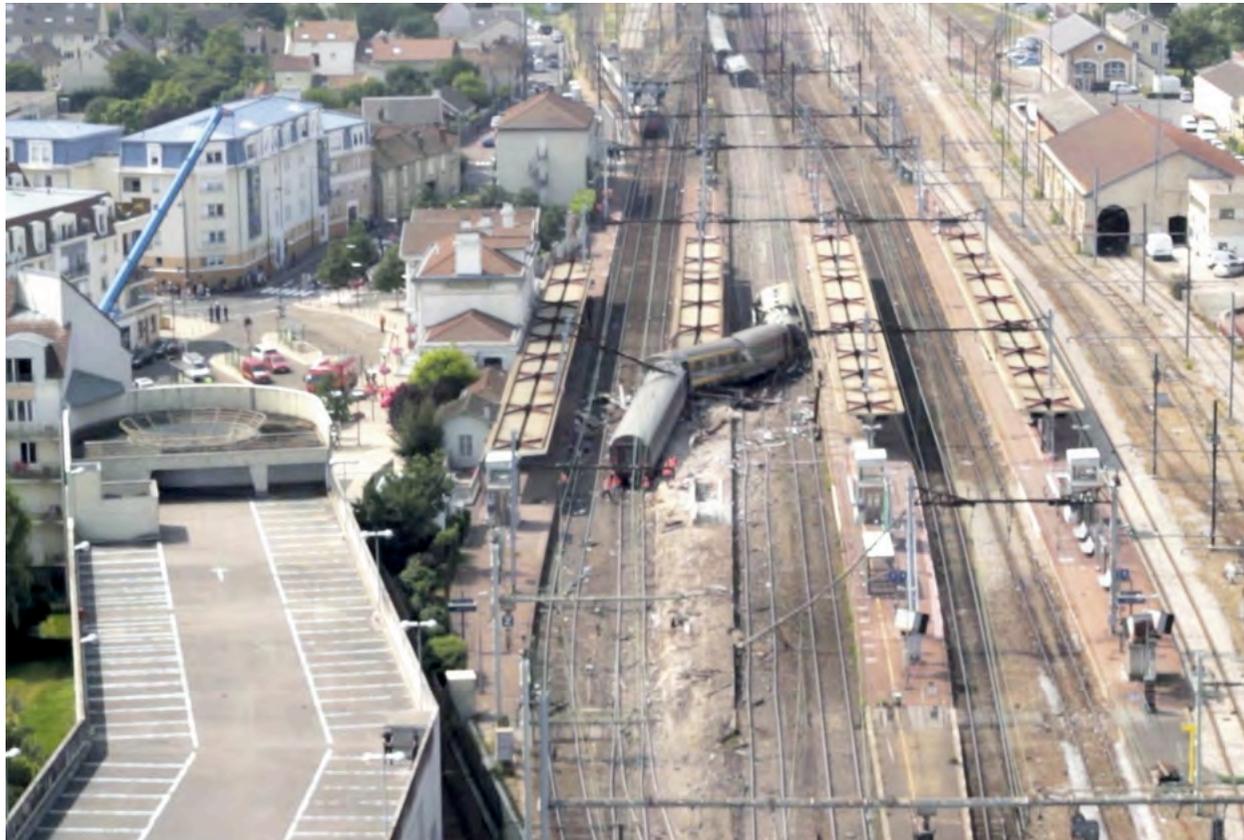
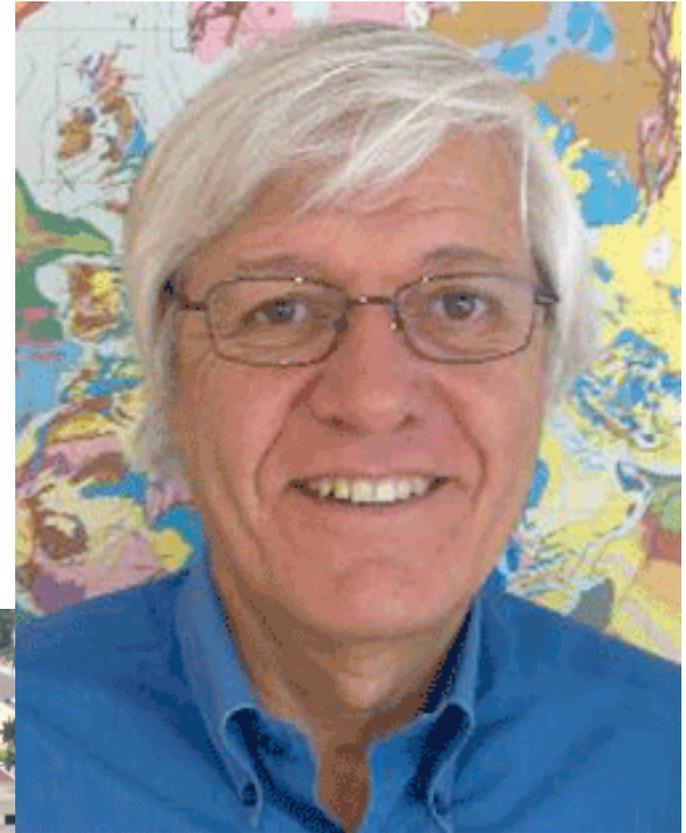


*En mémoire*

Catastrophe de Brétigny, 17 juillet 2013

**Dan GERMIQUET (1949-2013)**  
Chef Géologue d'IMERYS



Une approche multi-échelle des  
minéraux industriels: les relations  
structure-propriétés

Carrière de talc de Trimouns (09)



Carrière d'andalousite de Glomel (22)



## Des usages variés:

- La céramique,
- Le verre,
- Les fours industriels,
- Le bâtiment,
- Les travaux publics,
- Le papier,
- La cosmétique,
- La pharmacie,
- Le traitement de l'eau
- L'agriculture,
- L'automobile,
- Le médical,
- L'électronique

Gyp  
Maison : 150 t  
Arg Carb

Tc Carb  
Voiture:150 kg  
Kaol

Tc Carb  
Peintures:50 %  
Tc Sil

Carb Arg  
Papier : 50 %  
Kaol Tc

Kaol Tc  
Céramiques:100 %  
Sil Feld Arg

Sil  
Verres : 100 %  
Carb Feld

Arg: argiles  
Carb: carbonates  
Feld: feldspath  
Gyp: gypse  
Kaol : kaolin  
Sil : "silice"  
Tc: talc

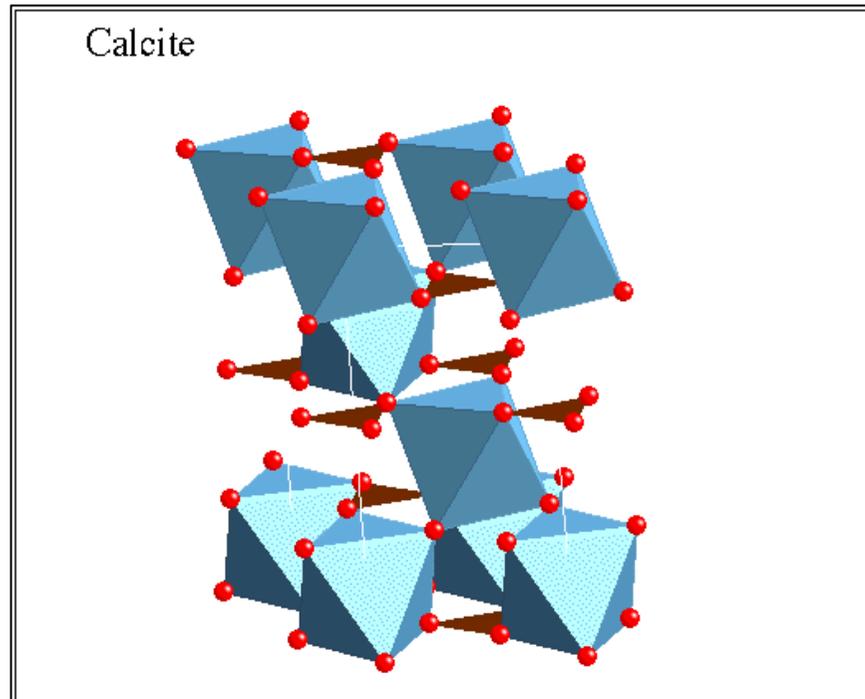
Des minéraux industriels  
ubiquistes dans notre  
environnement

# Des ressources sur le territoire national



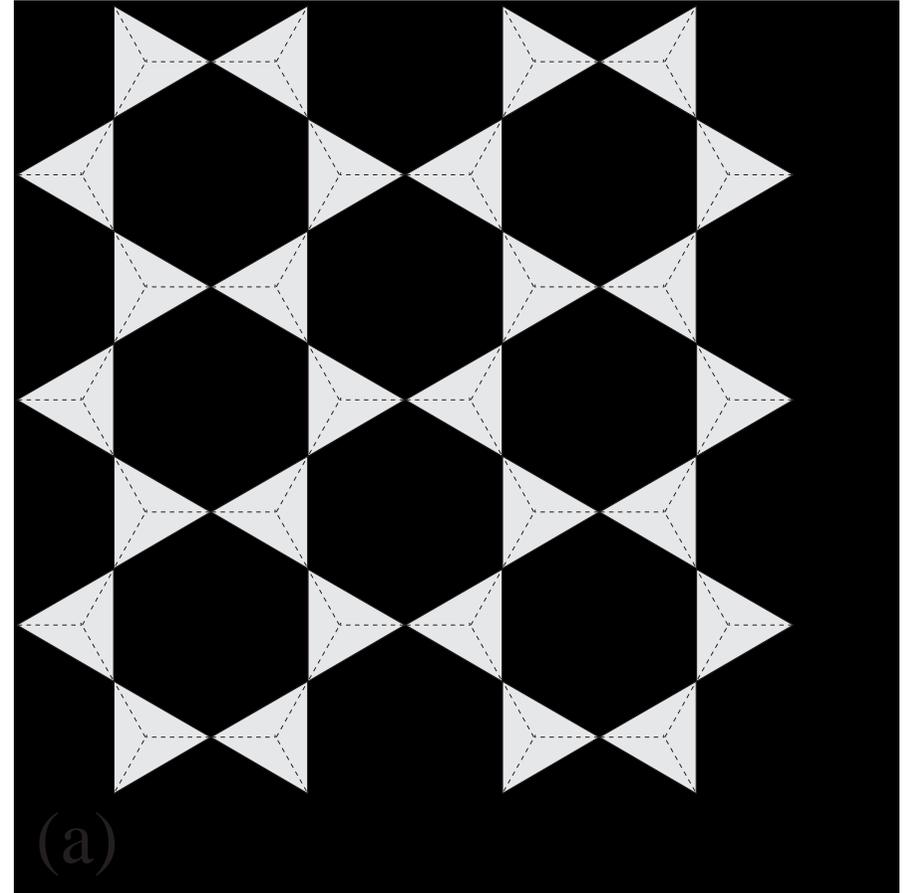
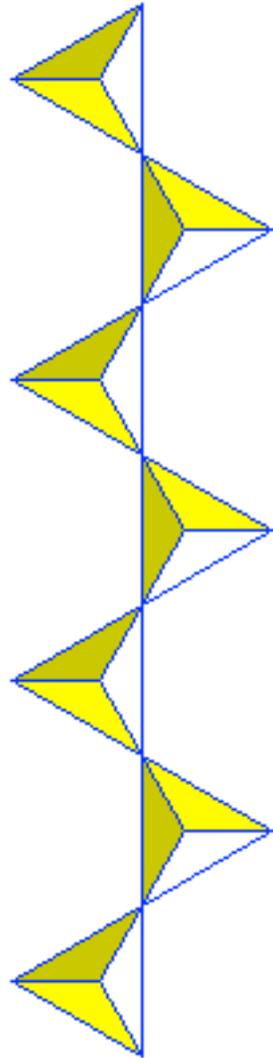
# La structure des minéraux: un lego

- Les processus à l'échelle atomique: l'approche polyédrale réconcilie vision structurale et chimie des minéraux
- Quelques minéraux industriels: leurs propriétés cristallochimiques

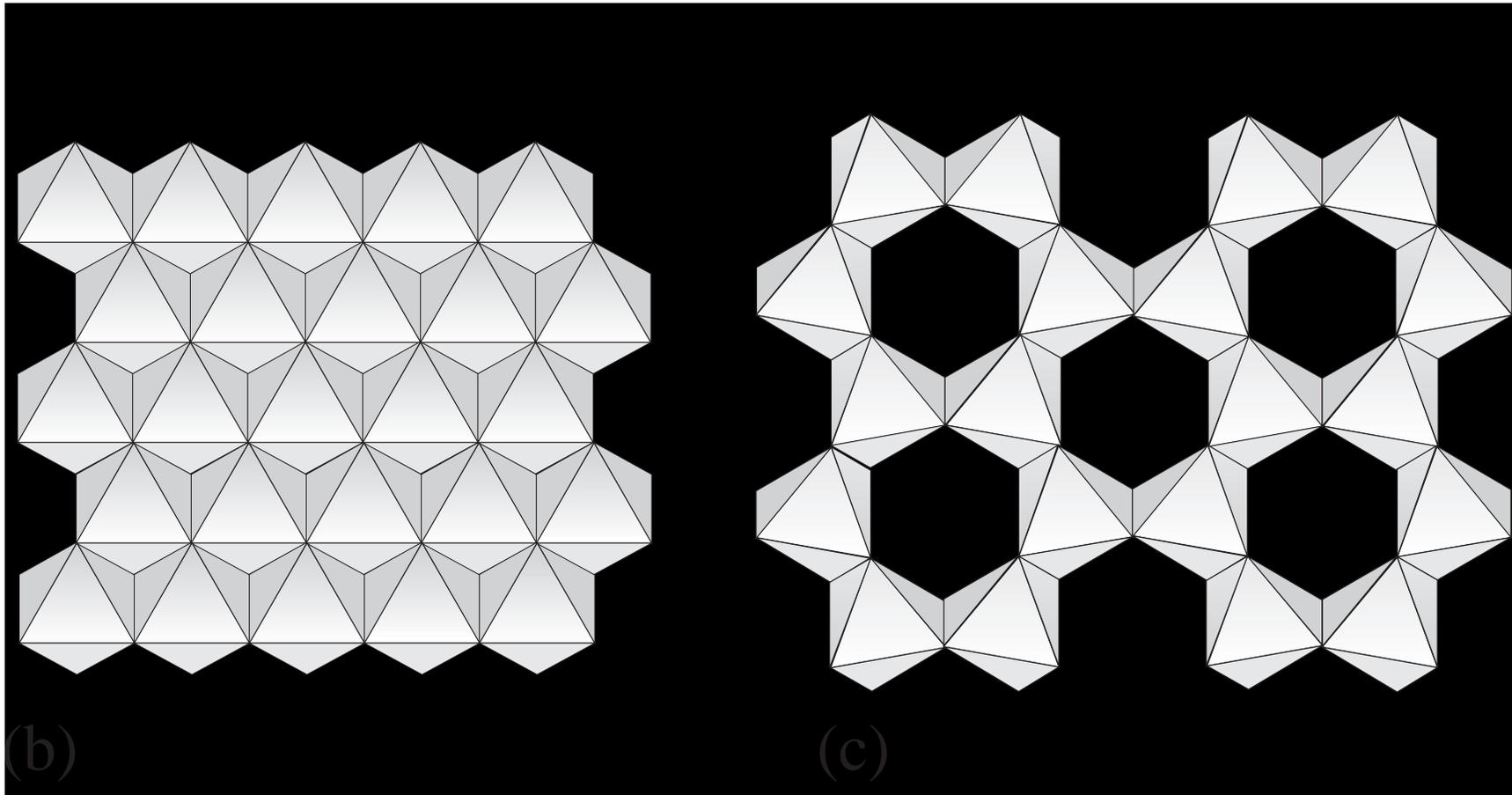


- La calcite,  $\text{CaCO}_3$
- Groupements plans  $\text{CO}_3^{2-}$
- Octaèdres  $\text{Ca}^{2+}$  ne partageant entre eux qu'un sommet, les voisins O appartenant aux groupements carbonates.

Groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  plans



Polymérisation des tétraèdres silicatés : 1D, 2D  
Conséquence des répulsions entre cations



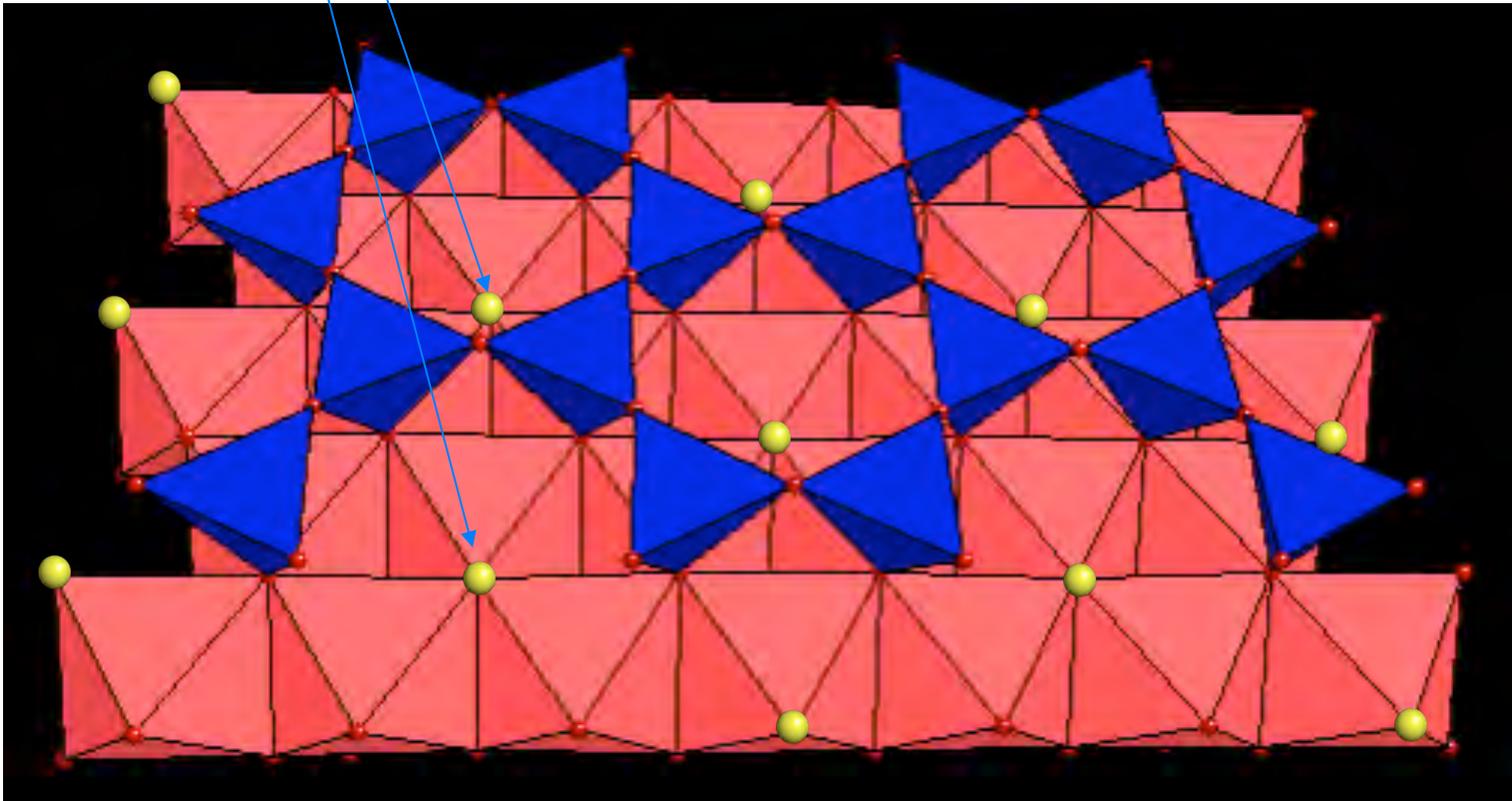
Couche octaédrique décrite selon l'environnement des atomes O, dans le respect des lois de Pauling:

- Couche trioctaédrique, arrangement hexagonal plan avec trois cations divalents autour d'un voisin O ;
- Couche dioctaédrique avec deux cations trivalents autour d'un voisin O. Le site vacant est plus grand que les sites octaédriques: relaxation liée aux répulsions entre cations.

# Phyllosilicates: greffage entre couches

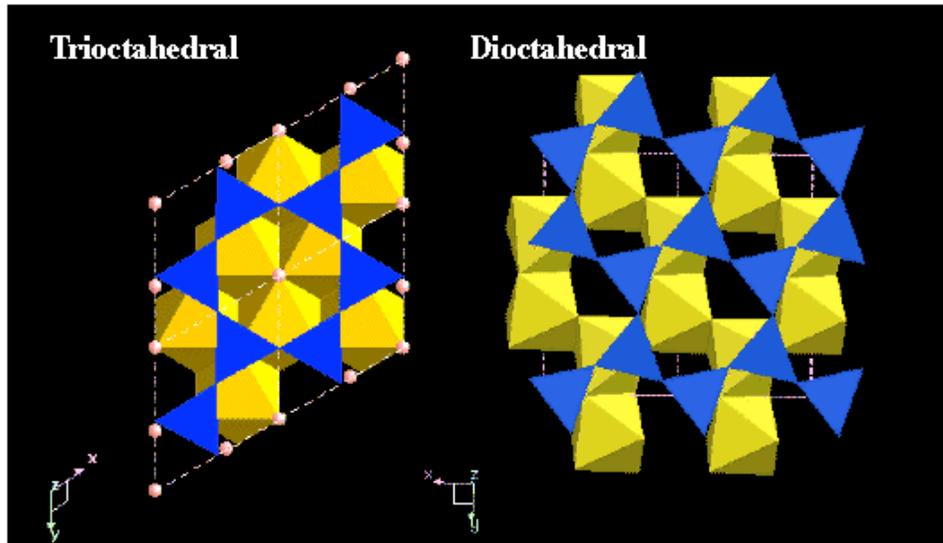
Couches tétraédriques liées aux couches octaédriques

1 groupe (OH) localisé au centre des anneaux T (pas de O apical)

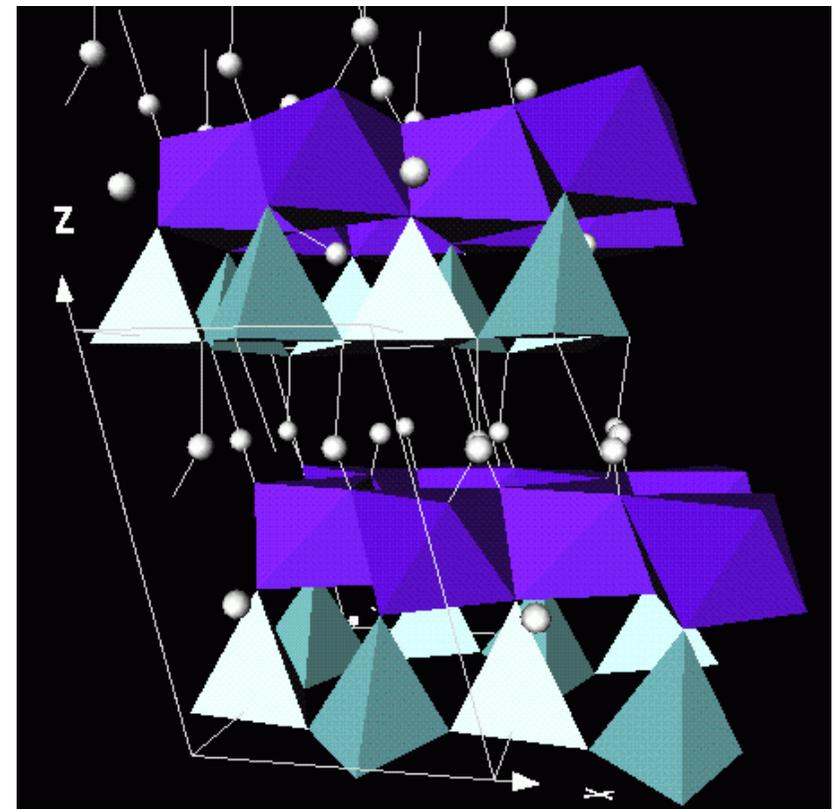


Exemple : serpentine,  $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$

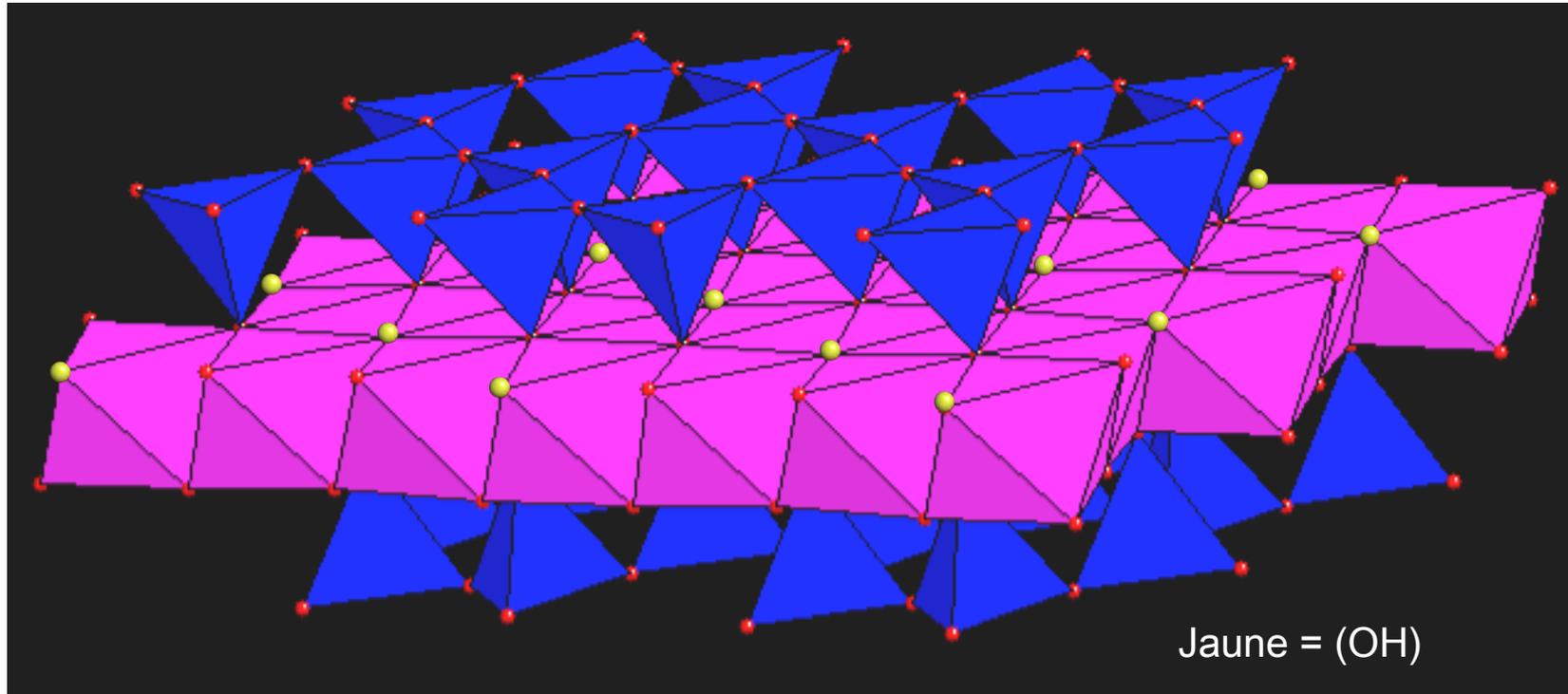
# Kaolinite, $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$



- Distorsion de la couche tétraédrique : arrangement ditrigonal.
- Désaccord de taille entre les couches octaédriques et tétraédriques.
- Liaison H entre les feuillets.



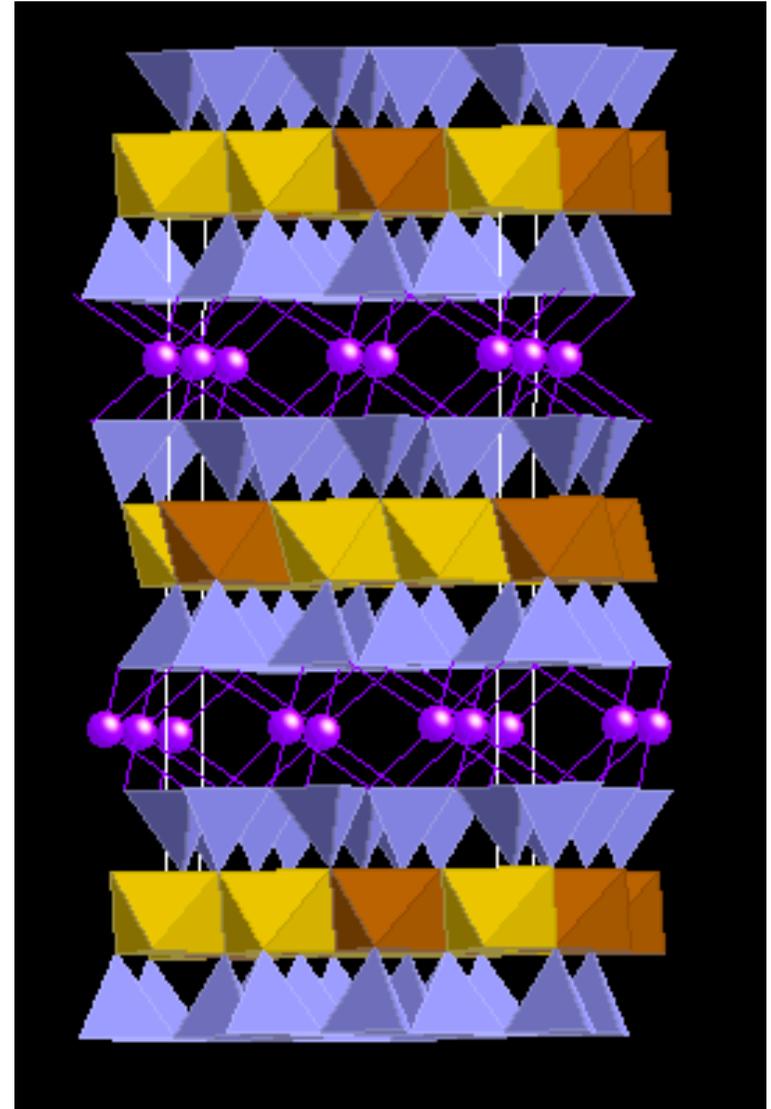
# Talc, $\text{Mg}_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$



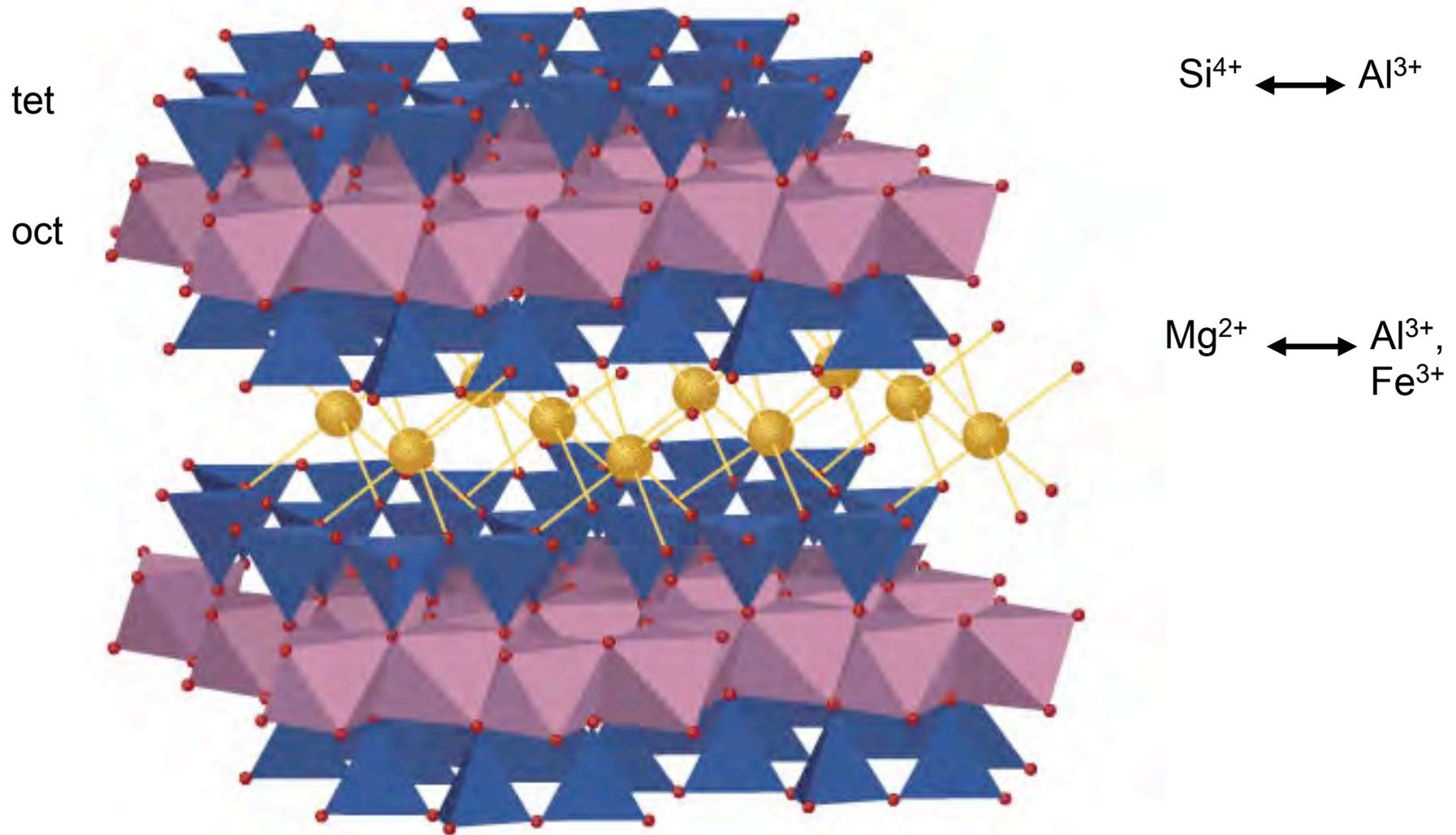
Trois couches: une couche octaédrique (Mg) associée à deux couches tétraédriques  
Donc morphologie plane  
Feuillets neutres, O pontants = minéral hygrophobe

# Micas (muscovite Al, phlogopite Mg)

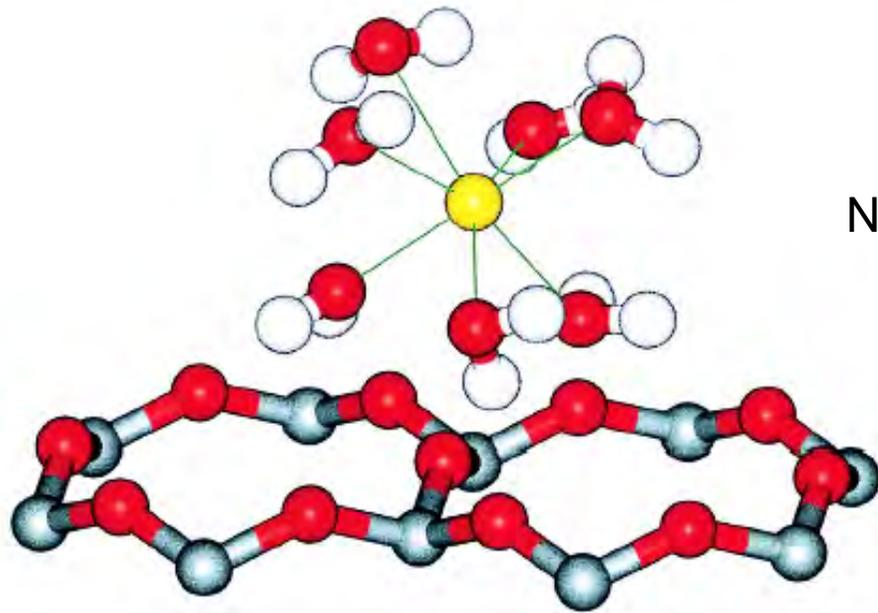
- Si remplacé par  $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+$
- K assure liaisons entre feuilles: grands cristaux



# Substitutions : des déficits/excès de charge

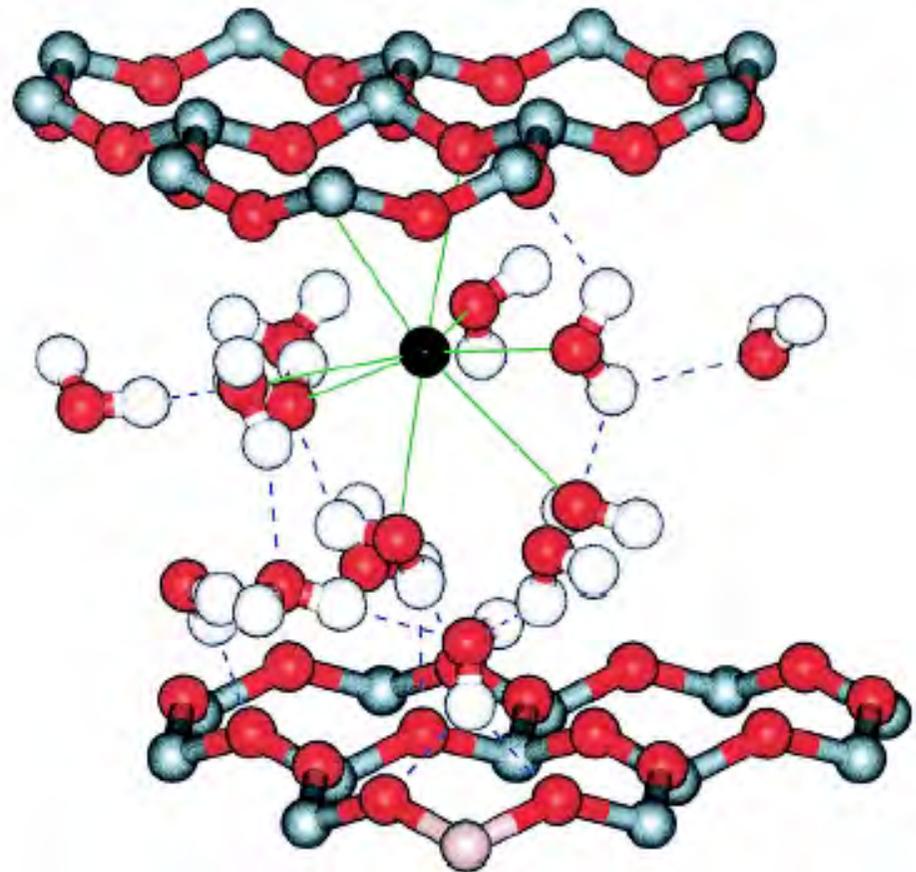


The molecular structure of smectite clays consists of 2 silicon-centered tetrahedral layers (blue) and one aluminum octahedral layer (purple) form crystalline sheets.



$\text{Na}^+$

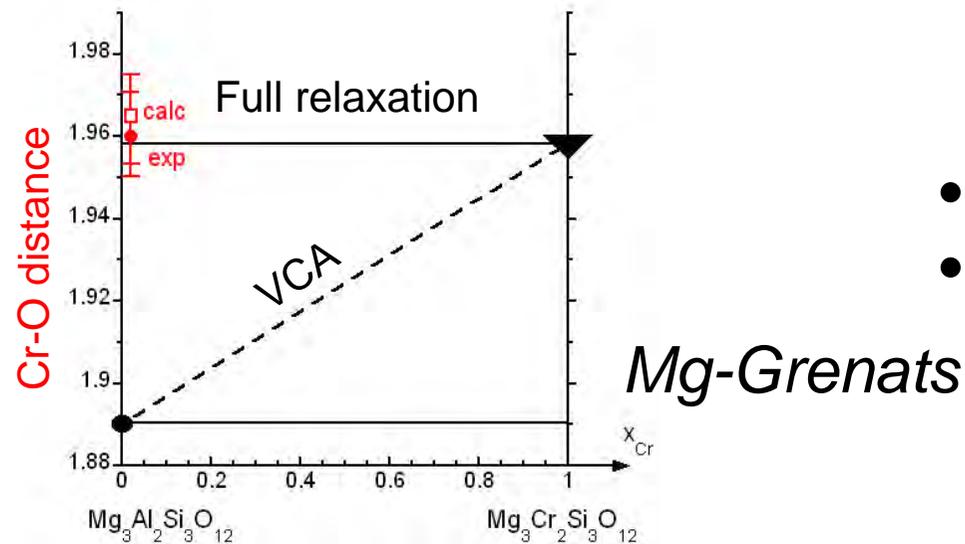
Les cations échangeables  
dans les argiles



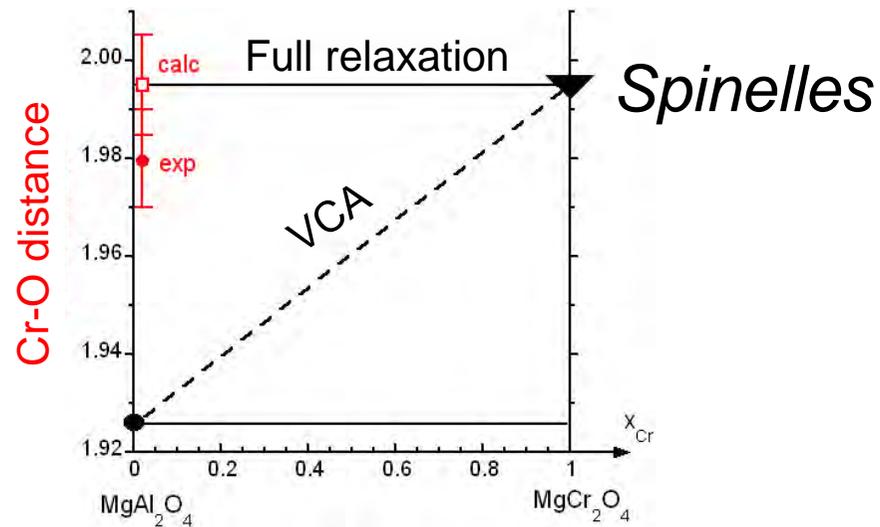
$\text{K}^+$

# Rôle structural des impuretés dans les cristaux

Comparaison diffraction/spectrométrie d'absorption X.



*Mg-Grenats*



*Spinelles*

- Remplacement Al-Cr<sup>3+</sup>
- L'approximation du cristal virtuel (ou Loi de Végard) ne permet pas de décrire les structures réelles.
- Cristal virtuel = vision statistique des micro-environnements réels.
- Mais utilité opérationnelle de la loi de Végard.

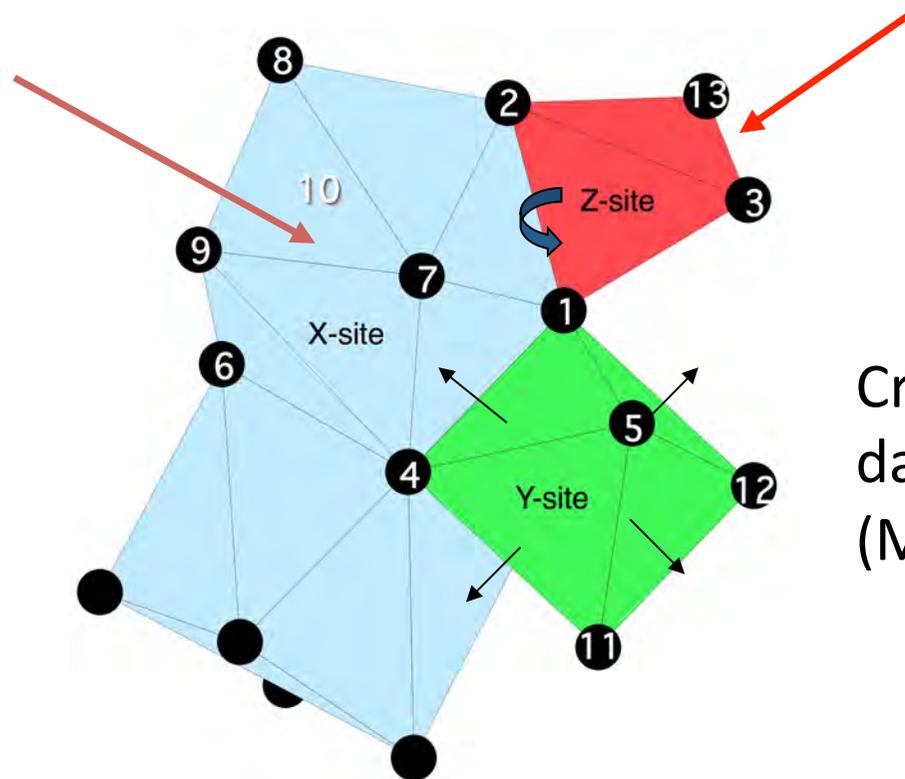
(Juhin et al., 2007).

# Rôle structural des impuretés (2)

La conséquence : déformation (radiale et angulaire) du réseau cristallin, nécessaire pour accommoder la substitution : affecte également les seconds voisins.

déformations des polyèdres les plus déformables

Rotation des polyèdres les moins déformables

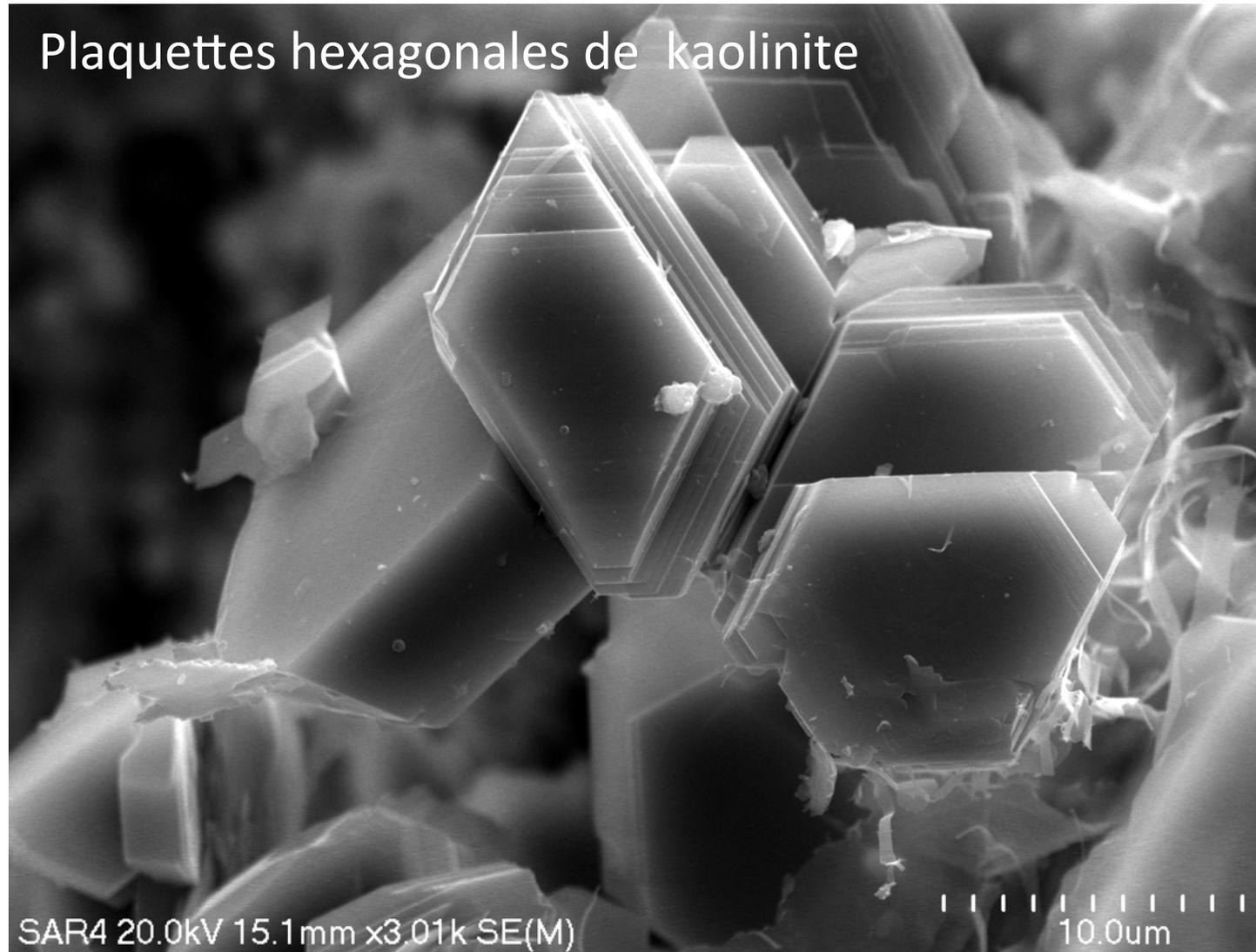


Cr<sup>3+</sup> remplaçant Al<sup>3+</sup> dans le grenat pyrope (Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)

(Juhin et al., 2008).



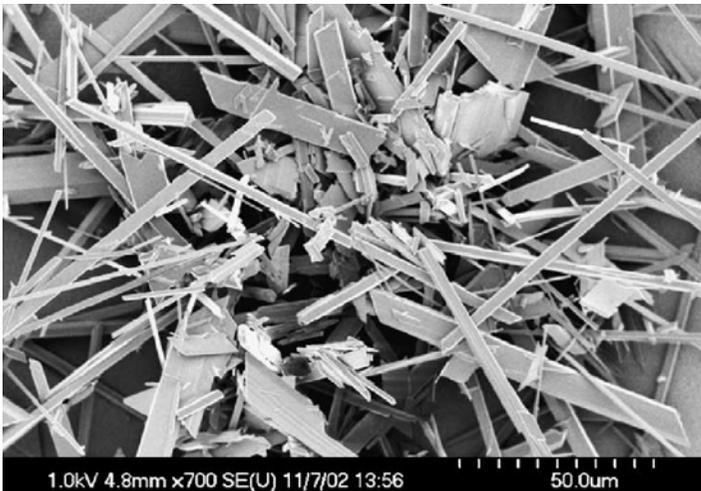
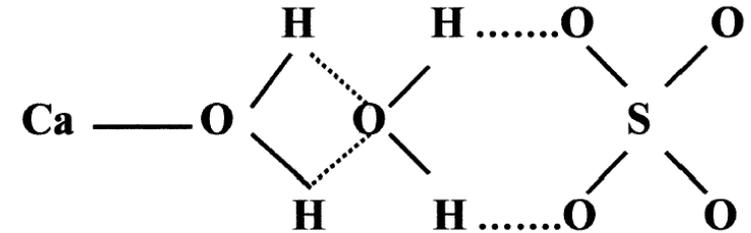
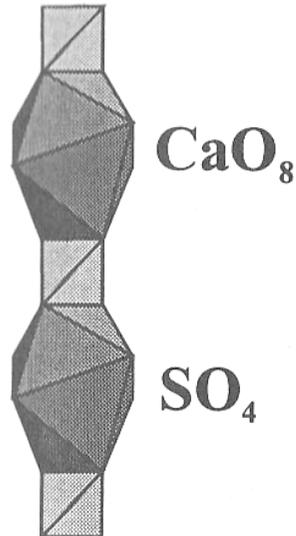
## 2. Contrôle de la morphologie



# Le gypse: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



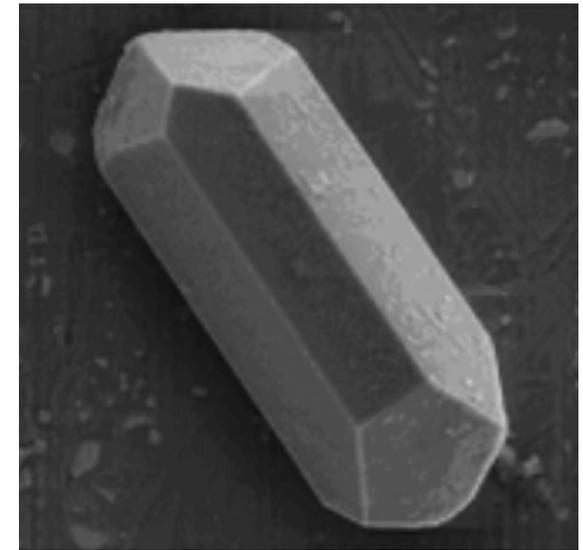
a



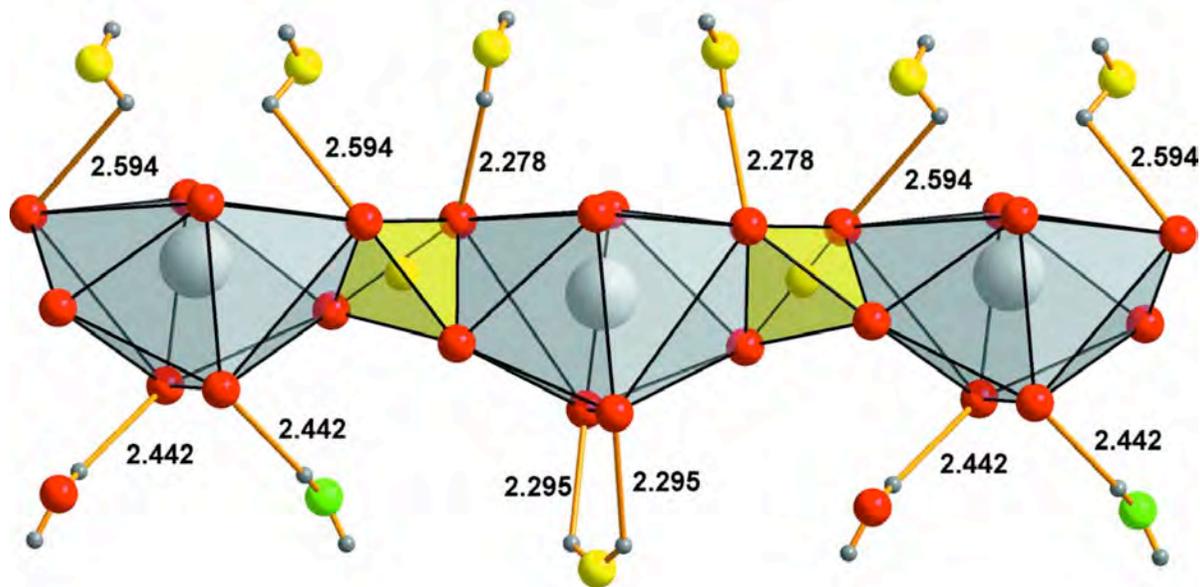
- Unité de base: des chaînes où alternent groupes  $(\text{SO}_4)^{2-}$  et sites  $\text{Ca}^{2+}$  (en coordinence 8).
- Clivage 2D guidé par liaisons H.
- Morphologie en aiguilles

# Bassanite: $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

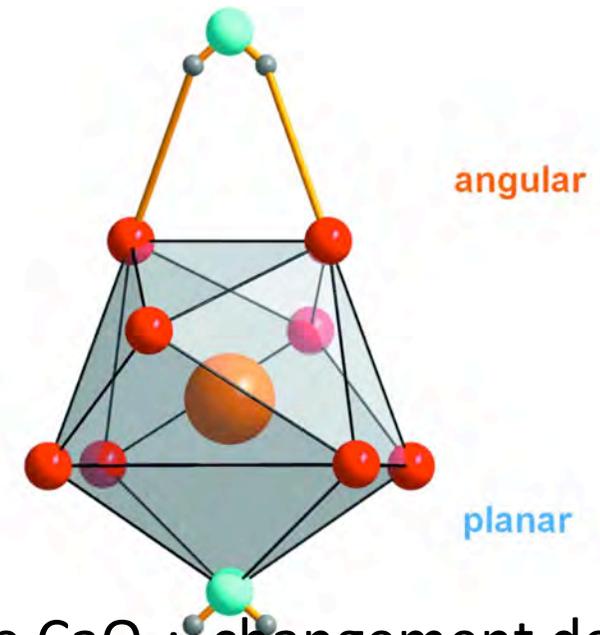
Matériau nano-poreux avec canaux de 4Å parallèles à [001] ( $\text{H}_2\text{O}$ )



Bio-bassanite



Molécules d'eau et chaînes selon [001]



Site  $\text{CaO}_9$ : changement de coordination/gypse



Cristaux géants de gypse (Naica, Mexique)

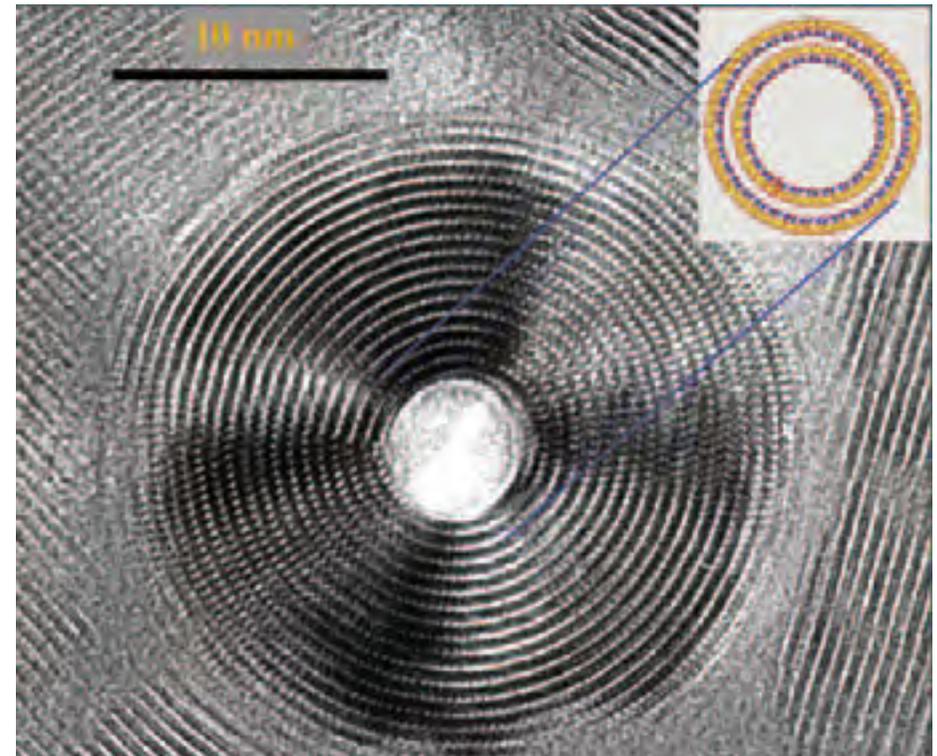
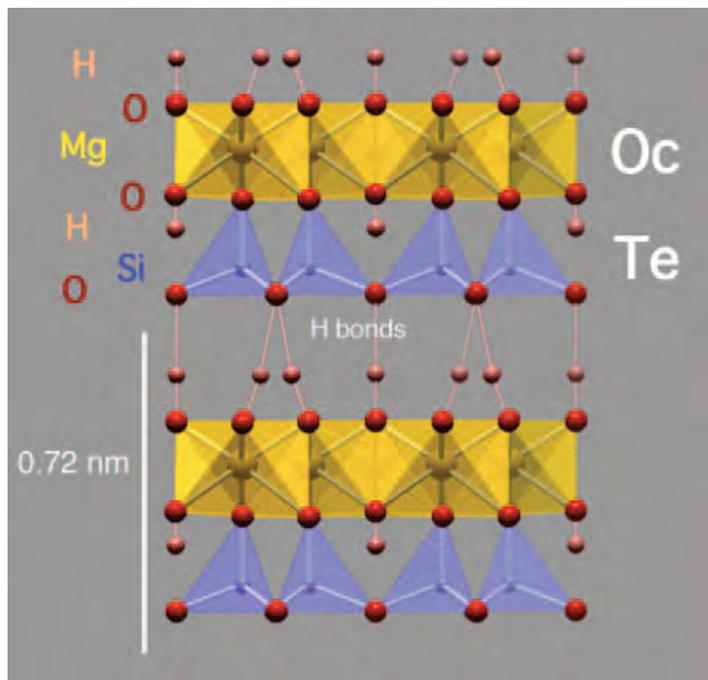


Faciès aciculaire de nanocristaux de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): agrégats auto-assemblés à partir de monocristaux de bassanite ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ )

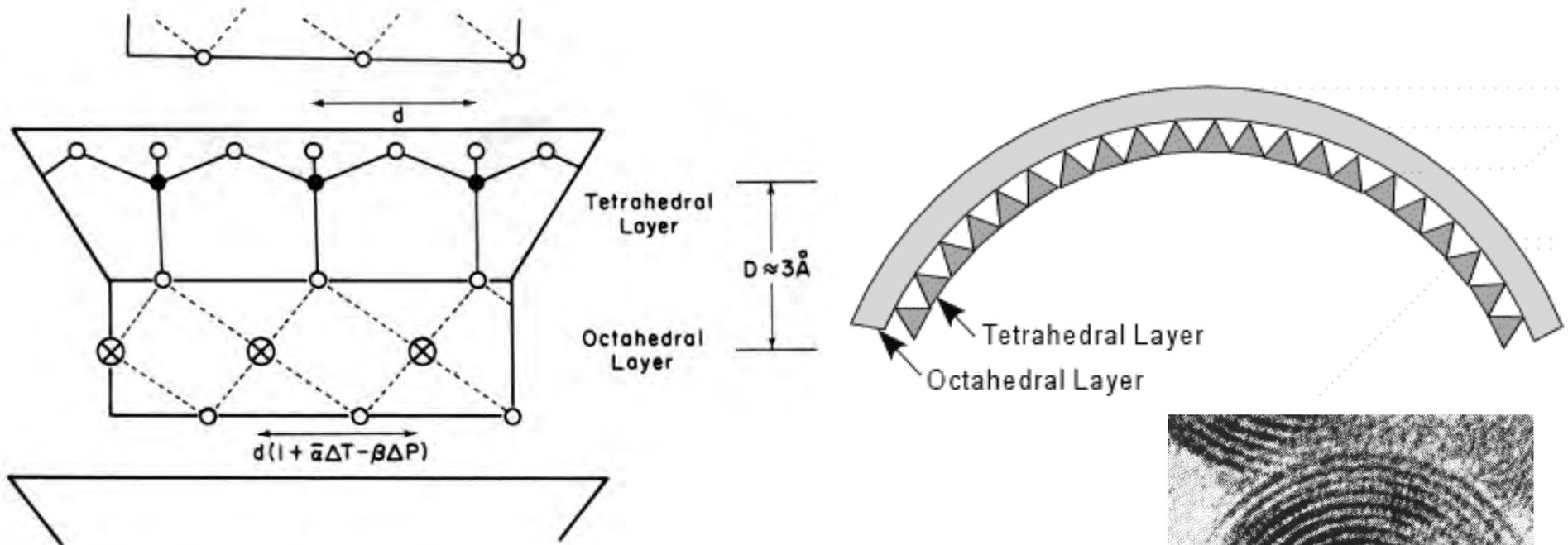
# Le chrysotile: une des formes d'amiante



Le chrysotile, variété de serpentine, est une amiante à fibres courtes, qui a été utilisée pendant des siècles.

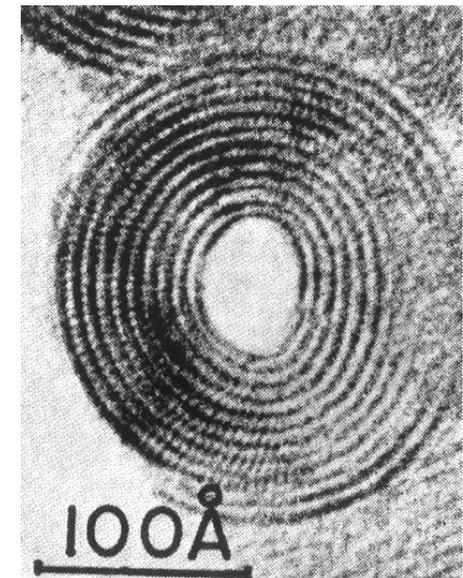


# Expansion thermique du feuillet octaédrique: un effet "bilame"

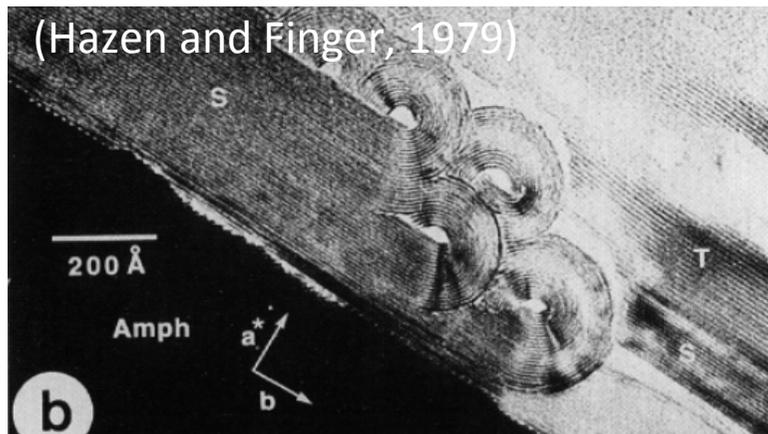


- Haute T (+  $\text{Fe}^{2+}$ ) = expansion des sites octaédriques
- Enroulement autour des couches T du chrysotile

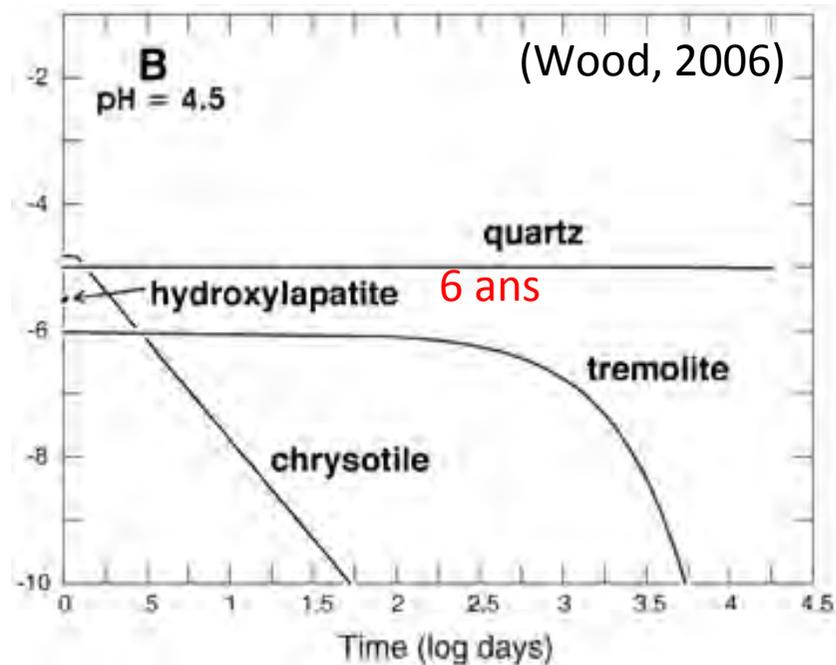
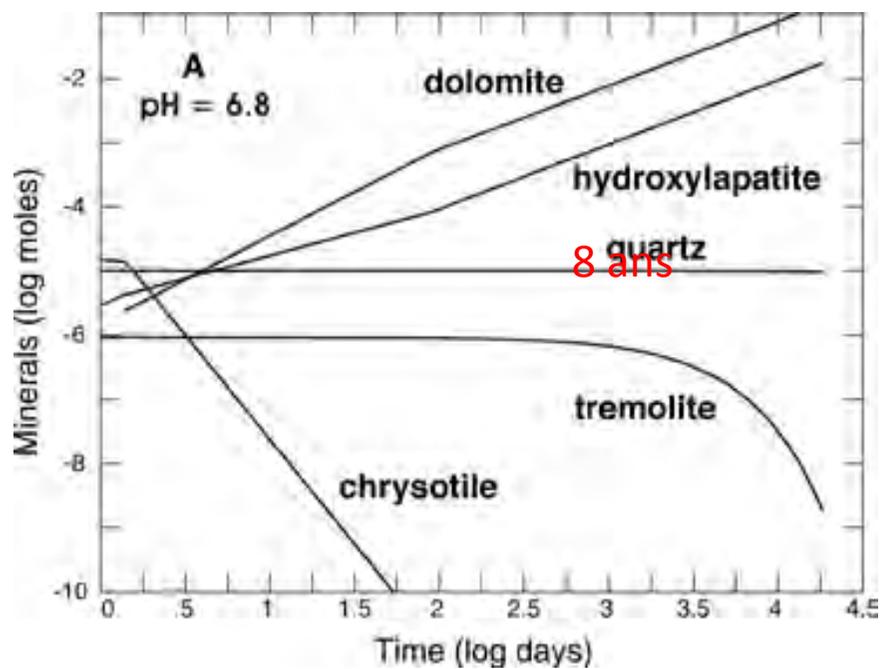
(Hazen and Finger, 1979)



(Hazen and Finger, 1979)



## Transition serpentine-chrysotile

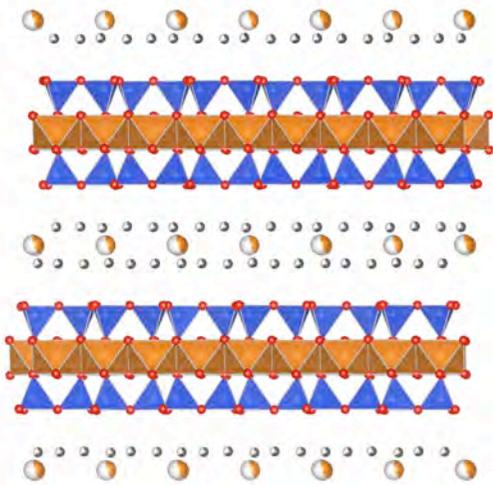


Dissolution d'un mélange chrysotile, trémolite et quartz dans des liquides biologiques simulés: la couche octaédrique du chrysotile est dissoute plus rapidement que pour d'autres minéraux silicatés.

# Texture des argiles et mécanismes d'exfoliation: la vermiculite

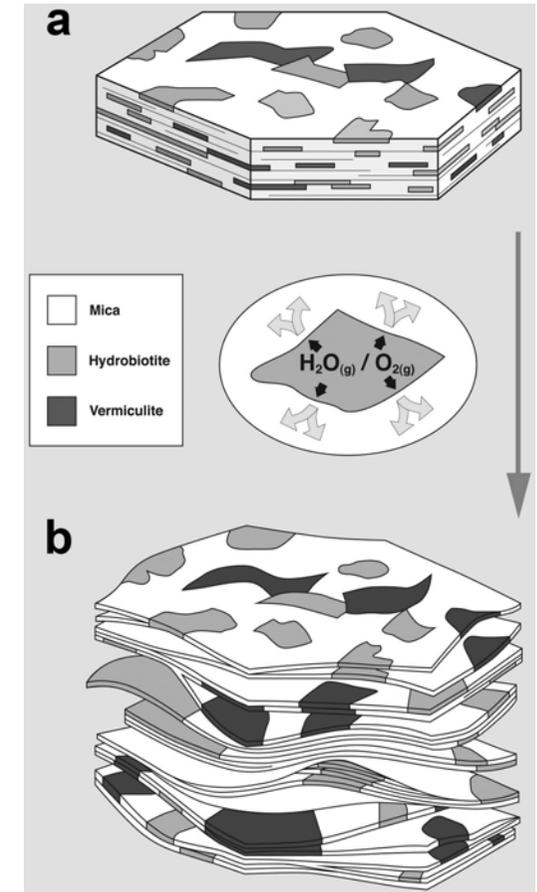


# Structure et texture de la vermiculite



Altération de micas:  $K^+$  interfoliaire est remplacé par des cations solvatés ( $Mg^{2+}$  mais aussi  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ...)

Exfoliation : départ de l'eau de l'espace interfoliaire, bloqué par l'intercroissance entre les phases d'altération du média et aussi par les défauts de croissance qui interrompent l'espace interfoliaire.

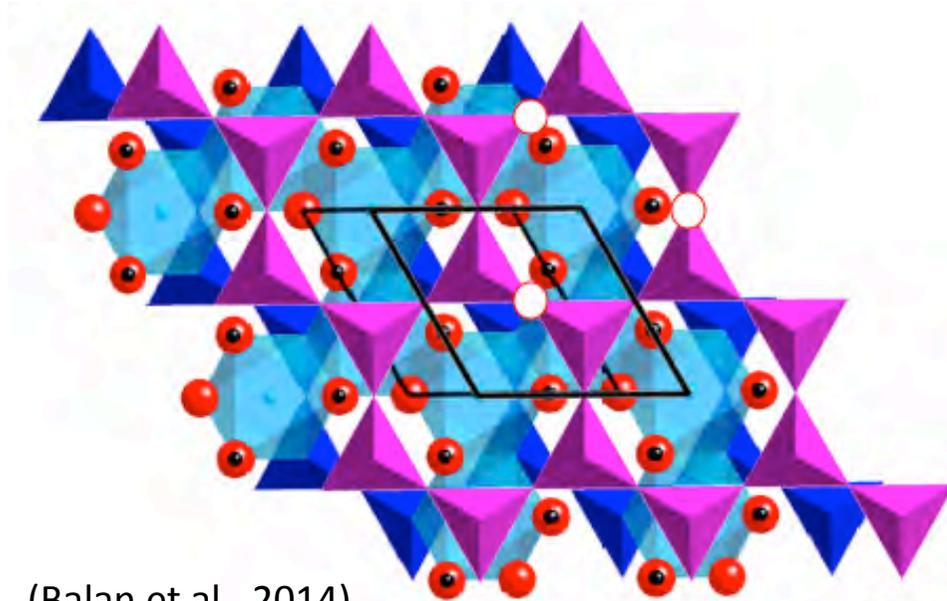


# Quelques usages de la vermiculite exfoliée

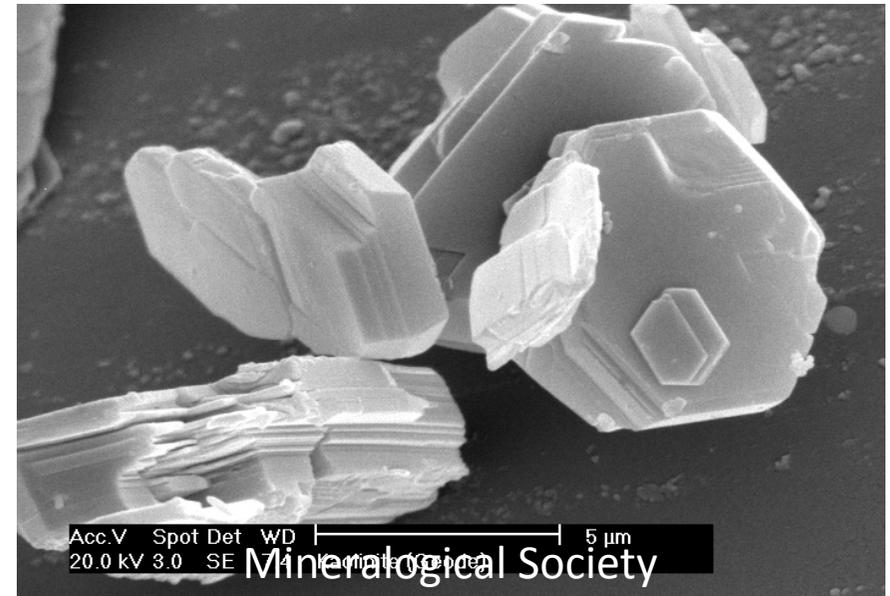
- Faible densité. Isolation thermique à haute température (fusion à 1350°C), isolation acoustique, ignifugation, réfractaires...
- Capacité de rétention d'eau (environ 350 l au m<sup>3</sup>). Substrats pour agriculture (hydroponie), support de croissance pour les micro-organismes
- Capacité d'adsorption : pesticides, herbicides, fertilisants...



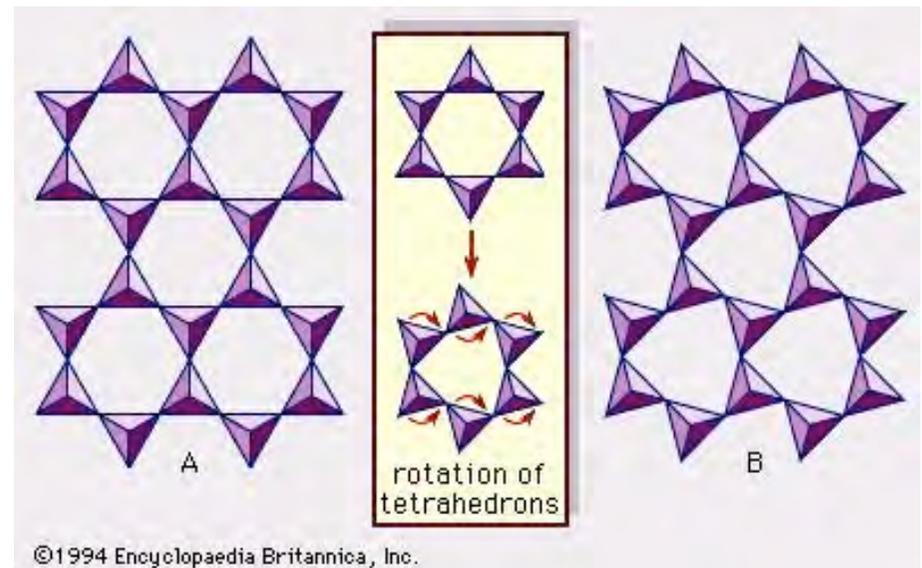
# Kaolinite: un empilement de feuillets



(Balan et al., 2014)



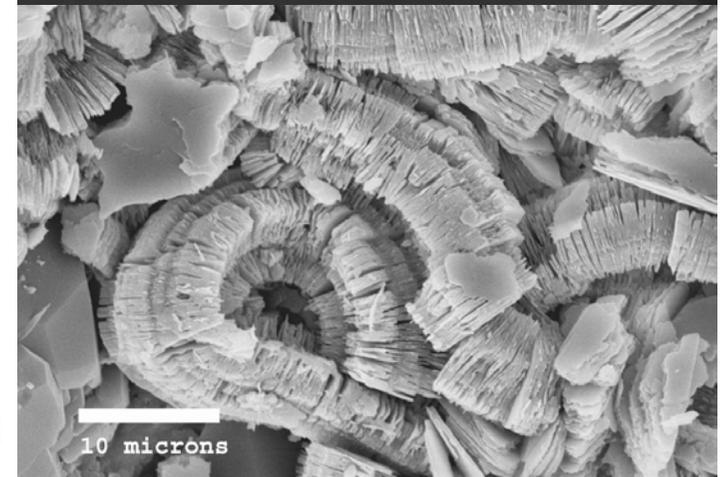
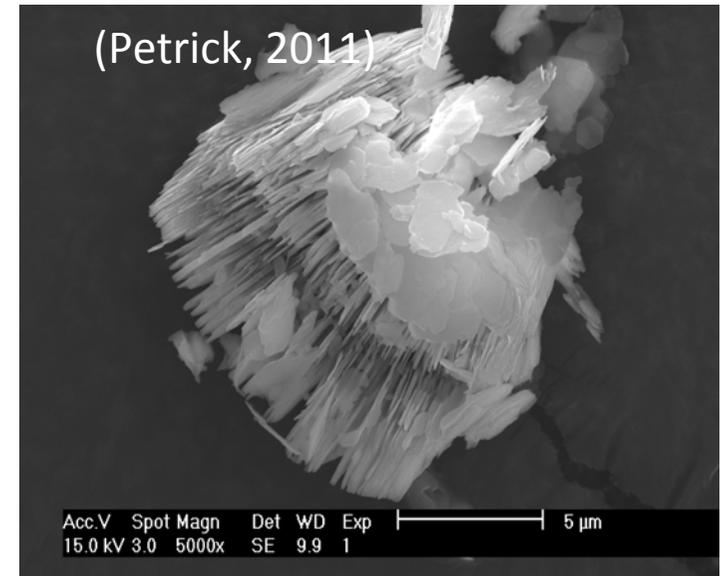
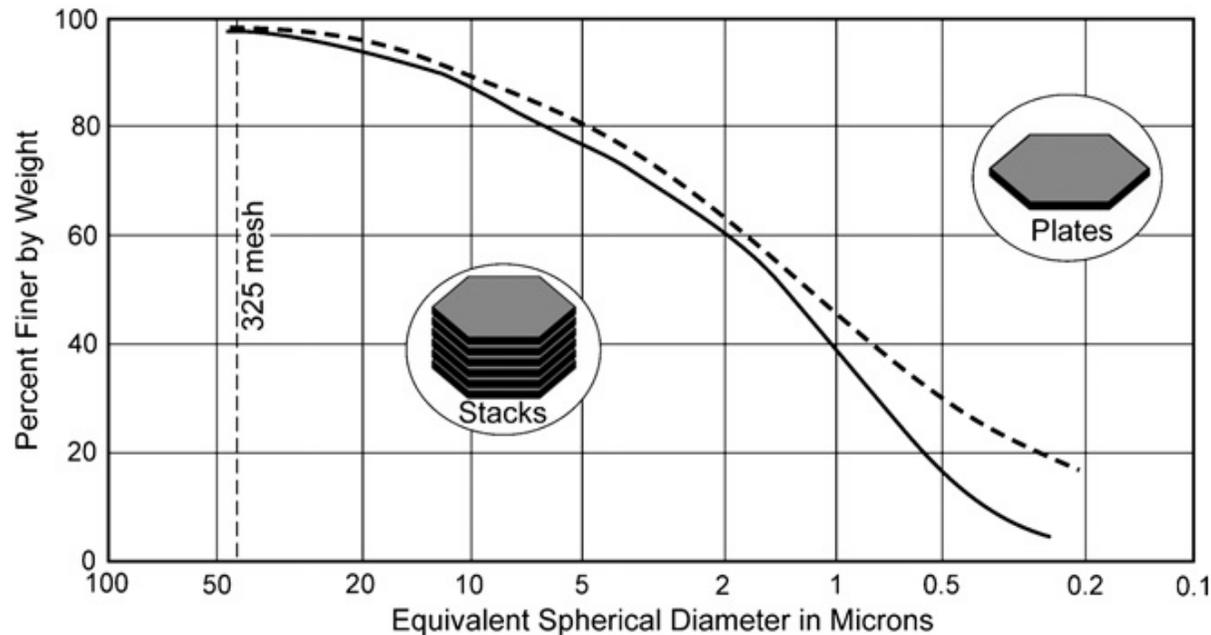
Rotation des tétraèdres ( $9^\circ$ ) pour accommoder la taille de la couche O par rapport à la taille de la couche T.



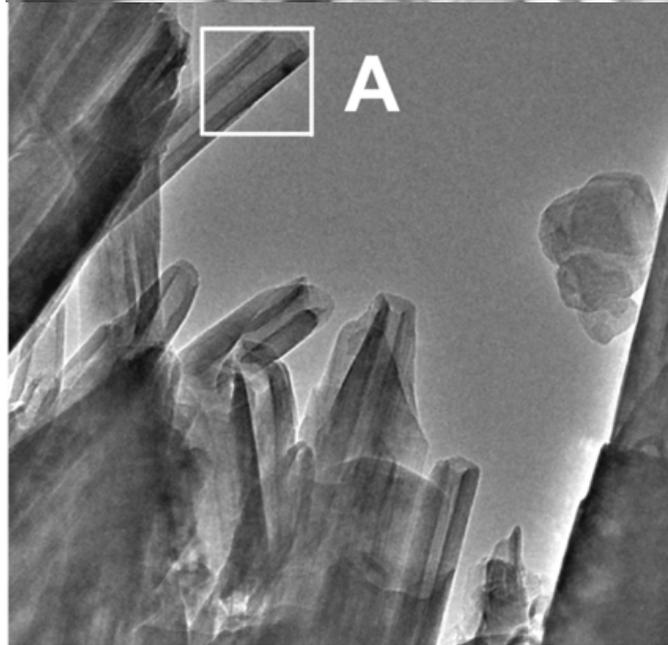
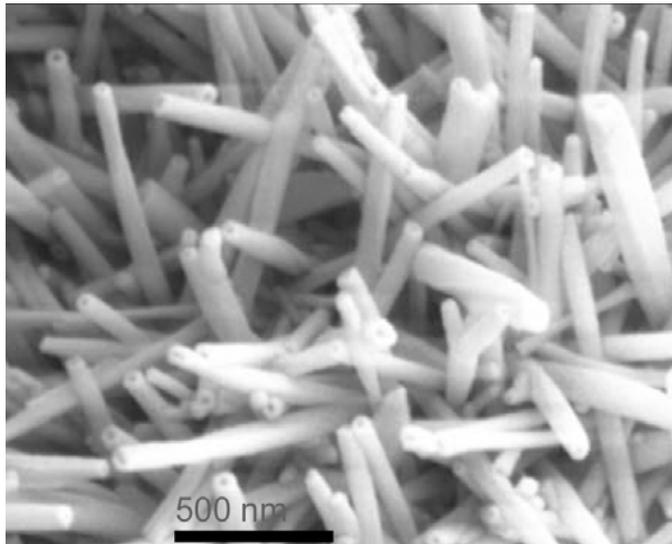
©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.

# Les kaolinites: une grande variabilité morphologique

- Rôle des défauts de croissance et des impuretés ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ...)
- 2D ou 3D: des usages très différents

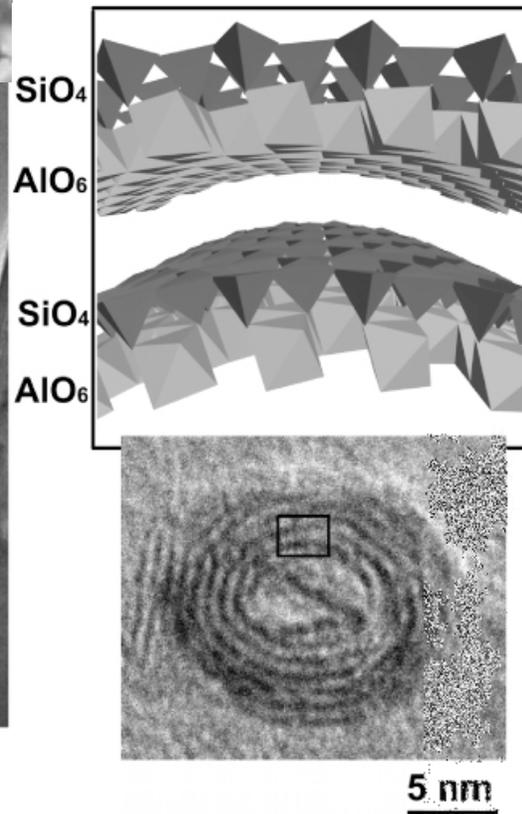
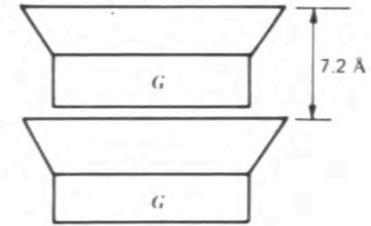
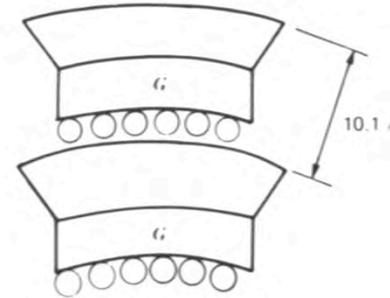


# L'halloysite: des nanotubes



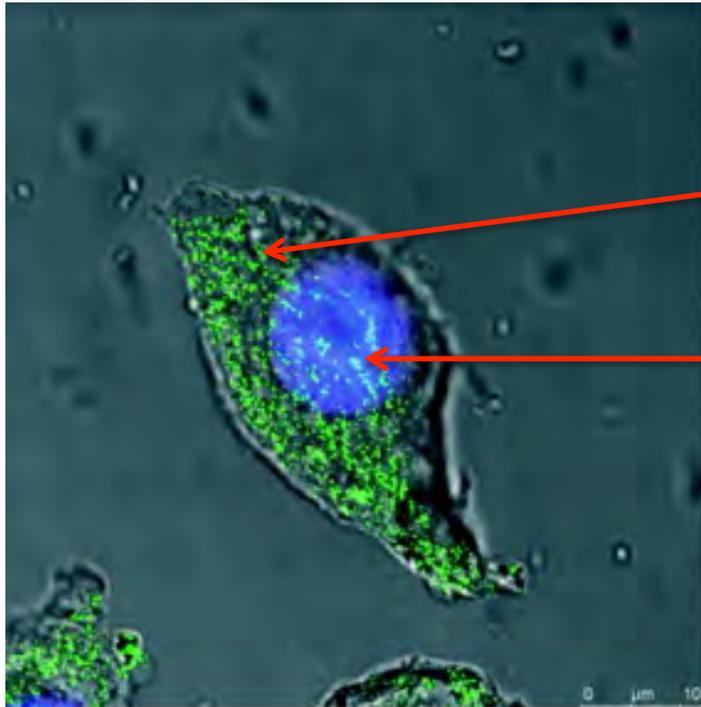
(a)

100 nm



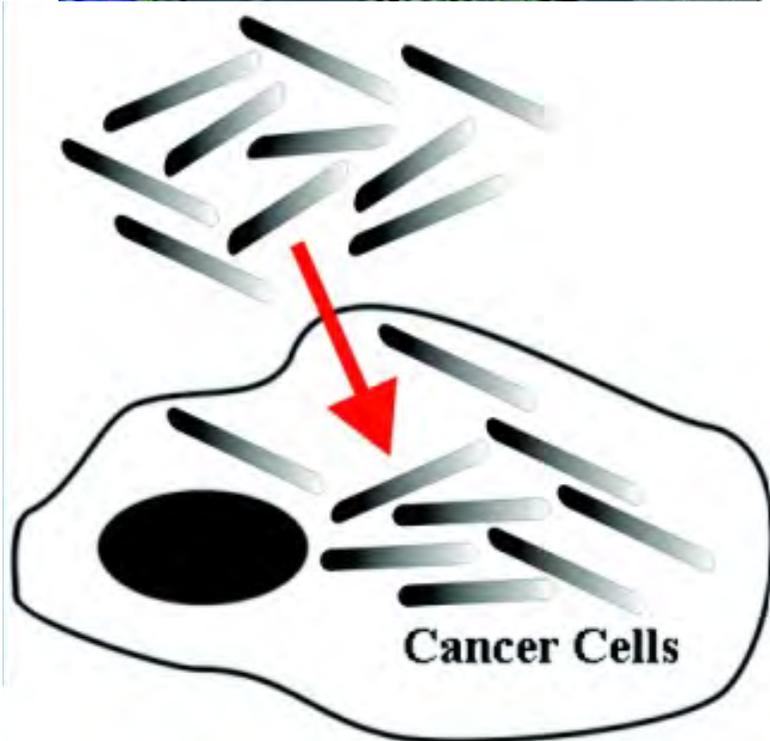
Courbure des feuillets : une façon de minimiser les désaccords entre feuillets T et O, en présence d'eau interfoliaire.

Couche T plus grande que O : tournée vers l'extérieur.



Nanotubes d'halloysite

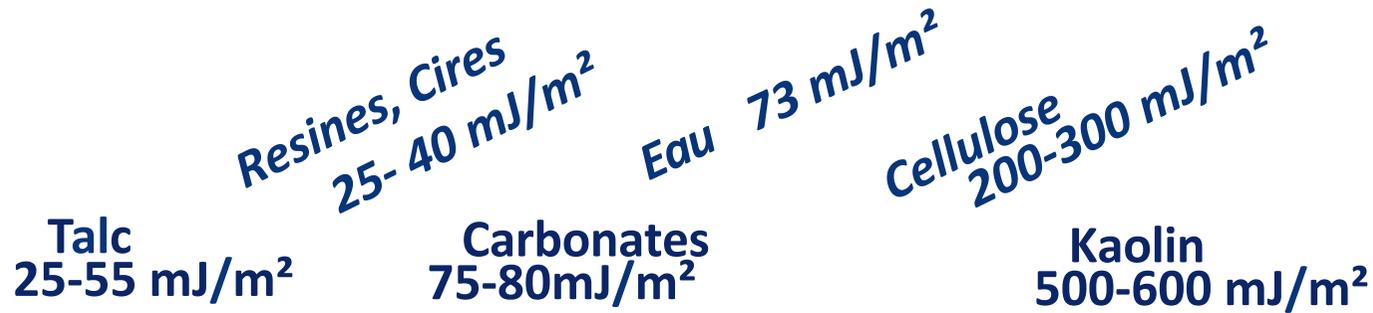
Noyau cellulaire



Des recherches pour une utilisation thérapeutique : vectorisation de médicaments (anticancéreux réactifs : polyphénols).

(Williams et Hillier, 2014)

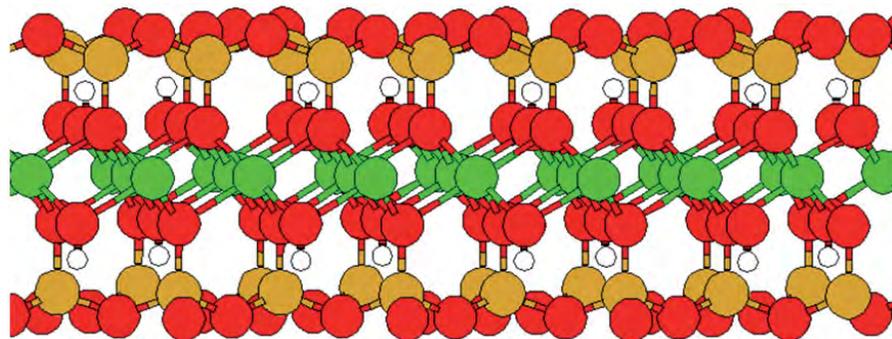
# 3. Les charges de surfaces



Hydrophobe

Energie de surface

Hydrophile

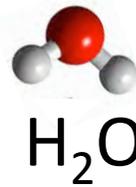


(Geysermans & Noguera, 2009)

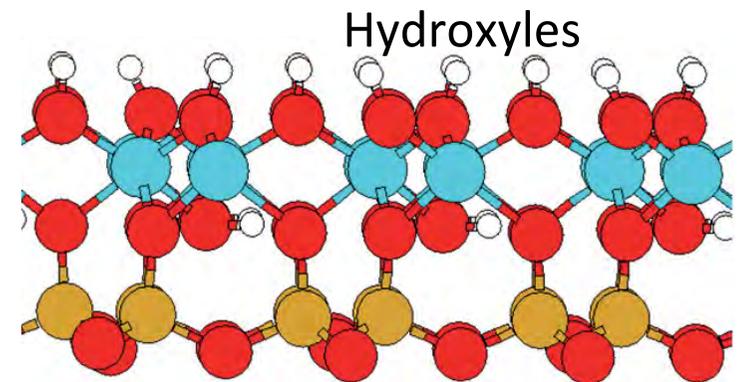
Siloxanes

Talc

Siloxanes



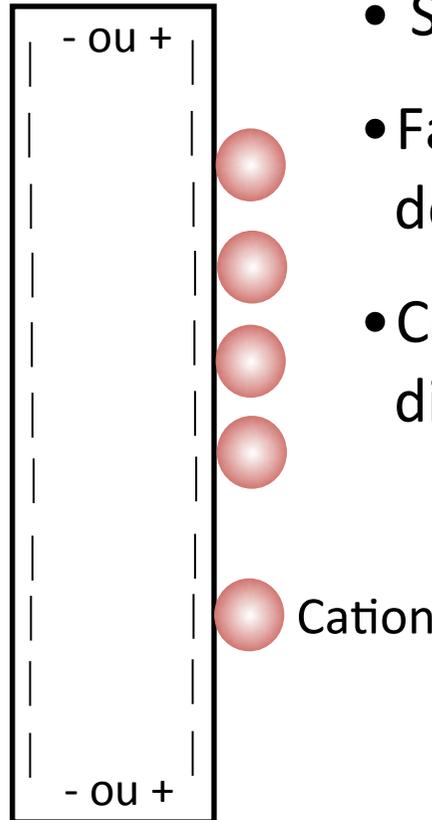
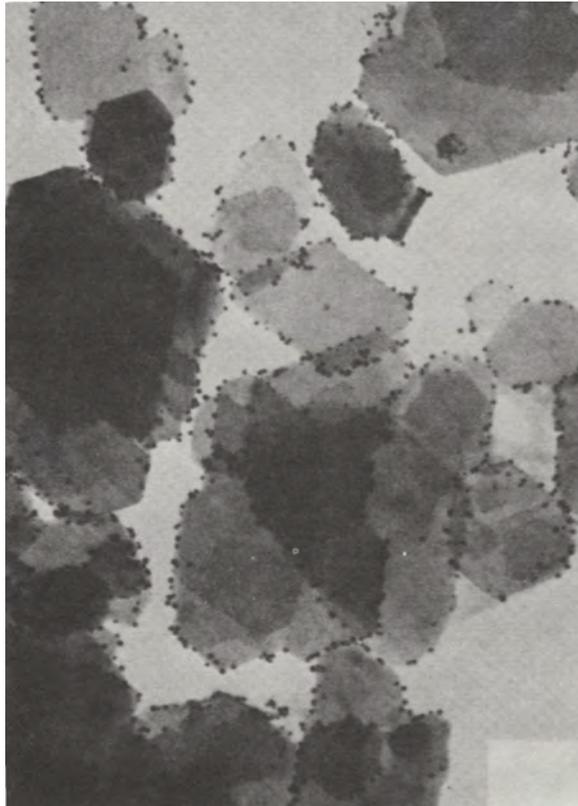
H<sub>2</sub>O



Kaolinite

Siloxanes

# Les charges de surfaces



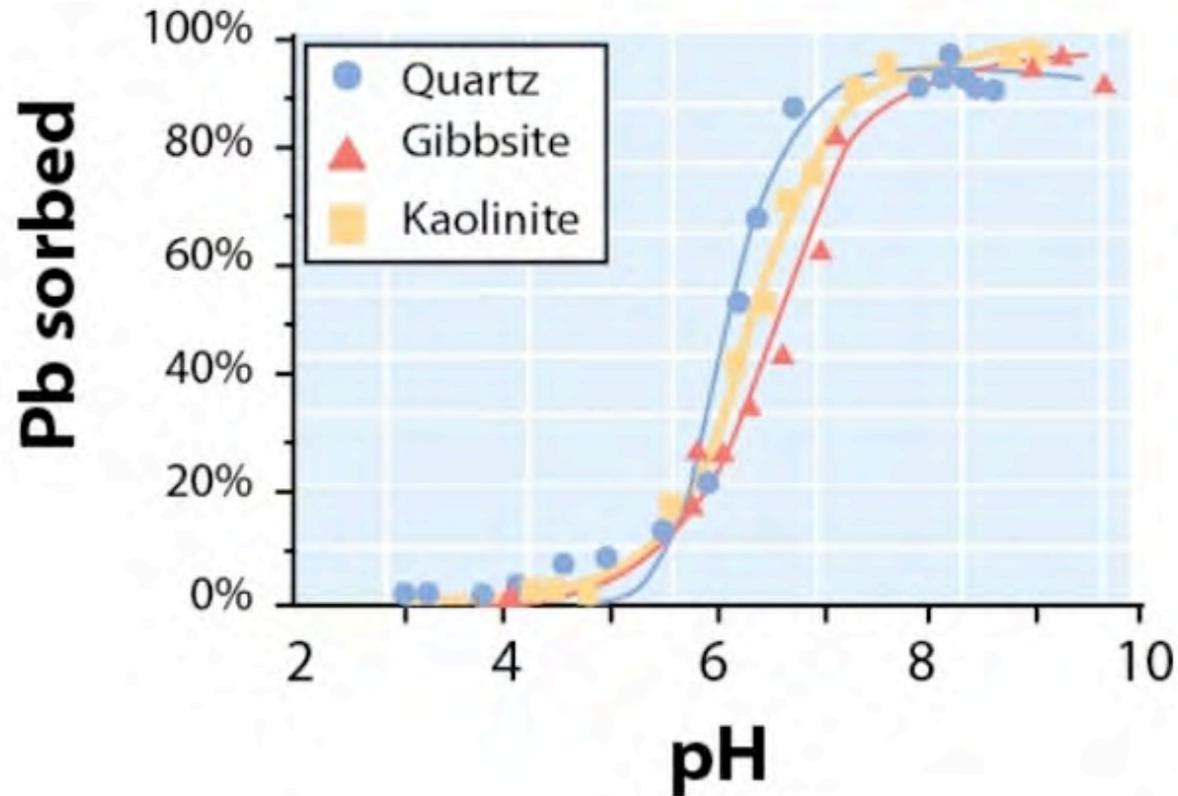
- Surfaces externes : charge  $<0$
- Faces latérales : la charge dépend du pH
- Conditionne floculation, dispersion...

Conditions sèches

Kaolinite et or colloïdal (charge  $<0$ )

(van Olphen, 1991)

# Piégeage des polluants aux interfaces



(Thomson et Goyne, 2012)

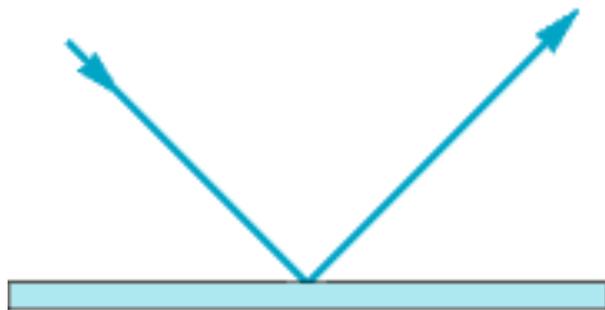
Influence de la protonation de surface

## 4. La blancheur, l'opacité



Brillant

**Specular**



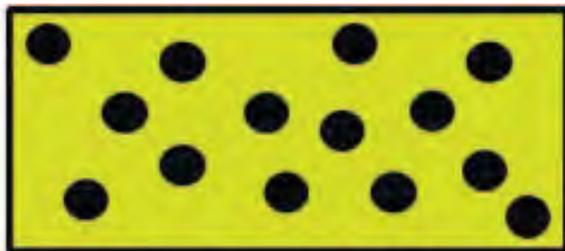
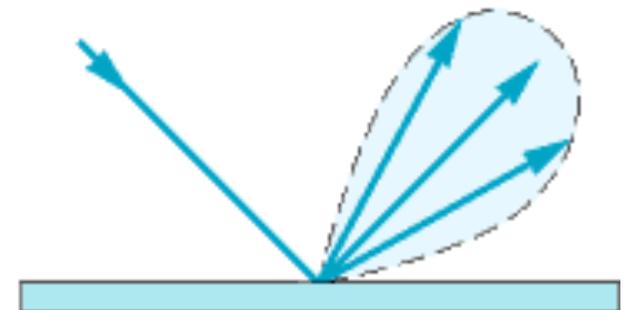
Mat

**Diffuse**

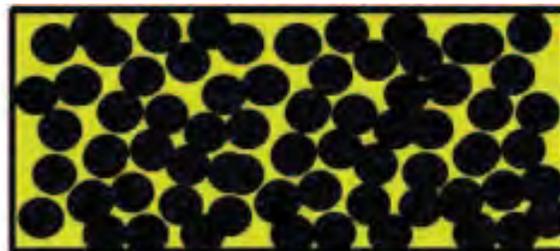


Satiné

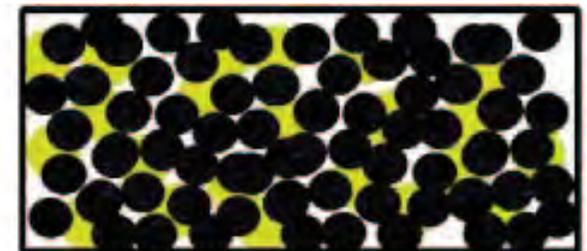
**Spread**



Below CPVC



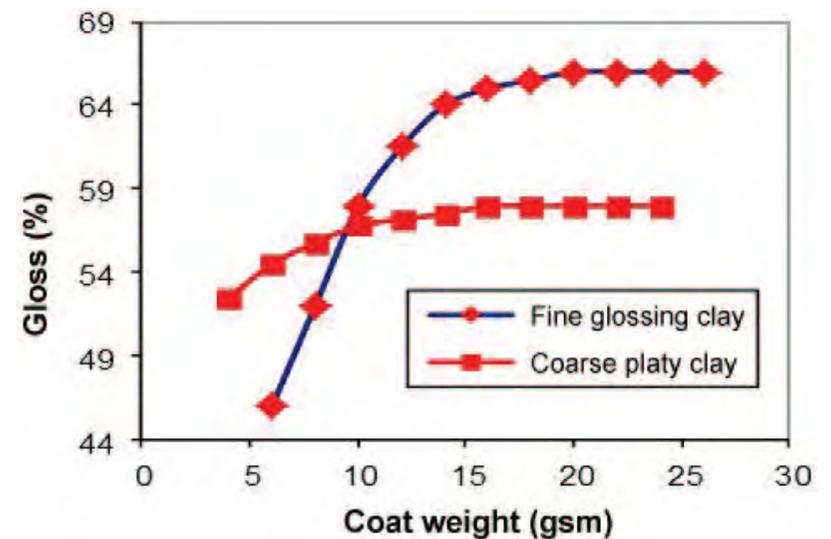
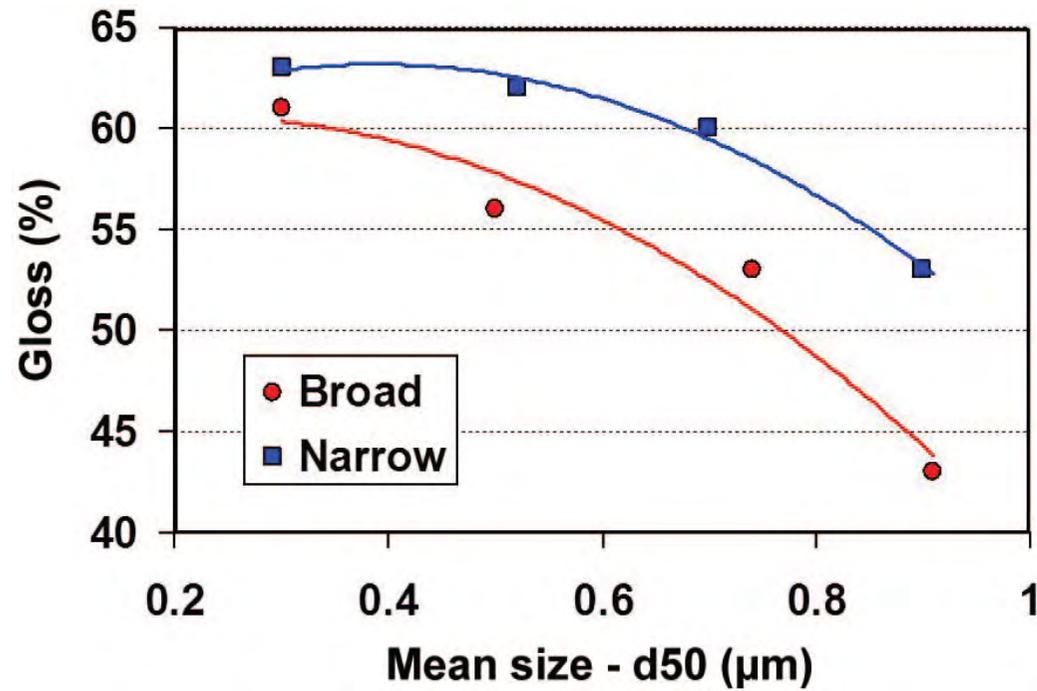
At CPVC



Above CPVC

CPVC: Critical pigment binder concentration

# Influence de la taille et de la morphologie



# Propriétés optiques

Jeu complexe entre réflexion, réfraction, diffusion optique.

Opacité :

$$R = (n_1 - n_0) / (n_1 + n_0)$$

Interface kaolinite-air : 4 %

Interface kaolinite- cellulose  $\ll$  1%

Diffusion optique: la loi de Kubelka–Munk

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

K= coefficient d'absorption (il va varier selon oxyde)

S= coefficient de diffusion optique (il va varier selon taille & forme des particules et nature du milieu)



Feldspaths



$\text{Fe}^{3+}$  dans réseau cristallin

Présence de nanophases d'oxydes ferriques



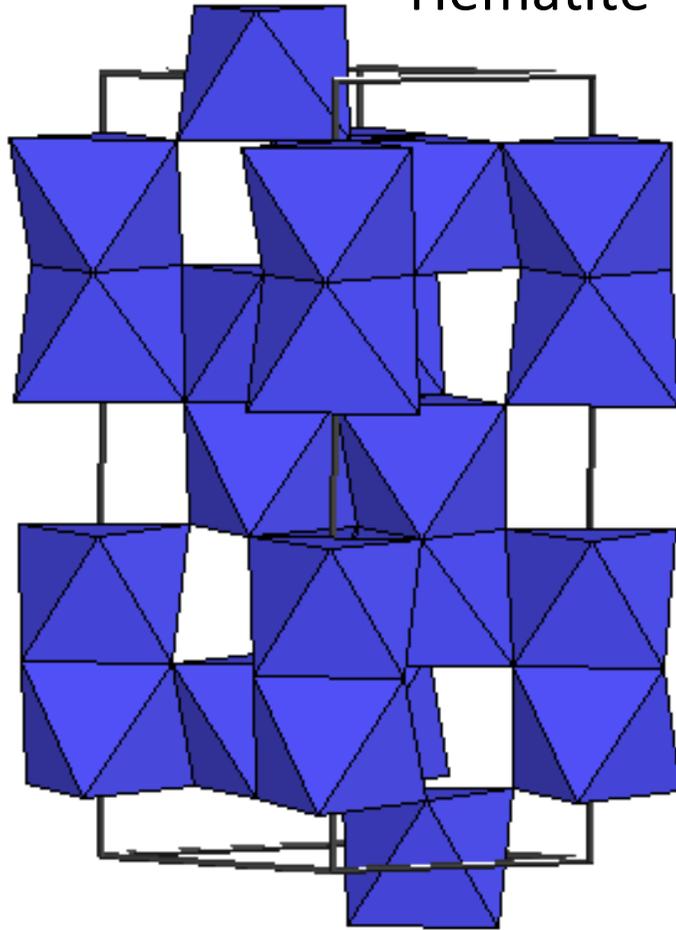
Kaolins



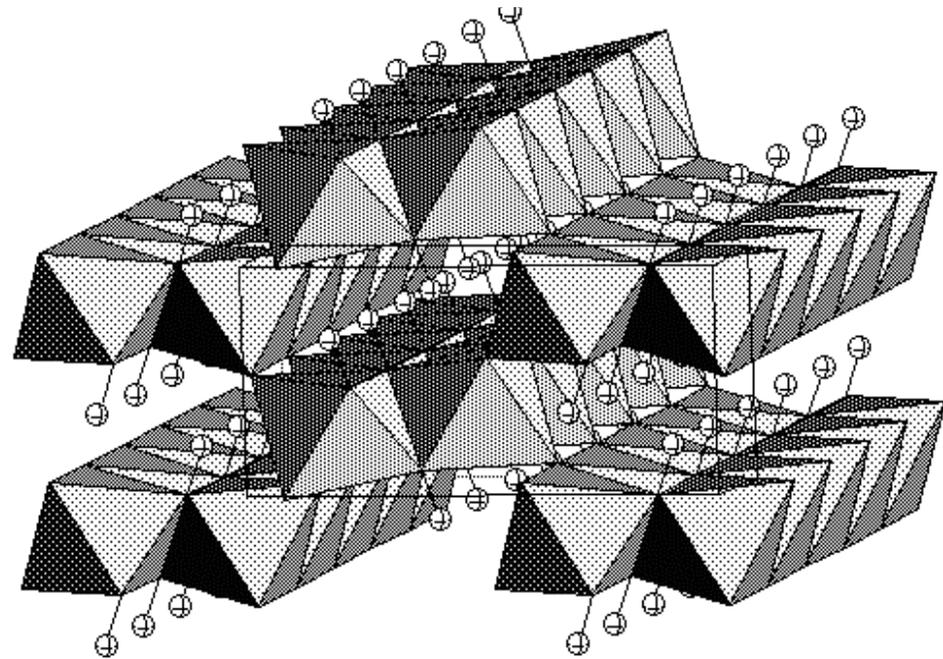
Spéciation du fer ferrique: rôle majeur dans la couleur, bien que la concentration en fer reste voisine.

# Les oxydes de fer

Hématite



Octaèdres liés par faces



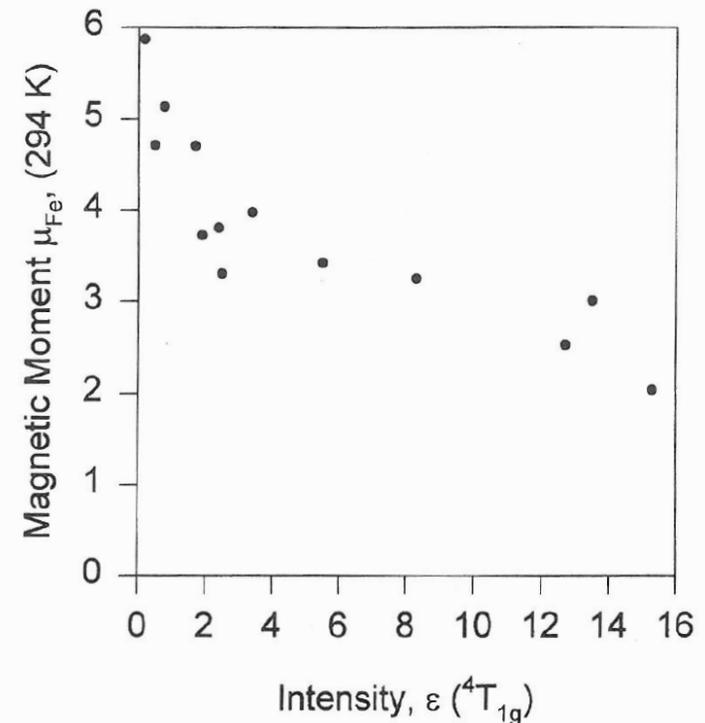
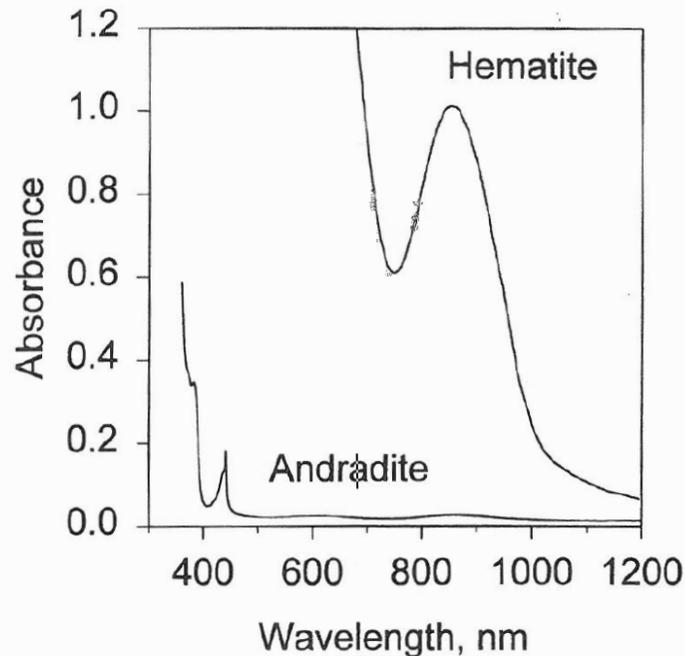
Goethite

Sites occupés par Fe<sup>3+</sup> connectés entre eux : couplages antiferromagnétiques entre Fe<sup>3+</sup>, qui expliquent pourquoi les oxydes de fer sont des pigments.

# Importance des couplages magnétiques

Andradite (grenat:  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) : les sites occupés par  $\text{Fe}^{3+}$  ne sont pas connectés entre eux: pas de couplages magnétiques, donc faible coefficient d'absorption optique.

Forte différence entre les coefficients d'absorption (normalisés) des oxydes de fer: l'andradite n'est pas un pigment.



Les spectres optiques permettent de quantifier les différences de couleurs entre les oxydes de fer.

