



HAL
open science

Pierre d'Aigle ou Aétite, le mystère de la formation de ces roches s'éclaircit

Henri Buscail

► **To cite this version:**

Henri Buscail. Pierre d'Aigle ou Aétite, le mystère de la formation de ces roches s'éclaircit . 2018.
hal-01683853

HAL Id: hal-01683853

<https://uca.hal.science/hal-01683853>

Submitted on 14 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Pierre d'Aigle ou Aétite, le mystère de la formation de ces roches s'éclaircit

Henri BUSCAIL

Introduction :

On trouve dans la nature de bien curieux cailloux, sous forme de boules creuses au centre desquelles se trouve un fragment de roche argileuse qui, ayant séché, forme un grelot. Cette roche porte le nom commun de Pierre d'aigle ou plus généralement d'aétite. On observe ces pierres dans les parois rocheuses, encore en place sur le lieu de leur formation, ou alors charriés dans les cours d'eau à la suite du phénomène d'érosion de leur roche mère. L'aétite est principalement composée de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$).

La synthèse de la goethite peut se faire à partir de l'oxydation des ions Fe^{2+} par l'oxygène dissout dans l'eau. On forme de la goethite pure en présence d'ions sulfates dans l'eau et on forme un mélange de goethite et de lépidocrocite, respectivement 60-70 et 40-30% en présence de chlorures. La taille moyenne des particules de goethite est fonction de la vitesse d'oxydation. Les germes de goethite se forment pendant les premiers instants de la réaction et la croissance des particules se fait progressivement (1-3). La vitesse de formation de la goethite augmente avec la température de la solution aqueuse et avec l'augmentation du pH de la solution (4). Par déshydratation, la goethite peut donner de l'hématite (5).

Lieu de prospection des aétites.

Il est possible de trouver des aétites dans la paroi rocheuse composée de scories volcaniques soudées à Rochelimaque (entre Polignac et Blanzac). La paroi est bien visible depuis la route grâce aux plaques de calcite qui en tapissent une partie.



Figure 1 : Rochelimaque (entre Polignac et Blanzac). Vue de la paroi qui présente des aétites dans sa partie basse

On retrouve une couche plane et continue de goéthite (de couleur rouille) à l'interface entre la couche supérieure de scories volcaniques et la couche d'argile verte qui est dessous.



Figure 2 : Rochelimagne. Vue de l'interface entre la couche supérieure de scories volcaniques et la couche inférieure argileuse (illite). La couche de goéthite (de couleur rouille) se trouve à l'interface entre les deux roches.

Les aétites se trouvent dans la couche de scories soudées. Elles se sont formées autour de fragments d'argiles qui se sont trouvés au milieu des scories à la suite de l'éruption des roches volcaniques.



Figure 3 : Rochelimagne. Exemple d'aétite en place dans la couche de scories volcaniques. Coupe d'un bloc d'argile verte entouré de goéthite.



Figure 4 : Aétite sortie de ses roches mères.

Analyse des roches

Composition minéralogique de l'aétite :

La figure 5 montre l'analyse par DRX d'un fragment d'aétite qui est entièrement composée de Goethite (α -FeOOH).

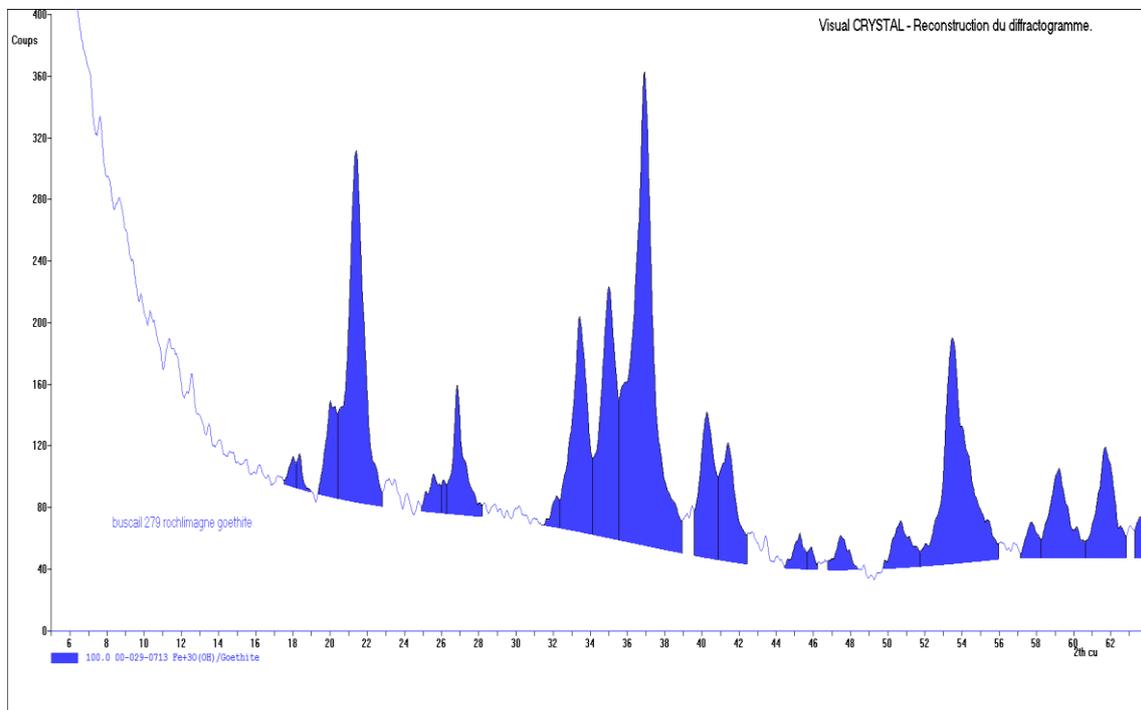


Figure 5 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la coque d'une aétite. Elle est entièrement composée de Goethite (α -FeOOH).

Composition minéralogique de l'argile présente dans une aétite :

La figure 6 montre l'analyse par DRX de l'argile verte présente dans une aétite. La roche est composée d'argiles (illite 49% de montmorillonite 16%) de $KAlSi_3O_8$ microcline (feldspath) (27%) et de quartz (8%).

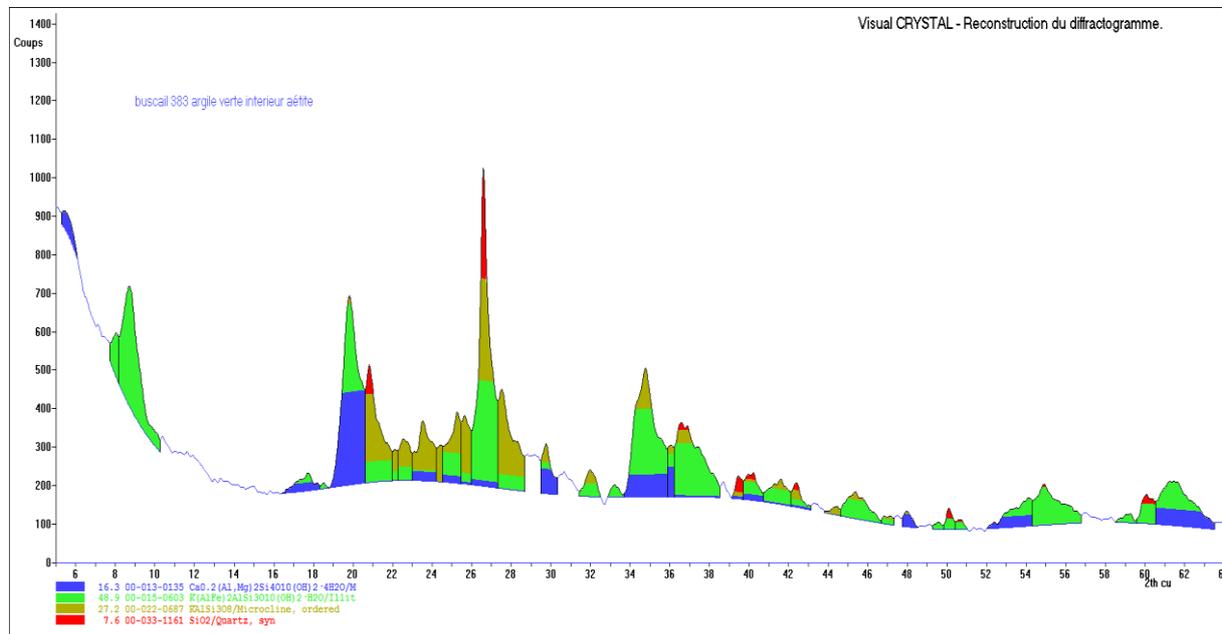


Figure 6 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du noyau argileux, présent à l'intérieur d'une aétite de Rochelimaque. La roche est composée d'argiles (illite 49% de montmorillonite 16%) de $KAlSi_3O_8$ microcline (feldspath) (27%) et de quartz (8%).

Essais de laboratoire pour retrouver les conditions de formation de la goethite.

Nous avons reproduit dans des tubes à essai le phénomène de précipitation de la goethite entre une solution de chlorure ferrique ($FeCl_3, 6 H_2O$) 10g/L et différentes argiles ou marnes (Figure 7). Un tube témoin, n°1, contenant la solution de $FeCl_3, 6H_2O$ seule, a été conservé pendant 2 ans. Dans le tube n°2 nous avons mis en contact la solution et un lit de marne contenant 90% de calcite. Dans le tube n°3 nous avons mis en contact la solution et un lit de marne calcaire d'Espaly additionné de 10% de chaux (CaO). Dans ces deux cas, nous obtenons une suspension colloïdale qui n'a pas précipité (même après 2 années). Ceci est dû au fait que les marnes calcaires contiennent en fait très peu d'argile.

Dans le tube n°4 nous avons versé la solution sur une couche d'argile verte à illite. Dans ce cas le précipité de ($FeOOH$) s'est formé très vite et s'est décanté à l'interface entre la solution et l'argile. Nous avons assisté à un phénomène de déstabilisation de la suspension colloïdale. Cette situation correspond à ce que l'on trouve dans la nature lors de la formation des aétites et des couches planes de (α - $FeOOH$) goethite entre différentes couches de roches.



Figure 7 : Tubes à essais montrant les phénomènes de précipitation entre une solution de chlorure ferrique ($FeCl_3, 6 H_2O$) 10g/L et différentes argiles ou marnes.

De gauche à droite : 1) la solution témoin de $FeCl_3, 6H_2O$; 2) suspension colloïdale d'hydroxyde de fer (III) au dessus d'une marne calcaire d'Espaly ; 3) suspension colloïdale d'hydroxyde de fer (III) au dessus d'une marne calcaire d'Espaly additionnée de 10% chaux (CaO). 4) Précipité de goethite au contact de l'argile verte à illite.

Les observations ont montré que le contact entre l'argile à illite et une solution de fer (III) conduit à la précipitation rapide de l'oxyhydroxyde de fer III (Goethite). Dans le cas de la mise en contact de la solution de fer ferrique et des marnes calcaires une suspension colloïdale se forme, mais il n'y a pas de précipitation de la goethite.

Discussion

Il reste à expliquer pourquoi l'argile aide à la précipitation des hydroxydes ferriques. La réponse se trouve en fait dans les principes connus concernant la coagulation/floculation utilisés pour clarifier les eaux naturelles qui contiennent de l'argile en suspension. Une des méthodes employée est d'ajouter du chlorure ferrique pour faire précipiter les particules d'argile (l'autre méthode consiste à utiliser les sels d'aluminium). Le phénomène que nous observons lors de la formation des aétites est identique au phénomène de floculation des eaux naturelles de consommation courante.

Dans les deux cas, le contact entre l'argile et les ions ferriques provoque la floculation (tube 4).

- A) Les aétites se forment à partir des ions Fe^{3+} en solution et mis en contact avec les particules d'argile négatives à la surface du bloc argileux qui joue le rôle de noyau pour l'aétite.
- B) La floculation qui sert à clarifier les eaux naturelle met en contact les particules d'argiles négatives avec les ions Fe^{3+} ajoutés.

Explication de la présence des suspensions colloïdales stables dans les tubes 2 et 3.

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de STERN, qui attire à son tour des anions

accompagnés d'une faible quantité des cations : c'est la couche diffuse ou de GOUY. Il y a donc formation d'une double couche ionique (figure 8).

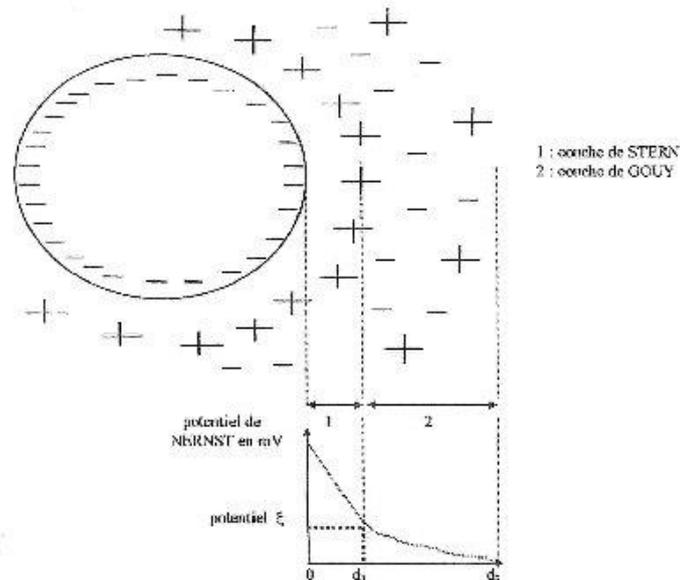


Figure 8 : Répartition des charges autour de particules en suspension dans l'eau.

Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde. La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelée potentiel zêta. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Dans les eaux naturelles, sa valeur varie de -30 à -35 mV. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement. Des particules de potentiel zêta positif se repoussent de la même façon. C'est pourquoi, les colloïdes sont très stables et inhibent toute agglomération. Dans les tubes 2 et 3 il n'y a pas assez d'illite pour provoquer la floculation des hydroxydes ferriques par neutralisation des charges électriques.

Explication du phénomène de coagulation dans le tube 4.

L'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta. Pour permettre l'adhésion des particules, il faut donc vaincre la barrière énergétique de répulsion : soit en augmentant l'énergie cinétique des particules (chauffage - agitation) soit en abaissant la barrière de répulsion donc le potentiel zêta.

Pour annuler le potentiel zêta, on peut :

- ajuster le pH pour atteindre le point de charge nulle des particules colloïdales
- augmenter la force ionique du milieu par introduction d'un électrolyte, ce qui a pour effet la diminution de l'épaisseur de la double-couche : Stern - Gouy.
- Adsorber⁽¹⁾ les colloïdes sur des polymères chargés à longue chaîne. Les argiles rentrent dans cette catégorie car elles sont considérées comme un réseau macromoléculaire.

Dans ces conditions, les particules se rapprochent suffisamment les unes des autres pour que les forces de van der Waals⁽²⁾ deviennent prédominantes. Le processus qui conduit à ce résultat est appelé coagulation.

(1) L'**adsorption**, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la **désorption**. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels.

(2) Une **liaison de van der Waals** est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal. Bien qu'il soit possible de décrire sommairement cette interaction en considérant les forces électriques qui sont présentes entre tous les couples de charges électriques qui forment ces atomes et ces molécules en définitive, c'est un phénomène qui ne peut bien se comprendre que dans le cadre de la physique quantique. Ces forces ont été nommées en l'honneur du physicien néerlandais Johannes Diderik van der Waals (1837 — 1923), prix Nobel de physique 1910, qui fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873.

Cette étape franchie, chaque collision entre particules provoque un accroissement de leur taille par agglomération ; c'est la *phase de floculation* qui conduit à des floes dont la taille, de l'ordre du millimètre, permet leur décantation (dépôt de particules au fond d'un récipient, par action de la pesanteur), en un temps suffisamment court.

Dans notre cas, le contact entre les ions ferriques et l'illite montre que l'argile joue le rôle de flocculant en tant que réseau macromoléculaire. Il peut aussi y avoir une contribution du phénomène d'apport supplémentaire d'ions fer contenus dans l'illite en augmentant la force ionique de la solution. L'addition d'illite a, par contre, peu d'influence sur le pH de la solution.

Conclusions

Les observations géologiques et les essais en laboratoire montrent que les aétites se sont formées par contact entre des noyaux argileux (illite) et une solution aqueuse d'ions ferriques, issue de la dissolution des minéraux présents dans les roches situées autour des roches argileuses.

Le contact entre la solution ferrique et l'argile a provoqué la précipitation de la goethite par un processus semblable à celui de la floculation utilisée pour clarifier les eaux naturelles.

Après assèchement de la couche géologique la goethite s'est consolidée et l'argile a été soumise à un phénomène de retrait à l'intérieur de la coque de l'aétite conduisant alors à la formation d'un grelot et ce que l'on appelle alors la « Pierre d'Aigle ».

Références Bibliographiques

(1) A. Frini, M. El Maaoui, Kinetics of the formation of goethite in the presence of sulfates and chlorides of monovalent cations, *Journal of colloid and interface science* (1997) **190**, 2, 269-277.

(2) D.L. O'Connor, M.P. Dudukovic, P.A. Ramachandran, Formation of goethite (α -FeOOH) through the oxidation of a ferrous hydroxide slurry, *Industrial & engineering chemistry research A*. (1992) **31**, 11, 2516-2524.

(3) E. Sada, H. Kumazawa, K. Makino, H.-M. Cho, Size control in the formation of extremely fine goethite particles by oxidation of alkaline suspensions of ferrous hydroxide, *Chemical engineering communications* (1990) **91**, 225-234.

(4) A. Hamzaoui, A. Mgaidi, A. Megriche, M. El Maaoui, Kinetic study of goethite formation from ferrihydrite in alkaline medium, *Industrial & engineering chemistry research* (2002) **41**, 21, 5226-5231.

(5) L. Löffler, W. Mader, Anisotropic X-ray peak broadening and twin formation in hematite derived from natural and synthetic goethite, *Journal of the European Ceramic Society* (2006) **26**, 1-2, 131-139.