

ANALYSES THERMIQUES DIFFÉRENTIELLES DE QUELQUES GELS ET PRODUITS MICROCRISTALLINS SYNTHÉTIQUES

J. LAUNAY et J.-J. TRESCASES

Section Géologie du Centre O.R.S.T.O.M. de Nouméa

RÉSUMÉ

Des précipités de silice et d'hydroxydes de fer, d'aluminium, de magnésium et de nickel ont été étudiés par analyse thermique différentielle. Les diagrammes obtenus présentent des caractéristiques suffisantes pour permettre l'identification d'un ou de plusieurs gels dans un matériau naturel. Certains facteurs peuvent modifier profondément les courbes, en particulier l'état de dessiccation qui influe sur le stade de cristallisation. La température des pics caractéristiques augmente avec la taille des cristallites. Dans les mélanges préparés à sec, les constituants ne réagissent pas les uns sur les autres à l'exception du mélange silice-magnésium.

ABSTRACT

Some precipitates of silica and iron, aluminium, magnesium and nickel hydroxides have been studied by differential thermal analysis. The diagrams obtained present sufficient characteristics to identify one or several gels in a natural material. Some factors can modify the curves very much, particularly the state of desiccation which affects the degree of crystallization. The temperature of the characteristic peaks increases with the size of cristallites. In the dry prepared mixtures, the parts do not react together with the exception of the mixture silicamagnesium.

РЕЗЮМЕ

Ж. Лонэ и Ж. Ж. Трескаэ

Дифференциальные термические анализы некоторых гелей и синтетических микрокристаллических продуктов. — Были изучены, методом дифференциального термического анализа, осадки кремнезема и гидроокисей железа, алюминия, магния и никеля. Характеристики полученных диаграмм достаточны для обнаружения одного или нескольких гелей в природном материале. Некоторые факторы способны существенно изменять форму кривых, в особенности обезвоживание, влияющее на стадию кристаллизации. Температура характерных максимумов возрастает с размером кристаллитов. В сухих препаратах смесей, компоненты не реагируют друг на друга, за исключением смеси кремнезем-магний.

Le laboratoire de Géologie du Centre ORSTOM de Nouméa (Nouvelle Calédonie) étudie le bilan géochimique de l'altération des roches ultrabasiques. Ces roches silicomagnésiennes sont lessivées de la plus grande partie de ces éléments, dissous lors de l'altération ; les ferrallites résiduelles étant constituées de fer, d'un peu d'aluminium et de nickel. Les produits d'érosion de ces ferrallites sont entraînés en suspension par les eaux de ruissellement et les rivières jusqu'au lagon ceinturant l'île, lors des grandes crues cycloniques.

Dans la zone de départ et dans les dépôts actuels, on rencontre certains produits de néoformation à l'état amorphe ou cryptocristallin : SCHWERTMANN (1965) a obtenu en laboratoire des produits cristallisés à partir de gels ferriques seulement après quatre ans et demi. La minéralogie des gels étant l'un de nos problèmes majeurs, nous avons abordé le sujet par l'analyse thermique différentielle de gels synthétiques de silice, magnésie, nickel, fer et aluminium.

APPAREILLAGE

Nous utilisons à Nouméa le micro-analyseur thermique différentiel BDL type M-1. La sonde est constituée de trois thermocouples identiques disposés à l'intérieur d'une chambre cylindrique en platine. Les fils de chaque thermocouple sont soudés à une chemise en platine dans laquelle se loge le creuset porte-échantillon, également en platine. La contenance de ces creusets est de 2 mg environ.

Le four de 500 W est alimenté sous tension réglable de 90 à 150 V. La programmation est assurée par un régulateur électronique de débit permettant une variation continue de l'intensité de 1 à 4 A.

L'enregistreur potentiométrique Kipp-Zonen donne une courbe de Δt , la plume s'interrompt à intervalles fixes pour marquer un point de la courbe de t .

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

- tension d'alimentation 115 V
- vitesse de chauffe 800°/heure
- gamme de courant à l'enregistreur = 0,1 μ A
- sensibilité Δt = 0,05 mV pour une demi-largeur d'enregistrement
- sensibilité t = 50 mV pour une largeur d'enregistrement.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Chaque échantillon a été préparé deux fois, le temps de séchage des deux séries différant légèrement.

Magnésium :

La magnésie pure dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué est précipitée à chaud par de la soude 40 g/litre à pH 11-12, lavée un jour à l'eau distillée et filtrée.

Nickel :

On précipite à pH 8-9, l'hydroxyde de nickel par addition de soude 40 g/l à une solution aqueuse de sulfate de nickel. Le précipité est lavé un jour à l'eau distillée et filtré.

Fer :

Du fil de fer pur est dissous par de l'acide chlorhydrique dilué. L'hydroxyde est précipité à chaud par de l'ammoniaque 6N à pH7, lavé deux jours à l'eau distillée et filtré.

Aluminium :

On précipite à chaud l'alumine d'une solution aqueuse d'alun de potassium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ R.P. par de l'ammoniaque 6N à pH 7. Le précipité est lavé un jour à l'eau distillée et filtré.

Silice :

La silice pure, dissoute pendant deux jours par de la soude 300 g/litre à l'ébullition est précipitée à 23 °C par de l'acide chlorhydrique 6N à pH 5, lavée un jour à l'eau distillée et filtrée.

Le lavage jusqu'à élimination complète des ions, chlorures ou sulfates, diminue le risque de cristallisation des gels (KOJIMA 1963). Tous les précipités sont ensuite séchés à 30 °C, la première série pendant vingt-quatre heures, la deuxième série pendant cent heures environ. A température supérieure une cristallisation risquerait de se produire (BABCAN 1965).

DIAGRAMMES

Magnésium (fig. 1 et 2)

La figure 1 correspond au gel appartenant à la série I (séché en vingt-quatre heures) ; la figure 2 à la série II (séché en cent heures). Le précipité carbonaté à l'air est sous forme de carbonate basique de magnésium $\text{Mg}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$ cryptocristallin.

Courbe 1 :

L'eau hygroscopique part à 80 °C avec un pic endothermique large. Le pic endothermique à 210 °C correspond au départ des ions hydroxydes, le premier pic exothermique à 330 °C à la cristallisation du carbonate ; celui-ci se décompose à 400 °C, l'oxyde recristallisant vers 480 °C. BECK (1950) avait obtenu la décomposition d'un carbonate basique, l'hydromagnésite, à 450 °C et la cristallisation de l'oxyde à 500 °C. GRUVER (1950) et SCHWOB (1950) ont réalisé des diagrammes semblables avec des carbonates basiques de magnésium synthétiques.

Courbe 2 :

Le séchage plus important a amorcé la cristallisation, ce qui explique le manque de netteté des deux premiers pics endothermiques et l'absence du pic exothermique à 330 °C. Les pics suivants se retrouvent légèrement décalés vers une température plus élevée.

Nickel (fig. 3, série I, et 4 série II)

Les deux courbes sont sensiblement identiques : le produit obtenu est analogue au précipité magnésien, c'est un carbonate basique. L'eau hygroscopique est chassée vers 110-130 °C, le départ des hydroxydes, certainement très peu abondants, correspond à la légère inflexion endothermique notée vers 180-200 °C, celui du gaz carbonique au grand pic endothermique à 320 °C. BECK (1946) a enregistré un diagramme très proche avec du carbonate de nickel. On peut noter la similitude de cette courbe avec celle du magnésium, le pic endothermique principal étant nettement plus bas, ce qui semble spécifique du nickel : CAILLERE et HÉNIN (1948) et MACKENZIE (1957, p. 224) ont observé le même phénomène pour des silicates magnésiens nickélicifères naturels, les pics caractéristiques étant d'autant plus bas que la teneur en nickel est plus élevée.

*Fer (fig. 5, série II, et 6 série I)**Courbe 5 :*

L'eau hygroscopique part à 130 °C avec un large crochet endothermique. La courbe présente ensuite deux inflexions endothermiques à 250 °C et 370 °C. La première est l'indice d'une première cristalli-

sation du gel en hydroxyde β ou γ , la seconde correspondant à la déshydratation en oxyde. Le grand pic exothermique à 500 °C marque la recristallisation en hématite. Ce pic est très caractéristique de tous les diagrammes ATD de gels ferriques publiés (BLANC 1926, BERG et al. 1944, GHEITH 1952 ; KULP et TRITES 1951, MACKENZIE 1949) et avait été pressenti par BERZELIUS (1820). Selon BOHM (1925) et MITCHELL (1953) il est provoqué par la cristallisation en hématite de produits amorphes. MACKENZIE (1957) pense plutôt à l'hématite formée aux dépens de l'hydroxyde β ; c'est également notre avis, l'apparition de cet hydroxyde semblant prouvée par les deux épaulements endothermiques. La présence de l'hématite après 500 °C a été démontrée par la diffraction électronique (WEISER 1935 ; WEISER et MILLIGAN 1940). Un tout petit crochet endothermique à 685 °C marque la partie terminale du diagramme, on peut l'attribuer à l'hématite (SOKOLOV 1965).

Courbe 6 :

Il s'agit très probablement d'un produit composé d'un gel assez bien séché (type courbe 5) et de parties beaucoup plus humides. La courbe se présente comme la superposition de deux diagrammes, avec abaissement de la température des pics caractéristiques du produit le moins séché : de 130 °C à 107 °C et de 250 °C à 185 °C. L'hématite commencerait à apparaître dès 260 °C. Le reste de la courbe est en tous points identique à l'enregistrement 5.

Notons que MILLIGAN (1952) a obtenu de l'hématite par simple vieillissement d'un gel. Quelques courbes ATD de gels ferriques naturels ont été publiées (KURNAKOV et RODE 1928 ; LJUNGGREN 1955 ; MACKENZIE 1949) toutes présentent un crochet exothermique vers 350-400 °C.

Aluminium (fig. 7, série II, et 8 série I)

Les deux courbes sont sensiblement identiques. L'eau hygroscopique s'en va à 120 °C. Le petit crochet endothermique à 280 °C, décalé à 350 °C sur la courbe 8, correspond à une première apparition de boehmite microcristalline (MACKENZIE 1957, p. 313). Le grand pic endothermique à 445 °C est typique de boehmite synthétique : tout l'échantillon est alors cristallisé. La boehmite se déshydroxyle à partir de 800 °C en Al_2O_3 , avec un crochet endothermique très aplati.

On trouve peu de diagrammes ATD de gels d'aluminium dans la littérature, HOULDSWORTH et COBB (1923) sont parmi les premiers à avoir tenté ces essais. WEISER (1935) et WEISER et MILLIGAN (1942) ont obtenu des courbes de boehmite avec des précipités d'alumine préparés à partir de solution de chlorure d'aluminium. WEISER et al. (1941) ont utilisé du sulfate d'aluminium : si la précipitation est effectuée à pH 7, la courbe est typique de la boehmite, à pH inférieur à 7 on a du sulfate basique d'aluminium. Par vieillissement des gels à température ordinaire, SOUZA SANTOS et al. (1953) ont déterminé de la bayérite. C'est la boehmite qui apparaît lorsque l'on opère à chaud.

Silice (fig. 9)

Le seul accident net est le fort crochet endothermique vers 110 °C. On peut noter une très légère inflexion endothermique vers 350 °C, exothermique vers 530 °C et endothermique à 570 °C. Cette dernière pourrait correspondre à la transformation Quartz α \rightarrow Quartz β . CAILLERE et HÉNIN (1963) donnent pour la silice amorphe un seul pic notable endothermique à 110 °C.

Mélange Silice-Aluminium (fig. 10)

L'enregistrement montre la surimposition des pics respectifs de chacun des constituants, la courbe de l'aluminium étant cependant un peu moins nette que pour l'échantillon pur. Le crochet endothermique à 120 °C peut être attribué aux deux éléments, l'inflexion endothermique à 250 °C suivie d'un large pic endothermique à 450 °C étant caractéristique de l'aluminium. Le dernier pic endothermique vers 800 °C est assez flou sur ce diagramme.

Mélange Silice-Fer (fig. 11)

Ici encore surimposition des courbes élémentaires. Entre les deux inflexions caractéristiques du fer (260 °C et 370 °C) vient s'intercaler un petit épaulement endothermique à 339 °C attribuable à la silice. Comme pour le mélange précédent nous n'observons aucune combinaison des constituants, chacun agissant en toute indépendance.

Mélange Silice-Magnésium (fig. 12, série I, et 13 série II)

Si les pics respectifs des deux éléments se retrouvent sensiblement inchangés, un phénomène nouveau intervient : l'apparition d'un pic exothermique vers 800 °C (beaucoup moins net sur la courbe 13). Silice et magnésie réagissent pour former un silicate. Les courbes de chauffage des minéraux silicatés magnésiens (talc, serpentine) peuvent nous apporter quelques indications sur la qualité de ce phénomène. Pour KOLTERMAN (1964), KOLTERMAN et RASCH (1964), KOLTERMAN (1965), KOLTERMAN et MULLER (1965), KRONERT et al. (1964), MARKOV et al. (1965) c'est toujours de l'enstatite, et très vraisemblablement de la protoenstatite, forme orthorhombique de haute température, qui apparaît dans ce domaine.

Mélange Silice-Nickel (fig. 14)

Les petits accidents imputables à la silice à 380 °C et 450 °C sont particulièrement nets. Par contre nous ne retrouvons pas ici la manifestation exothermique à 800 °C.

Mélange Silice-Magnésie-Nickel : 1/3, 1/3, 1/3 (fig. 15)

Chaque constituant du mélange ternaire agit pour son compte, chaque pic se retrouvant inchangé quant à sa place (en particulier les deux crochets caractéristiques de décarbonatation à 300 °C et 410 °C sont juxtaposés). La synthèse de protoenstatite semble avoir eu lieu vers 850 °C.

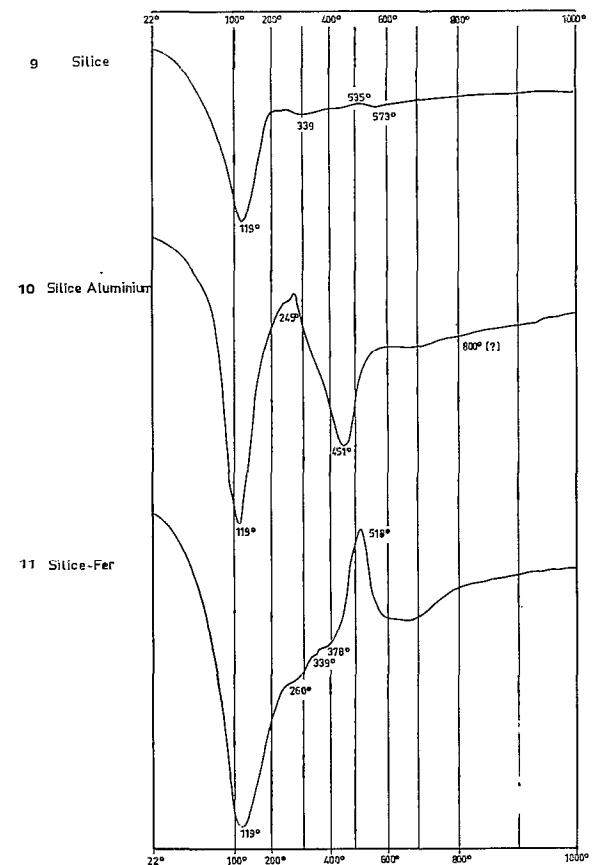
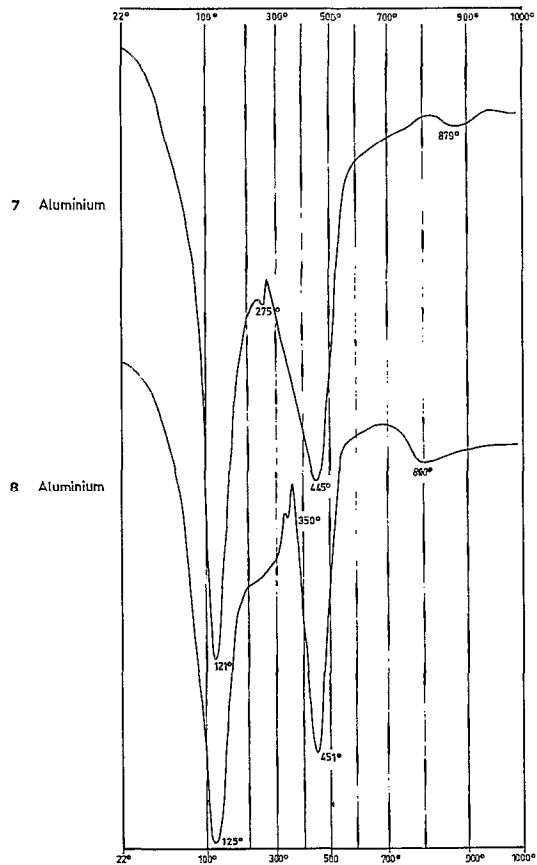
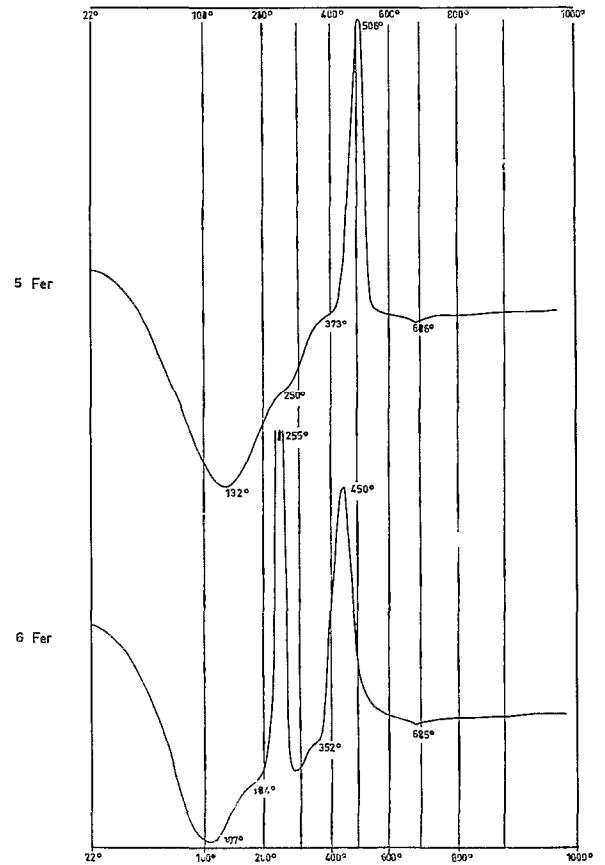
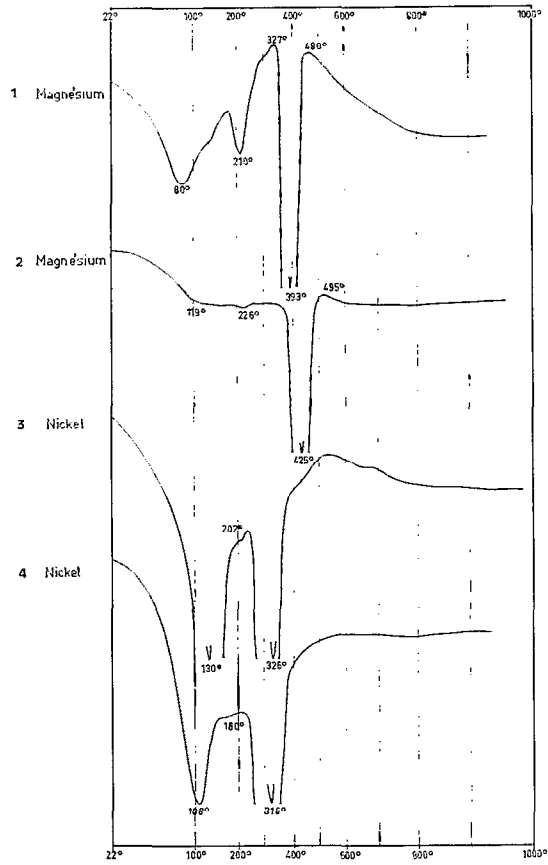
*Aluminium-Fer (fig. 16 : 1/2, 1/2 ; fig. 17 : Fe 3/4, Al 1/4)**Courbe 16 :*

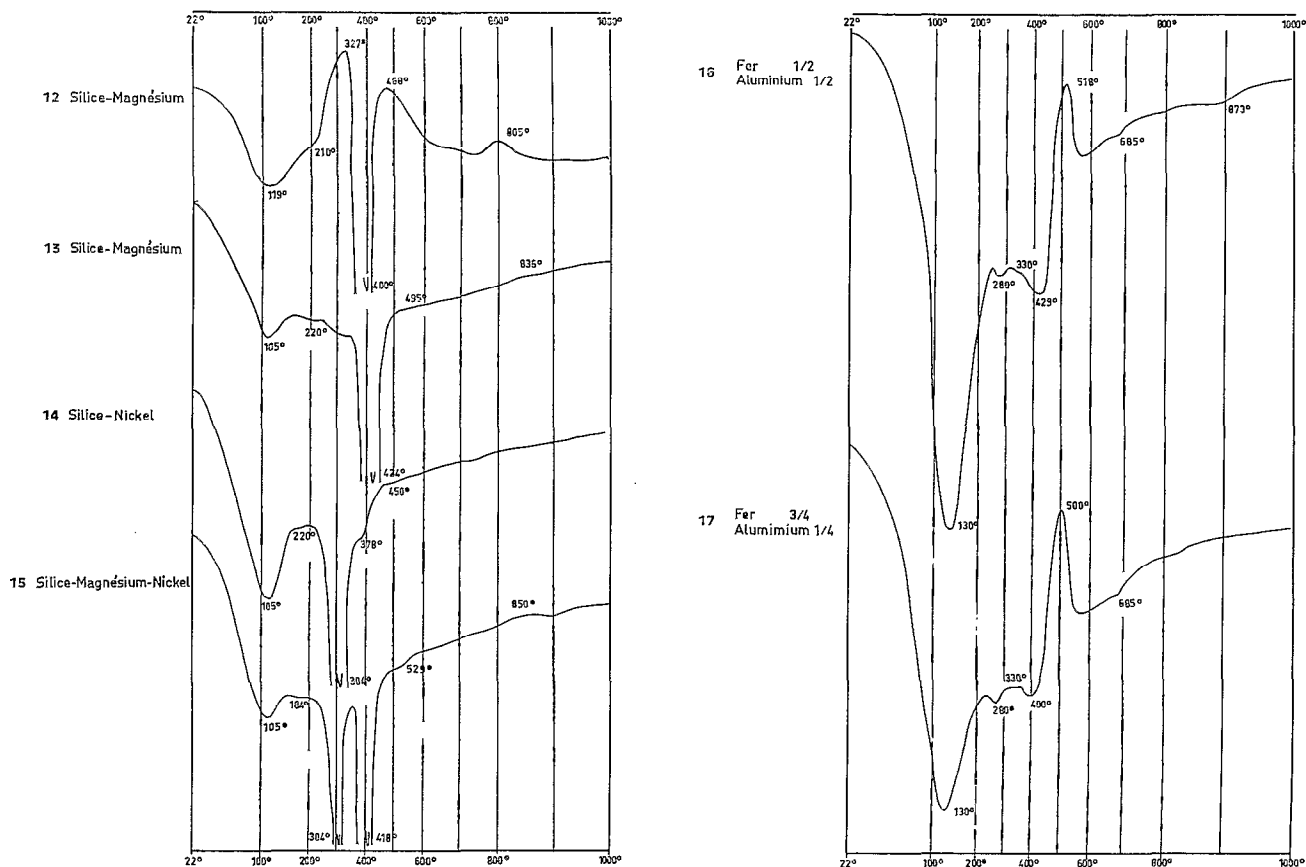
L'aluminium paraît avoir oblitéré un peu la courbe de fer : des deux épaulements à 250 °C et 370 °C, une petite hésitation de la courbe peut seule faire soupçonner le deuxième. Le pic exothermique du fer est bien conservé, mais il ne peut être considéré à lui seul comme caractéristique d'un gel ferrique. Les crochets de l'aluminium sont tous bien marqués, à 280 °C, 430 °C et 875 °C.

Courbe 17 :

En augmentant la proportion de fer on constate l'élargissement du premier pic à 130 °C, ce qui est typique du fer. La première inflexion du fer vers 250 °C est toujours très douteuse par contre la seconde vers 335 °C est déjà nette. A l'exception du dernier pic à 880 °C, les crochets de l'aluminium sont tous présents.

Il n'a pas été possible en général d'observer une corrélation teneur en élément - amplitude ou surface d'un pic de cet élément. Une telle correspondance existe toutefois sur les courbes 16 et 17 pour le pic 510 °C du fer.





Courbe 16 (*)

Hauteur : 3,7 cm
 Surface s : 2,035 cm²
 log s : 0,307 5
 Teneur Fe(OH)₃, n H₂O : 50 %

Courbe 17

Hauteur : 5,5 cm
 Surface s : 3,30 cm²
 log s : 0,518 5
 Teneur Fe(OH)₃, n H₂O : 75 %

Il n'y a donc pas, sur cet exemple, de corrélation linéaire teneur-surface ou teneur-log surface, contrairement à l'idée de WACKERMANN (1964). Par contre la relation linéaire teneur-hauteur semble vérifiée. Il serait évidemment illusoire de vouloir généraliser une telle conclusion.

* Valeurs mesurées sur le papier diagramme.

CONCLUSION

Les courbes enregistrées nous paraissent suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification d'un gel éventuel dans un matériau naturel. En particulier, les températures de décarbonatation des produits magnésiens ou nickélicifères, et l'importance relative des pics successifs des diagrammes de fer ou d'aluminium, sont les phénomènes spécifiques les plus notables.

D'autres facteurs peuvent toutefois altérer profondément l'allure des courbes, en particulier l'état de dessiccation, qui influe directement sur le stade de cristallisation. Une augmentation de la taille des cristallites provoque un décalage des pics vers des températures plus élevées (MEYER et JAUNARAJA 1961). Notons également l'importance des traitements préliminaires, surtout du lavage.

Dans nos mélanges les constituants ne semblent pas réagir l'un sur l'autre, sauf dans quelques cas très particuliers comme silice-magnésie. L'interprétation du premier pic endothermique entre 90 °C et 130 °C ne doit être abordée qu'avec la plus grande circonspection ; l'allure générale et les pentes de ce pic peuvent toutefois apporter quelque enseignement.

BIBLIOGRAPHIE

- BABCAN (J.), 1965. — Nizkoteplotna synthésa goethitu a hematitu Z uhlicitanoveho prostredia. *Geol. Prace, Zpr. Ceskosl.* n° 34, pp. 169-174, tabl.
- BECK (C.W.), 1946. — Improved d.t.a. and its use for carbonates. Thesis, Harvard University.
- BECK (C.W.), 1950. — D.t.a. of carbonates. *Amer. Min.* 35, pp. 985-1013.
- BERG (L.G.), NIKOLAËV (A.V.) et RODE (E.J.), 1944. — Thermography. *Akad. Nauk SSSR*. Moscou.
- BERZELIUS (J.J.), 1820. — Composition of ferrous cyanide salts. *Schweigger's J.* 30, pp. 1-67.
- BLANC (L.), 1926. — Changes in sesquioxides on ignition. *Ann. Chim.* 6, pp. 182-243.
- BOHM (J.), 1925. — Glowing of metal oxides. *Z. anorg. chem.* 149, pp. 217-222.
- CAILLÈRE (S.) et HENIN (S.), 1948. — Significance of d.t.a. results. *Verre et Silic. Industr.* 13, pp. 114-118.
- CAILLÈRE (S.) et HENIN (S.), 1963. — Minéralogie des argiles. Masson, Paris.
- GHEITH (M.A.), 1952. — D.t.a. of iron oxides. *Amer. J. Sci.* 250, pp. 677-695.
- GILLIS (E.) et DEKEYSER (W.), 1961. — Expériences avec des gels de silice et d'alumine. Col. du CNRS « Genèse et synthèse des argiles », Paris.
- GRUVER (R.M.), 1950. — D.t.a. of ceramic materials. I. *J. Amer. Ceram. Soc.* 33, pp. 96-101.
- HOULDSWORTH (H.S.) et COBB (J.W.), 1923. — Behaviour of fireclays, etc., on heating. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 22, pp. 111-137.
- KOJIMA (M.), 1963. — Effects of concentrated NaOH treatments on the structure of synthetic iron minerals. *J. Sc. Soil. Man.* (Tokyo), 34, pp. 331-333.
- KOLTERMANN (M.), 1964. — Der thermische Zerfall von Talk. *Neues Jb. Mineral. Monatsh. Dtsch.* n° 4, pp. 97-106.
- KOLTERMANN (M.) et RASCH (H.), 1964. — Die thermische Umwandlung der Serpentinminerale. *Schweiz. Mineral. petrogr. Mitt.*, 44, n° 2, pp. 499-511.
- KOLTERMANN (M.), 1965. — Der thermische Zerfall der wasserhaltigen Magnesium-silikate. *Ber. dtsch. Keram. Gesellsch.* 42, n° 10, pp. 373-384, bibl. (33 réf.).
- KOLTERMANN (M.) et MÜLLER (K.P.), 1965. — Eigenschaften und thermischer Zerfall von Sepiolith Saponit, Deweylith, Bergleder und Anthophyllit. *Naturwissenschaften*, Dtsch., 52, n° 7, p. 156.
- KRONERT (W.), SCHWIETE (H.E.) et SUCKOW (A.), 1964. — Das thermische Verhalten von Speckstein und die Stabilität der Magnesiummetasilikat-modifikationen. *Ziegelindustrie*, Dtsch. 17, n° 9, pp. 337-350, fig., tabl., bibl.

- KULP (J.L.), et TRITES (A.F.), 1951. — D.t.a. of natural hydrous ferric oxides. *Amer. Min.* 36, pp. 23-44.
- KURNAKOV (N.S.), et RODE (E.J.), 1928. — Constitution of natural iron oxide hydrates. *Z. Anorg. chem.* 169, pp. 57-80.
- LJUNGGREN (P.), 1955. — D.t.a. and X-ray examination of Fe and Mn bog ores. *Geol. Föreh. Stockh. Förh.* 77, pp. 135-147.
- MACKENZIE (R.C.), 1949. — Nature of free iron oxides in soil clays. *Nature*, Lond. pp. 164-244.
- MACKENZIE (R.C.), 1952. — Cold-precipitated hydrated ferric oxide. « Problems of clay and laterite genesis ». *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, New York, pp. 65-75.
- MACKENZIE (R.C.), 1957. — The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society (Clay minerals group), London.
- MARKOV (V.K.), LIVSHIC (L.D.), DELICIN (I.S.), RJABININ JU (N.) et PETROV (V.P.), 1965. — (en russe) : Transformations dans le métasilicate de Magnésium à hautes p. et t. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, sér. Géol.* 30, n° 7, pp. 38-49.
- MEYER (J.W.) et JAUNARAJA (K.L.), 1961. — Effect of particle size on thermal properties of serpentine. *Amer. Mineral.* n° 7-8, pp. 901-902.
- MILLIGAN (W.O.), 1952. — Discussion of cold-precipitated hydrated ferric oxide « problems of clay and laterite genesis ». *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, New York, pp. 232-233.
- MITCHELL (W.A.), 1953. — Calcined cold-precipitated hydrated iron oxide. *Min. Eng.* N.Y. 5, p. 904.
- SCHWERTMANN (U.), 1965. — Zur Goethit und Hamatit Bildung aus amorphen Eisen (III) hydroxyd. *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.* (Weinheim) 1965, 108, 1, pp. 37-45.
- SCHWOB (Y.), 1950. — D.t.a. of carbonates. Publ. Tech. n° 2, Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants hydrauliques, Paris.
- SOKOLOV JU (A.), 1965. — (en russe) : Les résultats de l'étude ATD de l'hématite et certains problèmes de minéralogie relatifs au système $Fe_2O_3-FeTiO_3$. *Akad Nauk SSSR. Ural., Fil., Trudy Inst. Geol.* 1965, n° 70, pp. 83-89, fig., graph. tabl.
- SOUZA SANTOS (P.), VALLEJO-FREIRE (A.) et SOUZA SANTOS (H.L.), 1953. — Aging of colloidal aluminium hydroxide. *Kolloidzshr.* 133, pp. 101-107.
- WACKERMANN (J.M.), 1964. — Une séquence de profils sur matériel d'altération de roches birrimiennes à Kienndi (Côte d'Ivoire). Rapport ORSTOM, multigr., inédit.
- WEISER (H.B.), 1935. — « Inorganic colloid Chemistry ». Wiley & Sons, New York, vol. 2.
- WEISER (H.B.) et MILLIGAN (W.O.), 1940. — Electron diffraction study of hydrous oxides. *J. Phys. Chem.* 44, pp. 1091-1094.
- WEISER (H.B.), MILLIGAN (W.O.) et PURCELL (W.R.), 1941. — Alumina floc. *Industr. Eng. Chem. (Indust.)* 33, pp. 669-672.
- WEISER (H.B.) et MILLIGAN (W.O.), 1942. — Constitution of inorganic gels. *Advanc. Colloid. Sci.*, 1, pp. 227-246.