bond angle dependence, *J. Molec. Struct.*, **183**, 223-232.
- Yoder H. S. and Sahama T. G. (1957) Olivine X-ray determinative curve, *Am. Miner.*, **42**, 475-491.
- Yvon J. (1980) Dosage des chlorites par l'intensité de l'exothermie à 870°C - terme correctif, *Bull. Mineral.*, **103**, 528-529.
- Yvon J. (1984) Éléments sur les propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles des minéraux constitutifs des gisements de talc. Thèse Doc. es sc. Phys. INPL Nancy 303 p.
- Yvon J., Mercier R., Delon J. F. et Cases J. M. (1985) Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles des minéraux constitutifs des gisements de talc. 3. Fragmentation, adsorption d'amines, équilibres cristal/solution. Compte rendu annuel d'activité de la convention de recherche Talc de Luzenac - INPL N° 904.650.290, 92 p.
- Zimmermann J.-L. (1971) L'eau et les gaz dans les principales familles de silicates, Thèse, Université de Nancy I, 188 p.
- Zimmermann J. L., Jambon A., Guyotand G. (1988) Manometric and mass spectroscopic analysis of fluids in geological materials, *Geochemical J.*, **22**, 9-21.
- Zussman J. (1968) The crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. I. Pyroxenes, *Earth-Sci. Rev.*, **4**, 39-67.
- Zvyagin B. B., Mishchenko K. S. and Soboleva S. V. (1969) Structure of pyrophyllite and talc in relation to the polytypes of mica-type minerals, *Soviet Phys. Cryst.*, **13**, 511-515.
- Zwart, H.J. (1953) La géologie du massif du Saint Barthelemy, *Leidse geol. Meded.*, **18**, 228.

LISTE DES FIGURES

Chapitre 2

Figure 2.1: Représentation schématique des différentes structures cristallines des phyllosilicates (Bailey, 1980).

Figure 2.2 : Structure du talc projetée parallèlement à l'axe z, déplacement des plans tétraédriques de deux unités structurales adjacentes (Evans et Guggenheim, 1988).

Figure 2.3 : Définitions des différents arrangements entre plans octédriques et tétraédriques de la chlorite (Bailey, 1980).

Figure 2.4 : Projection de la structure idéalisée des pyroxènes selon l'axe z, montrant la différence entre les cations M1 et M2. Pour les pyroxènes du groupe C2/c et Pcbn, les chaînes Si-O A, B, C et D sont équivalentes. Pour les groupes de symétrie P2₁/c et Pbca, A=C et B=D et sont non équivalentes (Deer, Howie et Zussman, 1978a).

Figure 2.5 : Illustration schématique de la projection selon l'axe y de la clinoenstatite basse température, de l'orthoenstatite et de la protoenstatite (d'après Zussman, 1968).

Figure 2.6 : Stabilité et relations entre les différents polymorphes de MgSiO₃.

Figure 2.7 : Structure idéalisée de l'olivine parallèlement au plan (100). Les atomes de silicium, au centre des tétraèdres, ne sont pas représentés. Petits cercles blancs : Mg à x=0, petits cercles noirs : Mg à x=1/2 (d'après Bragg et Brown, 1926).

Figure 2.8 : Vue en perspective de la structure des spinelles. Sphères blanches : oxygène, sphères noires : cations en coordinance IV (A) et sphères hachurées : cations en coordinance VI (B) (d'après Verwey et Heilmann, 1947).

Chapitre 3

Figure 3.1 : Paramètres de maille du talc en fonction de la température (polytype à deux couches, De Souza Santos et al., 1988).

Figure 3.2 : Relations minéralogiques talc - biopyriboles - amphiboles - pyroxène (d'après Graham et al., 1989).

Figure 3.3 : Diagramme de stabilité de la chlorite en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau (d'après Fawcett et Yoder, 1966).

Figure 3.4 : Perte de masse et variation de l'équidistance d'empilement d'un clinochlore en fonction de la température (d'après Brindley et Chang, 1974).

Figure 3.5 : Réarrangement du feuillet brucitique de la chlorite après déshydroxylation (d'après Brindley et Chang, 1974).

Figure 3.6 : Orientations possibles de la forstérite (lignes noires) par rapport au plan basal d'une chlorite (pennine) (d'après Brindley et Ali, 1950).

Figure 3.7 : Mouvements atomiques liés à la transformation pennine - olivine (d'après Brindley et Ali, 1950).

Figure 3.8 : Mouvements atomiques liés à la transformation pennine - olivine (d'après Brindley et Ali, 1950).

Chapitre 4

Figure 4.1 : Courbe thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique différentielle (DTG) d'un mélange talco-chloriteux.

Figure 4.2 : Courbe thermodifférentielle (ATD) d'un mélange talco-chloriteux.

Figure 4.3 : Définition du Slope Ratio.

Figure 4.4 : Diagramme schématique de la ligne d'extraction et de séparation (d'après Michot, 1990).

Figure 4.5 : Schéma du principe de la séparation des gaz en spectrométrie de masse (d'après Michot, 1990).

Figure 4.6 : Abaque de détermination de la composition des couches octaédriques des chlorites ferro-magnésiennes par spectroscopie infrarouge (Shirozu, 1985).

Figure 4.7 : Déplacement chimique de ^{29}Si en fonction du degré de polymérisation du réseau tétraédrique et de la substitution isomorphique du silicium par l'aluminium (Smith et al., 1983).

Figure 4.8 : Diagramme trichromatique de la norme CIE. Les couleurs sont définies à partir des coordonnées réduites x et y . Le blanc correspond au point central de coordonnées $1/3, 1/3$.

Figure 4.9 : Diagramme $L^*a^*b^*$ de la norme CIELab.

Figure 4.10 : schéma de principe de " l'opacimètre".

Figure 4.11 : Isothermes théoriques calculées à partir de l'équation 4.66, I : $\omega > 4kT$ et II : $\omega > 4kT$.

Figure 4.12 : Isotherme à marches. Chaque marche correspond à une valeur décroissante de la sous-saturation $\Delta\mu_i^*$ (Cases, 1990).

Figure 4.13 : Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption désorption.

Figure 4.14 : Schéma de principe de la comparaison d'isothermes.

Figure 4.15 : Schéma de l'évolution du ménisque lors de l'adsorption-désorption sur un solide mésoporeux. a) : adsorption: les pores fins sont remplis et le reste de la surface est recouvert d'une épaisseur t b) tous les pores sont pleins ($P/P_0 \approx 0,98$) c) Désorption : le ménisque est hémisphérique.

Chapitre 5

Figure 5.1 : Carte géologique de la carrière de Trimouns (d'après Moine et al, 1982).

Figure 5.2 : Diffractogrammes X des qualités commerciales 0083 (a) et 00C (b).

Figure 5.3 : Diffractogrammes X des chlorites CV (a) et CN (b) obtenus sur préparations orientées.

Figure 5.4 : Interférogrammes InfraRouge des qualités commerciales 0083 (a) et 00C (b) et des chlorites CV (c) et CN (d).

Chapitre 6 :

Figure 6.1 : Courbes thermogravimétrique, thermogravimétrique différentielle et thermiques différentielle : 00C (unités selon y arbitraires).

Figure 6.2 : Relation entre la température du pic endothermique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et la quantité relative de chlorite présente dans l'échantillon.

Figure 6.3 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite verte pour différentes vitesses de montée en température.

Figure 6.4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite noire pour différentes vitesses de montée en température.

Figure 6.5 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) du mélange 00C pour différentes vitesses de montée en température.

Figure 6.6 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) du talc 0083 pour différentes vitesses de montée en température.

Figure 6.7 : Relations entre les températures caractéristiques de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite et la vitesse de montée en température obtenues par DTG (figurés blancs) et par ATD (figurés noirs).

Figure 6.8 : Relations entre les températures caractéristiques de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et la vitesse de montée en température obtenues par DTG (figurés noirs) et par ATD (recristallisation; figurés noirs).

Figure 6.9 : Relations entre les températures caractéristiques de déshydroxylation du talc et la vitesse de montée en température (obtenus par DTG).

Figure 6.10 : Relation entre Tendo du feuillet hydroxyde et la quantité de chlorite (Echantillons CV, 00C et 0083).

Figure 6.11 : Analyses thermiques différentielles du mélange 00C sous atmosphère autoengendrée, sous azote et sous azote plus vapeur d'eau (5°/mn).

Figure 6.12 : Analyses thermiques différentielles du mélange 00C sous atmosphère autoengendrée et sous CO₂ (5°/mn).

Figure 6.13 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite noire (2°/mn). a); un grain, b) grains de 0,8 à 2 mm et c) grains de 250 à 300µm.

Figure 6.14 : Courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle (a) et thermique différentielle (b) de la chlorite verte (10°/mn) sous forme poudre et de grains millimétriques.

Figure 6.15 : DTG de trois fractions granulométriques de la chlorite noire broyée forplex

Figure 6.16 : ATD des différentes fractions granulométriques de la chlorite noire broyée forplex et des produits obtenus avec le broyeur Aurec T100.

Figure 6.17 : Profils des analyses thermogravimétriques des échantillons a) DT Dyno 100-107, b) DTG Dyno 100-107, c) DTG Dyno 110-117 et d) DTG Dyno 120-127.

- Figure 6.18 : Représentation tridimensionnelle des analyses thermogravimétriques des échantillons a) Dyno 100-107, b) Dyno 110-117 et c) Dyno 120-127.
- Figure 6.19 : Evolution de la température de cinétique maximale de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite en fonction du nombre de passages.
- Figure 6.20 : Evolution de la température de cinétique maximale de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite et de recristallisation exothermique de la chlorite en fonction du nombre de passages.
- Figure 6.21 : Evolution de la température de cinétique maximale de déshydroxylation du talc en fonction du nombre de passages.
- Figure 6.22 : Besta 50, projection des variables dans le plan factoriel 1-2.
- Figure 6.23 : 0083, projection des variables dans le plan factoriel 1-2.
- Figure 6.24 : 00C, projection des variables dans le plan factoriel 1-2.
- Figure 6.25: ATVTC du talc 6123 181S.
- Figure 6.26: ATVTC de la chlorite 6123 180S.
- Figure 6.27: ATVTC de la chlorite noire.
- Figure 6.28 : DTG de la chlorite noire calculée à partir des résultats d'ATVTC (trait plein) et d'ATG (trait pointillé).
- Figure 6.29 : Talc 00 , analyse en continu 400 °C/h , évolution de la pression (convertie en quantité totale de gaz) en fonction de la température.
- Figure 6.30 : Talc 00, analyse en continu, 400 °C/h, évolution de la masse M=2 en fonction de la température.
- Figure 6.31 : Talc 00, analyse en continu, 400 °C/h, évolution des oxydes de carbone en fonction de la température.
- Figure 6.32 : Chlorite verte , analyse en continu 400 °C/h , évolution de la pression (convertie en quantité totale de gaz) en fonction de la température.
- Figure 6.33 : Chlorite verte, analyse en continu 400 °C/h, évolution de l'hydrogène en fonction de la température.
- Figure 6.34 : Chlorite verte , analyse en continu 400 °C/h , évolution des masses 28 et 44 en fonction de la température.
- Figure 6.35 : Chlorite noire, analyse en continu 400 °C/h, évolution de la pression (convertie en quantité totale de gaz) en fonction de la température.
- Figure 6.36 : Chlorite noire, analyse en continu, 400 °C/h, évolution de la masse 2 en fonction de la température.
- Figure 6.37 : Chlorite noire, analyse en continu, 400°C/h, évolution des oxydes de carbone en fonction de la température.
- Figure 6.38 : Chlorite verte : degré d'avancement en fonction du temps pour différentes consignes de température. carrés noirs : 600°C, carrés blancs : 582°C, ronds noirs : 571°C, ronds blancs : 548°C et triangles noirs : 540°C.

Figure 6.39 : Chlorite verte : régressions obtenues à partir du formalisme d'Avrami. carrés blancs : 600°C, carrés noirs : 582°C, ronds noirs : 571°C, ronds blancs : 548°C et triangles noirs : 540°C.

Figure 6.40 : Chlorite verte : régression obtenue pour le calcul des constantes de l'équation d'Arrhénius.

Figure 6.41 : Chlorite verte : évolution de $\ln t$ (secondes) en fonction de $1/T$ (K) pour différentes valeurs du degré d'avancement.

Figure 6.42 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement calculée à partir des essais à a) : 540, 548 et 571°C, b) : 540, 548, 571 et 582°C et c) : 540, 548 et 582°C.

Figure 6.43 : Chlorite noire : régressions obtenues à partir du formalisme d'Avrami. a : 606°C, b : 584°C, c : 574°C et d : 550°C.

Figure 6.44 : Chlorite noire : régression obtenue pour le calcul des constantes de l'équation d'Arrhénius.

Figure 6.45 : Variation de l'énergie d'activation de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite en fonction de la quantité de chlorite (Energies déterminées à partir des pics d'ATD).

Figure 6.46 : Courbe $\ln(K) = f(1/T)$ obtenue pour le talc 00 par calcination à 2°/mn. Les points blancs et noirs correspondent à deux analyses indépendantes.

Figure 6.47 : Courbes $\ln(K) = f(1/T)$ pour la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite verte obtenue par calcination à 0,2°/mn.

Figure 6.48 : Courbes $\ln(K) = f(1/T)$ pour la déshydroxylation du feuillet 2:1 de la chlorite verte obtenue par calcination à 0,2°/mn.

Figure 6.49 : Chlorite verte, ajustement des paramètres cinétiques par la méthode des moindres carrés appliquée au formalisme classique.

Figure 6.50 : Chlorite noire (fraction $d < 125 \mu\text{m}$), dérivées première et seconde de la courbe $\Delta m = f(T)$.

Figure 6.51 : Chlorite noire, fraction $d > 300 \mu\text{m}$, thermogrammes expérimentaux (trait plein) et ajustés (trait pointillé) : dérivées première (gauche) et seconde (droite).

Figure 6.52 : chlorite noire, fraction $300 > d > 125 \mu\text{m}$, thermogrammes expérimentaux (trait plein) et ajustés (trait pointillé) : dérivées première (gauche) et seconde (droite).

Figure 6.53 : chlorite noire, fraction $d < 125 \mu\text{m}$, thermogrammes expérimentaux (trait plein) et ajustés (trait pointillé) : dérivées première (gauche) et seconde (droite).

Figure 6.54 : Surface du signal endothermique de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde calculé par intégration par rapport au temps en fonction de la quantité de chlorite contenue dans les échantillons. Points noirs : 10°/mn, points blancs : 5°/mn.

Chapitre 7

Figure 7.1: Courbes thermopondérales obtenus par analyse thermique classique et par calcination au four peendant deux heures.

Figure 7.2 : Diffractogrammes X du talc 0083 calciné a) à 800°C et b) à 850°C.

Figure 7.3 : Diffractogramme X du talc 0083 calciné à 900°C.

Figure 7.4: Evolution a) de la distance interréticulaire 001 et b) du domaine de diffusion cohérente du talc avec la température de calcination.

Figure 7.5 : Diffractogrammes X des produits de décomposition du talc 0083 calciné a) à 950°C et b) à 1000°C.

Figure 7.6 : Diffractogramme X des produits de décomposition a) du talc 0083 calciné à 1100°C et b) du talc 00 calciné à 1050°C dans les conditions de thermogravimétrie.

Figure 7.7 : Diffractogramme X d'un talc macrocristallin calciné à 1100°C au four pendant 4h30.

Figure 7.8 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse du talc 0083 calciné entre 750 et 1100°C.

Figure 7.9: Simulation de l'interférogramme obtenu en réflexion diffuse de l'échantillon 0083-800°C par combinaison linéaire des spectres obtenus sur les échantillons 0083-700 et 0083-900; a) 25% 0083-900, b) spectre expérimental et c) 50% 0083-900.

Figure 7.10: Interférogrammes en transmission du talc 0083 calciné entre 700 et 1100°C.

Figure 7.11: Simulation de l'interférogramme en transmission de l'échantillon 0083-800°C par combinaison linéaire des spectres obtenus sur les échantillons 0083-700 et 0083-900; a) 40% 0083-900, b) spectre expérimental et c) 50% 0083-900.

Figure 7.12 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse de l'échantillon 00C-900°C après conditionnement sous vide et à différentes températures.

Figure 7.13 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse de l'échantillon 00C-900°C après immersion dans H₂O (30 jours, 30°C) et D₂O (15 jours, 60°C).

Figure 7.14 : Spectres UV-Visibles dérivés deux fois du talc 0083 non calciné (NC) et calciné de 400 à 1100°C.

Figure 7.15 : Evolution de l'amplitude de différentes transitions en fonction de la température de calcination. Figure 7.24: représentation de la coloration de l'échantillon 0083 à différentes températures dans le diagramme trichromatique.

Figure 7.16 : Spectres RMN haute résolution du ²⁹Si réalisés sur les échantillons de talc 0083 calciné. a) simple impulsion, multiplication exponentielle des FID. b) Polarisation croisée, multiplication exponentielle des FID. c) simple impulsion, multiplication gaussienne des FID.

Figure 7.17 : Evolution de l'intensité du pic à -98 ppm en fonction de la température de calcination du talc 0083.

Figure 7.18 : Evolution des paramètres de coloration et d'opacité du talc 0083 non calciné (NC) et calciné entre 400 et 1100°C.

Figure 7.19 : Courbes de distribution granulométrique de l'échantillon 0083 calciné à différentes températures obtenues par sédimentation libre (b-700 = échantillons bruts et calcinés jusqu'à 700°C).

Figure 7.20 : Distributions granulométriques obtenues par diffraction laser à partir du talc 0083 calciné à différentes températures. Toutes ces analyses ont été réalisées avec les mêmes quantités de dispersant.

Figure 7.21 : Bloc diagramme représentant l'évolution de la distribution granulométrique en fonction de la température de calcination (Condition standard).

Figure 7.22 : Décomposition de la courbe de distribution granulométrique du talc 0083 calciné à ? (analyse réalisée par diffraction laser).

Figure 7.23 : Décomposition de la courbe de distribution granulométrique du talc 0083 calciné à 1100°C (analyse réalisée par diffraction laser).

Figure 7.24 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K réalisées à partir du talc 0083 calciné entre 700 et 850°C.

Figure 7.25 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K réalisées à partir du talc 0083 calciné entre 900 et 1100°C.

Figure 7.26 : Courbe de distribution des mésopores du talc 0083 calciné à 700, 850, 950 et 1100°C.

Figure 7.27 : Isothermes dérivées d'adsorption d'argon à 77K sur le talc 0083 calciné entre 750 et 1100°C.

Figure 7.28 : Distribution des énergies superficielles normales calculées à partir des isothermes d'adsorption d'argon à 77K sur le talc calciné entre 750 et 1100°C. L'axe des abscisses est exprimé sous la forme $E = E_r - E_l$ où E_r est l'énergie réelle du site et E_l l'énergie de liquéfaction de l'argon à 77K ($\approx 6,7$ kJ/mole).

Figure 7.29 : Diagramme de stabilité du magnésium passé en solution pendant l'immersion du talc 0083 calciné.

Figure 7.30 : Diagrammes pH-potential électrocinétique du talc 0083 calciné à différentes températures.

Chapitre 8

Figure 8.1 : Thermogrammes de la Chlorite Noire obtenus par ATG 2°/mn, par ATVTC et par calcination au four pendant 2h00.

Figure 8.2 : Diffractogramme X de la Chlorite Verte calcinée a) à 450°C et b) à 500°C.

Figure 8.3 : Diffractogramme X de la Chlorite Verte calcinée a) à 600°C et b) à 750°C.

Figure 8.4 : Diffractogramme X de la Chlorite Noire calcinée à 600°C.

Figure 8.5 : Evolution de l'équidistance basale de la chlorite à partir des raies (001), (004) et (005) en fonction de la température de calcination. a) : Chlorite Verte ; b) : Chlorite Noire.

Figure 8.6 : évolution des intensités relatives des raies basales des deux chlorites en fonction de la température de calcination ; les intensités sont normées par rapport à la raie (001).

Figure 8.7 : Evolution de la raie (005) de la chlorite 00C calcinée à 600°C pendant a) 5 mn ; b) 10 mn et c) 30 mn.

Figure 8.8 : Evolution des longueurs de cohérence mesurées sur les raies (004) et (005) en fonction de la température de calcination ; a) Chlorite Verte ; b) Chlorite Noire

Figure 8.9 : spectres de diffraction mesurés in situ lors de la calcination de la chlorite noire.

Figure 8.10 : Evolution des équidistances basales en fonction de la température de calcination sous vide de la Chlorite Noire.

Figure 8.11 : Evolution des intensités des raies basales de la Chlorite Noire calcinée sous vide.

Figure 8.12 : Diffractogrammes X de Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles. a) : brut non calcinée et b) calcinée à 500°C.

Figure 8.13 : Diffractogrammes X de Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles. a) : calcinée à 600°C et b) calciné à 700°C.

Figure 8.14 : Diffractogrammes X de la Chlorite Verte calcinée à a) 800 et b) 900°C.

Figure 8.15 : Diffractogrammes X de la Chlorite Verte calcinée à a) 1000 et b) 1100°C.

Figure 8.16 : Evolution de la cristallinité de l'enstatite (carrés) et de la forstérite (ronds) en fonction de la température de calcination de CV (figurés blancs) et de CN (figurés noirs). Les cristallinités sont exprimées par la largeur angulaire à mi-hauteur des raies (130) pour la forstérite et (610) pour l'enstatite. La cristallinité augmente quand $\delta\theta$ diminue.

Figure 8.17 : Diffractogrammes X de la Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles a) : à 800°C (C4) et b) à 900°C (C5).

Figure 8.18 : Diffractogramme X de la Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquilles à 1100°C (C8)

Figure 8.19 : Interférogrammes InfraRouge en transmission de la Chlorite Verte initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

Figure 8.20 : Interférogrammes InfraRouge en transmission de la Chlorite Noire initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

Figure 8.21 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite verte initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

Figure 8.22 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire initiale et calcinée à 500, 650 et 750°C.

Figure 8.23 : Interférogrammes InfraRouge en réflexion diffuse de la Chlorite Verte calcinée sous forme d'esquille à 600 et 700°C.

Figures 8.24 : Interférogrammes réalisés par microscopie InfraRouge a) spectres obtenus en bordure (b) et au cœur (c) d'une particule > 50 μ de Chlorite Noire calcinée à 500°C. b) spectres obtenus à partir de la Chlorite Noire calcinée entre 600 et 750°C.

Figure 8.25 : Evolution des bandes de vibration de valence des hydroxyles de l'interfeuillet de la chlorite à 500°C. Réflexion diffuse.

Figure 8.26 : Spectre en transmission de la Chlorite Verte a) à température ambiante, b) à 510°C et c) après retour à température ambiante.

Figure 8.27 : Interférogrammes InfraRouge de la Chlorite Verte calcinée entre 800 et 1100°C a) en transmission et b) en réflexion diffuse.

Figure 8.28 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire calcinée entre 800 et 1100°C.

Figure 8.29 : Spectres RMN haute résolution de ^{29}Si de la Chlorite Noire initiale et calcinée entre 450 et 700°C ; gauche : simple impulsion ; droite : polarisation croisée.

Figure 8.30 : Spectres RMN haute résolution de ^{29}Si de la Chlorite Noire calcinée entre 750 et 1100°C ; gauche : simple impulsion ; droite : multiplication gaussienne.

Figure 8.31 : Spectres RMN haute résolution de ^{29}Si de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée à 650, 750 et 1100°C ; gauche : simple impulsion ; droite : polarisation croisée.

Figure 8.32 : Intensité relative de la résonance à -98 ppm observée par polarisation croisée en fonction de la température de calcination.

Figure 8.33 : Courbe intensité - temps de contact proton / silicium des résonances à -87 et -98 ppm de la Chlorite Noire non calcinée (NC) et calcinée à 650°C.

Figure 8.34 : Spectres RMN haute résolution de ^{27}Al de la Chlorite Noire initiale (NC) et calcinée entre 450 et 1100°C.

Figure 8.35 : Spectres RMN haute résolution de ^{27}Al de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée à 650 et 1100°C. La bande à 105 ppm est un artefact lié à la présence d'aluminium dans le retord.

Figure 8.36 : Spectres RPE de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée entre 400 et 650°C.

Figure 8.37 : Spectres RPE de la Chlorite Verte calcinée entre 700 et 1100°C.

Figure 8.38 : Quantités relatives de Fe^{3+} observé aux différentes températures de calcination.

La quantité de fer dilué est estimée en multipliant l'amplitude par l'écartement au carré. La quantité de fer coagulé n'est estimée qu'à partir de l'amplitude pic à pic et est donnée à titre indicatif.

Figure 8.39 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Verte initiale (NC) et calcinée entre 400 et 650°C.

Figure 8.40 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Verte calcinée entre 700 et 1100°C.

Figure 8.41 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Noire initiale (NC) et calcinée entre 400 et 650°C.

Figure 8.42 : Spectres UV-Visible de la Chlorite Noire calcinée entre 700 et 1100°C.

Figure 8.43 : Evolution de l'amplitude des différentes transitions. à gauche : Chlorite Verte ; à droite : Chlorite Noire.

- Figure 8.44 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire deutérée par confinement en atmosphère de D₂O lors du refroidissement : a) d'un échantillon brut porté 550°C ; b) d'un échantillon calciné à 550°C, refroidi puis porté à 450°C et c) d'un échantillon brut porté 450°C
- Figure 8.45 : Analyse thermopondérale de la chlorite noire calcinée à 600°C et réalisée par analyse thermogravimétrique conventionnelle et par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée.
- Figure 8.46 : Définition des bornes de calcul des intensités et intensités intégrées.
- Figure 8.47 : Comparaison entre les pertes de masses mesurées par ATG entre 430 et 520°C et l'amplitude (en haut) et la surface (en bas) de la bande à 1660 cm⁻¹. Les valeurs sont normées par rapport à l'amplitude (surface) du massif à 1000 cm⁻¹ (voir figure 8.46) et à la perte de masse à 550°C.
- Figure 8.48 : Interférogrammes infrarouge a) en réflexion diffuse de la Chlorite Verte 600°C dégazée à différentes températures et sous vide dynamique de 10⁻³ torr et b) en transmission de la Chlorite Noire dégazée à différentes températures et sous vide dynamique de 10⁻⁶ torr.
- Figure 8.49 : Reprise de masse observée sur la chlorite verte après déshydroxylation à 515°C pendant 24h00.
- Figure 8.50 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau de la Chlorite Noire dégazée et déshydroxylée sous vide à différentes températures.
- Figure 8.51 : Transformée BET réalisée à partir de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau réalisée à partir de la Chlorite Noire dégazée à 200°C.
- Figure 8.52 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau obtenues à partir de la Chlorite Noire Calcinée au four entre 450 et 550°C. La première température correspond à la température de calcination et la seconde à la température de dégazage.
- Figure 8.53 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau obtenues à partir de la Chlorite Noire Calcinée au four entre 600 et 700°C. La première température correspond à la température de calcination et la seconde à la température de dégazage.
- Figure 8.54 : Evolution de la perte de masse déterminée par ATG entre 450 et 520°C (**Tg**) et au dégazage à 490°C (**D**) corrigée de la valeur de deux couches d'eau sur les surfaces externes, de la quantité de micropores obtenue par le t-plot (**T**) de la quantité adsorbée à la monocouche BET (**B**) corrigée de la valeur d'une couche d'eau adsorbée sur les surfaces externes et de la quantité retenue à la désorption (**H**). Le point noté {1} correspond à la perte de masse mesurée par ATG entre 450 520 °C à l'issue de l'isotherme d'adsorption.

Figure 8.55 : Evolution de l'enthalpie d'immersion de la Chlorite Noire à précouvreurment nul.
(a) : courbe brute, (b) courbe normalisée par rapport à la perte de masse mesurée par ATG entre 450 et 520°C.

Figure 8.56 : Evolutions de l'enthalpie d'immersion de la Chlorite Noire calcinée à 600°C et dégazée à 400°C en fonction de la pression relative de précouvreurment (points noirs). Les courbes (a) et (b) représentent les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau obtenues après dégazage à 400 et 200°C respectivement.

Figure 8.57 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée entre 200 et 450°C.

Figure 8.58 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée entre 500 et 550°C.

Figure 8.59 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée à 550 et 600°C.

Figure 8.60 : Isothermes dérivées expérimentales et ajustement : adsorption d'argon à 77K sur la Chlorite Noire calcinée entre 650 et 750°C.

Figure 8.61 : Evolution des volumes d'argon adsorbés dans les micropores P1 et P2 en fonction de la température de calcination. Tous les échantillons ont été dégazés à 470°C.

Figure 8.62 : Corrélations entre les volumes liquides V1 et V2 avec a) la perte de masse ATG exprimée sous forme de volume de glace et b) le volume d'eau adsorbé à la monocouche (moins la contribution de la surface externe) exprimée sous forme de volume de glace. c) Evolution des résidus en fonction de la température.

Figure 8.63 : a et b) Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote a) sur la chlorite noire brute dégazée à 200°C et b) sur la chlorite noire calcinée à 600°C et dégazée à 400°C. c) Isotherme d'adsorption de CO₂ sur la chlorite noire calcinée à 600°C et dégazée à 400°C.

Figure 8.64 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau obtenues à partir de la chlorite noire calcinée au four de 750 à 900°C.

Figure 8.65 : Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau obtenues à partir de la chlorite noire calcinée au four de 950 à 1100°C.

Figure 8.66 : Comparaison entre les résultats obtenus par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et par microcalorimétrie d'immersion dans l'eau.

Figure 8.67 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K obtenues à partir de la Chlorite Noire calcinée à 850, 950, 1000 et 1100°C.

Figure 8.68 : Distribution de la taille des mésopores de la Chlorite Noire initial et calcinée à 800, 850 et 900°C.

Figure 8.69 : Distribution de la taille des mésopores de la Chlorite Noire calcinée à 950 1000 et 1100°C.

- Figure 8.70 : Comparaison entre la surface Harkins et Jura (H&J) et la surface hors micropores mesurée par adsorption d'azote (N₂) des échantillons de Chlorite noire calcinée entre 800 et 1100°C.
- Figure 8.71 : Encombrement moyen des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces hors micropores de la Chlorite Noire calcinée entre 800 et 1100°C.
- Figure 8.72 : Courbes de distribution des mésopores calculés à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau des échantillons calcinés à a) 850°C, b) 950°C et c) 1100°C.
- Figure 8.73 : Distribution des sites énergétiques superficiels obtenues par moindres carrés à partir d'isothermes d'adsorption d'argon basse pression relative. Aux valeurs de l'axe des énergies, il convient d'ajouter l'énergie de liquéfaction de l'argon 77K, soit 6,7 kJ/mole.
- Figure 8.74 : Distribution des sites énergétiques superficiels obtenues par moindres carrés à partir d'isothermes d'adsorption d'azote basse pression relative. Aux valeurs de l'axe des énergies, il convient d'ajouter l'énergie de liquéfaction de l'azote 77K, soit 5,2 kJ/mole.
- Figure 8.75 : Evolution des paramètres de coloration et d'opacité de la Chlorite Verte (figurés blancs) et de la chlorite Noire (figurés noirs) non calcinées (NC) et calcinées entre 400 et 1100°C.
- Figure 8.76 : Diagramme de stabilité du magnésium en solution. Points blancs : Chlorite Verte ; points noirs : Chlorite Noire.
- Figure 8.77 : Diffractogramme X de la Chlorite Noire calcinée à 550°C et immergée 30 jours à 30°C dans l'eau distillée.
- Figure 8.78 : Interférogramme infrarouge en réflexion diffuse de la chlorite Noire calcinée entre 650 et 750°C puis immergée 30 jours à 30°C dans l'eau distillée.
- Figure 8.79 : Diagrammes pH-potentiels électrocinétiques de la Chlorite Verte calcinée à différentes températures.
- Figure 8.80 : Evolution du potentiel ζ maximal (en valeur absolue) observé à pH9-10 en fonction de la température de calcination de la Chlorite Verte.
- Figure 8.81 : Analyse thermogravimétriques différentielles de la Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl N/2, N et 2N.
- Figure 8.82 : Interférogrammes IR en réflexion diffuse de la Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée à l'acide chlorhydrique.
- Figure 8.83 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la chlorite Noire calcinée à 750°C, lixiviée l'acide chlorhydrique puis calcinée à 500°C.
- Figure 8.84 : t-plot d'un échantillon de Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl 2N.
- Figure 8.86 : Diagrammes pH-potentiel ζ de la Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée à l'acide chlorhydrique.

Figure 8.87 : Analyses thermogravimétriques différentielles de la Chlorite Noire lixiviée avec HCl.

Figure 8.88 : Diffractogrammes X de la Chlorite Noire calcinée à 550°C a) lixiviée à l'acide chlorhydrique 0,1N et b) lixiviée à l'acide chlorhydrique 1,5N.

Figure 8.89 : Interférogrammes infrarouge en réflexion diffuse de la Chlorite Noire calcinée à 550°C et lixiviée avec différentes concentration de HCl.

Figure 8.90 : Représentation schématique des structures obtenues après déshydroxylation du feuillet hydroxyde. a) modèle de Brindley, b) modèle proposé.

Figure 8.91 : Comparaison entre les diffractogrammes X expérimentaux et calculés de la chlorite déshydroxylée : a) modèle de Brindley et Chang (1974) (interstratifié régulier), b) modèle proposé avec $P_{A/B}=0,8$ (interstratifié irrégulier), c) modèle proposé avec $P_{A/B}=0,5$ (interstratifié régulier) et d) spectre expérimental de la Chlorite Verte calcinée à 600°C.

Chapitre 9

Figure 9.1 a) : Diffractogramme X du mélange 00C, 600°C, 2h00. b) : Diffractogramme X du mélange 00C, 900°C, 2h00.

Figure 9.2 a) : Diffractogramme X du mélange 00C, 1100°C, 2h00. b) : Interférogrammes obtenus par réflexion diffuse de la série 00C calcinée.

Figure 9.3 : Comparaison entre l'analyse thermogravimétrique différentielle de l'échantillon composé de 50% CN et 50% 0083 (Mel) et de la demi somme des DTG obtenues sur les produits séparés. 2°/mn.

Figure 9.4 : Interférogrammes IR obtenues par réflexion diffuse sur la série MEL, comparaison entre les spectres expérimentaux et la demi somme des spectres obtenus sur les produits séparés après calcination à a) 500°C, b) 750°C, c) 900°C et d) 1100°C.

Figure 9.5 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 450°C et b) 550°C

Figure 9.6 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 700°C et b) 800°C.

Figure 9.7 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 850°C et b) 900°C.

Figure 9.8 : Diffractogrammes X du mélange CN+0083 calciné à a) 1000°C et b) 1100°C.

Figure 9.9 : Spectres UV-Visibles expérimentaux et simulés du mélange CN+0083 calciné à a) 600 et b) 750°C.

Figure 9.10 : Spectres UV-Visibles expérimentaux et simulés du mélange CN+0083 calciné à a) 900 et b) 1000°C.

Figure 9.11 : Spectres UV-Visibles des échantillons calcinés à 1100°C. a) 0083, CN et MEL, b) spectres expérimental et simulé.

Figure 9.12 : Evolution du paramètre Eab* en fonction de la température. a) séries CN, 0083 et MEL. b) MEL et (0083 + CN)/2.

- Figure 9.13 : ATD et DTG de la dolomie de Sainte Colombe (Ech D150). Prise d'essai 100mg, 2°/mn.
- Figure 9.14 : DTG de la dolomie D150 a) diluée à raison de 5, 10 et 20% en masse dans du 00C 1100°C ; prise d'échantillon 200mg, 2°/mn ; b) trait plein 10% , 200 mg , trait pointillé 20% , 100 mg. 2°/mn.
- Figure 9.15 : Relation entre la température de fin de décarbonatation et la perte de masse enregistrée.
- Figure 9.16 : relation entre la température de fin de décarbonatation et la perte de masse liée à la décarbonatation de la dolomie.
- Figure 9.17 : Températures des différents événements observés lors de l'adjonction de 1% de fondant au mélange 00C : a=début de la déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, b=pic endothermique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde de la chlorite, c=décarbonatation de la dolomie, d=pic endothermique de déshydroxylation du feuillet mica de la chlorite, e=pic exothermique de la recristallisation en spinelle, f=pic endothermique de déshydroxylation du talc, g=fin de déshydroxylation du talc.
- Figure 9.18 : ATD et DTG du système 00C - fondants : a) DTG LiBO₂, b) ATD LiBO₂, c) DTG LiF, d) ATD LiF. H : feuillet hydroxyde de la chlorite, D : dolomie, M : feuillet 2:1 de la chlorite et T : talc.
- Figure 9.19 : ATD et DTG du système 00C - fondants : a) DTG NaBO₂, b) ATD NaBO₂, c) DTG NaF, d) ATD NaF.
- Figure 9.20 : ATD et DTG du système 00C - fondants : a) DTG Na₂SiO₃, b) ATD Na₂SiO₃, c) DTG Na₂CO₃, d) ATD Na₂CO₃.
- Figure 9.21 : ATD et DTG du système 00C - Na₂HPO₄ : a) DTG , b) ATD .
- Figure 9.22 : Diffractogrammes X de a) 00C calciné à 1000°C pendant 2h00 et b) du mélange 95% 00C + 5% NaBO₂ calciné à 1000°C.
- Figure 9.23 : Diffractogrammes X des mélanges calcinés à 1000°C a) mélange 95% 00C + 5% Na₂CO₃ et b) mélange 95% 00C + 5% NaF.
- Figure 9.24 : Diffractogrammes X des mélanges calcinés à 1000°C a) mélange 95% 00C + 5% LiF et b) mélange 85% 0083 + 15% LiF.
- Figure 9.25 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -LiBO₂ calcinés durant 2h00 à 1000°C.
- Figure 9.26 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -LiF calcinés durant 2h00 à 1000°C.
- Figure 9.27 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -NaBO₂ calcinés durant 2h00 à 1000°C.
- Figure 9.28 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -NaF calcinés durant 2h00 à 1000°C.

Figure 9.29 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -Na₂SiO₃ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

Figure 9.30 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C -Na₂CO₃ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

Figure 9.31 : Interférogrammes IR et Visibles en réflexion diffuse des mélanges 00C - Na₂HPO₄ calcinés durant 2h00 à 1000°C.

Figure 9.32 : Evolution des paramètres de a* (haut) et b* (bas) en fonction de la nature et de la quantité de fondant utilisée

Figure 9.33 : Evolution de l'indice de blanc (haut) et de la brillance (bas) en fonction de la nature et de la quantité de fondant.

Figure 9.34 : Analyses thermogravimétriques différentielles a) du mélange 0083 + MgCl₂ (stœchiométrie de l'enstatite), b) du mélange 0083 + Mg(OH)₂ (stœchiométrie de l'enstatite) et c) du mélange 0083 + MgCO₃ (stœchiométrie de l'enstatite).

Figure 9.35 : Diffractogrammes X a) 0083 calciné à 1120°C 2h00 et b) 0083 + MgCl₂ (stœchiométrie de l'enstatite) 900°C 2h00.

Figure 9.36 : Diffractogrammes X du mélange 0083 + a) 13% Mg(OH)₂ (stœchiométrie de l'enstatite) calciné à 1120°C 4h00 et b) 18,7% Mg(OH)₂ calciné à 1120°C 4h00.

Figure 9.37 : Diffractogrammes X des mélanges 0083 + a) 18,1% MgCO₃ (stœchiométrie de l'enstatite) calciné à 1120°C 4h00 et b) 24,9% MgCO₃ calciné à 1120°C 4h00.

Figure 9.38 : Interférogrammes IR des mélanges 0083 + a) 13% Mg(OH)₂ (stœchiométrie de l'enstatite) calcinés à 1120°C pendant 1, 2, 3 et 4h00 (réflexion diffuse) ; b) + 13, 15,5 et 18,7% Mg(OH)₂ calcinés à 1120°C pendant 4h00 (transmission). Fo = forstérite, Si = Silice.

Figure 9.39 : Interférogrammes IR du mélange 0083 + 18,1 (stœchiométrie de l'enstatite) et 24,9% MgCO₃ calcinés à 1120°C pendant 4h00. a) réflexion diffuse et b) transmission. Fo = forstérite, Si = Silice.

Annexes

Figure A.1.1.: Schéma de principe d'un étage d'amplification filtration.

Figure A.2.1: Schéma de principe de l'absorbomètre.

Figure A.2.2.: Schéma de principe du système de niveau constant.

Figure A.3.1.: Schéma de principe de "l'opacimètre".

Figure A.3.2.: Courbe d'étalonnage d'opacité par filtres plastiques.

Figure A.3.3.: Résistance mesurée en fonction de la concentration en poudre.

Figure A.3.4.: Evolution des paramètres mesurés pour différentes concentrations en solide et à partir du coefficient ϵ .

Figure A.4.1 : Présentation générale de l'algorithme utilisé.

Figure A.4.2 : Densité de la loi normale pour $m = 0,7$ et $\sigma = 0,2$.

Figure A.4.3 : Exemple de distribution granulométrique ajustée et simulée par des lois normales (sur axe logarithmique) - Talc 0083.

Figure A.4.4. : Représentation schématique de la méthode d'ajustement appliquée à la granulométrie.

Figure A.4.5 : Influence du choix de l'axe des abscisses sur la qualité de la visualisation des phénomènes - Sépiolite, adsorption d'argon à 77K.

Figure A.4.6 : Isotherme et isotherme dérivée théoriques calculées à partir de l'équation du modèle monocouche pour $C=1000$ et $\omega=0$ (Isotherme de Langmuir) - équations A.4.8 et A.4.13.

Figure A.4.7 : Isothermes dérivées théoriques calculées à partir de l'équation du modèle monocouche pour $C=1000$ et $\omega \neq 0$ (Isotherme de Temkin) - équation A.4.13.

Figure A.4.8 : Isotherme BET dérivée théorique calculée pour $C=1000$ et $\omega=0$ à partir de l'équation A.4.16.

Figure A.4.9 : Isotherme BET dérivée théorique calculée pour $C=17, 24$ et 35 avec $\omega=0$ à partir de l'équation A.4.16.

Figure A.4.10 : Schéma de principe de la méthode d'ajustement appliquée à l'adsorption de gaz sur surface hétérogène.

Figure A.4.11 : FU7 : Adsorption d'argon à 77K - isothermes dérivées expérimentale, élémentaires et ajustée.

Figure A.4.12 : Sépiolite : Adsorption d'argon à 77K - isothermes dérivées expérimentale, élémentaires et ajustée.

Figure A.4.13 : Dérivées première et seconde d'une courbe de thermogravimétrie théorique d'ordre 1.

Figure A.4.14 : Schéma de principe de la méthode d'ajustement des courbes de thermogravimétrie.

Figure A.4.15 : ajustement du thermogramme d'une chlorite dans le domaine de température 450-650°C (déshydroxylation de feuillet brucitique).

Figure A.5.1 : Chlorite noire à calcinée à 550°C : décomposition des courbes de distributions de micropores à partir a) de $dV_{ads}/dDEF = f(DEF)$ (Distribution normale) et b) de $dV_{ads}/d \ln(DEF) = f(\ln DEF)$ (Distribution lognormale).

Figure A.5.2. : Chlorite noire calcinée entre 500 et 750°C, résultats de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon par la méthode SID et par les modèles de

distribution normale (N) et lognormale (LN) des Diamètres Effectifs Moyens des micropores. a) DEF et b) Volumes adsorbés.

Figure A.5.3 : Fonction de distribution énergétique à partir de l'adsorption d'azote sur FU7. a) $\Delta \ln C = 0,5$ et b) $\Delta \ln C = 0,1$.

Figure A.5.4. : Fonction de distribution énergétique à partir de l'adsorption d'azote sur FU7 par la méthode de variation d'origine.

Figure A.5.5. : distribution énergétique (trait pointillé) calculée à partir de quatre distributions lognormales (traits pleins).

Figure A.5.6. : résultats obtenus en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,5$. Trait plein : courbe théorique. Trait pointillé : courbe recalculée.

Figure A.5.7. : résultats obtenus en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,4$. Trait plein : courbe théorique. Trait pointillé : courbe recalculée.

Figure A.5.8. : résultats obtenus en prenant un pas $\Delta \ln C = 0,3$. Trait plein : courbe théorique. Trait pointillé : courbe recalculée.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 2 :

Tableau 2.1 : Classification des phyllosilicates (principalement Bailey, 1988a).

Chapitre 3 :

Tableau 3.1 : Températures de transformation de quelques phyllosilicates (d'après Brindley et Lemaitre, 1987).

Chapitre 4 :

Tableau 4.1 : Signature thermique de divers événements pouvant avoir lieu au cours de la calcination.

Tableau 4.2 : Spectres énergétiques, nomenclature et phénomènes mis en jeu par les ondes électromagnétiques (d'après Calas et Hawthorne, 1988).

Tableau 4.3 : Données de diffraction des rayons X (poudres) du talc (ASTM 29-1493) et d'un clinochlore (Bailey, 1988).

Tableau 4.4 : Données de Diffraction des rayons X (poudre) de l'enstatite (ASTM 19-768), de la clinoenstatite (ASTM 19-769) et de la protoenstatite (ASTM 11-273).

Tableau 4.5 : Données de Diffraction des rayons X (poudre) de la forstérite (ASTM 7-74) et du spinelle (ASTM 21-1152).

Tableau 4.6 : Principales bandes d'absorption IR du talc et affectation (Evans et Guggenheim, 1988).

Tableau 4.7 : Fréquence (cm^{-1}) des différentes bandes de valence des hydroxyles structuraux du talc en fonction de la nature des cations environnants R (Wilkins et Ito, 1967) et relations de Veder (1964) entre les intensités et le nombre de substituants x par demi maille.

Chapitre 5 :

Tableau 5.1 : Caractérisation des matériaux bruts (¹ : Michot et al, 1987) (² : mesures obtenues par diffraction laser et ³ : par sédimentation libre).

Tableau 5.2 : Composition minéralogique des échantillons utilisés.

Tableau 5.3 : Paramètres cristallographiques et substitutions déduites des formules de Brindley pour les chlorites étudiées. $d(001)$ est calculé à partir des équidistances mesurées sur les raies (003), (004) et (005). Les deux dernières colonnes reportent les taux de substitution x et $y=z$ obtenus par régression matricielle.

Tableau 5.4 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons calcinés sous forme d'esquilles.

Tableau 5.5 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons de chlorite verte calcinée.

Tableau 5.6 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons de chlorite noire calcinée.

Tableau 5.7 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons du produit commercial 00C calcinée.

Tableau 5.8 : Nomenclature et conditions de calcination d'un mélange de 50% CN et 50 % 0083.

Tableau 5.9 : Nomenclature et conditions de préparation des échantillons du produit commercial 0083 calcinée.

Chapitre 6 :

Tableau 6.1 : Température des différents événements mesurées à partir des pics d'ATD pour une prise d'essai de 200mg et une vitesse de montée en température de 10°/mn.

Tableau 6.2 : Pertes de masse théoriques et mesurée des différentes unités structurales du talc, de la chlorite et de la dolomie.

Tableau 6.3 : Evaluation des quantités relatives recalculées des différents constituants des mélanges talco-chloriteux à partir des pertes de masse observées.

Tableau 6.4 : Evolution des températures caractéristiques de la chlorite, du carbonate et du talc en fonction de la vitesse de montée en température.

Tableau 6.5 : Teneurs en chlorite des différents échantillons calculées à partir des relations 6.4 et 6.5.

Tableau 6.6 : Influence de l'atmosphère sur les températures de transformation de la chlorite, de la dolomie et du talc (5°/mn, 200mg).

Tableau 6.7 : Influence de la quantité d'échantillon sur les températures de pic mesurés. Mesures effectuées pour loi de chauffe de 2°/mn.

Tableau 6.8 : Caractéristiques obtenues par ATD des différentes fractions granulométriques (2°/mn).

Tableau 6.9 : Caractéristiques morphométriques des échantillons Dyno 100 à 127 (Michot, 1990).

Tableau 6.10 : Températures caractéristiques du talc Besta 50 après broyages successifs.

Tableau 6.11 : Températures caractéristiques du talc et de la chlorite 0083 après broyages successifs.

Tableau 6.12 : Températures caractéristiques du talc et de la chlorite 00C après broyages successifs.

Tableau 6.13 : Talc 00, analyse des gaz obtenus par transformation isotherme. (1) = fraction du CO₂ réduite en CO lors de l'analyse avec le piège à alcool. (2) Index de matière organique obtenu lors de l'analyse avec le piège à alcool.

Tableau 6.14 : Chlorite verte, analyse des gaz obtenus par transformation isotherme. (1) fraction du CO₂ réduite en CO lors de l'analyse avec le piège à alcool. (2) Index de matière organique obtenu lors de l'analyse avec le piège à alcool.

Tableau 6.15 : Chlorite noire, analyse des gaz obtenus par transformation isotherme. (1) Index de matière organique obtenu lors de l'analyse avec le piège à alcool.

Tableau 6.16 : Quantités de CO₂ réduit en CO après divers temps de contact avec le talc 00 à 1100°C. Les résultats sont présentés dans l'ordre de réalisation des mises en contact.

Tableau 6.17 : comparaisons des quantités d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone obtenues avec les différentes méthodes d'analyse. Toutes les valeurs sont exprimées en micromoles par gramme.

Tableau 6.18 : chlorite verte : paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de déshydroxylation isotherme du feuillet hydroxyde de la chlorite, formalisme d'Avrami.

Tableau 6.19 : Chlorite noire : paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de déshydroxylation isotherme du feuillet hydroxyde de la chlorite, formalisme d'Avrami.

Tableau 6.20 : énergie d'activation des différentes réactions, déterminée par la méthode du recuit linéaire à partir de la mesure des températures de maxima. Les valeurs sont exprimées en kJ/mole.

Tableau 6.21 : énergie d'activation des différentes réactions, déterminée par la méthode du recuit linéaire à partir des températures de maxima recalculées. Les valeurs sont exprimées en kJ/mole.

Tableau 6.22 : Constantes cinétiques obtenues par régression de moindres carrés à partir du formalisme classique.

Tableau 6.23 : Paramètres d'ajustement des trois fractions granulométriques de la chlorite noire à partir du formalisme classique.

Chapitre 7 :

Tableau 7.1: Evolution des écartements à mi hauteur et du rapport d'intensité des deux réflexions exprimées de l'enstatite en fonction de la température de calcination du talc 0083.

Tableau 7.2 : Positions des bandes d'adsorption UV-Visible du talc 0083 non calciné (NC) et calciné entre 400 et 1100°C.

Tableau 7.3: Paramètres granulométriques mesurés par sédimentation libre à partir des échantillons 0083 calcinés à différentes températures.

Tableau 7.4 : Paramètres granulométriques mesurés par diffraction laser à partir des échantillons 0083 calcinés à différentes températures.

Tableau 7.5 : Paramètres obtenus par ajustement des courbes de distribution granulométrique réalisées par diffraction laser. Modèle lognormal à base 10. Les modes sont donnés en coordonnée directe.

Tableau 7.6 : Résultats des traitements BET et t-plot à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77K sur les échantillons de talc 0083 calcinés entre 700 et 1100°C.

Tableau 7.7 : Résultat du traitement BET des isothermes d'adsorption d'argon à 77K réalisées sur le talc 0083 calciné entre 750 et 1100°C.

Tableau 7.8 : Concentration en magnésium et en fer et pH des solutions de confinement du talc 0083 calciné à différentes températures.

Chapitre 8 :

Tableau 8.1 : Variations des équidistances basales mesurées sur les cinq premières raies basales de la Chlorite Verte.

Tableau 8.2 : Variations des équidistances basales mesurées sur les cinq premières raies basales de la Chlorite Noire.

Tableau 8.3 : Evolution des intensités de la raie de surstructure et des raies basales de la Chlorite Verte. Les intensités sont normées par rapport à l'intensité de la raie (001) de chaque échantillon.

Tableau 8.4 : Evolution des intensités des raies basales de la Chlorite Noire, normées par rapport à l'intensité de la raie (001) de chaque échantillon.

Tableau 8.5 : Evolution des longueurs de cohérences selon l'axe z des chlorites calcinées à diverses températures. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues à partir de préparations orientées.

Tableau 8.6 : Evolution des équidistances basales de la Chlorite Noire calcinée sous vide. (les équidistances sont normées par rapport à la raie (001) du talc supposée invariante à 9.4 Å).

Tableau 8.7 : Evolution des intensités des raies basales de la Chlorite Noire calcinée sous vide. Les intensités sont normées par rapport au temps de comptage.

Tableau 8.8 : Chlorite Verte : Equidistances calculées à partir des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite.

Tableau 8.9 : Chlorite Noire : Equidistances calculées à partir des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite.

Tableau 8.10 : Chlorite Verte : Intensités des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite et du spinelle.

Tableau 8.11 : Chlorite Noire : Intensités des différentes raies de la forstérite et de l'enstatite et du spinelle.

Tableau 8.12 : Chlorite Noire calcinée : Position des résonances observées sur les spectres de RMN 29Si.

Tableau 8.13 : Amplitude et écartement pic à pic des signaux observés par RPE de la Chlorite Verte non calcinée (NC) et calcinée entre 400 et 1100°C.

Tableau 8.14 : Position des différentes transitions UV-Visibles observées à partir de la Chlorite Verte calcinée.

Tableau 8.15 : Position des différentes transitions UV-Visibles observées à partir de la Chlorite Noire calcinée. ép. = épaulement.

Tableau 8.16 : Pertes de masse obtenus entre 50 et 700°C pour les échantillons CV 500 à CV 750.

Tableau 8.17 : Pertes de masse obtenus entre 300 et 520°C pour les échantillons CN 500 à CN 750.

Tableau 8.18 : Gaz observés par spectrométrie de masse de l'échantillon CN 550 à 200, 400 et 500°C sous vide.

Tableau 8.19 : résultats obtenus par adsorption de vapeur d'eau sur la chlorite noire dégazée à différentes températures. Les surfaces sont données en tenant compte d'un encombrement de 14,8 Å². Les valeurs entre parenthèses correspondent à la deuxième droite BET. ST0 correspond à la surface calculée à partir de la droite du t-plot passant par l'origine et ST1 à la surface hors micropores.

Tableau 8.20 : Résultats obtenus par adsorption - désorption de vapeur d'eau sur la Chlorite Noire calcinée au four à différentes températures. Les volumes de gaz adsorbés à la monocouche sont donnés en cm³ STP tandis que les volumes microporeux et les quantités retenues à la désorption sont exprimés en mg/g (ce qui correspondrait au volume géométrique des pores en supposant que la structure de l'eau est liquide). Les surfaces sont données pour un encombrement de 14,8 Å².

Tableau 8.21 : Conditions de dégazages, pertes de masses et résultats obtenus par le traitement BET des isothermes d'adsorption d'argon à 77K. Les volumes adsorbés à la monocouche et les surfaces spécifiques qui en sont déduites sont données pour un gramme de chlorite initiale pour les échantillons bruts dégazés in situ, et pour un gramme d'échantillon calciné pour ceux traités au four.

Tableau 8.22 : Résultats des décompositions obtenues à partir des isothermes réalisées sur les échantillons peu ou pas microporeux. Les volumes adsorbés et les surfaces spécifiques qui en sont déduites sont données pour un gramme de chlorite initiale pour les échantillons bruts dégazés in situ, et pour un gramme d'échantillon calciné pour ceux traités au four.

Tableau 8.23: Paramètres descriptifs des micropores P1 et P2. ω/kT correspond à l'intensité des liaisons latérales introduites dans les modèles. Res (Résiduel) est la différence entre le volume BET adsorbé à la monocouche et la somme des volumes V1, V2 et du volume adsorbé sur la surface externe. Pour les unités, voir la remarque tableau 8.22.

Tableau 8.24 : Interaction eau Chlorite Noire calcinée au four entre 750 et 1100°C. Résultats de gravimétrie d'adsorption d'eau et de microcalorimétrie d'immersion (dégazage à 400°C). (1) : surface absolue Harkins et Jura.

Tableau 8.25 : Résultats d'adsorption d'azote à 77K. Echantillons dégazés à 200°C.

- Tableau 8.26 : Résultats obtenus par adsorption d'azote et d'argon à 77K par volumétrie continue.
- Tableau 8.27 : Paramètres granulométriques mesurés par diffraction laser à partir des échantillons de Chlorite Verte non calcinée (NC) et calcinée entre 400 et 1100°C.
- Tableau 8.28 : Paramètres granulométriques mesurés par diffraction laser à partir des échantillons de Chlorite Noire calcinée entre 400 et 1100°C.
- Tableau 8.29 : Paramètres d'ajustement des courbes de distribution granulométrique de la Chlorite Verte calcinée.
- Tableau 8.30 : Paramètres d'ajustement des courbes de distribution granulométrique de la Chlorite Noire calcinée.
- Tableau 8.31 : Concentrations en Mg et Fe, pH et potentiels électrocinétiques mesurés à l'issue du confinement des Chlorites calcinées dans l'eau distillée, 30 jours à 30°C puis du rinçage acide de la Chlorite Verte.
- Tableau 8.32 : Pertes de masses mesurées par thermogravimétrie à partir des échantillons de Chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviés à l'acide chlorhydrique. Toutes les valeurs sont exprimées par rapport à la masse de l'échantillon calciné à 1000°C sauf Total 2 qui est exprimé par rapport à la masse de l'échantillon initial.
- Tableau 8.33 : Texture des produits de lixiviation acide de la Chlorite Noire calcinée à 750°C avant et après stabilisation à 550°C. Tous les résultats sont obtenus par adsorption d'azote à 77K.
- Tableau 8.34 : pH d'équilibre, potentiel ζ d'équilibre et Point de Charge Nulle de la chlorite Noire calcinée à 750°C et lixiviée avec HCl.
- Tableau 8.35 : Concentrations en magnésium, aluminium et fer des solutions de lixiviation de la Chlorite Noire calcinée à 550°C. La dernière partie de ce tableau donne les concentrations théoriques des solutions en considérant la solubilisation des cations du feuillet hydroxyde seul, des deux feuillets de la chlorite, de la chlorite et du talc.
- Tableau 8.36 : Température des pics d'analyses thermogravimétriques différentielles de la Chlorite Noire lixiviée avec HCl.
- Tableau 8.37 : Pertes de masses mesurées par thermogravimétrie à partir des échantillons de Chlorite Noire calcinée à 550°C et lixiviés à l'acide chlorhydrique. Toutes les valeurs sont exprimées par rapport à la masse de l'échantillon calciné à 1000°C sauf Total 2 qui est exprimé par rapport à la masse de l'échantillon initial.
- Tableau 8.38 : Calcul de norme minéralogique théorique dans les différents domaines de la chlorite à l'issue de la déshydroxylation du feuillet 2:1. E : enstatite, Fo = forstérite, Si = SiO₂. Le spinelle, deux unités par domaine, n'est pas pris en compte dans ce tableau.

Chapitre 9 :

Tableau 9.1 : 00C calciné dans diverses conditions, température de fin de décarbonatation et pertes de masse enregistrées lors de la déshydroxylation de la chlorite et de la décarbonatation de la dolomie.

Tableau 9.2 : Températures et paramètres caractéristiques de la chlorite et de la dolomie en fonction de la nature et de la quantité de fondant utilisées, 00C, 10°/mn. * : normalisé par rapport à la quantité de mélange talc-chlorite-dolomie. Les températures caractéristiques du talc ont été mesurée par DTG ; elles sont données à titre indicatif pour les fondants à base de lithium et de fluorure.

Tableau 9.3 : caractéristiques granulométriques des produits calcinés à 1000°C en fonction de la nature et de la quantité de fondant.

Annexes :

Tableau A.2.1. Table des correspondances de lecture des jauges de pression.

Tableau A.4.1 : valeur de C en fonction de la position du point d'inflexion dans le domaine - $2.63 < \ln P^*/P_o < -2.9$ et pour $a=0$.

Tableau A.4.2 : FU7 : adsorption d'argon à 77K. Paramètres obtenus par la méthode SID.

Tableau A.4.3 : Détermination des paramètres texturaux de FU7 par différentes méthodes.

Tableau A.4.4 : Sépiolite : adsorption d'argon à 77K. Paramètres obtenus avec la méthode SID.

Tableau A.4.5 : Détermination de paramètres texturaux de la sépiolite par diverses méthodes.

LISTE DES PHOTOS

Chapitre 5 :

Photo 5.1 : Inclusions de carbonate et de composés à base de niobium et tantale dans la Chlorite verte.(électrons rétrodiffusés).

Photo 5.2 : Inclusions d'apatite et d'oxy-hydroxydes de manganèse dans la Chlorite verte (électrons rétrodiffusés).

Photo 5.3 : Inclusions de carbonates et de composés à base de niobium et tantale dans la Chlorite verte (électrons rétrodiffusés).

Photo 5.4 : Développement de porosité interparticulaire dans la chlorite verte. Coupe perpendiculaire au plan de feuilletage de la roche (électrons rétrodiffusés).

Photo 5.5 : Association talc-chlorite dans la chlorite noire (électrons rétrodiffusés).

Photo 5.6 : Imagerie de diffusion X de l'aluminium sur un agrandissement de la photo 5.5.

Photo 5.7 : Inclusions d'anatase, de zircon, d'apatite, de graphite et de composés à base de cérium dans la Chlorite noire.(électrons rétrodiffusés).

Photo 5.8 : Inclusions de graphite dans la Chlorite noire.(électrons rétrodiffusés).

Photo 5.9 : Développement de porosité interparticulaire dans la chlorite noire. Coupe perpendiculaire à la schistosité de la roche (électrons rétrodiffusés).

Chapitre 7

Photo 7.1 : Talc géodique initial (à gauche) et calciné à 1100°C (au milieu et à droite).

Photos 7.2 : Microscopie électronique à balayage : a) et b) particule de talc 0083 calciné à 1100°C.

Photos 7.3 : Microscopie électronique à balayage : a) réseau de fissures sur talc géodique calciné à 1100°C (électrons secondaires) ; b) déformation de la surface et fissuration d'un talc géodique calciné à 1100°C (électrons rétrodiffusés).

Photos 7.4 : Microscopie électronique à balayage : talc géodique calciné à 1100°C.

Photos 7.5 : Microscopie électronique à balayage : exfoliation : a) talc 0083 calciné à 1100°C ; b) talc géodique calciné à 1100°C.

Chapitre 8

Photo 8.1 : Coupe des plans basaux de la Chlorite Noire calcinée à 550°C observée par microscopie électronique en transmission.

Photo 8.2 : Microscopie électronique en transmission : micropores observés à partir de l'échantillon CN600.

Photo 8.3 : Microscopie électronique à balayage : mésopores en surface de chlorite de l'échantillon 0083/1100°C.

Chapitre 9

Photo 9.1. (à gauche) : vue au microscope électronique à balayage de la réaction entre un grain de dolomie et la surface du talc.

Photo 9.2. (à droite) : agrandissement de la photo 9.2.

