

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

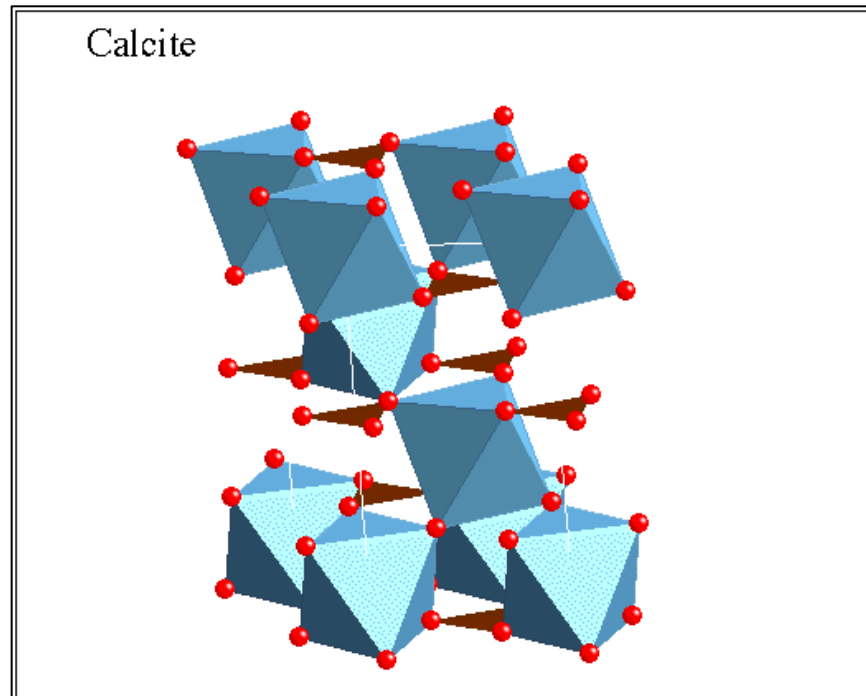
Des minéraux industriels
ubiquistes dans notre
environnement

Des ressources sur le territoire national



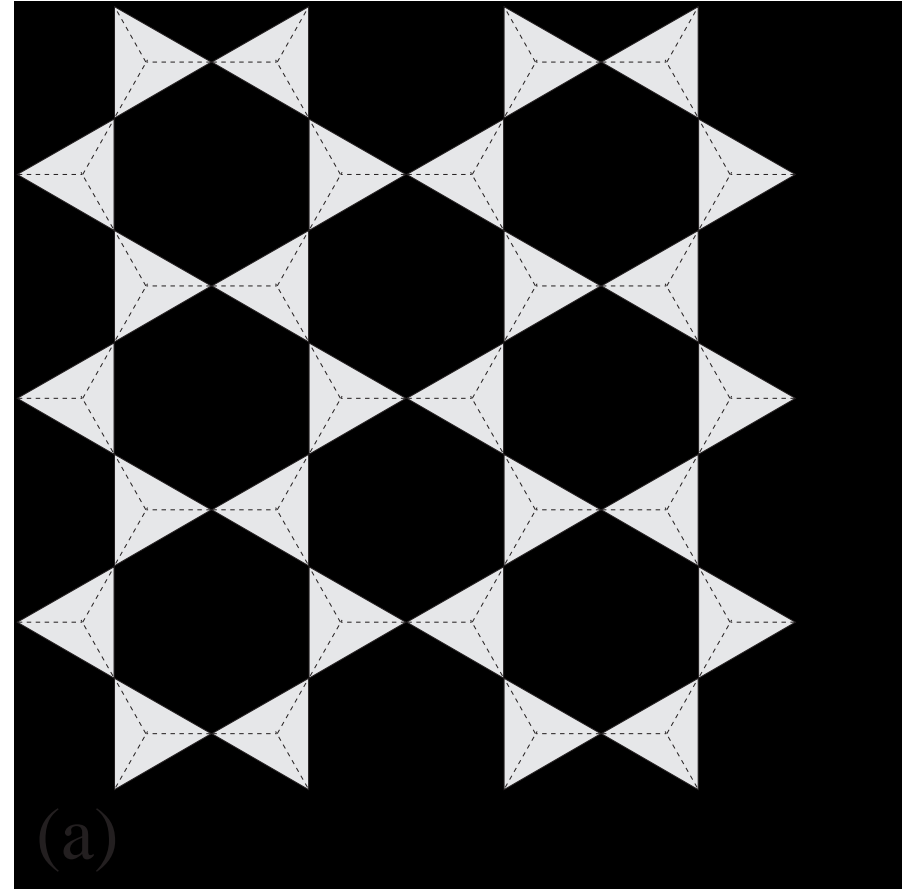
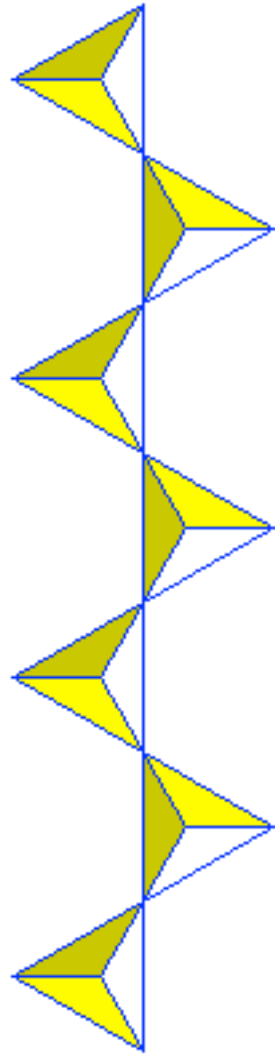
La structure des minéraux: un lego

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

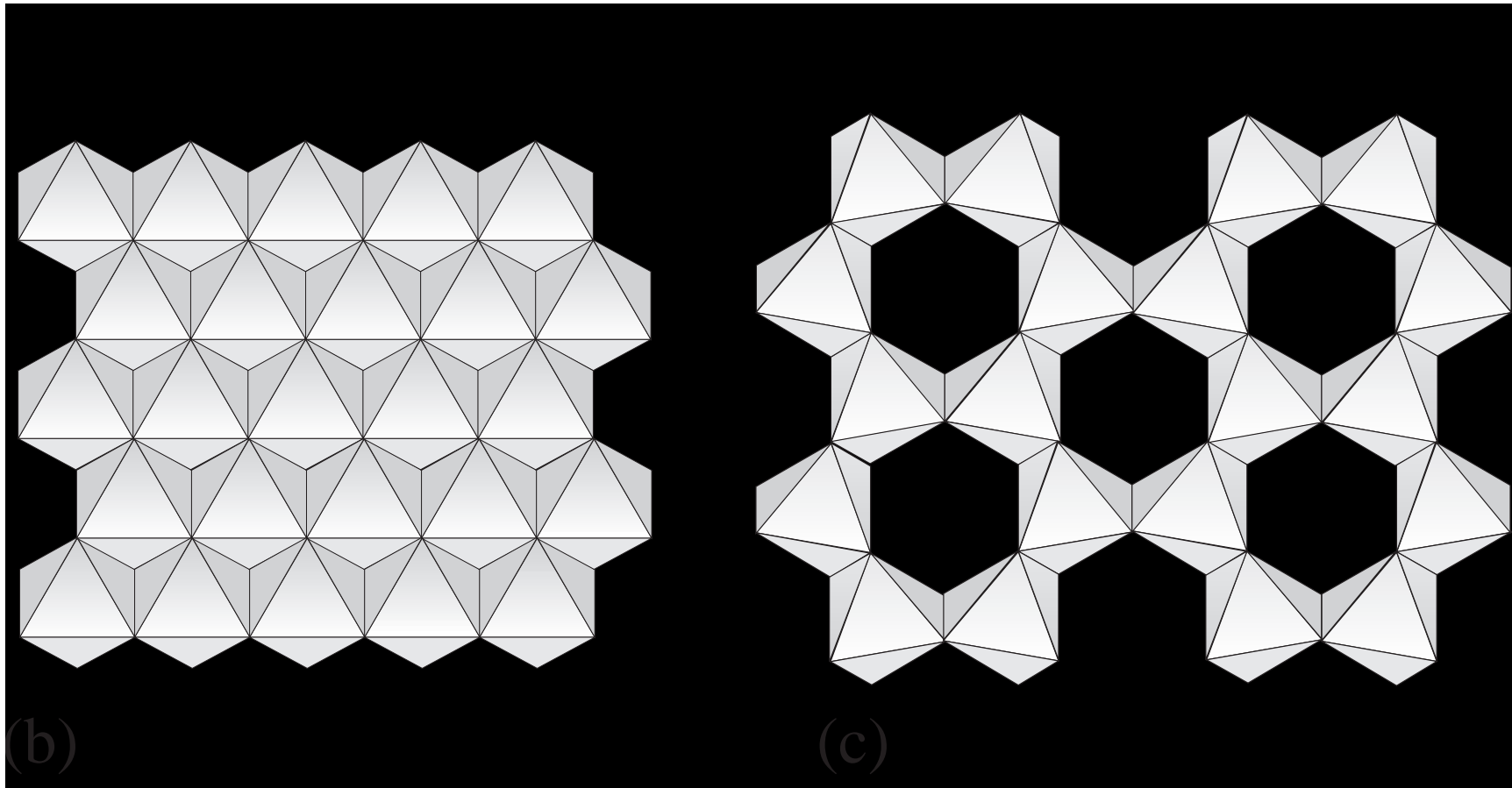


- La calcite, CaCO_3
- Groupements plans CO_3^{2-}
- Octaèdres Ca^{2+} ne partageant entre eux qu'un sommet, les voisins O appartenant aux groupements carbonates.

Groupements CO_3^{2-} plans



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



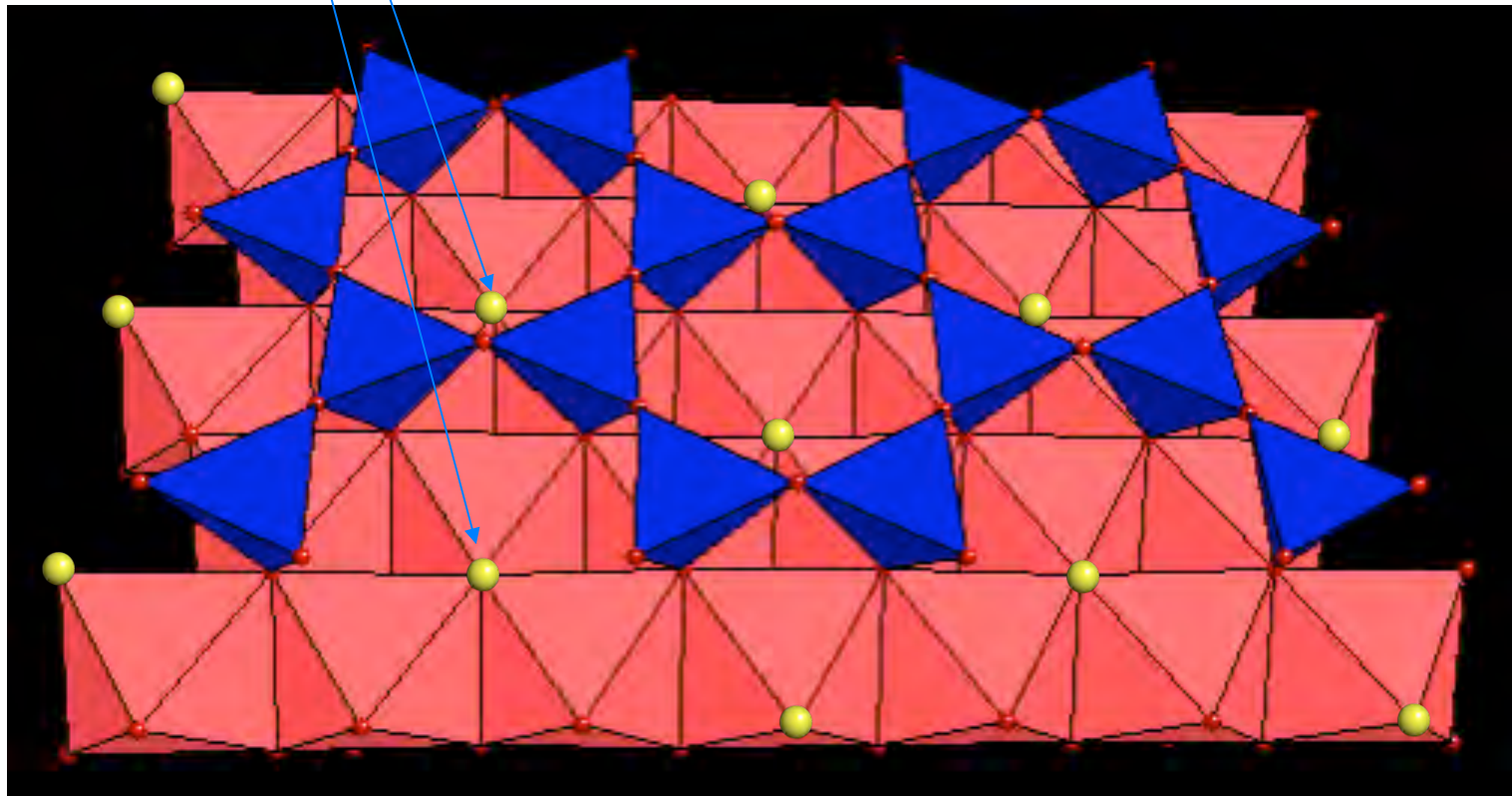
Couche octaédrique décrite selon l'environnement des atomes O, dans le respect des lois de Pauling:

- 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

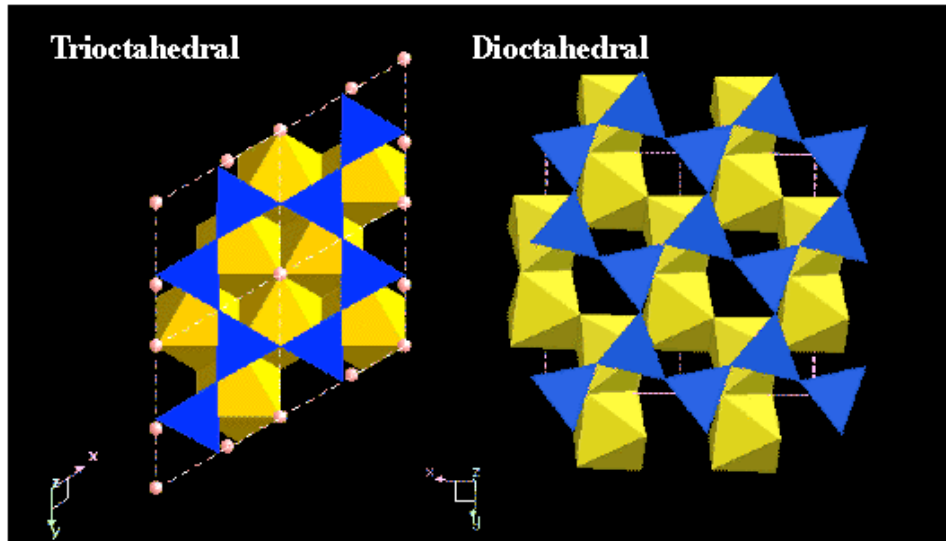
Couches tétraédriques liées aux couches octaédriques

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

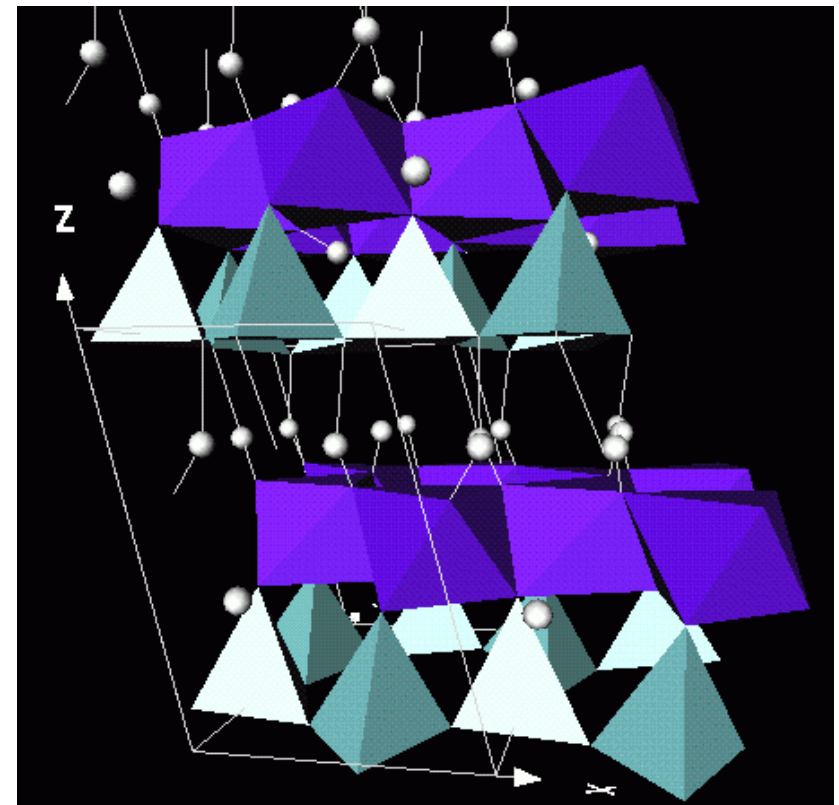


Exemple : serpentine, $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$

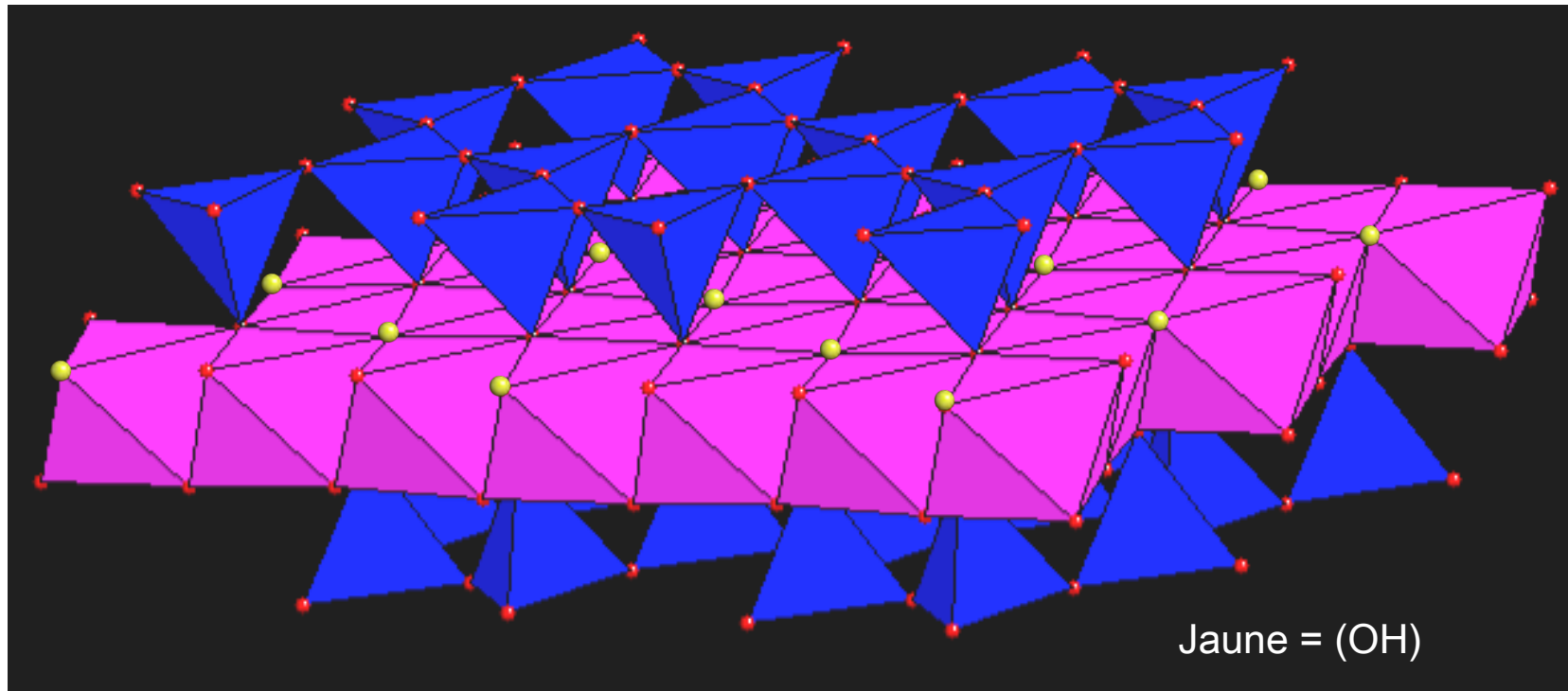
Kaolinite, $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$



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



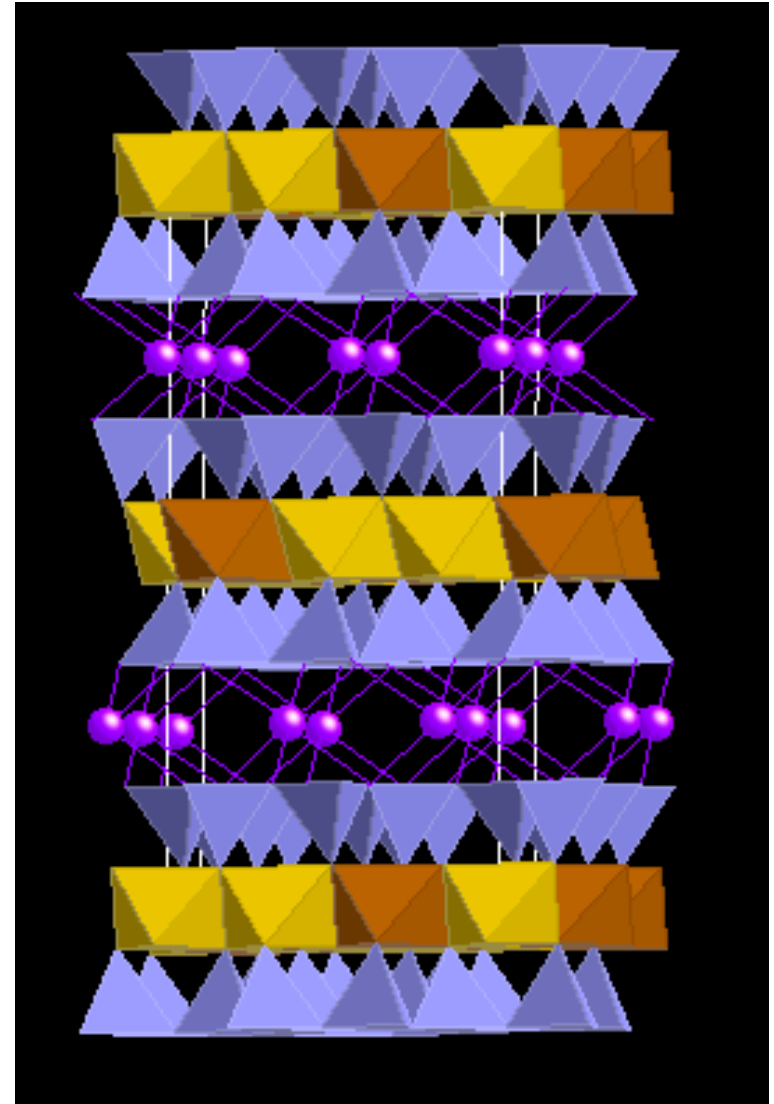
Talc, $\text{Mg}_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$



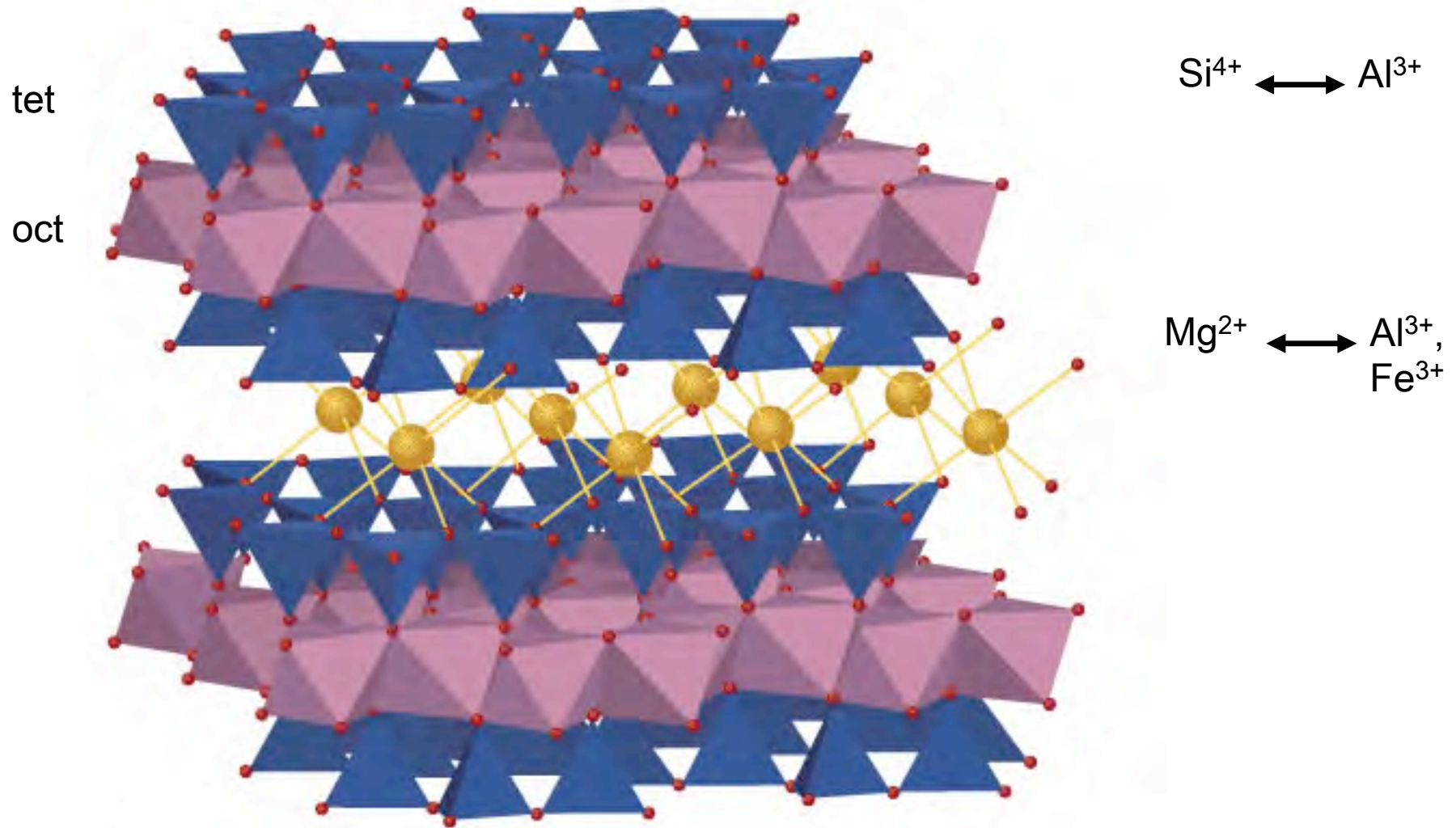
Trois couches: une couche octaédrique (Mg) associée à deux couches tétraédriques
Donc morphologie plane
Feuillets neutres, O pontants = minéral hygrophobe

Micas (muscovite Al, phlogopite Mg)

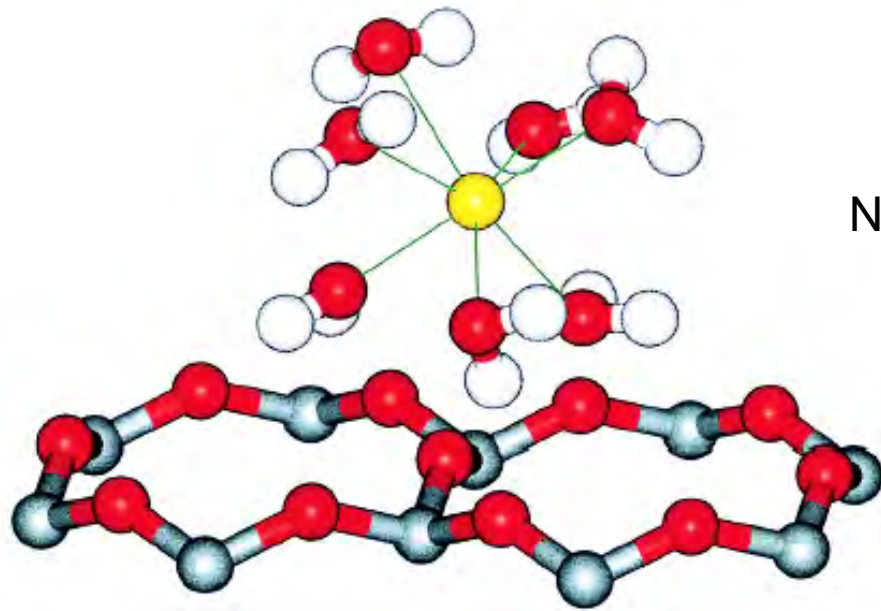
- Si remplacé par $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+$
- K assure liaisons entre feuilles:
grands cristaux



Substitutions : des déficits/excès de charge

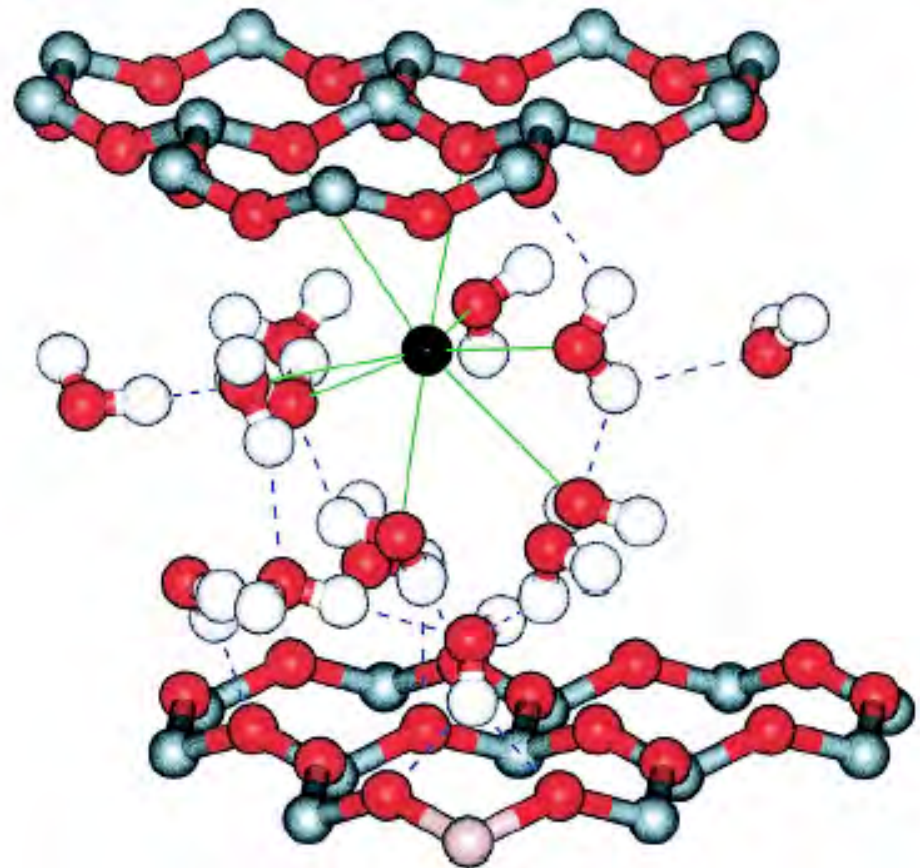


The molecular structure of smectite clays consists of 2 silicon-centered tetrahedral layers (blue) and one aluminum octahedral layer (purple) form crystalline sheets.



Na⁺

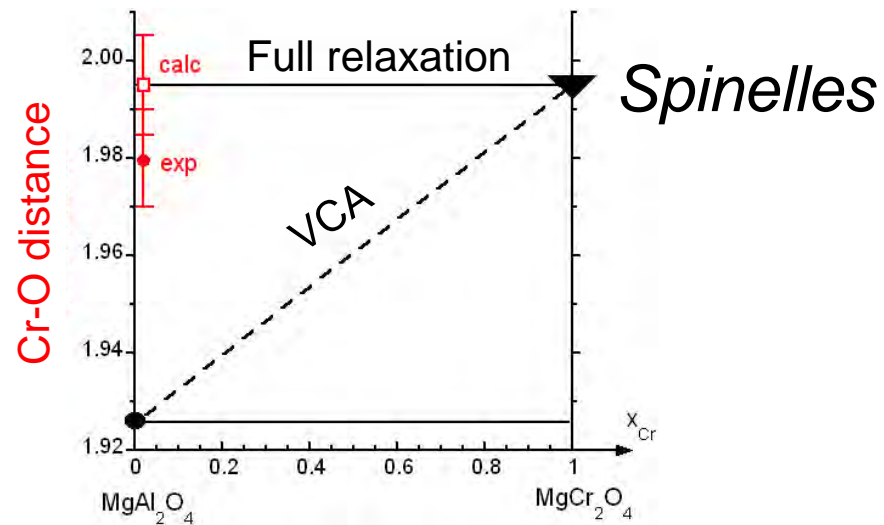
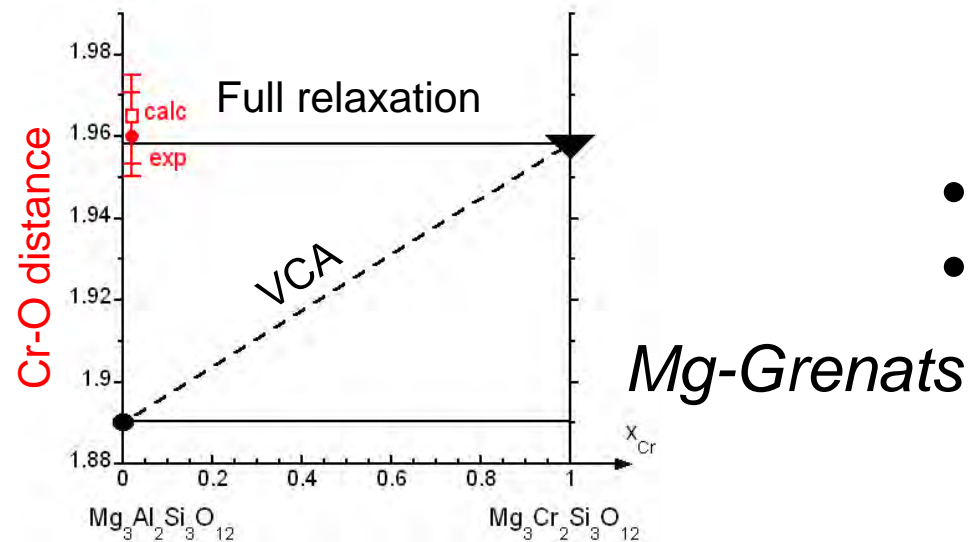
Les cations échangeables
dans les argiles



K⁺

Rôle structural des impuretés dans les cristaux

Comparaison diffraction/spectrométrie d'absorption X.



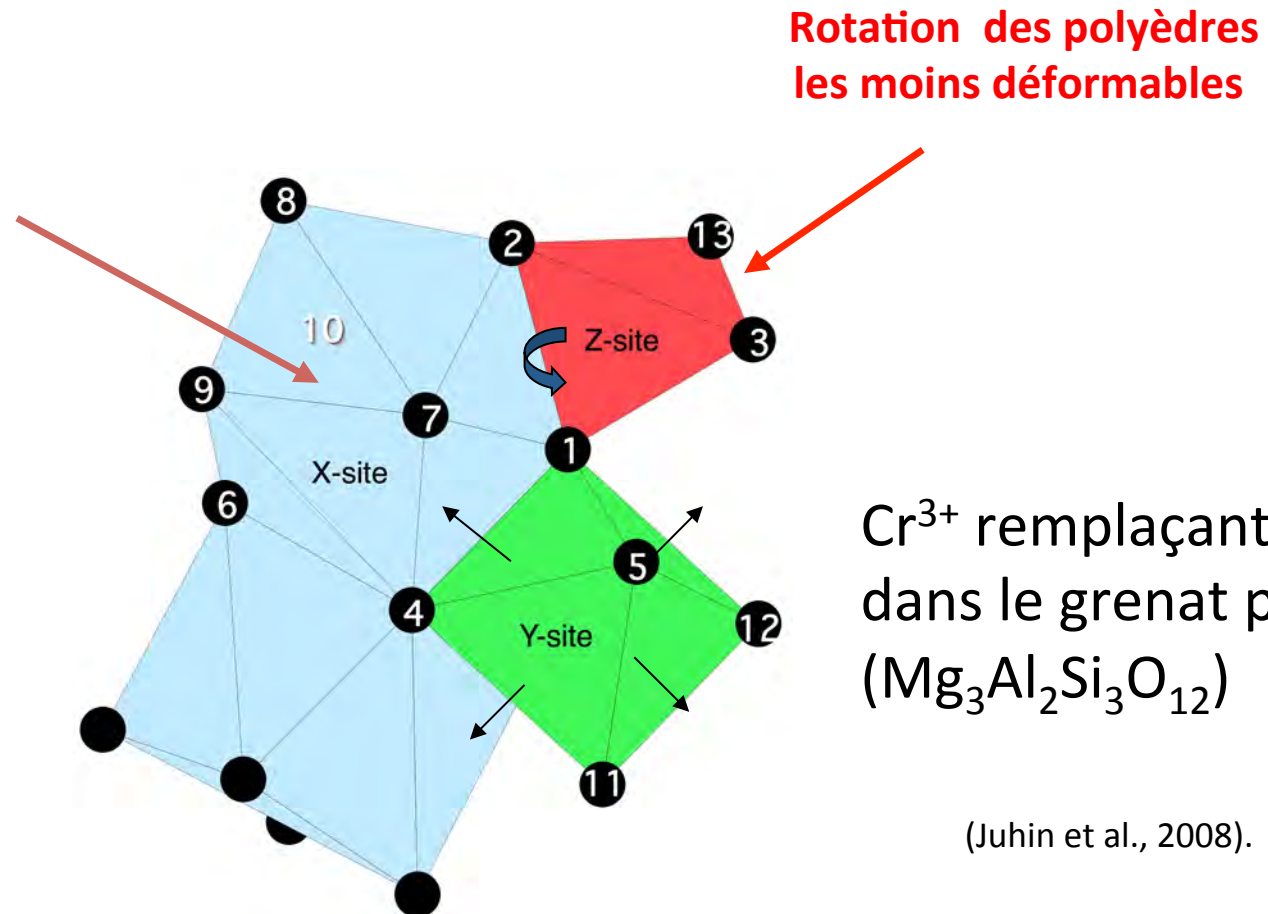
- Remplacement Al- Cr^{3+}
- L'approximation du cristal virtuel (ou Loi de Végard) ne permet pas de décrire les structures réelles.
- Cristal virtuel = vision statistique des micro-environnements réels.
- Mais utilité opérationnelle de la loi de Végard.

(Juhin et al., 2007).

Rôle structural des impuretés (2)

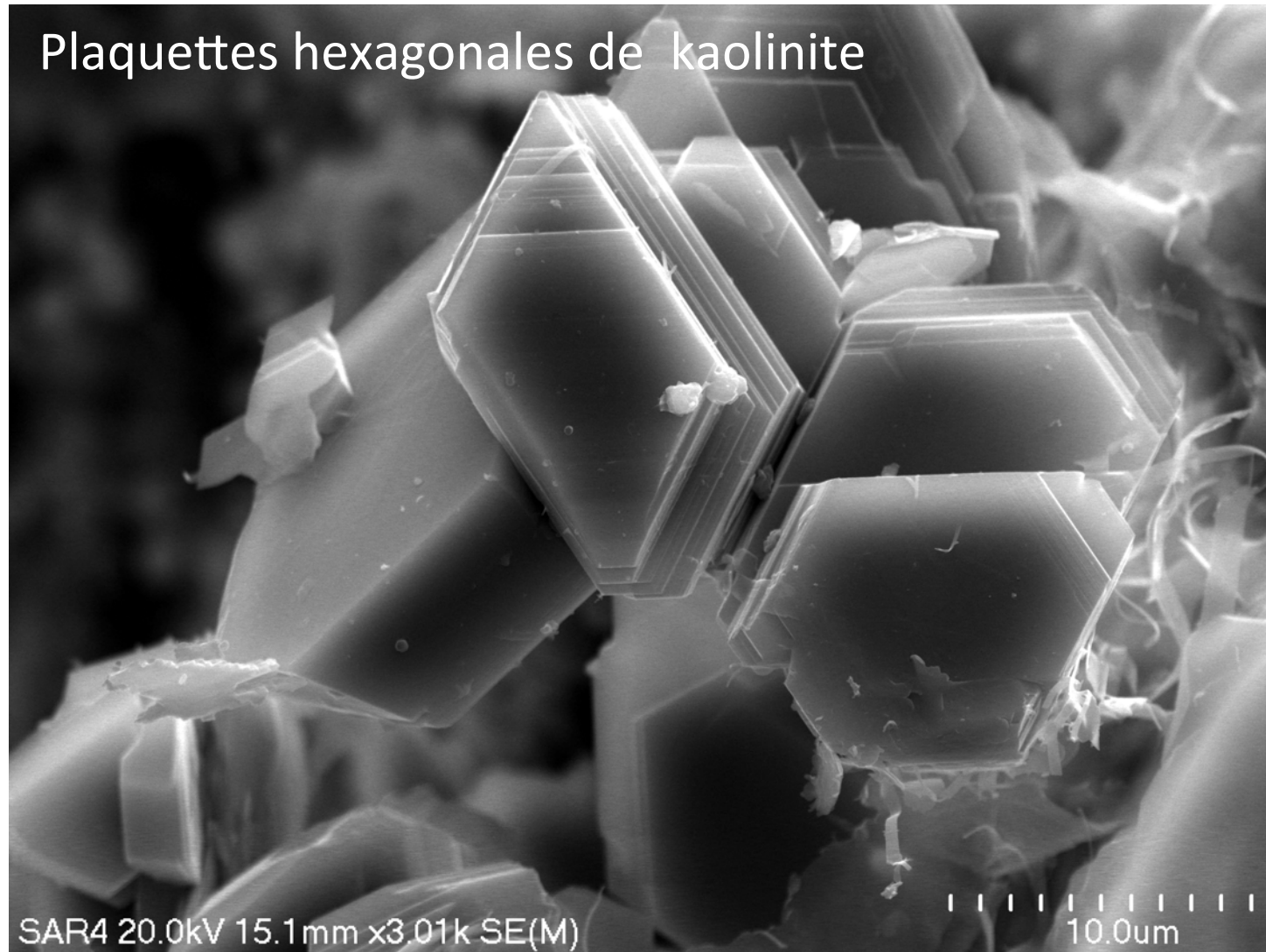
La conséquence : déformation (radiale et angulaire) du réseau cristallin, nécessaire pour accommoder la substitution : affecte également les seconds voisins.

déformations des polyèdres les plus déformables



(Juhin et al., 2008).

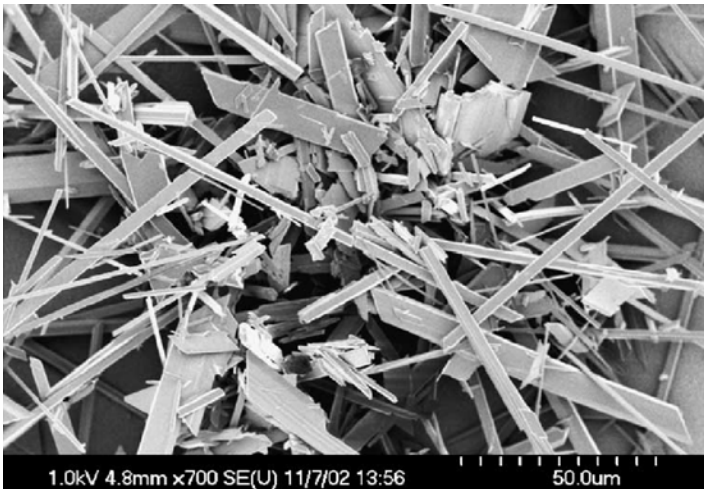
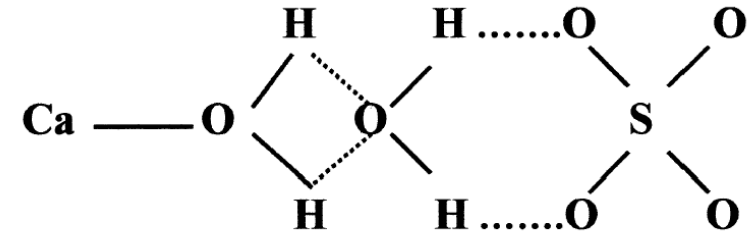
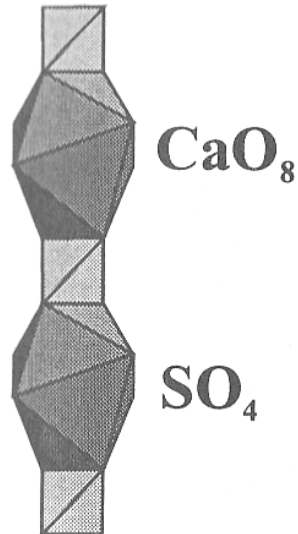
2. Contrôle de la morphologie



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



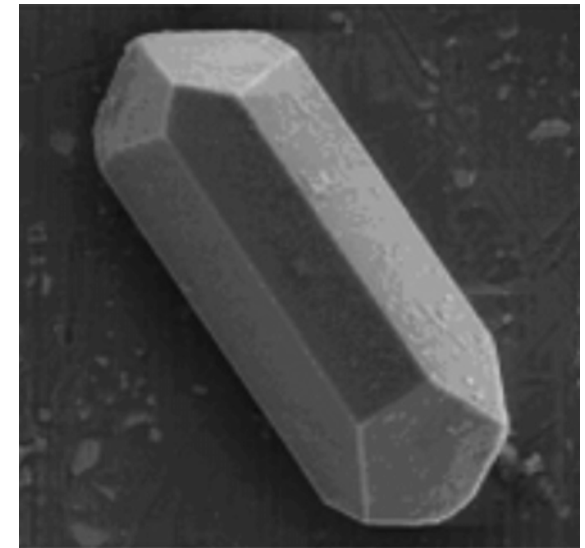
a



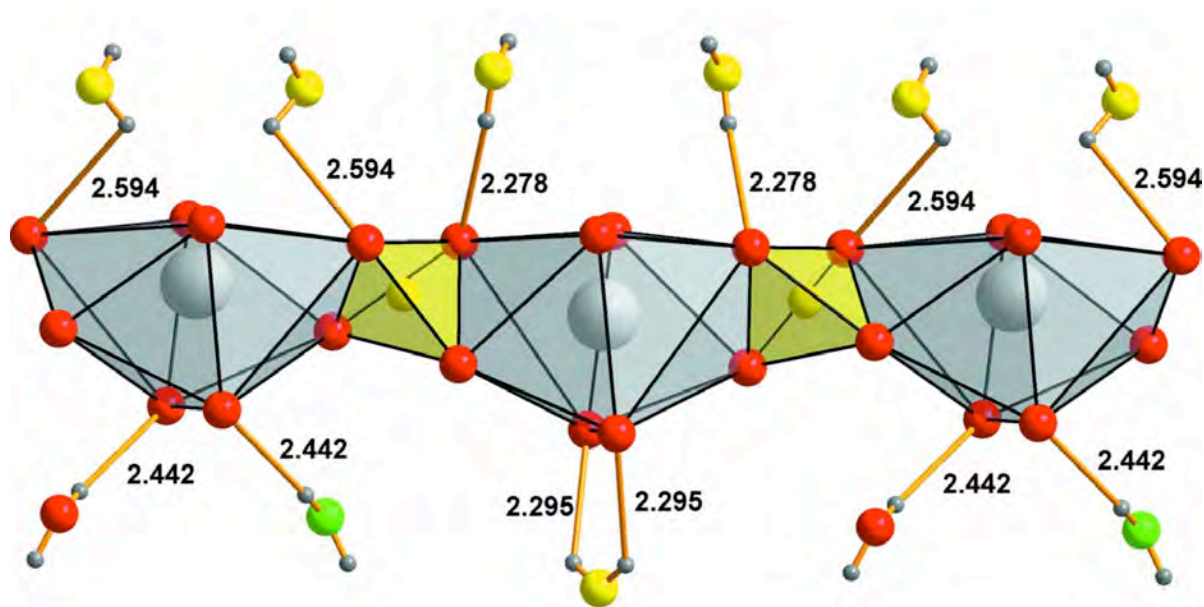
- Unité de base: des chaînes où alternent groupes $(\text{SO}_4)^{2-}$ et sites Ca^{2+} (en coordinence 8).
- Clivage 2D guidé par liaisons H.
- Morphologie en aiguilles

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

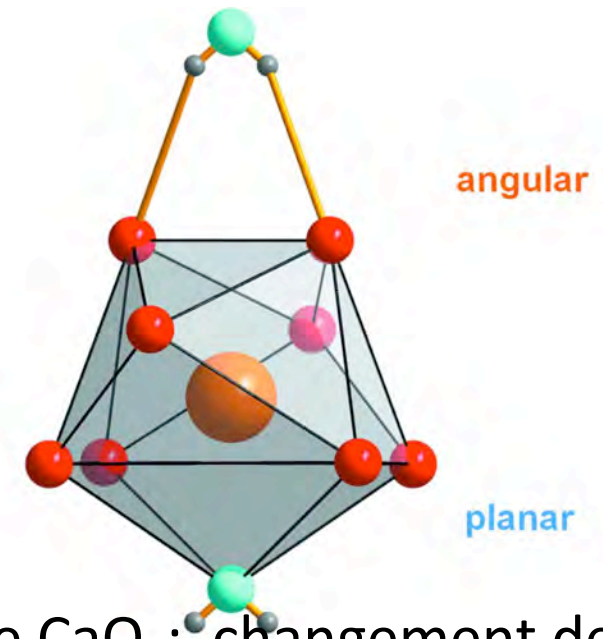
Matériau nano-poreux avec canaux de 4Å parallèles à [001] (H_2O)



Bio-bassanite



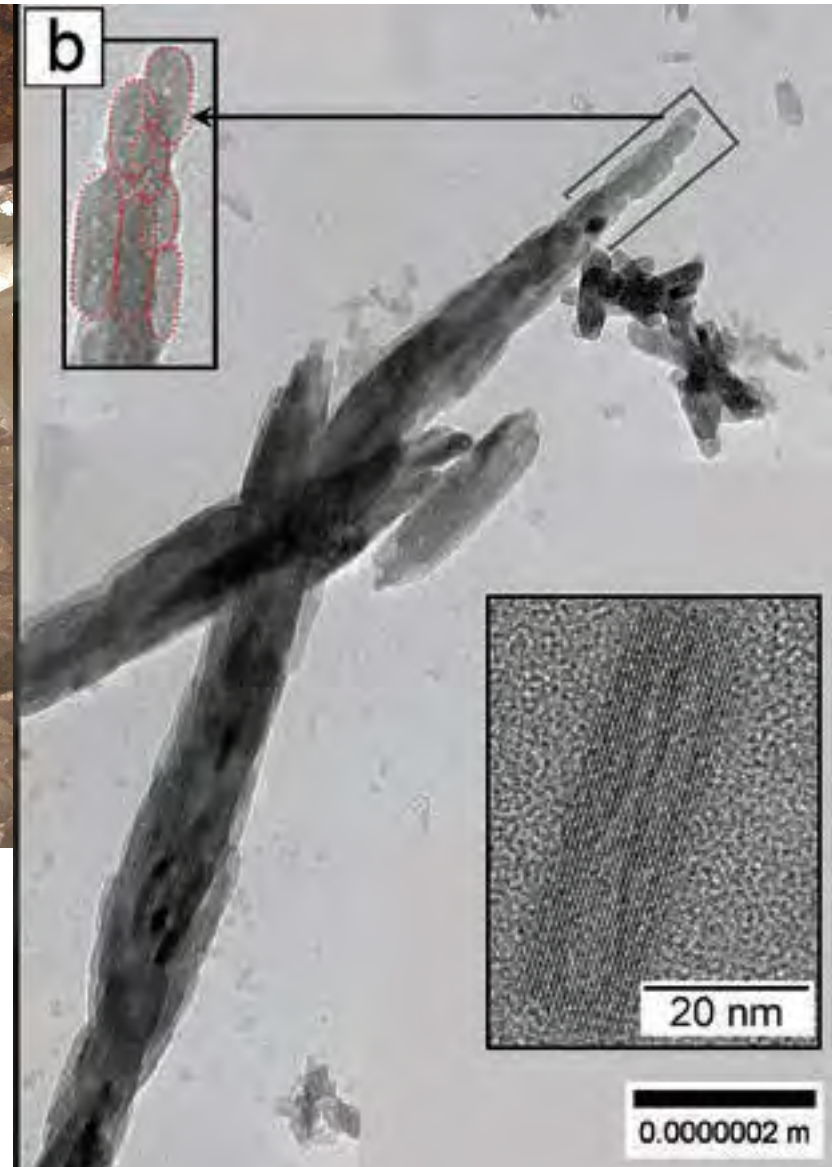
Molécules d'eau et chaînes selon [001]



Site CaO_9 : changement de coordination/gypse



Cristaux géants de gypse (Naica, Mexique)

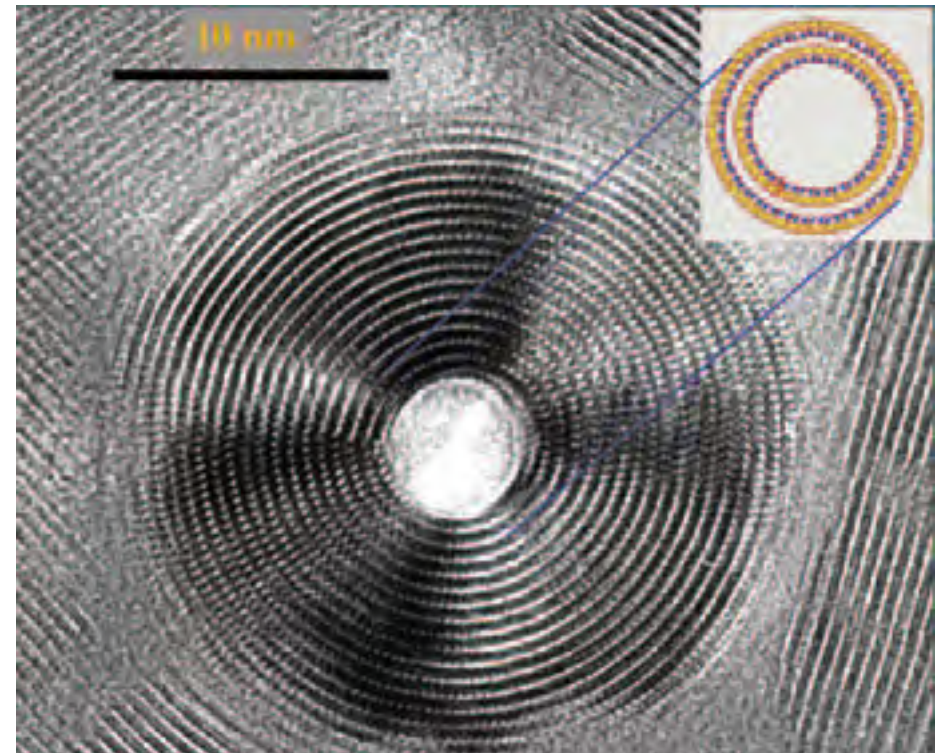
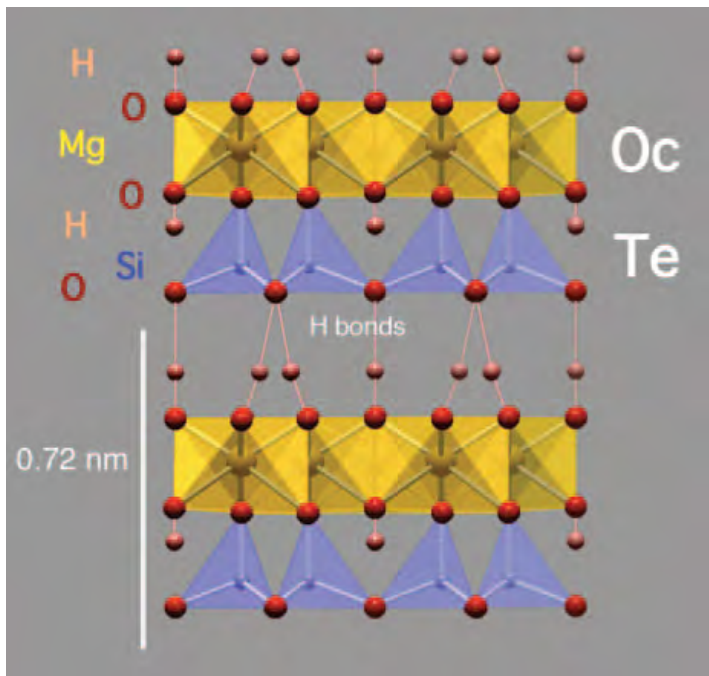


Faciès aciculaire de nanocristaux de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): agrégats auto-assemblés à partir de monocristaux de bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)

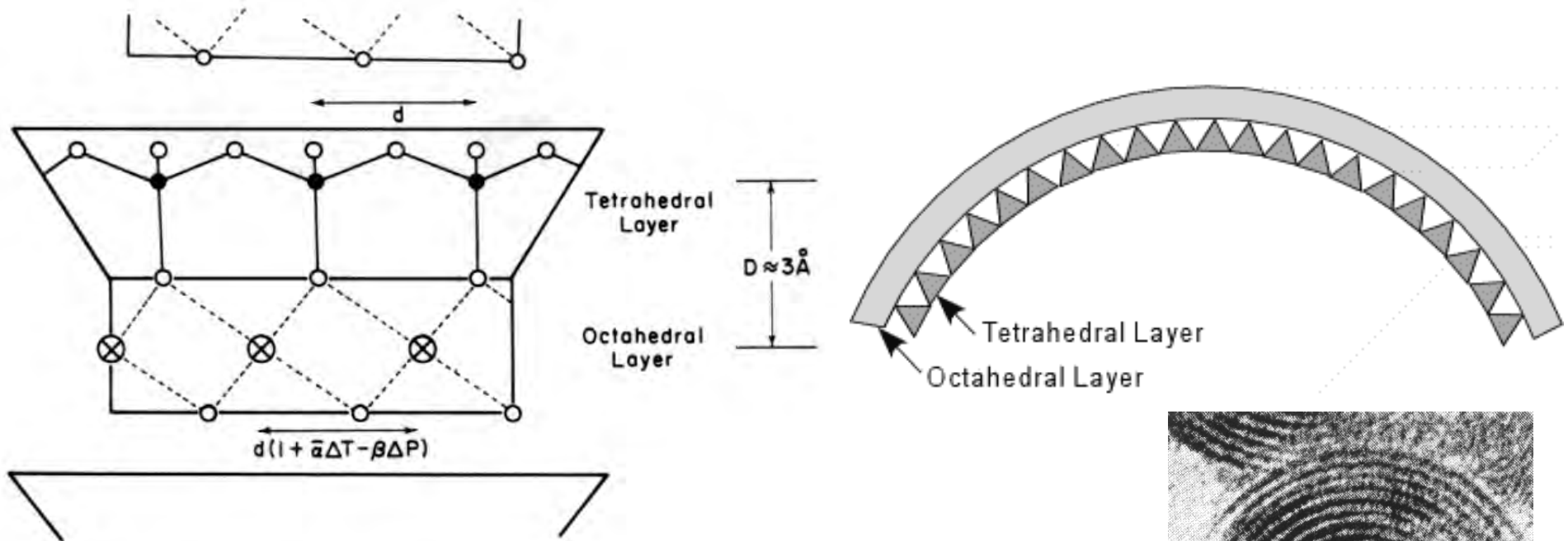
Le chrysotile: une des formes d'amiante



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

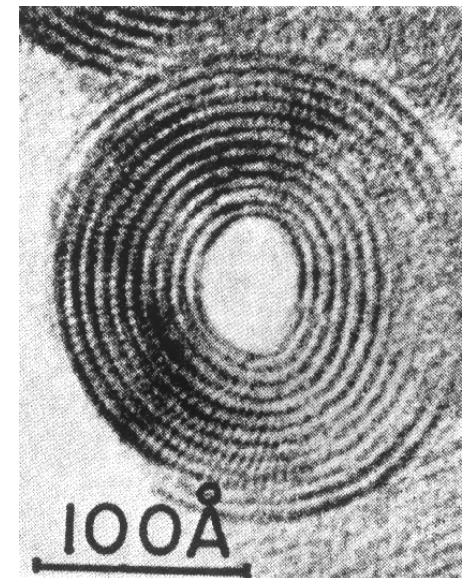


Expansion thermique du feuillet octaédrique: un effet "bilame"

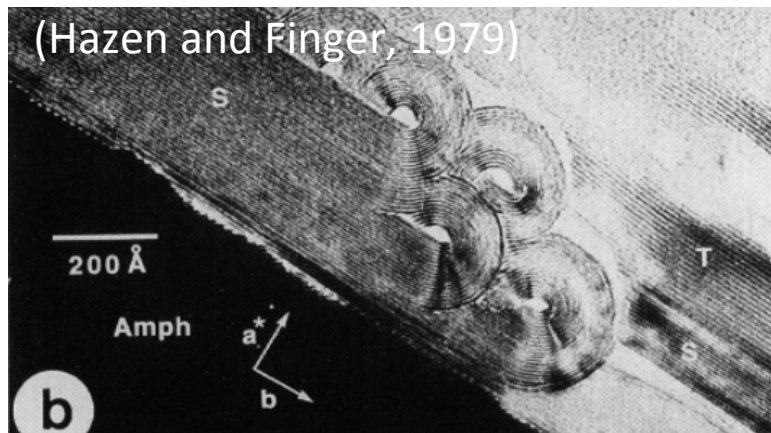


- Haute T (+ Fe^{2+}) = expansion des sites octaédriques
- Enroulement autour des couches T du chrysotile

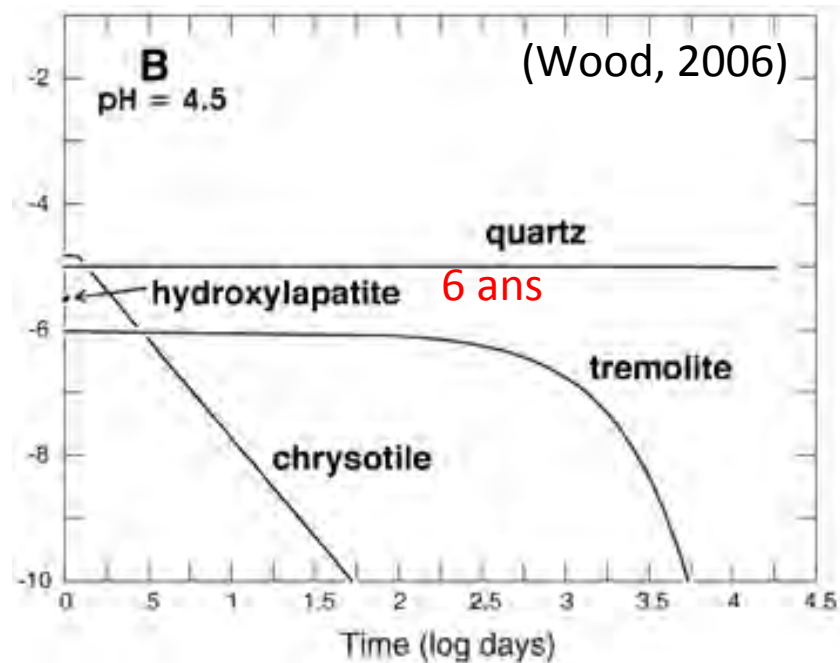
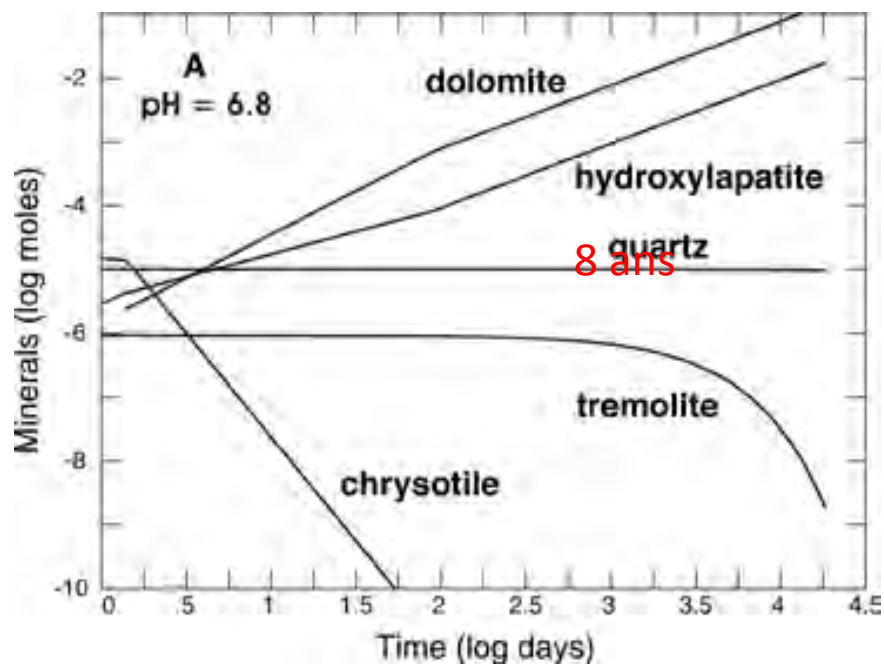
(Hazen and Finger, 1979)



(Hazen and Finger, 1979)



Transition serpentine-chrysotile

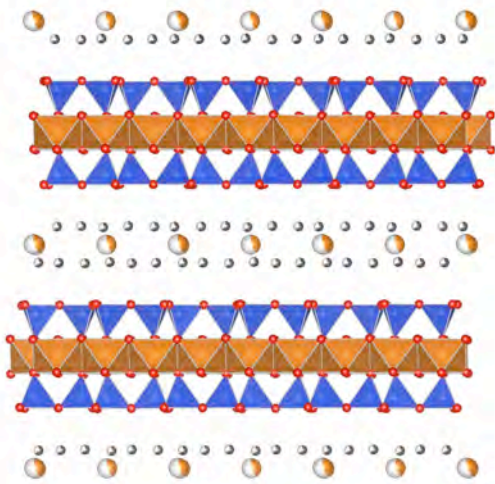


Dissolution d'un mélange chrysotile, trémolite et quartz dans des liquides biologiques simulés: la couche octaédrique du chrysotile est dissoute plus rapidement que pour d'autres minéraux silicatés.

Texture des argiles et mécanismes d'exfoliation: la vermiculite

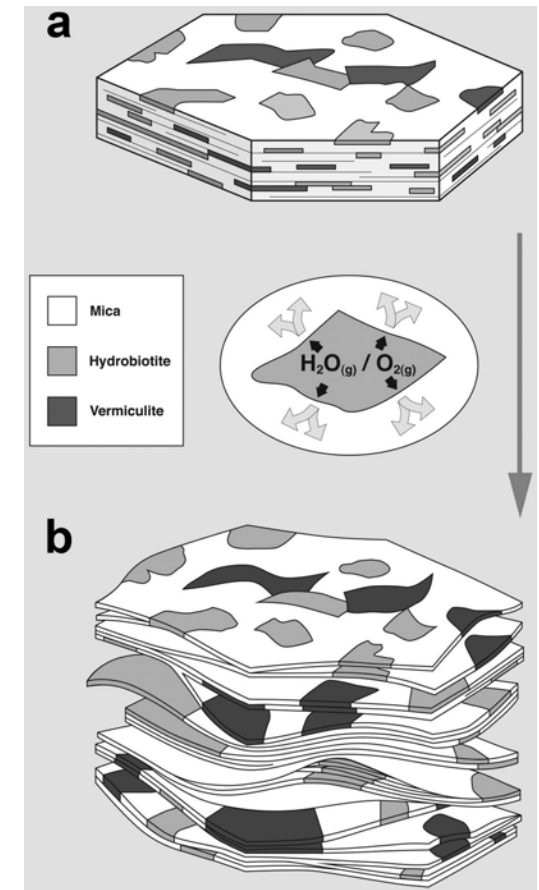


Structure et texture de la vermiculite



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.

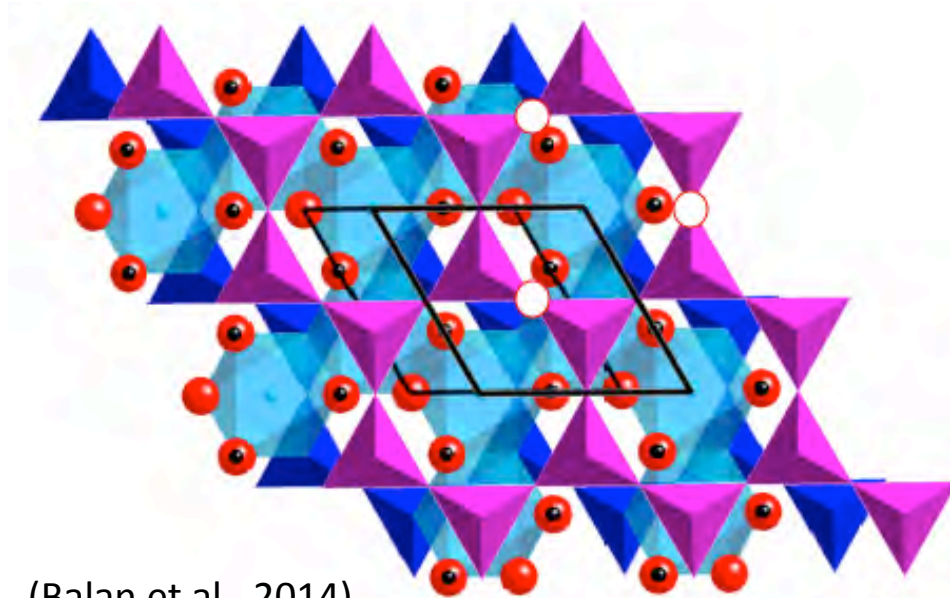


Quelques usages de la vermiculite exfoliée

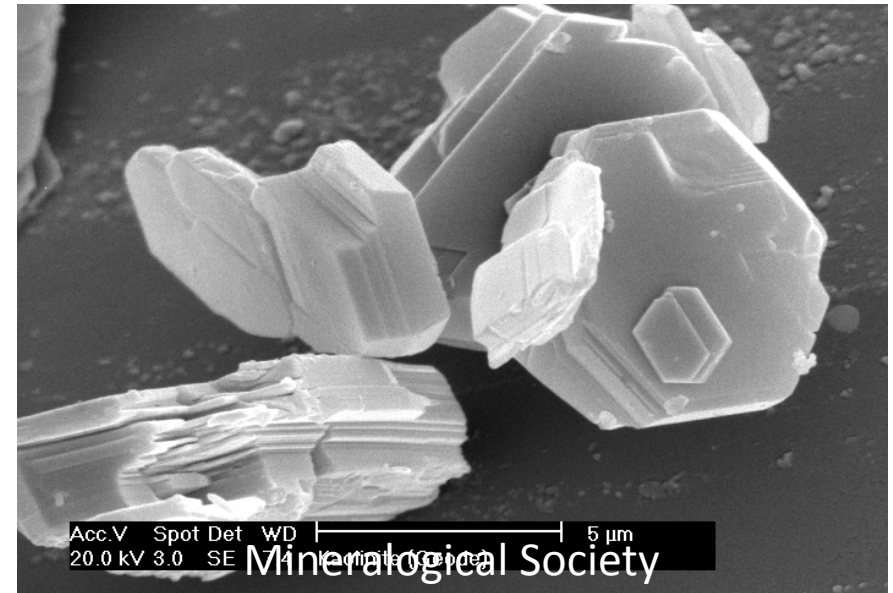
- Faible densité. Isolation thermique à haute température (fusion à 1350°C), isolation acoustique, ignifugation, réfractaires...
- Capacité de rétention d'eau (environ 350 l au m³). Substrats pour agriculture (hydroponie), support de croissance pour les micro-organismes
- Capacité d'adsorption : pesticides, herbicides, fertilisants...



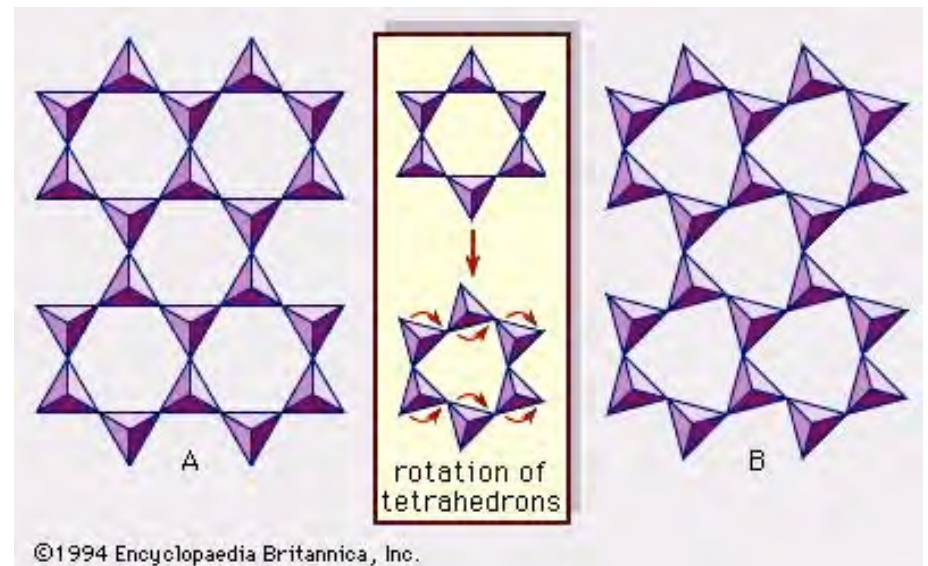
Kaolinite: un empilement de feuillets



(Balan et al., 2014)

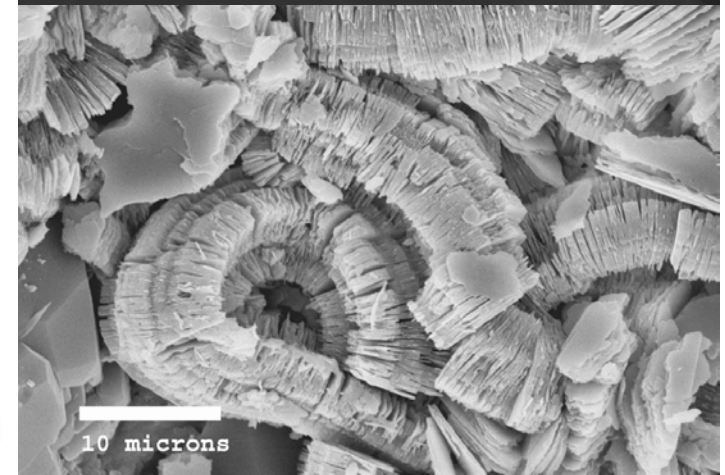
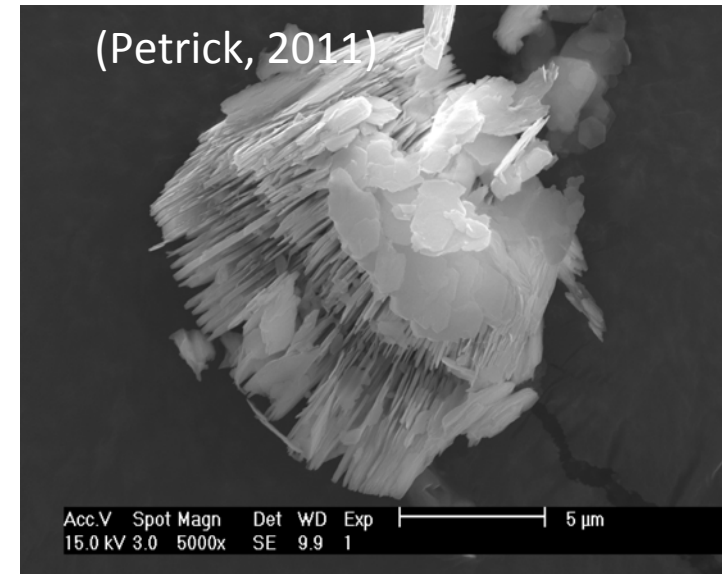
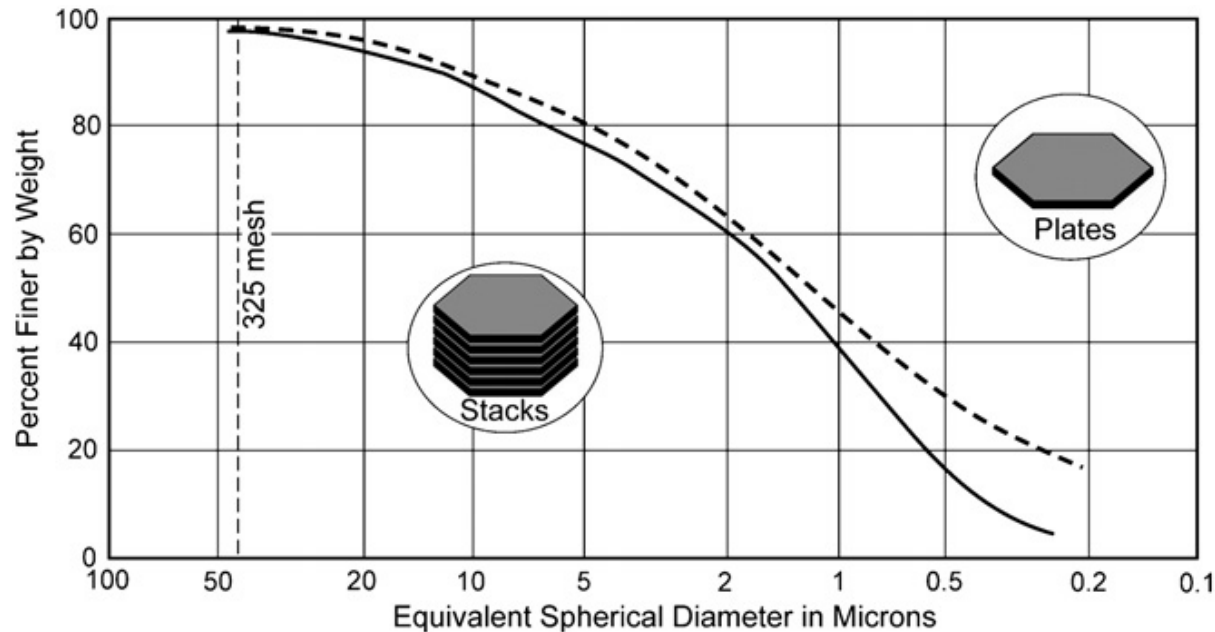


Rotation des tétraèdres (9°) pour accommoder la taille de la couche O par rapport à la taille de la couche T.

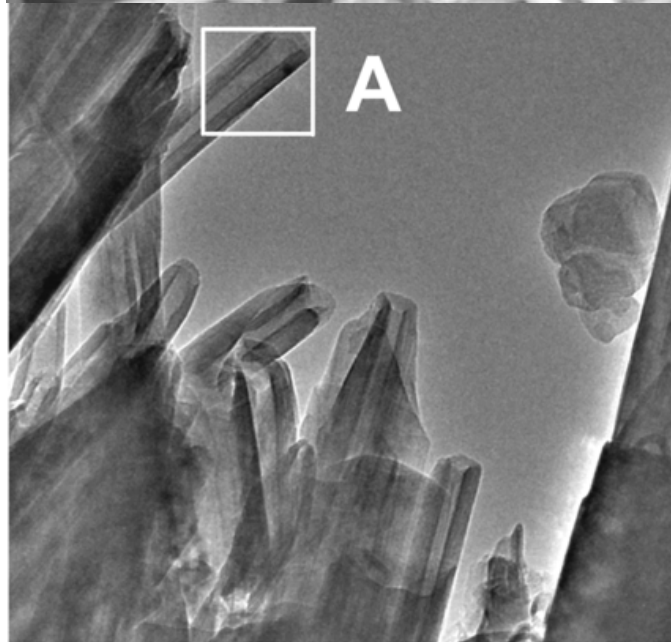
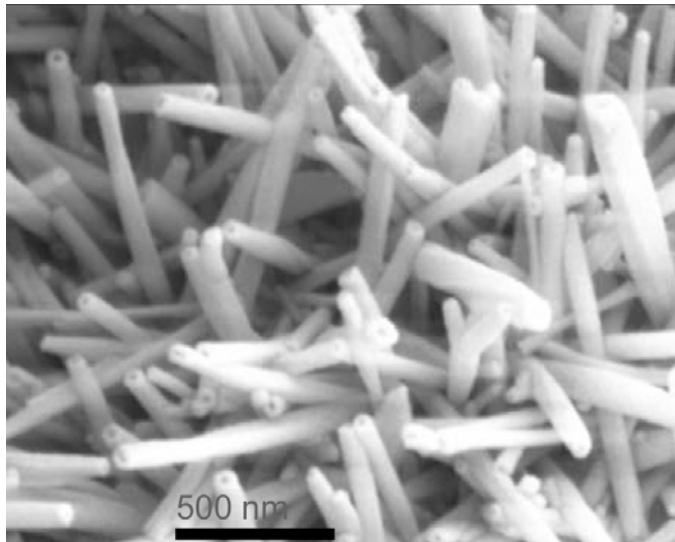


Les kaolinites: une grande variabilité morphologique

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

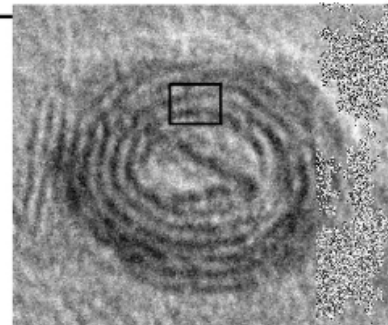
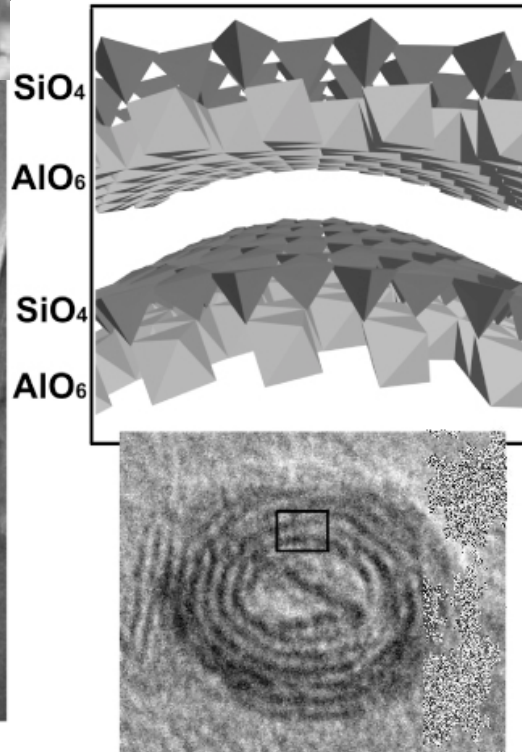
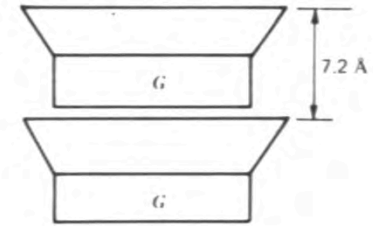
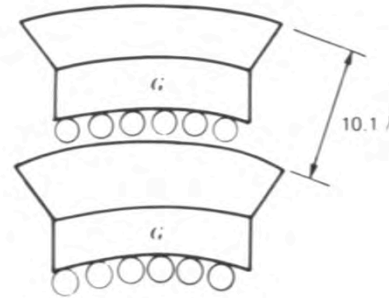


L'halloysite: des nanotubes



(a)

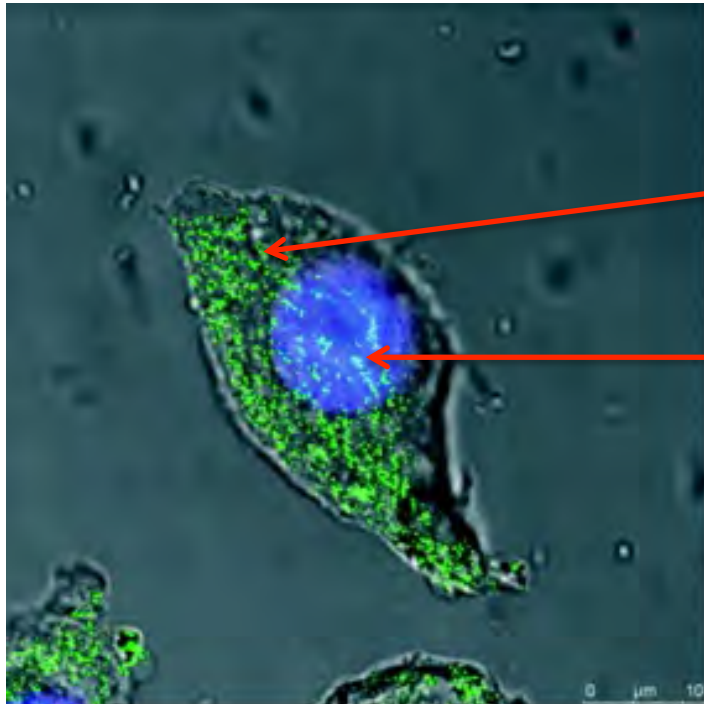
100 nm



5 nm

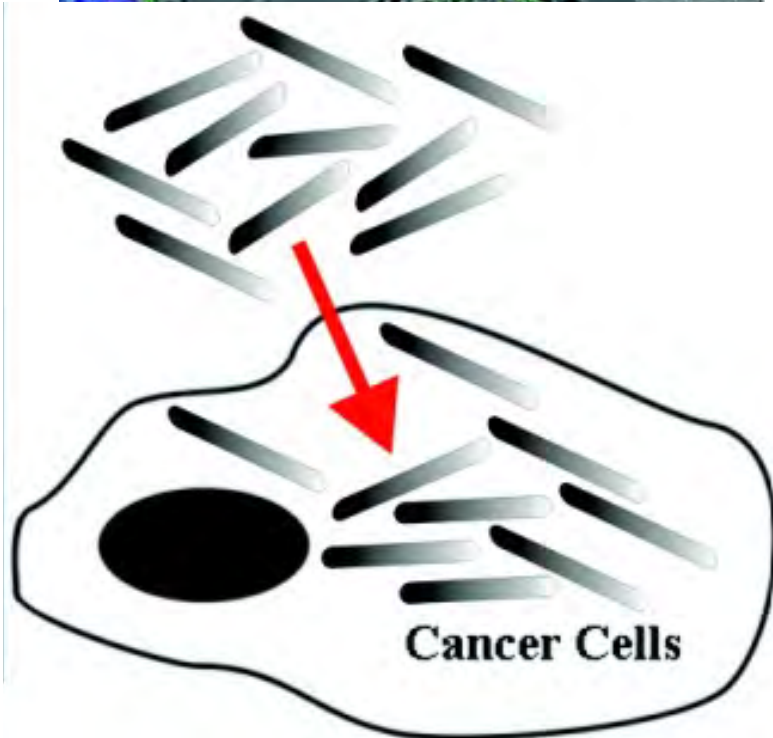
Courbure des feuillets : une façon de minimiser les désaccords entre feuillets T et O, en présence d'eau interfoliaire.

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)

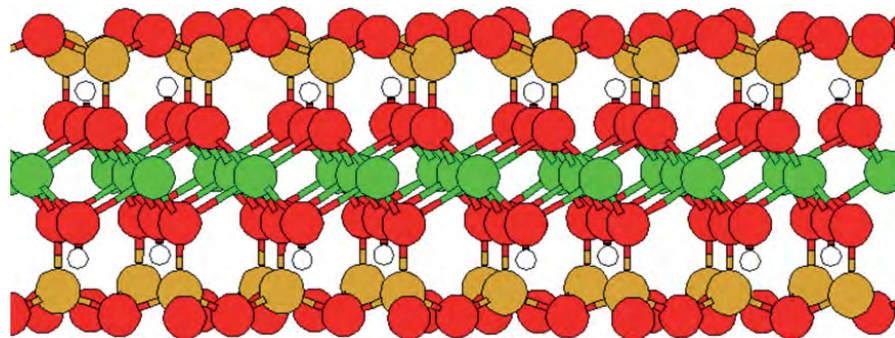
3. Les charges de surfaces

Talc 25-55 mJ/m² Resines, Cires 25-40 mJ/m² Eau 73 mJ/m² Cellulose 200-300 mJ/m²
Carbonates 75-80 mJ/m² Kaolin 500-600 mJ/m²

Hydrophobe

Energie de surface

Hydrophile

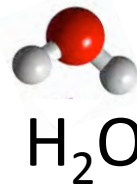


(Geysermans & Noguera, 2009)

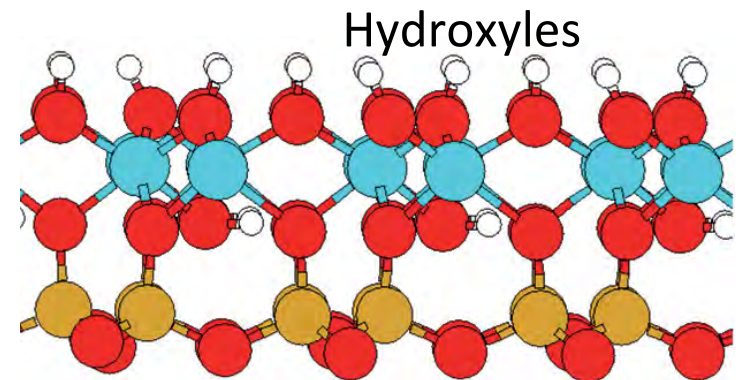
Siloxanes

Talc

Siloxanes



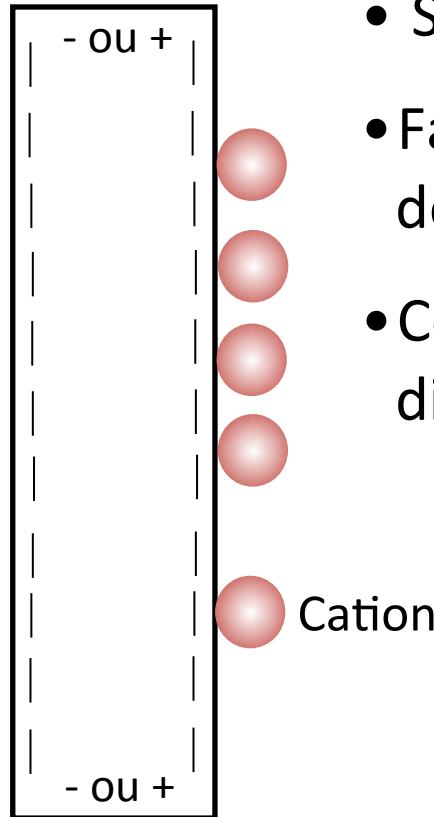
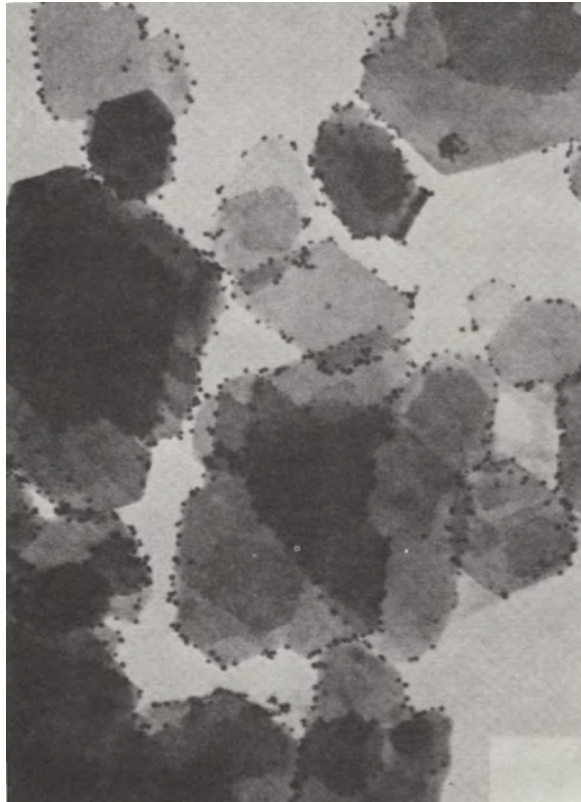
H₂O



Kaolinite

Siloxanes

Les charges de surfaces



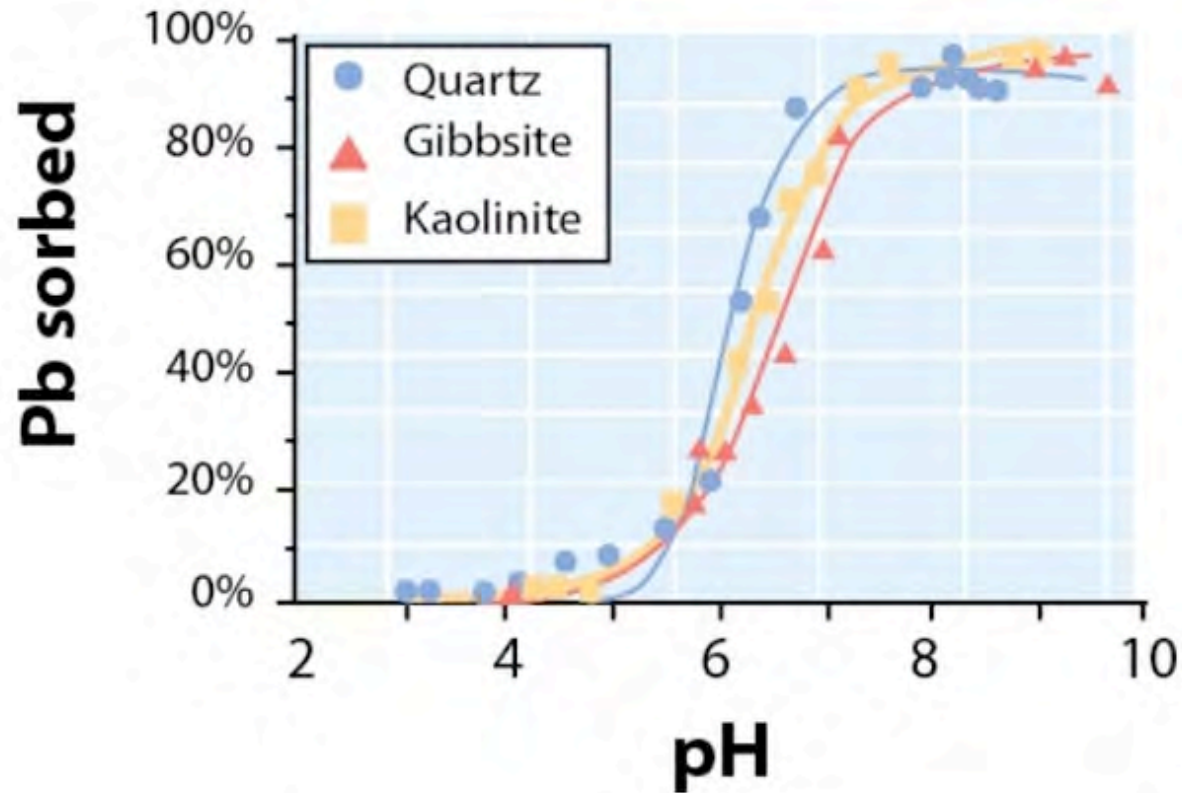
- Surfaces externes : charge <0
- Faces latérales : la charge dépend du pH
- Conditionne floculation, dispersion...

Conditions sèches

Kaolinite et or colloïdal (charge <0)

(van Olphen, 1991)

Piégeage des polluants aux interfaces



(Thomson et Goyne, 2012)

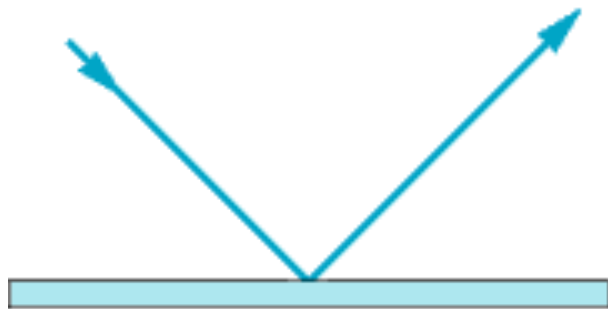
Influence de la protonation de surface

4. La blancheur, l'opacité



Brillant

Specular



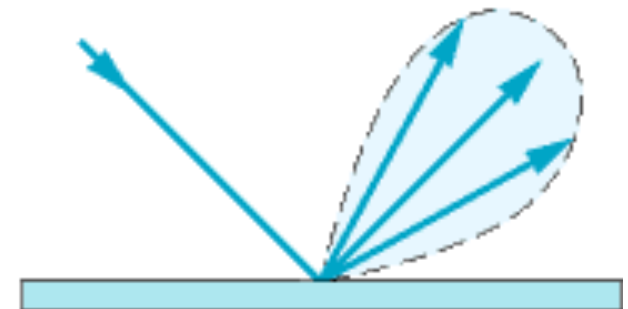
Mat

Diffuse

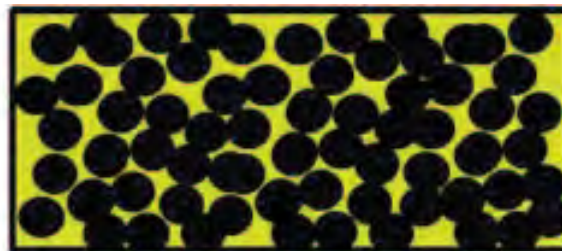


Satiné

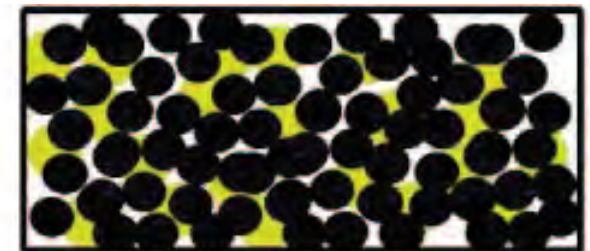
Spread



Below CPVC



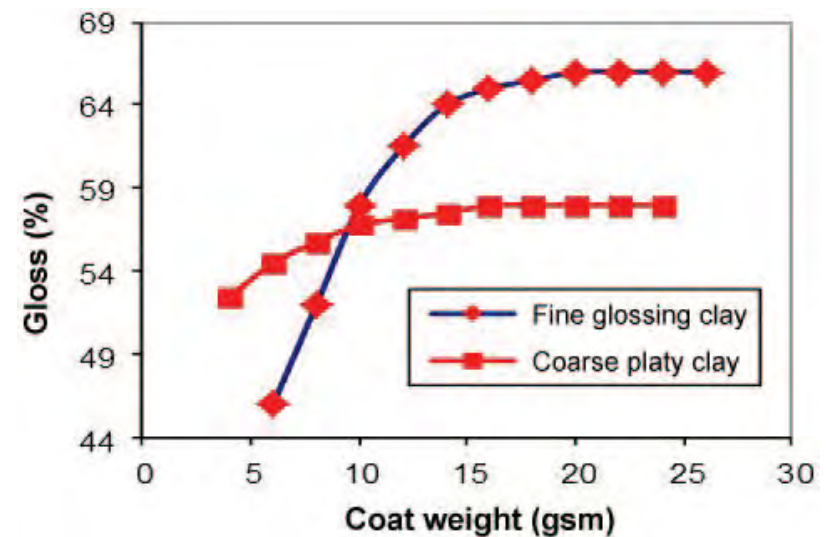
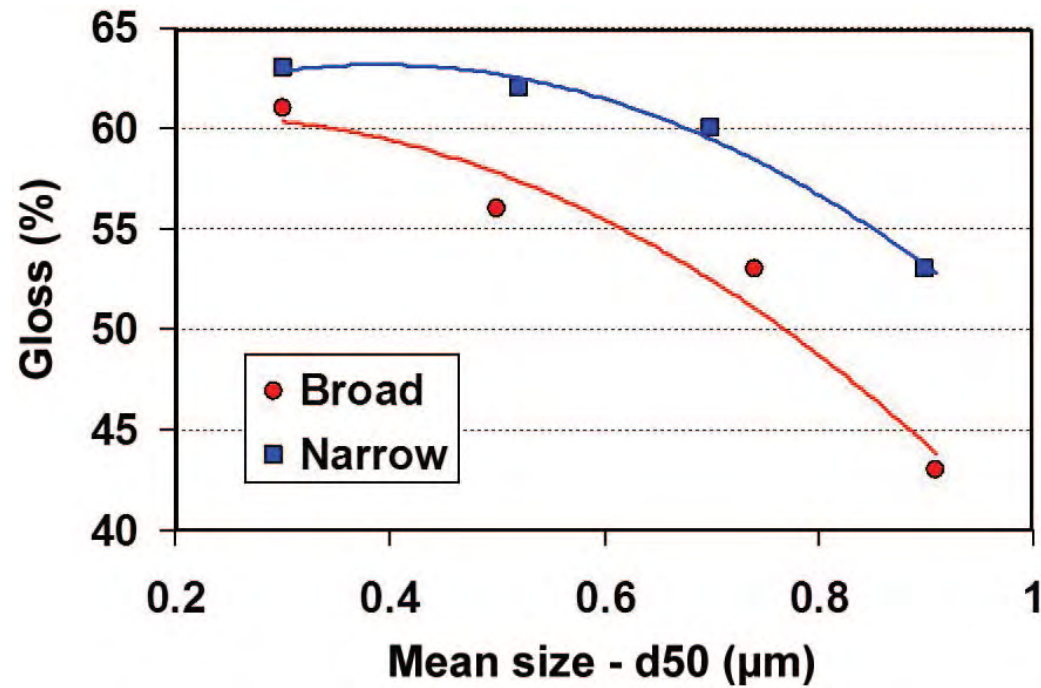
At CPVC



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



Fe^{3+} dans réseau cristallin

Présence de nanophases d'oxydes ferriques



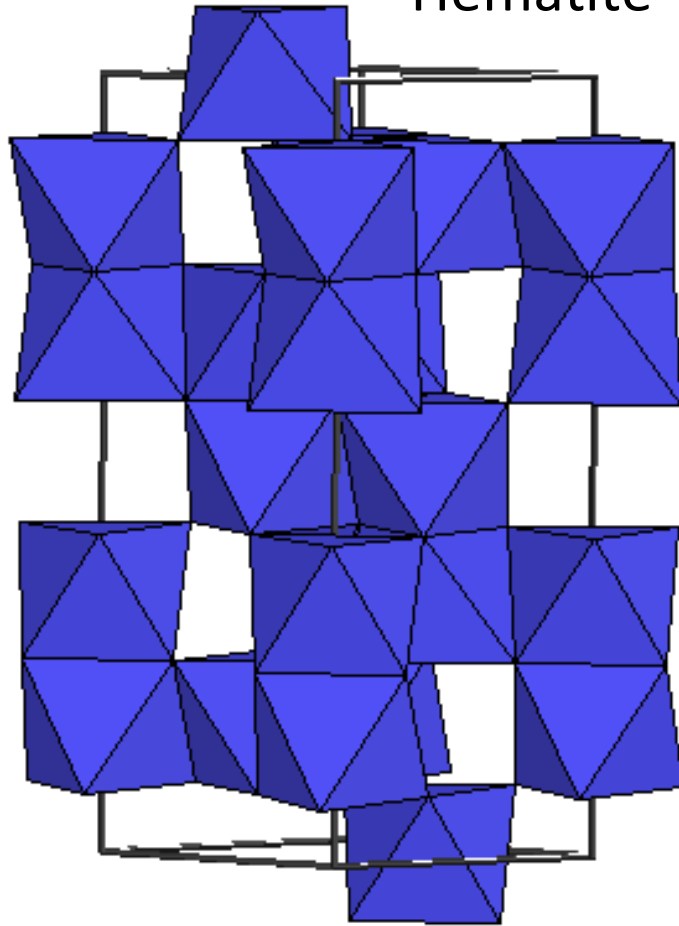
Kaolins



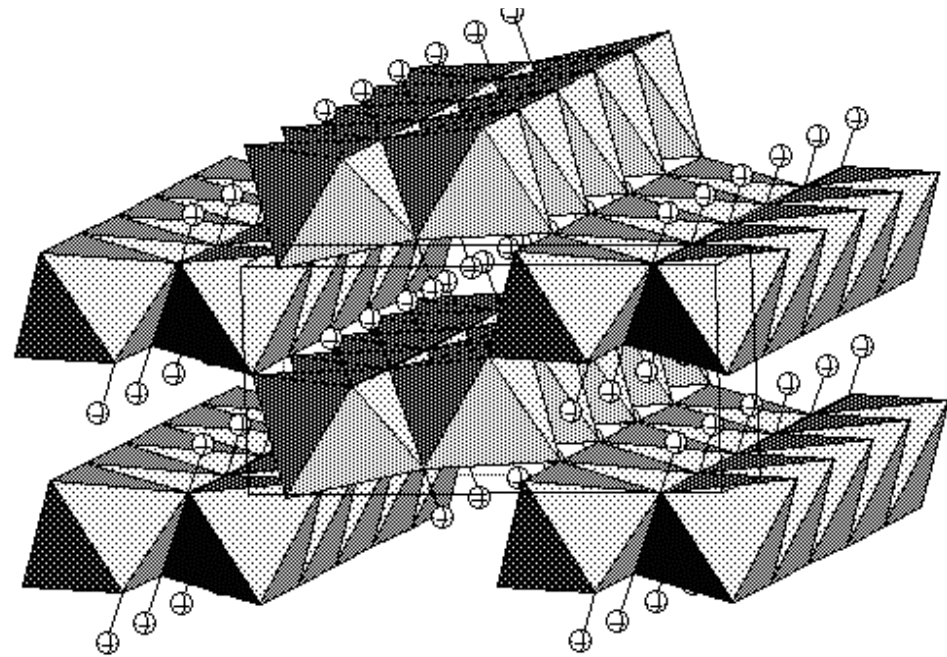
Spéciation du fer ferrique: rôle majeur dans la couleur, bien que la concentration en fer reste voisine.

Les oxydes de fer

Hématite



Octaèdres liés par faces



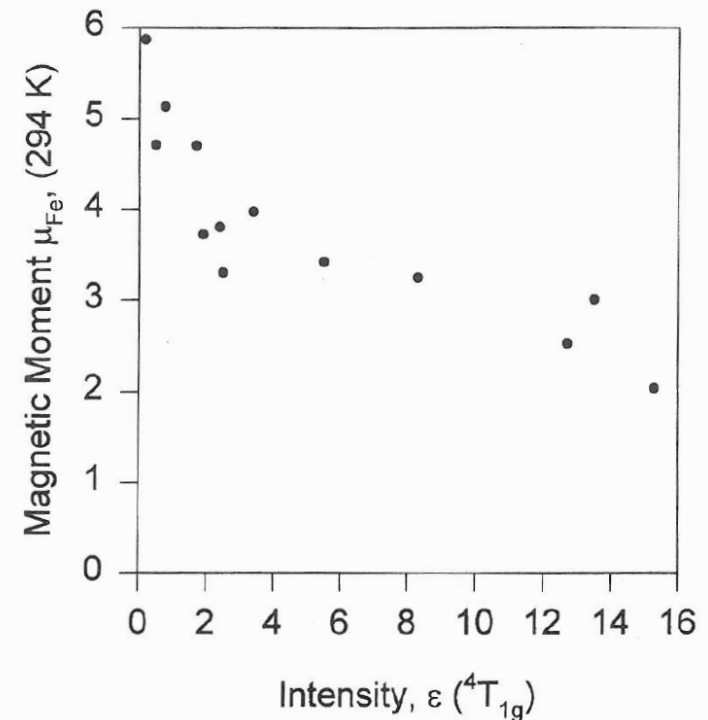
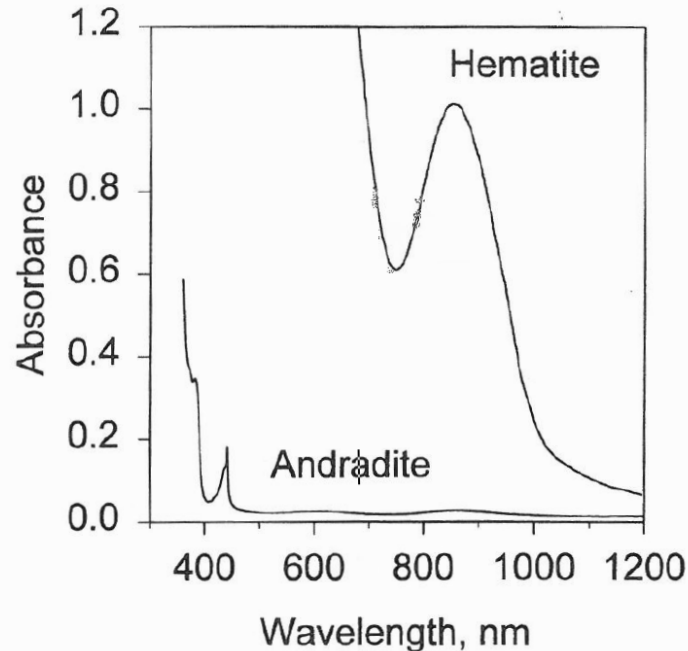
Goethite

Sites occupés par Fe³⁺ connectés entre eux : couplages antiferromagnétiques entre Fe³⁺, 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 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.

