

Les minéraux argileux

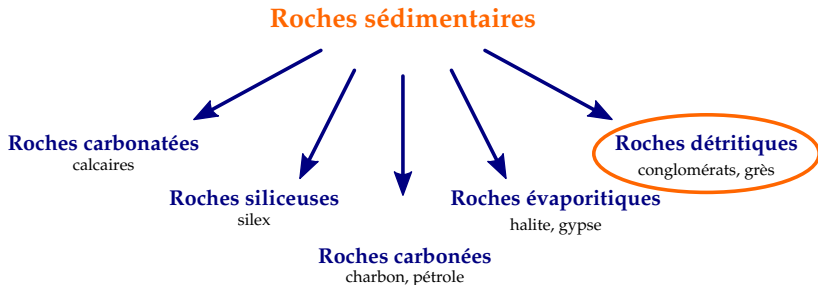
Laurie BOUGEIS

ST3 - Polytech' Paris UPMC

8 avril 2015



Rappels sur les roches sédimentaires



1. Structure des minéraux argileux
2. Hydrolyse et origine des minéraux argileux
3. Méthodes de détermination des minéraux argileux

Qu'est que les argiles ?

Définition des argiles

- ▶ argiles au sens **granulométrique** $\Rightarrow$ particules de taille $< 2\mu\text{m}$
- ▶ argiles au **sens minéralogique**

⚠ Confusion fréquente car argiles minéralogiques fortement représentées dans les particules $< 2\mu\text{m}$ dans sédiments et sols.

- ▶ Très importants à étudier car :
 - ↪ Abondants dans les sols
 - ↪ Déterminent certaines propriétés des sols (agrégats etc...)
 - ↪ Pièges à hydrocarbures
 - ↪ Indicateurs des conditions d'altération (nature dépend du climat)
 - ↪ Rétention de polluants
 - ↪ Utilisation économique (céramique, construction, forage)

**Diversité de structures associée à une diversité de propriétés
 $\Rightarrow$ important de les distinguer**

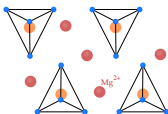
Définitions

Minéraux argileux

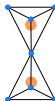
Silicates hydratés en feuillets

- ▶ phyllosilicates
- ▶ constituants des roches argileuses (argilites/lutites) et des roches carbonatées

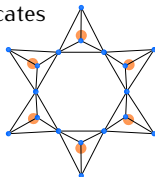
Nésosilicates



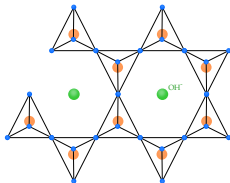
Sorosilicates



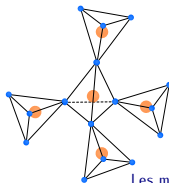
Cyclosilicates



Inosilicates



Tectosilicates



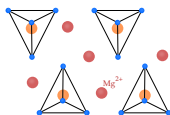
Définitions

Minéraux argileux

Silicates hydratés en feuillets

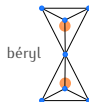
- phyllosilicates
- constituants des roches argileuses (argilites/lutites) et des roches carbonatées

Nésosilicates



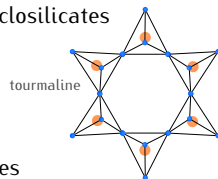
olivines

Sorosilicates



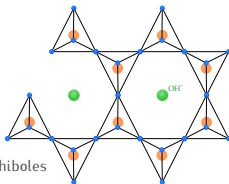
béryl

Cyclosilicates



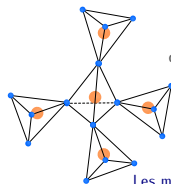
tourmaline

Inosilicates



pyroxènes, amphiboles

Tectosilicates



quartz, feldspaths

Les minéraux argileux

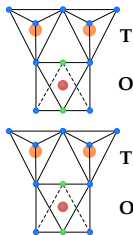
Définitions

Minéraux argileux

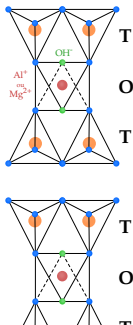
Silicates hydratés en feuillets

- ▶ phyllosilicates
- ▶ constituants des roches argileuses (argilites/lutites) et des roches carbonatées

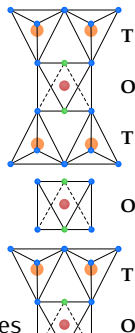
Phyllosilicates



ex : kaolinite

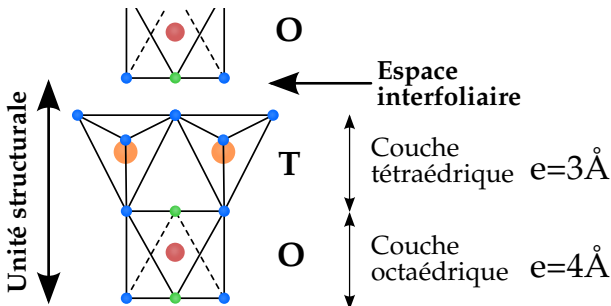


ex : smectites



ex : chlorites

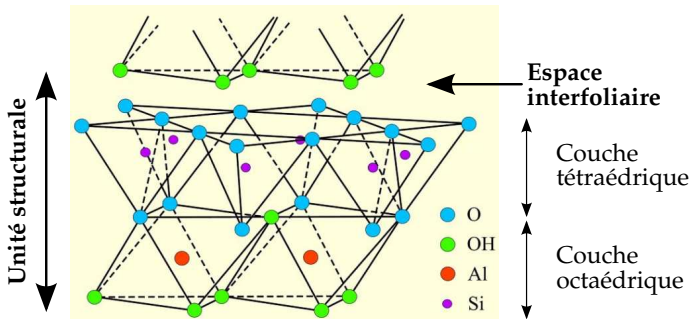
Structure des minéraux argileux



- ▶ Entre deux feuillets $\Rightarrow$ espace interfoliaire :
 - $\rightsquigarrow$ **vide** si feuillet électriquement neutre
 - $\rightsquigarrow$ **cations**, **cations hydratés** ou **hydroxyles octaédriques** si besoin de neutraliser de la charge négative des argiles

L'épaisseur de l'unité structurale varie entre **7 et 18 Å**

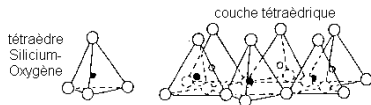
Structure des minéraux argileux



- Entre deux feuillets $\Rightarrow$ espace interfoliaire :
 - $\rightsquigarrow$ **vide** si feuillet électriquement neutre
 - $\rightsquigarrow$ **cations, cations hydratés** ou **hydroxyles octaédriques** si besoin de neutraliser de la charge négative des argiles

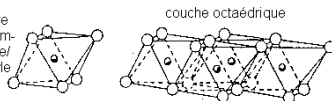
L'épaisseur de l'unité structurale varie entre **7 et 18 Å**

Structure des minéraux argileux



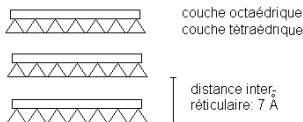
○ ○ Oxygène ○ ● Silicium

octaèdre
Aluminium-
Oxygène/
Hydroxyle

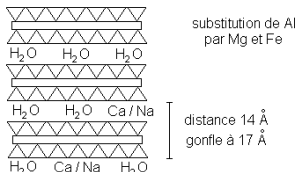


○ ○ Hydroxyle ● Aluminium, Magnésium..

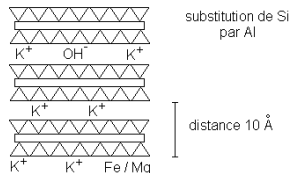
KAOLINITE $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



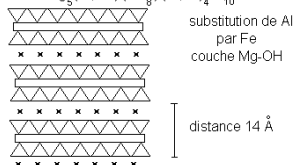
SMECTITES $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(Montmorillonite) $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



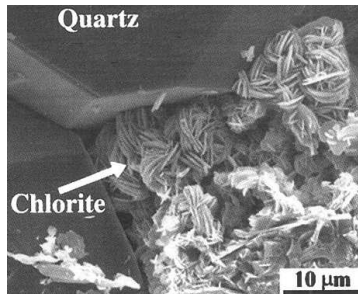
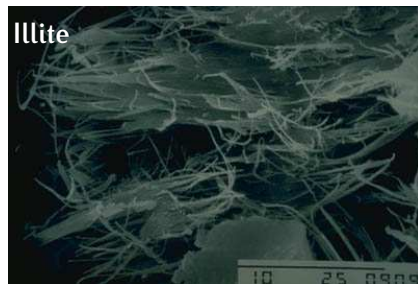
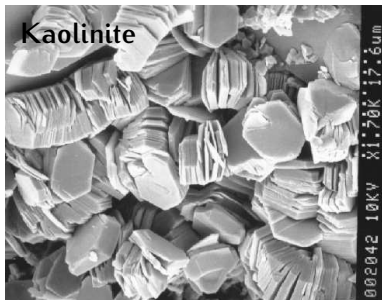
ILLITE $\text{KAl}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{AlSi}_3(\text{O}, \text{OH})_{10})$



CHLORITE $\text{Mg}_5(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}$



Différents minéraux argileux



1. Structure des minéraux argileux
2. **Hydrolyse et origine des minéraux argileux**
3. Méthodes de détermination des minéraux argileux

Origine des minéraux argileux

Sédiments détritiques

- ▶ les plus abondants
- ▶ proviennent de la destruction de roches pré-existantes

Origine des minéraux argileux

Sédiments détritiques

- ▶ les plus abondants
- ▶ proviennent de la destruction de roches pré-existantes

Toute roche exposée aux conditions de surface peut potentiellement subir une dégradation

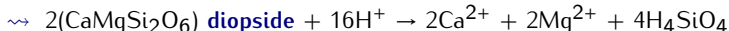
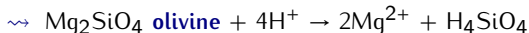
- ▶ **Physique ou mécanique (désagrégation)** par l'action du gel, de la gravité, du vent, des vagues etc.
 - ↪ Préserve la nature minéralogique
- ▶ **Chimique** par l'action de l'eau (**hydrolyse**)
 - ↪ Transforme des minéraux (parfois dissolution totale)

Hydrolyse

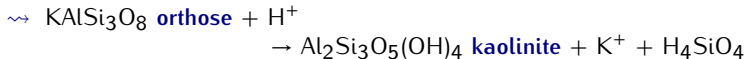
Hydrolyse

Processus par lequel un cation d'un minéral est remplacé par le H^+ d'une solution acide. Cette réaction a pour conséquence de **détruire le minéral** (mise en solution complète) ou de le convertir en une **nouvelle espèce**.

► Dissolutions complètes :



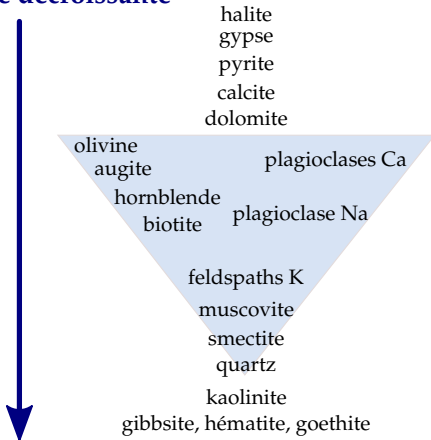
► Dissolution partielle :



Altération chimique

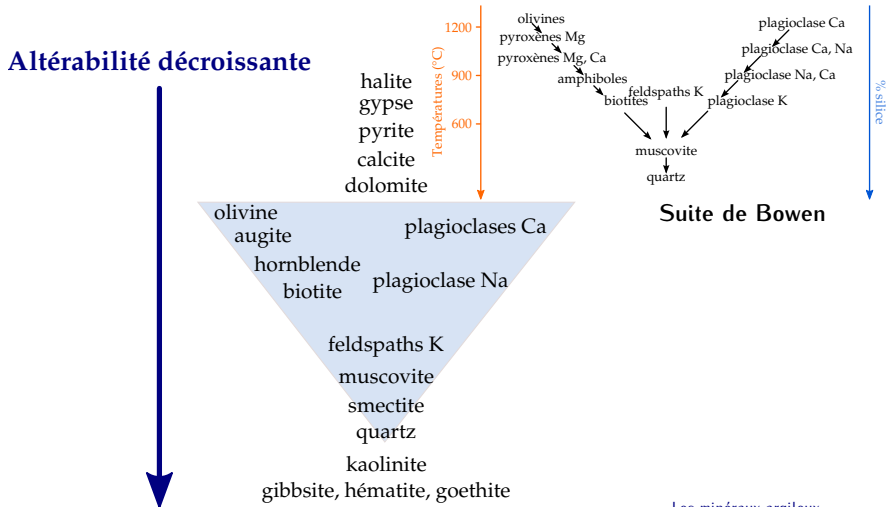
- Fonction de la résistance des minéraux à la solubilisation

Altérabilité décroissante



Altération chimique

► Fonction de la résistance des minéraux à la solubilisation

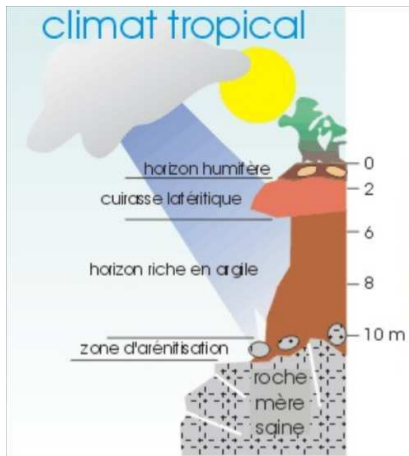


Altération

Intensité de l'altération dépend :

- ▶ de l'**état de surface des continents**
(relief, végétation, nature des roches)
- ▶ des **paramètres climatiques** (T°C, précipitations, drainage)

Altération

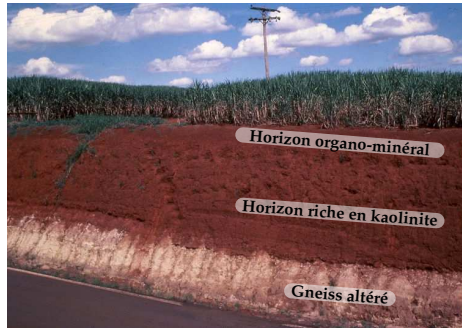
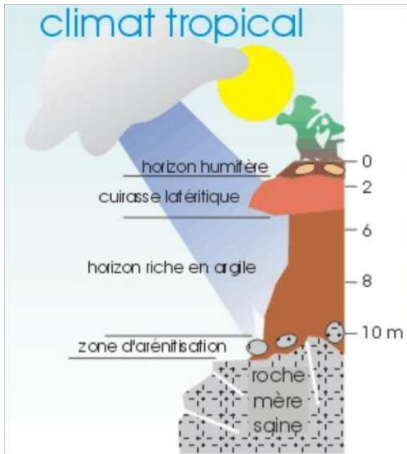


Hydrolyse intense

Mise en solution totale

Précipitation d'oxydes de Fe, Al

Altération

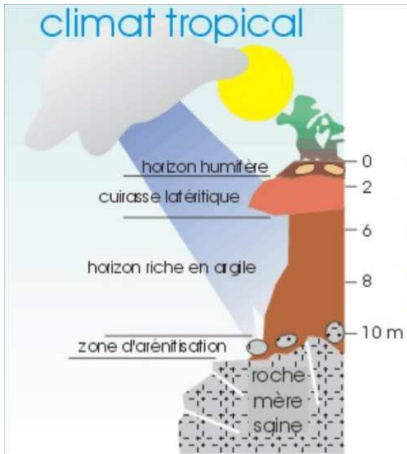


Hydrolyse intense

Mise en solution totale

Précipitation d'oxydes de Fe, Al

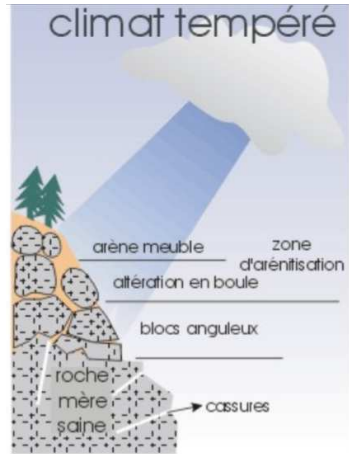
Altération



Hydrolyse intense

Mise en solution totale

Précipitation d'oxydes de Fe, Al

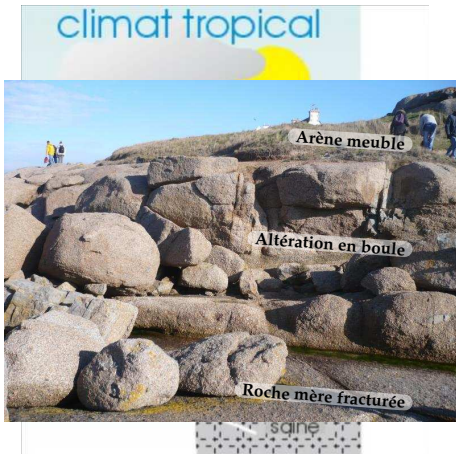


Altération physique

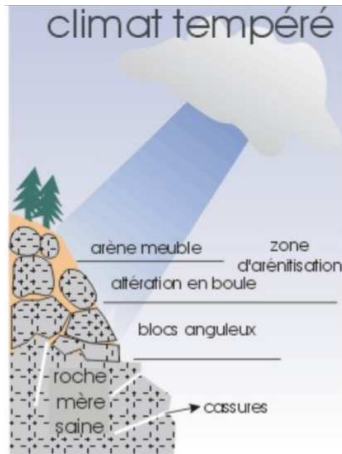
Hydrolyse ménagée

Arène : Quartz + Feldspath K

Altération



Hydrolyse intense
Mise en solution totale
 Précipitation d'oxydes de Fe, Al



Altération physique
Hydrolyse ménagée
 Arène : Quartz + Feldspath K

Formation des minéraux argileux

Transformations ⇔ altérations

► Bisiallisation

- ↪ **lessivage partiel** de la silice et des cations basiques (K^+ , Ca^+ etc.)
- ↪ édification de silicates de type 2 :1 ou T-O-T (**illite**)

► Monosiallisation

- ↪ **lessivage total** des cations basiques et perte importante de silice
- ↪ formation de silicates de type 1 :1 ou T-O (**kaolinite**)

► Allitisation

- ↪ **hydrolyse totale** : disparition du reste des cations et de la silice mobiles et précipitation de l'alumine
- ↪ formation d'hydroxydes d'aluminium (**gibbsite**)

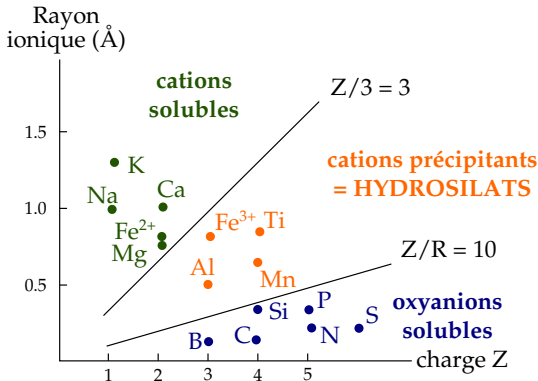
Néoformations

- Formation de minéraux argileux à partir de solutions concentrées en ions (Si, Al, Mg)
 - ↪ zones d'évaporation

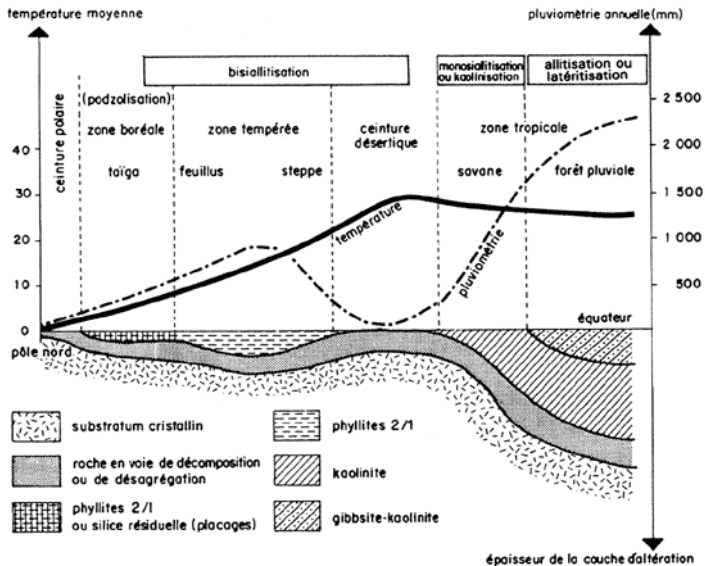
Altération chimique : devenir des ions

Diagramme de Goldschmidt (1934)

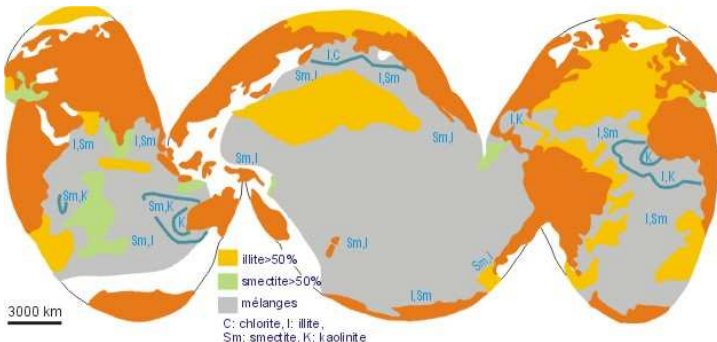
- fonction de l'attraction des ions pour la molécule d'eau = $f(Z/r)$



Formation des minéraux argileux

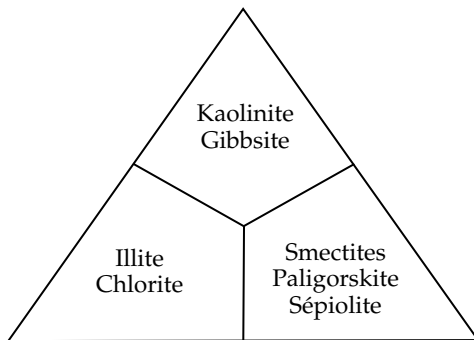


Argiles en environnement océanique

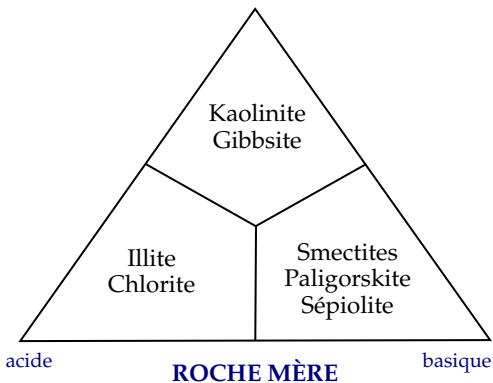


- ▶ **kaolinite** : proche zones équatoriales, débouché des grands fleuves ;
- ▶ **chlorite** : zones froides → altération physique et roches Fe-Mg ;
- ▶ **illite** : zones d'apports terrigènes importants → latitudes élevées, embouchures de grands fleuves ;
- ▶ **smectite**
 - ↪ proximité zones arides (faible drainage → rétention de Mg, Ca, Na) ;
 - ↪ rides médio-océaniques (altération des basaltes).

Origine des minéraux argileux - Bilan



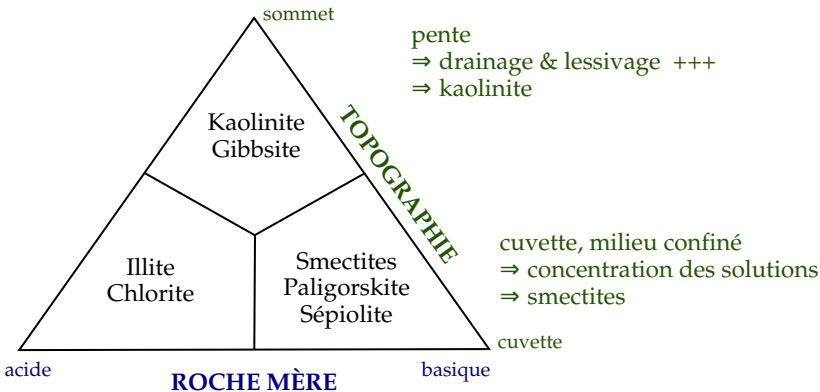
Origine des minéraux argileux - Bilan



altération roche acide
⇒ chlorite, kaolinite

altération roche basique
⇒ smectites

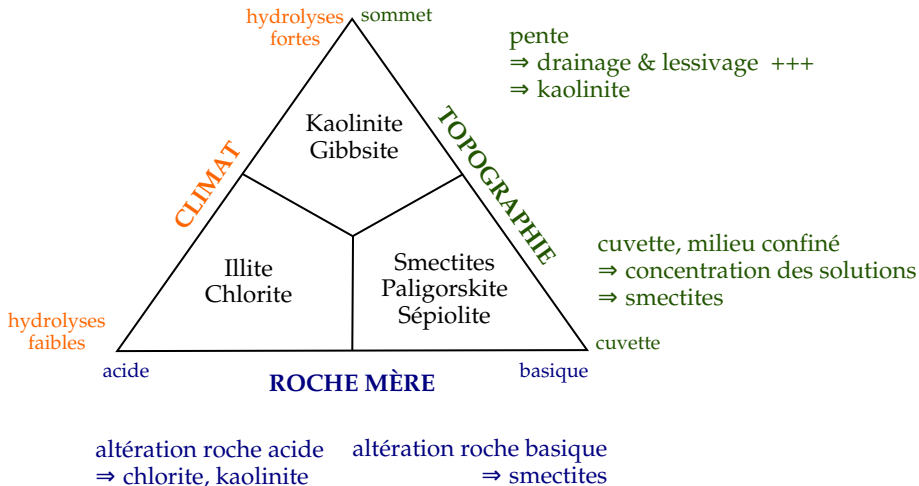
Origine des minéraux argileux - Bilan



altération roche acide
⇒ chlorite, kaolinite

altération roche basique
⇒ smectites

Origine des minéraux argileux - Bilan



1. Structure des minéraux argileux
2. Hydrolyse et origine des minéraux argileux
3. Méthodes de détermination des minéraux argileux

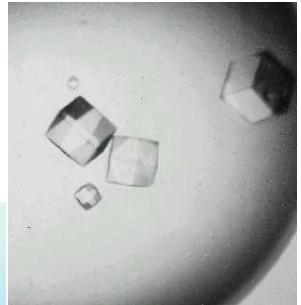
Rappels de minéralogie

► Qu'est ce qu'un cristal ?



cristal de quartz

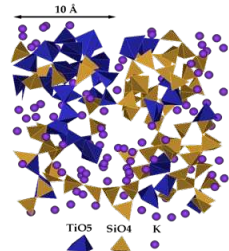
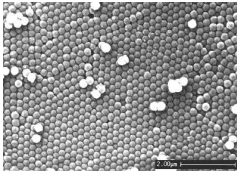
flocon de neige



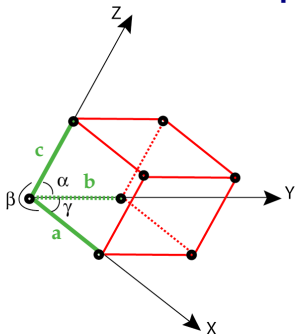
protéine d'un
rotavirus VP6

Rappels de minéralogie

► État cristallin vs état amorphe



Rappels de minéralogie

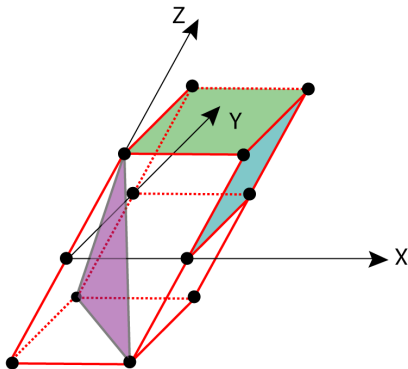


Maille : unité de base d'un cristal
~> plus petit parallélépipède de
matière cristallisée conservant toutes
les propriétés du cristal (géométrie,
physique, chimie)

Géométrie définie par :

- ~> 3 vecteurs **a**, **b**, **c** (en Angströms) issus d'un même nœud ou sommet et de directions Ox-Oy-Oz
- ~> 3 angles α , β et γ (en degrés)

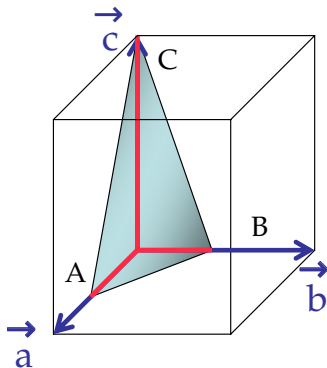
Minéralogie



- ▶ **Plans réticulaires** : surfaces limitées par 3 nœuds situés sur plus d'une rangée
 - ↪ identifiés par les **indices de Miller** h, k, l (entiers positifs, négatifs ou nuls, premiers entre eux)
- ▶ **Famille de plans réticulaires** : tous les plans parallèles et équidistants
- ▶ **Équidistance** : distance inter-réticulaire (notée d_{hkl})

Minéralogie

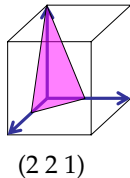
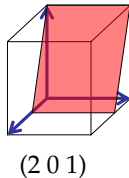
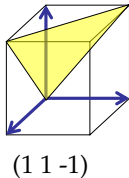
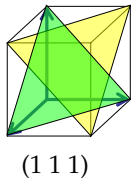
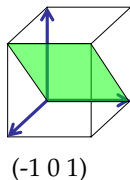
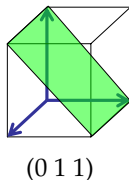
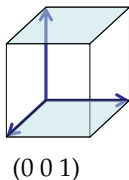
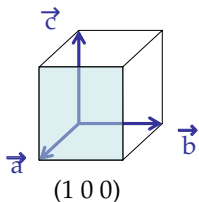
► Indices de Miller (1839)



$$\left. \begin{array}{l} OA = 1/2 a \\ OB = 1/2 b \\ OC = c \end{array} \right\} hkl = 221$$

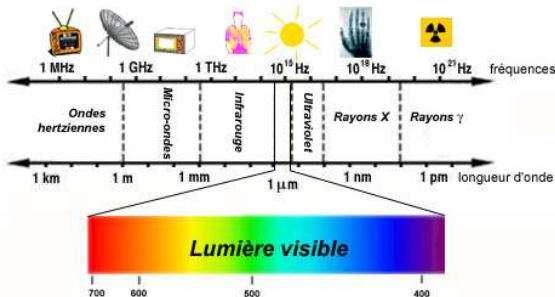
Minéralogie

► Indices de Miller (1839) : quelques exemples



Comment voir la structure de la matière ?

- Pour voir un objet de **taille d** il faut un rayonnement dont la **longueur d'onde associée λ** est telle que : **$\lambda < d$**
 - ↪ exemple : lumière visible $\Rightarrow$ résolution limite de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$
- Pour observer la structure de la matière à l'échelle atomique il faut donc un rayonnement tel que **$\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$**
 - ↪ rayonnement électromagnétique avec $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$: **rayons X**
 - ↪ problème : on ne sait pas faire de microscope à rayons X

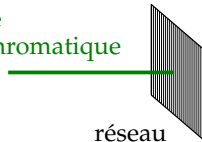


Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

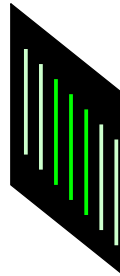
- ▶ **Rayons X** : rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes courtes ($0,5 < \lambda_{RX} < 2,3 \text{ \AA}$)
- ▶ λ_{RX} du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires d_{hkl} usuelles $\Rightarrow$ RX diffractés par les cristaux

lumière
monochromatique



réseau

Figure de
diffraction

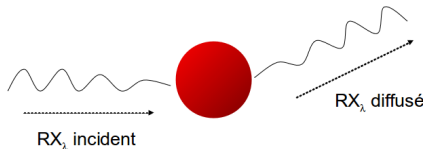


Peut-on connaître les détails du réseau à partir de la figure de diffraction ?

Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

- ▶ onde X au contact d'un atome
 - ↪ électrons entrent en vibration à la même fréquence que l'onde
 - ↪ atome émet à son tour une onde électromagnétique de même longueur d'onde.



⚠ Chaque atome est une source secondaire de rayons X ⚠

- ▶ **MAIS** diffusion d'une faible partie du rayonnement incident
 - ↪ vibrations diffusées par 2 atomes voisins vont pouvoir interférer.
 - ↪ si les vibrations sont en phases (i.e. la différence de parcours d des 2 vibrations = un nombre entier de fois la longueur d'onde), l'onde résultante sera intense

Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

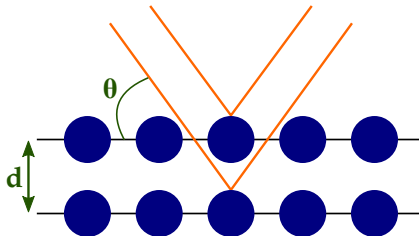
Loi Bragg

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

avec θ angle d'incidence des RX

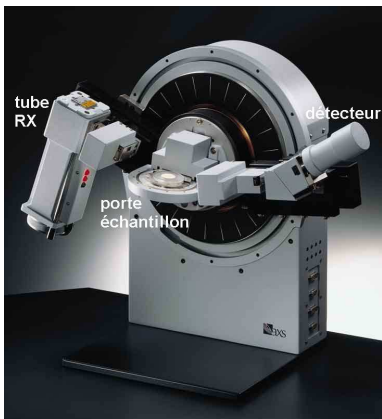
d distance inter-réticulaire

λ longueur d'onde des RX



Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

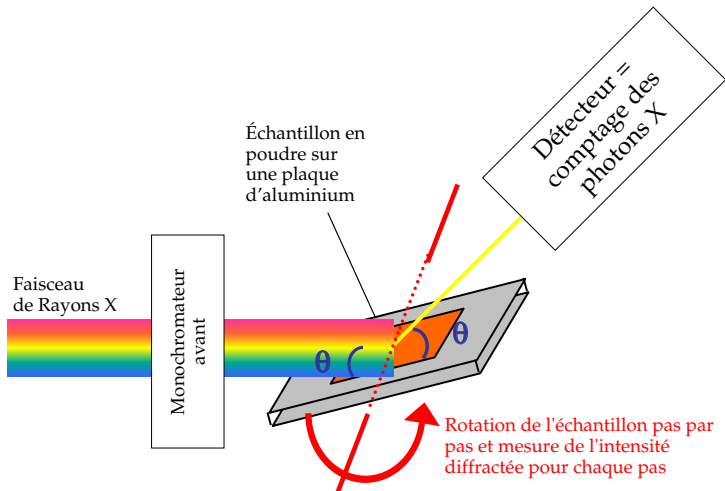


Dispositif

- ▶ Spectres X obtenus en faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau X
 - ↪ permet de déterminer toutes les distances caractéristiques du réseau cristallin
- ▶ Spectres X propres à chaque corps cristallisé $\Rightarrow$ une véritable carte d'identité

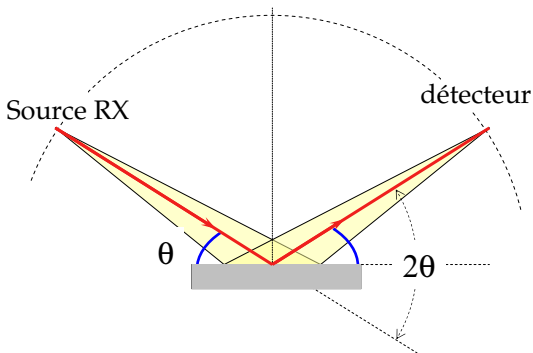
Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X



Identification des minéraux argileux

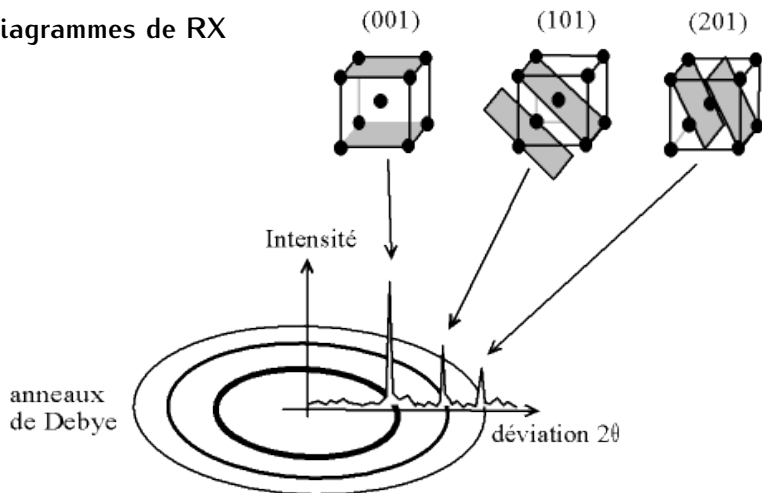
Diffraction des rayons X



Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

Diagrammes de RX



Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

Kaolinite		Sépiolite		Attapulgitite		Illite		Vermiculite		Chlorite	
Å	I	Å	I	Å	I	Å	I	Å	I	Å	I
7.16	100	12.05	100	10.44	100	9.9	**	14.34	100	14-15	80
4.46	40	4.498	25	6.36	13	4.9	*	7.18	10	7.05	100
4.36	50	4.306	40	5.395	9	4.45	***	4.776	15	4.72	60
4.18	50	3.75	30	4.466	20	3.87	*	4.604	40	4.01	5
3.845	40	3.366	30	4.262	22	3.35	***	3.582	30	3.54	100
3.573	100	3.196	35	3.679	15	2.85	*	2.866	40	2.83	40
3.372	40	2.691	20	3.348	7	2.56	***	2.649	18	2.54	80
2.558	60	2.617	30	3.179	12	2.39	*	2.592	30		
2.526	40	2.586	?	3.096	16	2.14	*	2.552	30		
2.491	80	2.56	55	2.679	8	1.988	*	2.392	50		
2.379	60	2.449	25	2.589	10	1.497	**	2.205	10		
2.338	90	2.263	30	2.567	12			2.075	15		
2.288	80	2.069	20	2.539	20			2.015	15		

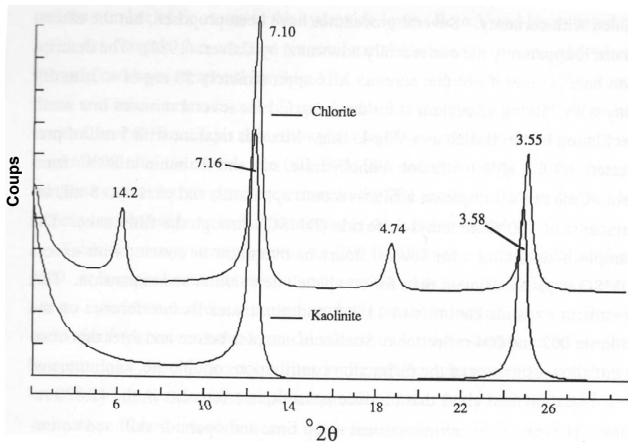
- Pics de diffraction à des angles bien précis selon
 - ↪ les paramètres de maille
 - ↪ le groupe d'espace interfoliaire
- Intensité relative des pics de diffraction selon
 - ↪ la nature des atomes et leur position

En théorie : une structure cristalline ⇔ un diagramme

Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

- Problème : Interférences entre phyllosilicates en DRX



Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

Problème de différenciation aux RX des minéraux argileux qui ont des écarts interfoliaires proches



Pics de diffraction voisins



Traitement Éthyl-Glycol

Augmentation espace
interfoliaire de certaines
argiles
⇒ Modification de pics de
diffraction



Chauffage à 500°C - 2h

Destruction de certaines
argiles
⇒ Disparition de pics de
diffraction

Identification des minéraux argileux

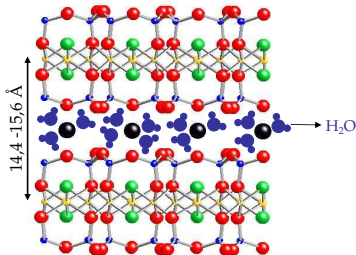
Diffraction des rayons X

Chauffage

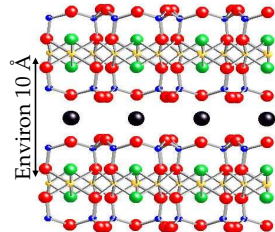


Déshydratation

Smectites, vermiculites



Smectites, vermiculites



- ▶ Pas d'effet sur les chlorites car feuillet hydroxylé dans l'espace interfoliaire
- ▶ $T > 490^{\circ}\text{C} \Rightarrow$ disparition de la kaolinite

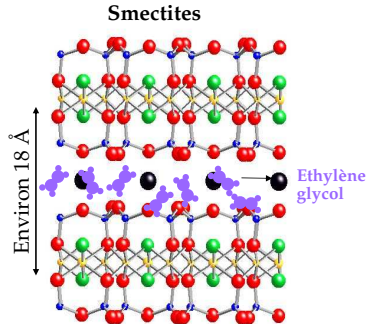
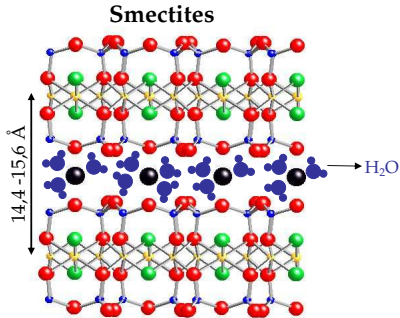
Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

Ethylène-glycol

⇒

Substitution de l'eau



- Pas d'effets sur les vermiculites car charge plus importante et molécules d'eau plus difficilement échangeables

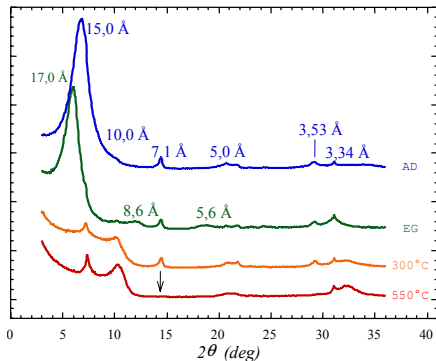
Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

Nom	Structure	d (Å)	Ethyl-Glycol	Chauffage
Kaolinite	T-O	7	7	0
Illite	T-O-T	10	10	10
Vermiculite	T-O-T	14	14	10
Smectite	T-O-T	14	18	10
Chlorite	T-O-T-O	14	14	14

Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X



► Air (Air Dry)

- ↪ pic à 15 Å $\Rightarrow$ smectites, vermiculites, chlorites

► Ethylène Glycol (EG)

- ↪ pic à 17 Å
- ↪ présence d'argiles *gonflantes* $\Rightarrow$ smectites

► Chauffage à 300°C

- ↪ apparition d'un pic à 10 Å $\Rightarrow$ smectites
- ↪ pic à 15 Å $\Rightarrow$ présence de chlorites

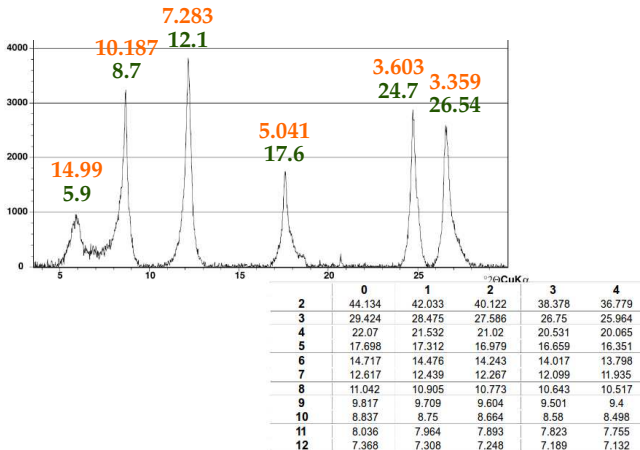
► Chauffage à 500°C

- ↪ pic à 7.1 Å disparaît $\Rightarrow$ présence de kaolinite ?

Identification des minéraux argileux

Diffraction des rayons X

1. Indexation des pics de diffraction



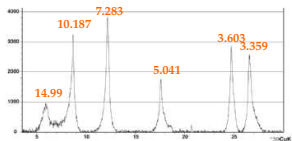
Identification des minéraux argileux

2. Identification des minéraux argileux

d(Å)	
14.99	
10.19	
7.283	
5.041	
3.603	
3.359	

Kaolinite		Sépiolite		Attapulgite		Illite		Vermiculite		Chlorite	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7.16	100	12.05	100	10.44	100	9.9	**	14.34	100	14-15	80
4.46	40	4.498	25	6.36	13	4.9	*	7.18	10	7.05	100
4.36	50	4.306	40	5.395	9	4.45	***	4.776	15	4.72	60
4.18	50	3.75	30	4.466	20	3.87	*	4.604	40	4.01	5
3.845	40	3.366	30	4.262	22	3.35	***	3.582	30	3.54	100
3.673	100	3.196	35	3.679	15	2.85	*	2.866	40	2.83	40
3.372	40	2.691	20	3.348	7	2.56	***	2.649	18	2.54	80
2.558	60	2.617	30	3.179	12	2.39	*	2.592	30		
2.526	40	2.586	7	3.096	16	2.14	*	2.552	30		
2.491	80	2.560	55	2.679	8	1.968	*	2.392	50		
2.379	60	2.449	25	2.589	10	1.497	**	2.205	10		
2.338	90	2.263	30	2.567	12			2.075	15		
2.288	80	2.089	20	2.539	20			2.015	15		

Smeectite		Quartz	
d (Å)	I	d (Å)	I
15.3	100	4.26	35
5.13	80	3.34	100
4.60	100	2.458	12
3.07	100	2.282	12
2.61	100	2.237	6
2.55	100	2.128	9
2.41	40	1.980	6
2.24	20	1.817	17
2.16	20	1.672	7
1.91	20	1.541	15
1.88	100		
1.60	100		



⇒ Analyse des pics les plus intenses :

d=7.283 Å



Kaolinite/Chlorite ?

d=10.19 Å



Attapulgite/Illite ?

d=3.603 Å



Kaolinite/Chlorite ?

d=3.359 Å



Illite ?

Les minéraux argileux

Identification des minéraux argileux

2. Identification des minéraux argileux

⇒ Analyse des pics secondaires :

Kaolinite		Sépiolite		Attapulgite		Illite		Vermiculite		Chlorite	
d (Å)	I	Å	I	Å	I	Å	I	Å	I	Å	I
7,16	100	12,05	100	10,44	100	9,9	**	14,34	100	14-15	80
4,46	40	4,498	25	6,36	13	4,9	*	7,18	10	7,05	100
4,36	50	4,305	40	5,395	9	4,45	***	4,776	15	4,72	60
4,18	50	3,75	30	4,466	20	3,87	*	4,604	40	4,01	5
3,845	40	3,366	30	4,262	22	3,35	***	3,582	30	3,54	100
3,673	100	3,196	35	3,679	15	2,85	*	2,866	40	2,83	40
3,372	40	2,691	20	3,348	7	2,56	***	2,649	18	2,54	80
2,558	60	2,617	30	3,179	12	2,39	*	2,592	30		
2,526	40	2,586	?	3,086	16	2,14	*	2,552	30		
2,491	80	2,560	55	2,679	8	1,988	*	2,392	50		
2,379	60	2,449	25	2,589	10	1,497	**	2,205	10		
2,338	90	2,263	30	2,567	12			2,075	15		
2,288	80	2,069	20	2,539	20			2,015	15		

Smectite		Quartz	
Å	I	Å	I
15,3	100	4,26	35
5,13	80	3,34	100
4,50	100	2,458	12
3,07	100	2,282	12
2,61	100	2,237	6
2,55	100	2,128	9
2,41	40	1,980	6
2,24	20	1,817	17
2,16	20	1,672	7
1,91	20	1,541	15
1,68	100		
1,50	100		

Conclusion : Échantillon contient Kaolinite, Illite et Chlorite