



HAL
open science

L'analyse chimique des roches au service de la géologie

Henri Buscaïl

► **To cite this version:**

Henri Buscaïl. L'analyse chimique des roches au service de la géologie. Editions universitaires européennes, 2018, 978-620-2-28906-1. hal-01909941

HAL Id: hal-01909941

<https://hal.science/hal-01909941>

Submitted on 22 Nov 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.

L'analyse chimique des roches au service de la géologie

Henri BUSCAIL

Professeur de chimie de l'Université Clermont Auvergne

Université Clermont Auvergne - LVEEM – IUT 3 rue Lashermes CS 10219, 43009 Le Puy en Velay - France - henri.buscail@uca.fr

Cet ouvrage fait suite à de nombreux travaux d'analyse réalisés en rapport avec la très riche géologie du massif central (France). Il a pour but de déterminer la nature et l'origine de certaines roches découvertes dans la nature et présentant des aspects ou des couleurs non expliquées à ce jour. Une attention particulière a été portée à la genèse des aétites aussi nommées « Pierres d'aigles ». Cet ouvrage retrace aussi les expertises de matériaux issus de constructions anciennes (époque romaine). Il était question de déterminer les types de matériaux de construction employés et leurs origines. Les résultats des analyses des roches et des minéraux découverts dans l'environnement d'un crâne de mammouth ont permis de mieux comprendre sa présence au sein des sédiments. Les analyses des minéraux ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX). La première partie de cet ouvrage donnera les bases théoriques et techniques de ce type d'analyse.

Sommaire

Chapitre 1) Technique expérimentale	4
- Bref aperçu de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX).	4
Chapitre 2) Aétites ou Pierres d'Aigles	8
- Historique	8
- Introduction	9
- Lieu de prospection des aétites	9
- Analyse des roches	12
- Discussion	14
- Conclusion	17
- Références bibliographiques	17
Chapitre 3) Composition de quelques roches énigmatiques	18
- Introduction	18
- Vacuoles bleues – Moudeyre (43)	18
- Latérites – Carrière de La Colange (43)	20
- Limonite – Carrière de Vourzac (43)	22
- Roches du Maar de Menat (63)	24

Chapitre 4) Roches colorées	27
- Roche jaune - Carrière des Barrys (Yssingeaux 43)	27
- Roches rouges - Saint Front (43)	29
- Analyse de roches jaunes – Carrière de Bournac (43)	31
- Enclave argileuse dans le socle granitique - Bournac (43)	33
Chapitre 5) Arkoses et argiles	35
- Sables argileux de la carrière de La Bruge (43)	36
- Sable argileux sous les arkoses – Carrière d’Auteyrac (43)	37
- Arkose sous argiles – Carrière d’Auteyrac (43)	39
- Arkose Grise – Carrière d’Auteyrac (43)	40
- Arkose Jaune – Carrière d’Auteyrac (43)	42
- Sable blanc - Carrière de La Bruge (43)	43
- Sable rouge - Carrière de La Bruge (43)	45
Chapitre 6) Fouilles autour d’un crâne de mammouth	48
- Introduction	48
- Résultats	49
- Conclusions	58
Chapitre 7) Archéologie	59
- Analyse d’un plâtre du XVI ^{ème} siècle - Le Puy en Velay (43)	59
- Analyse par DRX d’un enduit de lissage peint provenant du sous-sol de l’évêché du Puy en Velay (43)	61
- Mortier Romain à la chaux de Saint Paulien (43)	63

Chapitre 1

Techniques expérimentales

Cet ouvrage repose en grande partie sur les résultats des analyses des roches et des minéraux découverts dans un environnement particulièrement riche et varié. Les analyses des minéraux ont été réalisées par diffraction des rayons X.

Bref aperçu de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

a) Configuration classique

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) sur un appareil X'Pert de PANalytical. Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (figure 1) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Connaissant λ et θ , on détermine $d_{(hkl)}$. Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S., les structures analysées peuvent ainsi être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert.

b) Texture

Dans le cas de nos échantillons, l'orientation cristalline de la couche d'oxyde peut ne pas être quelconque. Cela se traduit par des intensités relatives des pics de diffraction différents suivant les conditions d'oxydation. Cette information peut dans notre cas permettre de différencier les modes de croissances dans les couches d'oxyde.

c) Epaisseur de la couche de Cr_2O_3 analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Les faibles épaisseurs des couches de corrosion formées sur les alliages FeCrNi nous ont conduits à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement sa partie superficielle. L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matière traversée. Cette intensité est décrite par la relation (Eq. 1) :

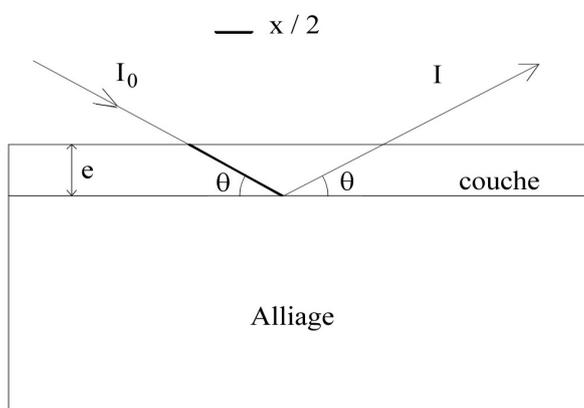


Figure B1: Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{avec } x = 2 \cdot e / \sin \theta$$

- et
- I : intensité du faisceau transmis
 - I_0 : intensité du faisceau incident
 - μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié (cm^{-1})
 - e : épaisseur analysée (cm)
 - θ : angle d'incidence du faisceau

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de la relation (Eq. 2) :

$$e = - (\ln I/I_0 \cdot \sin \theta) / 2 \mu \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir de là, il nous faut faire deux suppositions :

- Nous ne considérerons seulement que les pics d'intensité supérieure à 10 %, soit $I_t/I_0 = 0,1$. Cette valeur de 10 % de I_0 correspond à la valeur minimum significative.
- Ce calcul suppose que le matériau analysé possède une composition homogène donc que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde (Cr_2O_3), ce qui n'est pratiquement jamais le cas.

Nous ferons donc ce calcul pour une couche de chromine en conditions $\theta/2\theta$ (tableau 2) grâce aux données physico-chimiques du tableau 1. Les diffractogrammes étant obtenus entre 20 et 90° 2θ nous ferons le calcul pour Θ compris entre 10 et 45°.

Élément ou composé	Masse atomique (g.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (g.cm ⁻³)	Coefficient d'absorption massique μ/ρ (cm ² g ⁻¹)
Cr	52	7,2	34,90
O	16,00	1,43.10 ⁻³	11,63
Cr₂O₃	152	5,21	33,70

Tableau 1. Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de Cr_2O_3 .

Angle incident θ (degrés)	Épaisseur maximale de Cr_2O_3 analysée (μm)
10	11
45	46

Tableau 2. Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments tels que le fer, le manganèse ou le lanthane et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

Des essais de DRX *in situ* à haute température (900°C) peuvent être effectués dans une chambre haute température MRI.

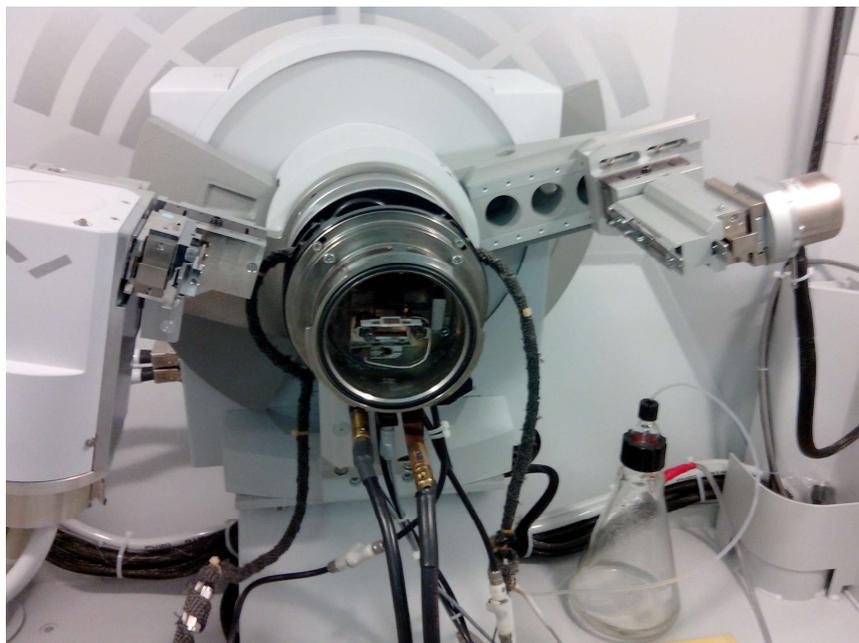


Figure B2 : *chambre haute température MRI permettant d'analyser les échantillons à 900°C sous atmosphère contrôlée. Cet équipement permet aussi de déterminer les contraintes dans les matériaux.*

Table des matières

Chapitre1) Technique expérimentale	3
- Bref aperçu de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX).	3
Chapitre 2) Aétites ou Pierres d'Aigles	8
- Historique	8
- Introduction	9
- Lieu de prospection des aétites	9
- Analyse des roches	13
- Discussion	16
- Conclusion	19
- Références bibliographiques	19
Chapitre 3) Composition de quelques roches énigmatiques	21
- Introduction	21
- Vacuoles bleues – Moudeyre (43)	21
- Latérites – Carrière de La Colange (43)	23
- Limonite – Carrière de Vourzac (43)	25
- Roches du Maar de Menat (63)	27

Chapitre 4) Roches colorées	30
- Roche jaune - Carrière des Barrys (Yssingeaux 43)	31
- Roches rouges - Saint Front (43)	33
- Analyse de roches jaunes – Carrière de Bournac (43)	35
- Enclave argileuse dans le socle granitique - Bournac (43)	36
Chapitre 5) Arkoses et argiles	39
- Sables argileux de la carrière de La Bruge (43)	40
- Sable argileux sous les arkoses – Carrière d’Auteyrac (43)	42
- Arkose sous argiles – Carrière d’Auteyrac (43)	43
- Arkose Grise – Carrière d’Auteyrac (43)	45
- Arkose Jaune – Carrière d’Auteyrac (43)	47
- Sable blanc - Carrière de La Bruge (43)	49
- Sable rouge - Carrière de La Bruge (43)	51
Chapitre 6) Fouilles autour d’un crâne de mammouth	56
- Introduction	56
- Résultats	58
- Conclusions	67
Chapitre 7) Archéologie	68
- Analyse d’un plâtre du XVI ^{ème} siècle - Le Puy en Velay (43)	68
- Analyse par DRX d’un enduit de lissage peint provenant du sous-sol de l’évêché du Puy en Velay (43)	70
- Mortier Romain à la chaux de Saint Paulien (43)	73

Chapitre 1

Techniques expérimentales

Cet ouvrage repose en grande partie sur les résultats des analyses des roches et des minéraux découverts dans un environnement particulièrement riche et varié. Les analyses des minéraux ont été réalisées par diffraction des rayons X.

Bref aperçu de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

a) Configuration classique

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) sur un appareil X'Pert de PANalytical. Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (figure 1) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Connaissant λ et θ , on détermine $d_{(hkl)}$. Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S., les structures analysées peuvent ainsi être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert.

b) Texture

Dans le cas de nos échantillons, l'orientation cristalline de la couche d'oxyde peut ne pas être quelconque. Cela se traduit par des intensités relatives des pics de diffraction différents suivant les conditions d'oxydation. Cette information peut dans notre cas permettre de différencier les modes de croissances dans les couches d'oxyde.

c) Epaisseur de la couche de Cr_2O_3 analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Les faibles épaisseurs des couches de corrosion formées sur les alliages FeCrNi nous ont conduits à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement sa partie superficielle. L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matière traversée. Cette intensité est décrite par la relation (Eq. 1) :

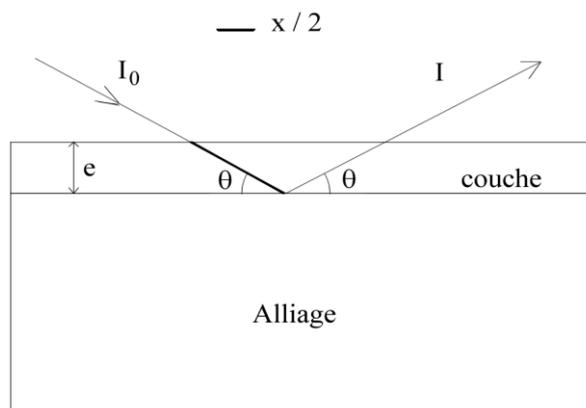


Figure B1: Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (\text{Eq. 1})$$

avec $x = 2 \cdot e / \sin \theta$

- et
- I : intensité du faisceau transmis
 - I_0 : intensité du faisceau incident
 - μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié (cm^{-1})
 - e : épaisseur analysée (cm)
 - θ : angle d'incidence du faisceau

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de la relation (Eq. 2) :

$$e = - (\ln I/I_0 \cdot \sin \theta) / 2 \mu \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir de là, il nous faut faire deux suppositions :

- Nous ne considérerons seulement que les pics d'intensité supérieure à 10 %, soit $I_t/I_0 = 0,1$. Cette valeur de 10 % de I_0 correspond à la valeur minimum significative.
- Ce calcul suppose que le matériau analysé possède une composition homogène donc que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde (Cr_2O_3), ce qui n'est pratiquement jamais le cas.

Nous ferons donc ce calcul pour une couche de chromine en conditions $\theta/2\theta$ (tableau 2) grâce aux données physico-chimiques du tableau 1. Les diffractogrammes étant obtenus entre 20 et $90^\circ 2\Theta$ nous ferons le calcul pour Θ compris entre 10 et 45° .

Élément ou composé	Masse atomique (g.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (g.cm ⁻³)	Coefficient d'absorption massique μ/ρ (cm ² g ⁻¹)
Cr	52	7,2	34,90
O	16,00	1,43.10 ⁻³	11,63
Cr ₂ O ₃	152	5,21	33,70

Tableau 1. Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de Cr₂O₃.

Angle incident θ (degrés)	Épaisseur maximale de Cr ₂ O ₃ analysée (μm)
10	11
45	46

Tableau 2. Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments tels que le fer, le manganèse ou le lanthane et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

Des essais de DRX *in situ* à haute température (900°C) peuvent être effectués dans une chambre haute température MRI.

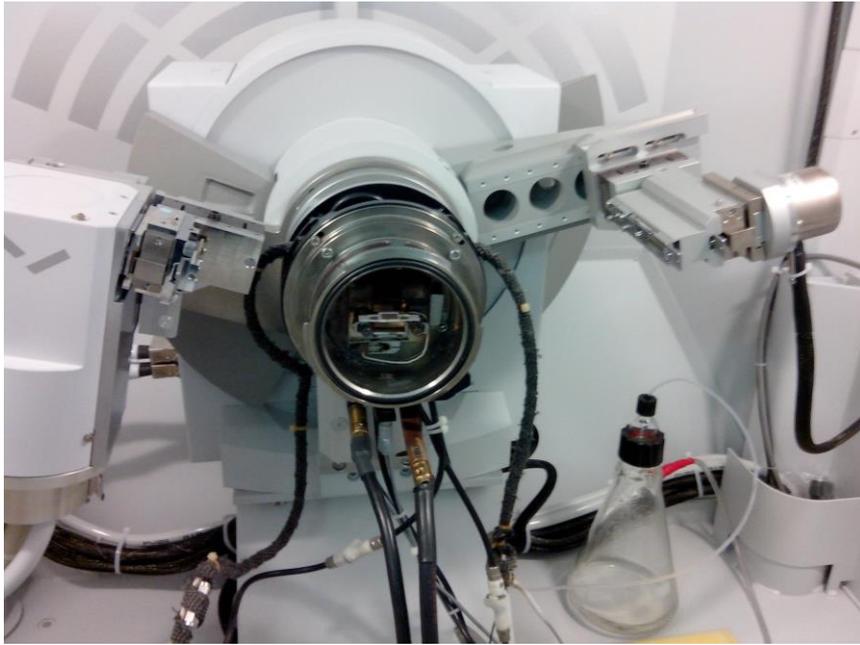


Figure B2 : chambre haute température MRI permettant d'analyser les échantillons à 900°C sous atmosphère contrôlée. Cet équipement permet aussi de déterminer les contraintes dans les matériaux.

Chapitre 2

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

Un peu d'histoire concernant les Pierre d'Aigle ou aétites

Réputée se trouver dans l'aire de l'aigle, la pierre d'aigle a passé depuis toujours pour avoir des pouvoirs extraordinaires. Ces pierres sont aussi appelées aétites. Le mot est d'ailleurs formé sur le radical de "aethos", l'aigle.

On trouve à l'heure actuelle sur internet des articles qui vantent ses vertus curatives. Sans doute parce que c'est un caillou de forme plus ou moins ovoïde, parfois de la taille d'un œuf, et qui, creux, peut contenir un "grelot" qui, lorsqu'on l'agite, rendent la pierre sonore : d'où l'analogie avec l'œuf qui contient le futur oiseau, et avec le ventre de la femme enceinte qui contient le futur enfant. Il était donc parfaitement naturel de croire aux vertus de cette pierre pour faciliter la naissance.

Elle avait pour cela plusieurs propriétés magiques. Elle était supposée empêcher les avortements. Si on l'attachait au-dessus du genou de la femme, elle favorisait et accélérât l'accouchement ; placée sur sa poitrine, elle devait le retarder. En plus de ses vertus médicinales, on lui a attribué d'autres pouvoirs tout aussi magiques : portée au bras gauche, elle apportait de l'amour ; mise en contact avec une nourriture empoisonnée, elle la rendait inconsommable en un premier temps, puis inoffensive si on l'enlevait.

Mais tout cela n'est que superstitions d'un autre âge. On sait maintenant ce qu'est une aétite et ce qu'elle contient.

L'aétite se présente donc souvent en masse globuleuse, elle est creuse et contient un noyau central détaché et mobile qui fait penser à un grelot. C'est une pierre composée essentiellement de goethite qui contient un nodule d'argile durcie, qui peut être libre, et que l'on entend résonner si on agite la pierre. Reste un mystère à éclaircir : pourquoi disait-on la trouver dans l'aire de l'aigle ? Probablement la trouvait-on plutôt au pied de certaines falaises abruptes qui abritaient en effet des nids d'aigles, et au bas desquelles elle se serait déposée, dégagée de sa paroi d'origine par l'érosion.

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 (α -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 Rochelimagne (entre Polignac et Blanzac). La paroi est bien visible depuis la route grâce aux plaques de calcite qui en tapissent une partie.



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

On retrouve une couche plane et continue de goethite (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 goethite (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 : Rochelimaagne. Exemple d'aétite en place dans la couche de scories volcaniques. Coupe d'un bloc d'argile verte entouré de goethite.



Figure 4 : Aétite sortie de ses roches mères.

Analyse des roches

Composition minéralogique de l'aérite :

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

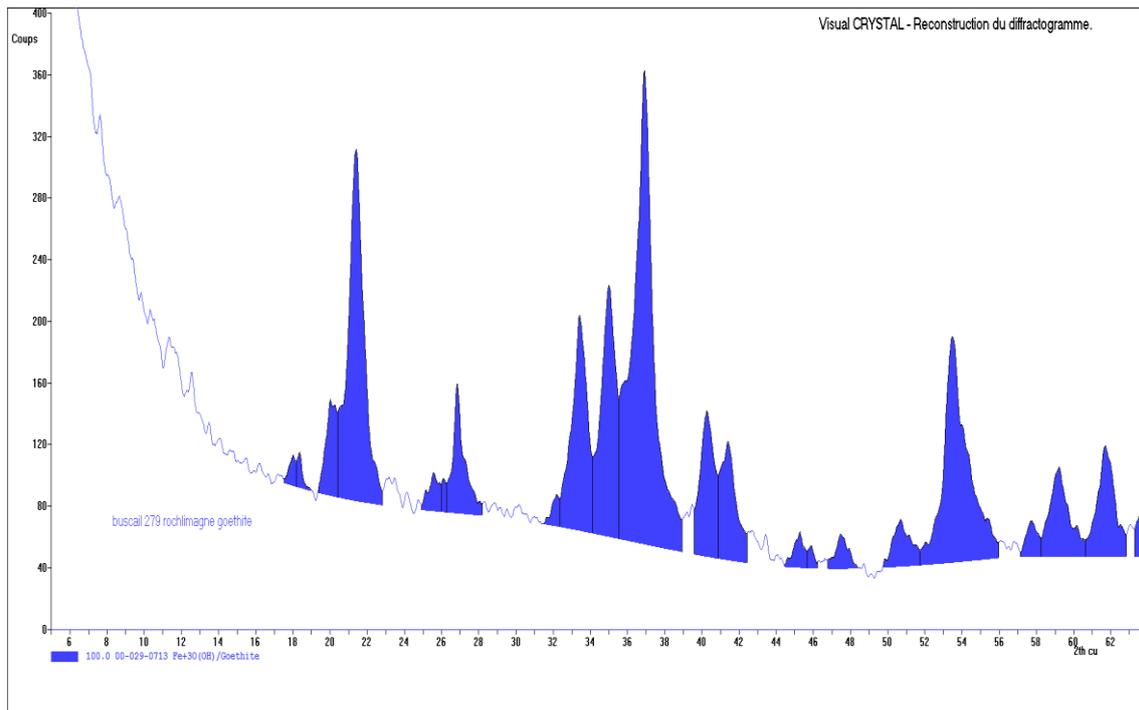


Figure 5 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la coque d'une aérite. Elle est entièrement composée de Goethite (α -FeOOH).

Composition minéralogique de l'argile présente dans une aérite :

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

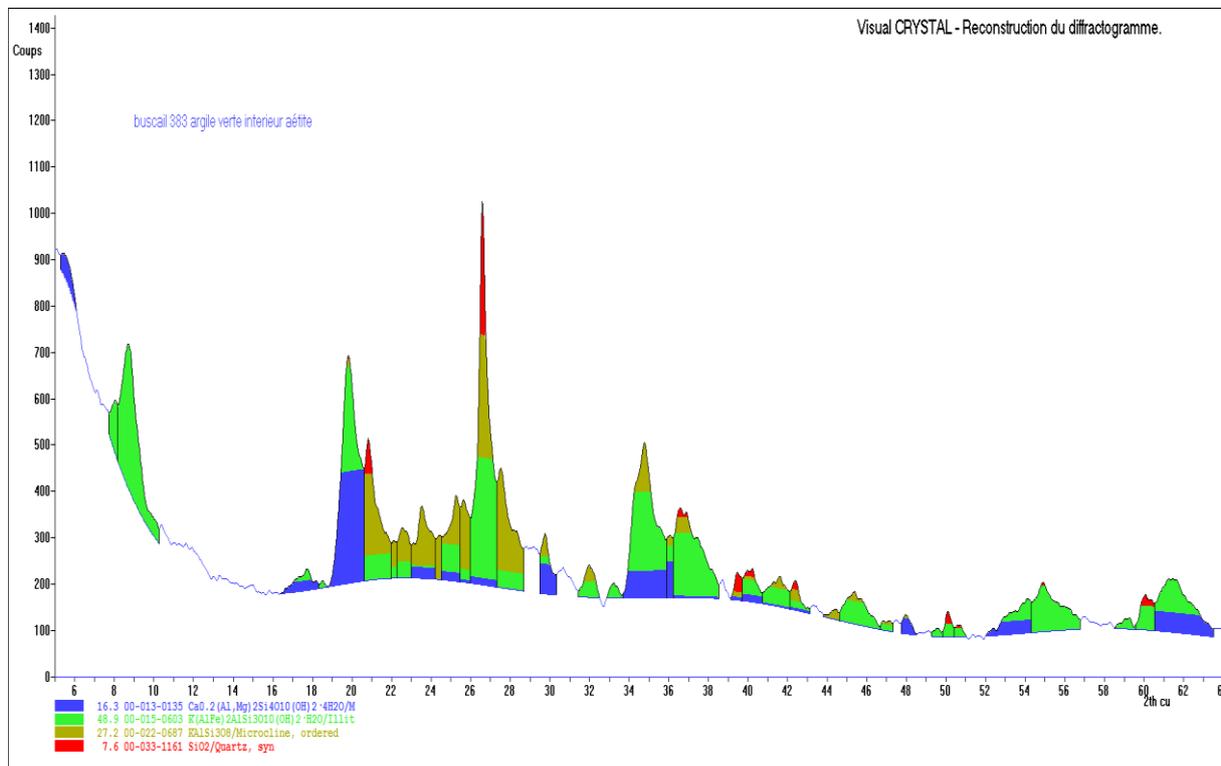


Figure 6 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du noyau argileux, présent à l'intérieur d'une aétite de Rochelimaçon. La roche est composée d'argiles (illite 49% de montmorillonite 16%) de $KAlSi_3O_8$ microcline (feldspath) (27%) et de quartz (8%).

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

Nous avons reproduit dans des tubes à essai le phénomène de précipitation de la goéthite 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 Saint Marcel ; 3) suspension colloïdale d'hydroxyde de fer (III) au-dessus d'une marne calcaire d'Espaly Saint Marcel 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'oxy-hydroxyde 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 employées 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 naturelles 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).

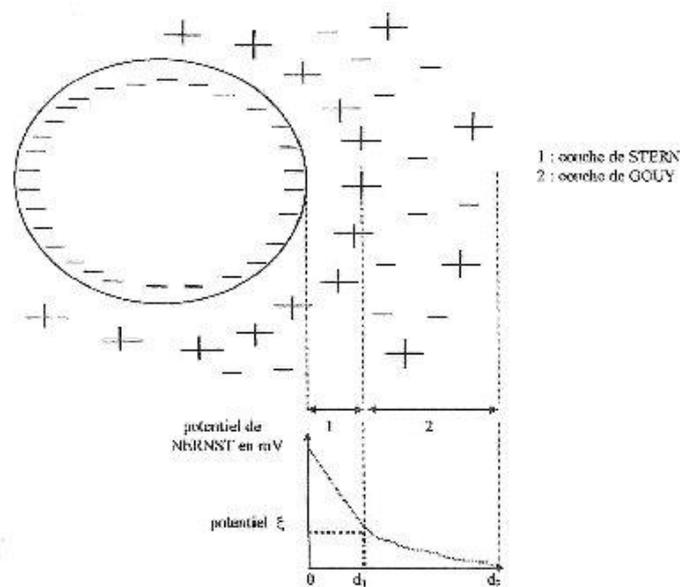


Figure 8 : Répartition des charges autour de particules en suspension dans l'eau.

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.

Chapitre 3

Composition de quelques roches énigmatiques - Analyse par Diffraction des Rayons X

Introduction

Parmi les roches recueillies sur le terrain à l'occasion des différentes sorties dans notre région, certaines d'entre elles se distinguent par leur couleur ou par une localisation particulière. Afin de mieux comprendre l'origine de ces roches et leur nature minéralogique cet article présente quelques résultats des analyses par diffraction des rayons X (DRX).

Les échantillons analysés ici sont respectivement :

- La pellicule bleue extraite de l'intérieur des vacuoles de laves récupérées à proximité de Moudeyre (43).
- Altérites (ou Latérites) de carrière de La Collange (43).
- Un échantillon de Limonite de la carrière de Vourzac (43)
- Un échantillon d'une carotte extraite du Maar de Menat (63).

Analyse de la pellicule bleue se trouvant dans les vacuoles des laves se trouvant à proximité de Moudeyre

La pouzzolane se trouvait au milieu d'une couche de roche dont les fissures, très altérées, sont de couleur rouge vif. Cette couche rocheuse est située dans un milieu particulièrement humide parcouru de ruissellements continus.



Figure 1 : Vue générale du lieu de prélèvement des puzzolanes contenant des vacuoles bleues (Moudeyre).

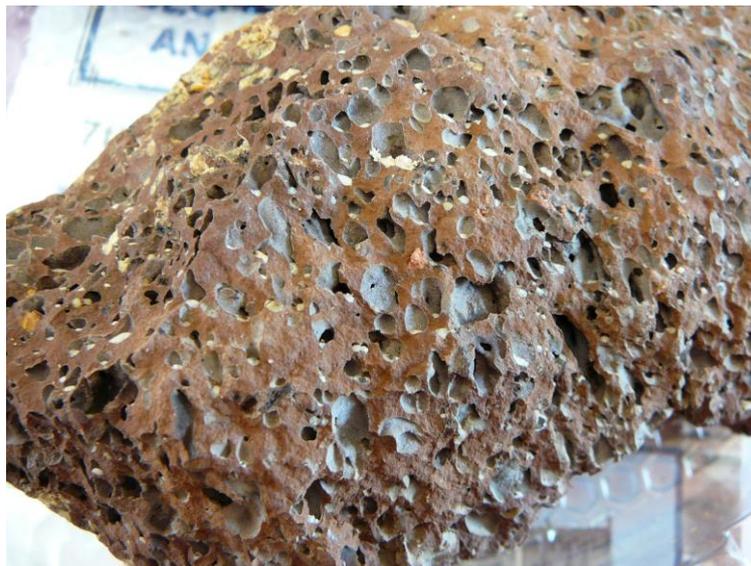


Figure 2 : Vacuoles bleues dans une fraction de puzzolane (Moudeyre).

L'analyse a été effectuée sur la pellicule bleue grattée à l'intérieur des vacuoles à l'aide d'une pointe de cutter. Il faut noter que lors du grattage de cette pellicule, la poudre obtenue voit sa couleur bleue laisser place à une couleur orangée. L'analyse par DRX montre que la roche est principalement constituée de Montmorillonite (Smectite) (JCPDS 13-0135) et de l'Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS 41-1486).

Vacuoles bleues

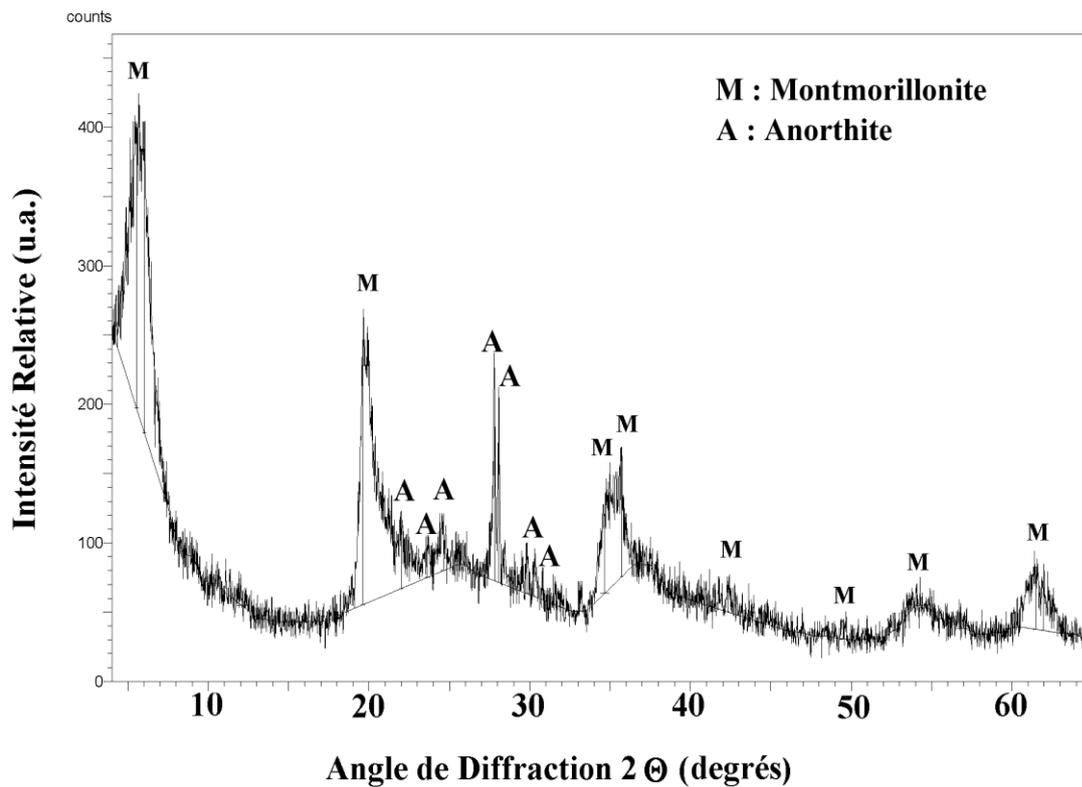


Figure 3 : Diffractogramme de rayons X de la pellicule bleue.

La fine pellicule bleue est donc constituée de montmorillonite. L'anorthite analysée vient de la pouzzolane détachée lors du grattage de l'intérieur des vacuoles. La montmorillonite doit être issue de l'altération de la pouzzolane dans un milieu humide. La couleur bleue n'est pas due à une composition chimique particulière de la roche, c'est une argile de type smectite et non une zéolithe. La montmorillonite qui tapisse l'intérieur doit présenter une cristallinité qui permet une réflexion de la lumière dans le domaine spectral du bleu. Il faut noter que dans le même lieu de prélèvement on retrouve des vacuoles de différentes couleurs : grises, orangées ou même blanches dans les roches les plus altérées.

Analyse des latérites de La Collange

Cette roche a été extraite de la carrière de La Collange.



Figure 4 : Latérite issue de la carrière de La Collange.

L'analyse DRX de la roche broyée montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 46-1045) ; de Kaolinite (JCPDS 29-1488) ; d'Illite (JCPDS 15-0603) ; d'Hématite (JCPDS 24-0072) et d'Orthose KAlSi_3O_8 (JCPDS 31-09668)

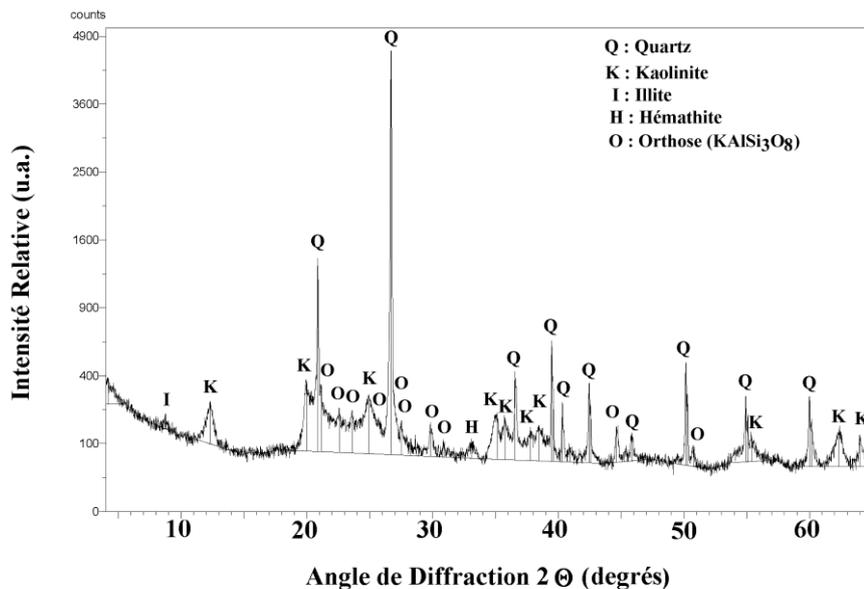


Figure 5: Analyse par DRX de l'échantillon de latérite de La Collange.

La couleur rouge de la roche provient de la présence de l'Hématite. Par contre elle contient une grande quantité de quartz SiO_2 , d'argile (Kaolinite) et de feldspath potassique (Orthose).

La formation des latérites (ou altérites) est issue d'une longue période d'altération des roches du socle cristallin.

Analyse d'un échantillon de limonite (Vourzac 43)

La roche est de couleur beige, et se trouve sous forme de couches de quelques centimètres d'épaisseur.



Figure 6 : Couches de limonite (carrière de Vourzac)



Figure 7 : Fragment de limonite (carrière de Vourzac)

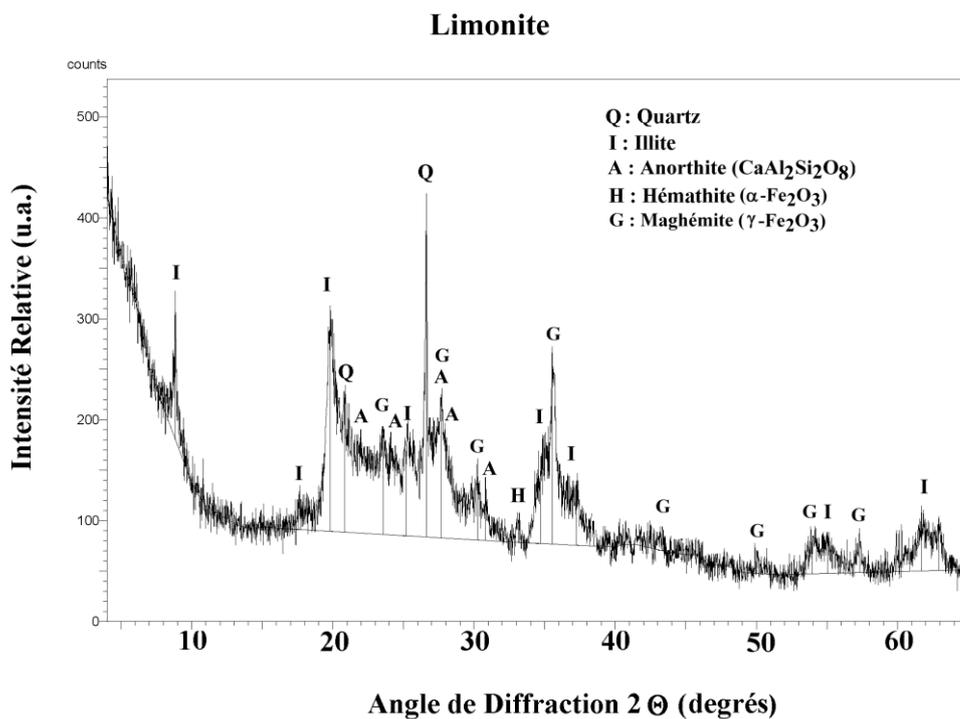


Figure 8 : Analyse par DRX de l'échantillon de limonite.

L'analyse DRX de l'échantillon de limonite montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 46-1045) ; d'Illite (JCPDS 15-0603) ; d'un peu d'Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

(JCPDS 24-0072) et de feldspaths tels que l'Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS 41-1486).

La phase la plus originale de cette roche est la Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS 15-0615) qui est présente en quantité relativement importante. C'est un oxyde magnétique dont on peut facilement détecter la présence à l'aide d'un aimant. L'origine de cet oxyde est peut-être liée à une oxydation à basse température de la magnétite (Fe_3O_4) qui devait être présente initialement dans cette roche.

La limonite est non pas un minéral mais un ensemble d'oxydes et d'hydroxydes de fer divers et d'argiles. La limonite se présente en masses compactes poreuses, terreuses ou pulvérulentes, et elle colore les sols en brun ou jaunâtre à température ambiante ; avec une légère augmentation de la température, les sols deviennent rouges. La limonite peut aussi se présenter en concrétions sphériques, en encroûtements ou en rognons mamelonnés à la surface noire et luisante. La limonite, qui répond en fait à la définition d'une roche puisqu'elle est formée d'une association de minéraux, dépend de deux types de genèse : une origine sédimentaire biochimique et une formation par altération d'autres minéraux de fer préexistants. Roche sédimentaire, la limonite apparaît par précipitation du fer ferrique (Fe^{3+}) à partir d'eaux riches en matière organique.

Analyse de roches issues du Maar de Menat

Cette analyse porte sur des morceaux de roches issus de carottes extraites du Maar de Menat en 2008. La roche est de couleur brun foncé, elle présente un aspect terreux et a été séchée à 30°C.



Figure 9 : Roches du Maar de Menat.

L'analyse DRX du prélèvement du Maar de Menat montre la présence : de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161) ; de silice amorphe (JCPDS 27-0605) ; de micas Muscovite (JCPDS 01-1098) ; de sulfure de fer, la pyrite FeS_2 (JCPDS 26-0801) ; de carbonate de fer, la Sidérite FeCO_3 (JCPDS 29-0695) et de feldspaths tels que l'Orthose KAlSi_3O_8 (JCPDS 31-0966).

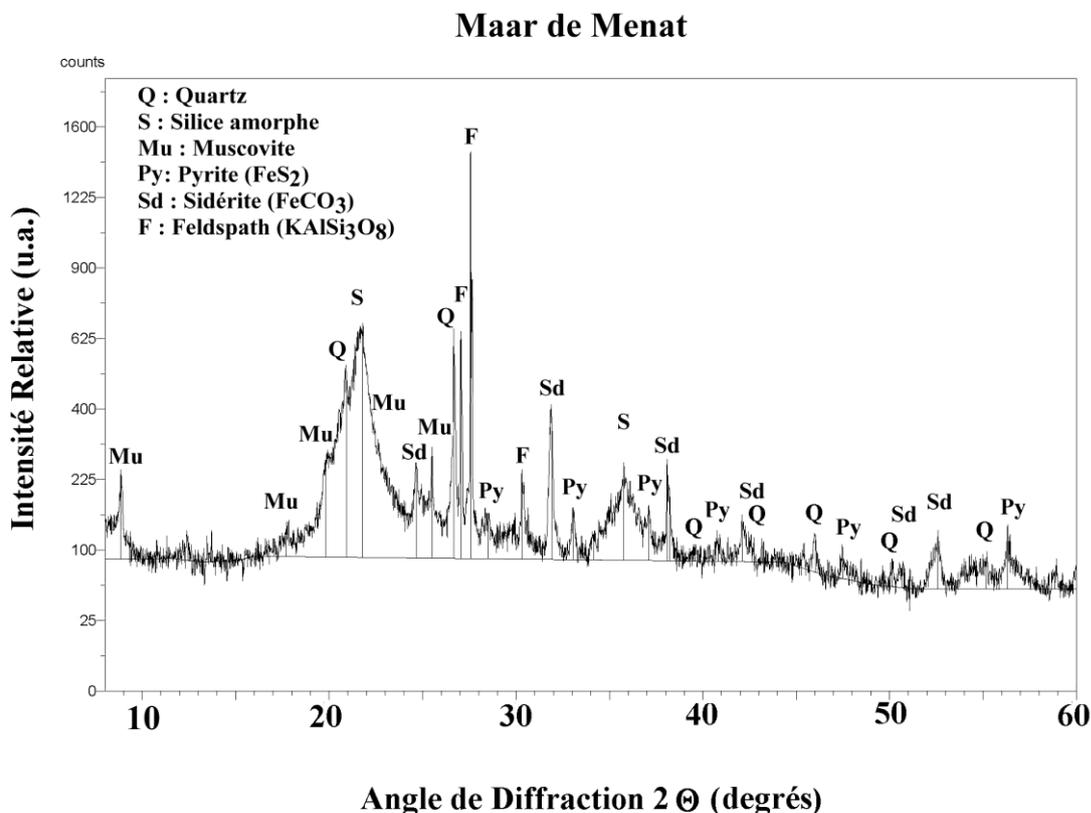


Figure 10 : Analyse par DRX des roches du Maar de Menat.

La composition de cet échantillon correspond à des sédiments peu argileux (on note juste la présence d'un peu de kaolinite à $12^\circ 2\Theta$). Les principaux minéraux sont siliceux (quartz et silice amorphe). Elle contient des minéraux riches en fer tels que la pyrite FeS_2 et la sidérite FeCO_3 . La pyrite présente dans les sédiments peut être issue de la dégradation de composés organiques fossiles.

En résumé :

Les analyses présentées ici montrent très clairement que la teinte bleue des vacuoles présentes dans les pouzzolanes est due à la présence de montmorillonite et non à la présence de zéolites ou d'autres minéraux.

La teinte rouge des latérites est bien due à la présence de l'oxyde de fer (Hématite), même si cet oxyde est présent en quantité relativement modeste par rapport aux autres minéraux (quartz, kaolinite et feldspath).

Les limonites de la carrière de Vourzac contiennent un minérale assez peu courant dans la nature. La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a pour particularité d'avoir la composition chimique de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mais une structure cristalline différente. Par contre la structure cubique de la maghémite, issue de l'oxydation de la magnétite (cubique), lui permet de conserver ses propriétés magnétiques facilement détectables grâce à un aimant.

Les roches du Maar de Menat sont des roches particulièrement riches en silice et en composés ferreux (Fe^{2+}) carbonatés (sidérite) et soufrés (pyrite) témoins d'un milieu sédimentaire peu oxydé. L'oxydation de ses composés pourrait d'ailleurs conduire à des oxydes de fer (Fe^{3+}) semblables à ceux trouvés également dans les limonites (Hématite et Goethite – $\text{FeO}(\text{OH})$).

Chapitre 4

Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de roches colorées.

Introduction :

Suite aux multiples sorties sur différents sites de la région Auvergne, un certain nombre de roches ont été recueillies. Ces roches avaient un caractère particulier de par leur couleur ou leur situation sur le terrain. De plus, elles posaient quelques interrogations quant à leur nature minéralogique.

Nous avons donc procédé à l'analyse de la minéralogie de ces roches à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX).

Les quatre échantillons présentés ici sont respectivement :

- Une roche jaune qui se trouvait sous une coulée de basalte très épaisse (Carrière des Barrys – Haute Loire).
- Une roche rouge récoltée au dessus des coulées (Vers le Lac de Saint Front – Haute Loire).
- Un échantillon de roche jaune orangé vers les granulites (Carrière de Bournac – Haute Loire).
- Une argile issue d'une enclave dans le socle granitique (Carrière de Bournac – Haute Loire).

Résultats des analyses

Analyse d'une roche se trouvant dans la carrière des Barrys (Yssingaux 43)

Cette roche se trouvait sous une coulée de basalte très épaisse (15m) et au dessus de sédiments sablonneux (figure 1). La roche est de couleur jaune opaque (figure 2).



Figure 1 : Carrière des Barrys couche de roche dure et jaunâtre sous les basaltes.



Figure 2 : Roche jaunâtre (Quartz SiO_2 et argile de type Montmorillonite)

L'analyse effectuée sur la roche broyée est présentée sur la figure 3 et montre que la roche est principalement constituée de quartz SiO_2 (JCPDS 33-0444) et d'un peu de Montmorillonite (Smectite) (JCPDS 13-0135). Il n'y a pas de traces de feldspaths ni de calcite dans la roche analysée.

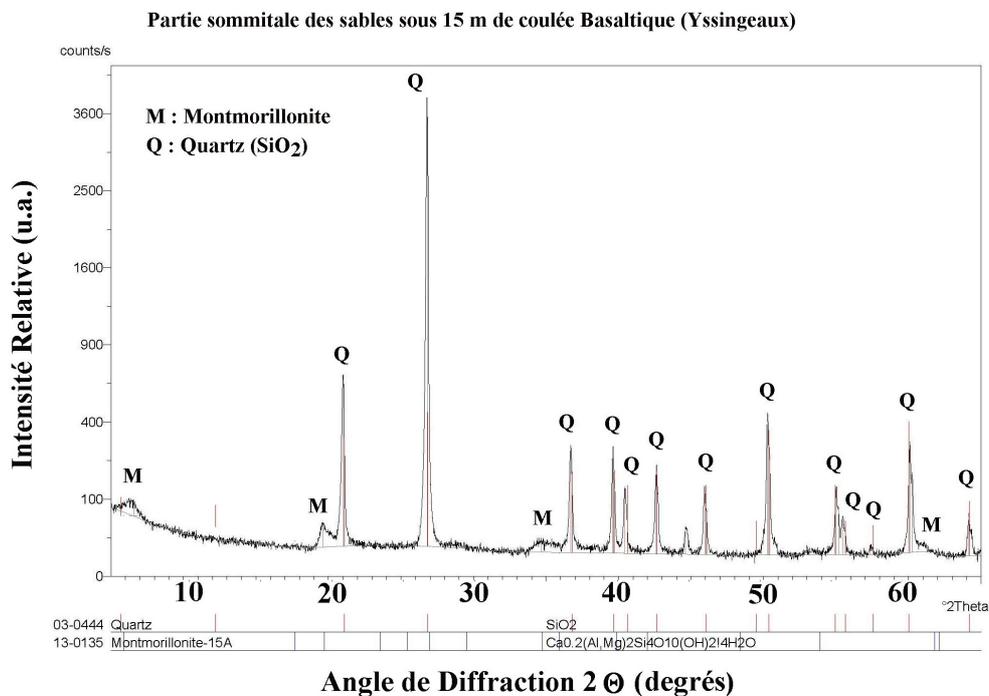


Figure 3 : Diffractogramme de rayons X de la roche des Barrys.

Il semble donc que la coulée de basalte soit arrivée sur un banc de sable (argileux) et que la température ait été suffisamment élevée pour faire fondre la couche de sable sur une dizaine de centimètre d'épaisseur.

Analyse de roches rouges au dessus des coulées (St Front 43)

Cette roche se trouve sur les coulées volcaniques dans un près en direction du lac de St Front (figure 4). La roche est de couleur rouge (figure 5).



Figure 4 : roche rouge se trouvant sur les coulées en direction du lac de St Front.



Figure 5 : Roche argileuse rouge au dessus des coulées (St Front 43)

L'analyse DRX sur la roche rouge broyée est présentée sur la figure 6. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 46-1045); d'un peu de Montmorillonite (Smectite) (JCPDS 13-0135); d'Illite (JCPDS 15-0603); de Kaolinite (JCPDS 29-1488); d'Hématite (JCPDS 24-0072) et de l'Anorthite sodique (JCPDS 20-0528).

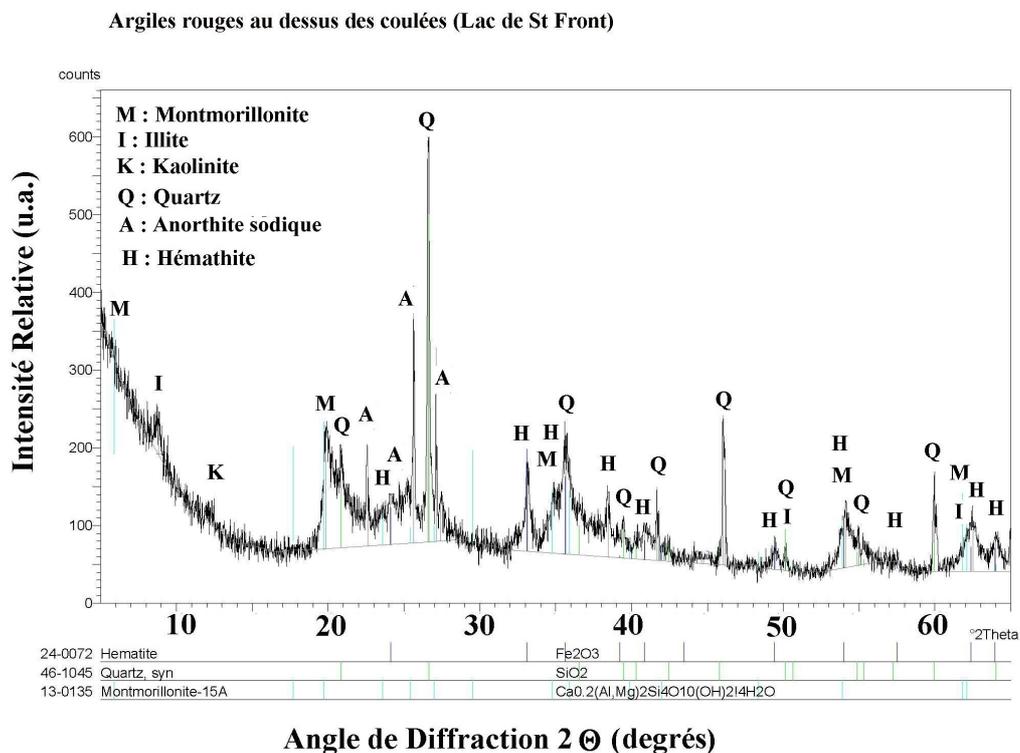


Figure 6 : Analyse par DRX sur la roche rouge broyée (St Front)

La couleur rouge de la roche provient de la présence d'une grande quantité d'Hématite. La comparaison de cette analyse avec celle d'argiles rouges retrouvée dans des pouzzolanes partiellement altérées (Moudeyre) laisse penser que cette roche rouge provient de pouzzolanes à un stade assez avancé d'altération.

Analyse de roches jaunes vers les granulites (Bournac 43)

La roche est de couleur jaune et entoure parfois un bloc de pouzzolane (figure 7).



Figure 7 : Argiles jaunes de Bournac (vers les granulites).

Argiles jaunes, vers les granulites à grenats. Sous la coulée. (Bournac - St Front)

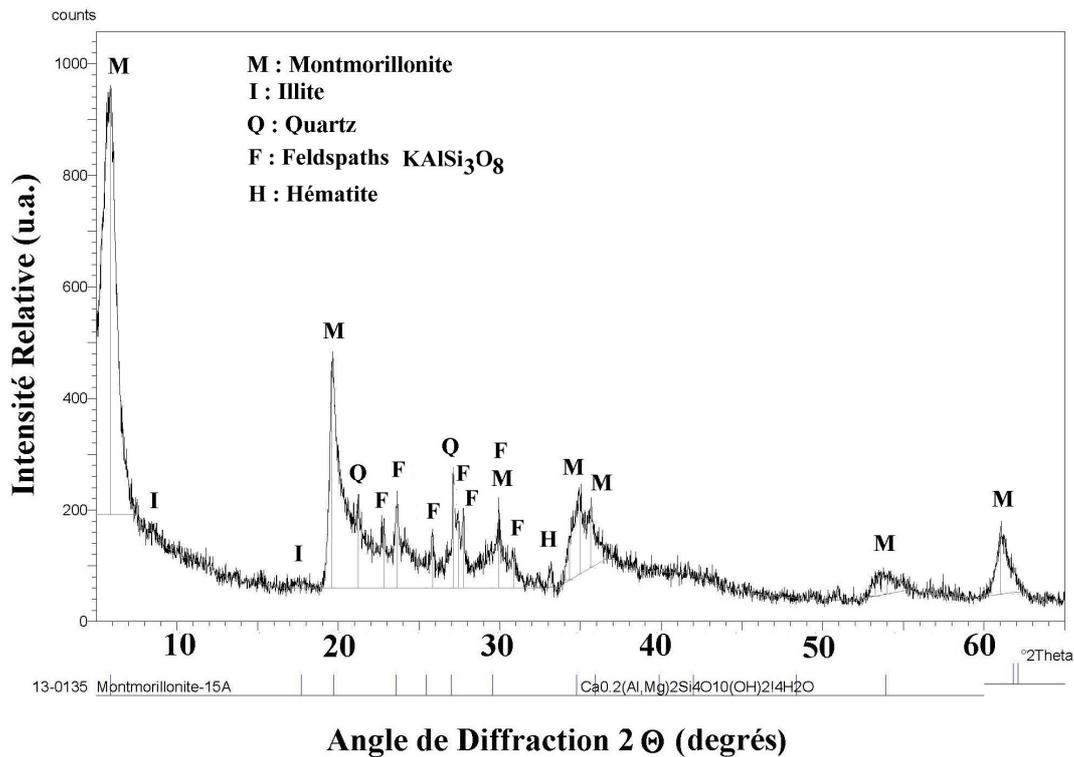


Figure 8 : Analyse DRX sur Argiles jaunes de Bournac (vers les granulites).

L'analyse DRX de la partie argileuse jaune broyée est présentée sur la figure 8. Elle montre la présence très majoritaire de la Montmorillonite (Smectite) (JCPDS 13-0135); de très peu d'Illite (JCPDS 15-0603); de quartz SiO_2 (JCPDS 46-1045); d'un peu d'Hématite (Fe_2O_3) (JCPDS 24-0072) et de feldspaths tels que l'Orthose KAlSi_3O_8 (JCPDS 08-0048) ou la Sanidine KAlSi_3O_8 (JCPDS 25-0618). Les traces plus rouges visibles sur l'échantillon sont dues à la présence de l'hématite.

Analyse de l'enclave argileuse dans le socle granitique de (Bournac 43)

Cette analyse porte sur une enclave argileuse située dans le socle granitique de la carrière de Bournac (figure 9). La roche est de couleur jaunâtre et contient des grains plus gros et même des petits fragments de granite (figure 10).



Figure 9 : Enclave argileuse située dans le socle granitique de la carrière de Bournac.



Figure 10 : Argiles de l'enclave située dans le socle granitique de la carrière de Bournac.

L'analyse DRX de ces argiles broyées est présentée sur la figure 11. Cette figure montre la présence très majoritaire de la Montmorillonite (Smectite) (JCPDS 13-0135) ; de très peu d'Illite (JCPDS 15-0603) ; de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161) ; d'un peu d'Hématite (Fe_2O_3) (JCPDS 24-0072) et de feldspaths tels que

l'Orthose KAlSi_3O_8 (JCPDS 08-0048) et l'Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS 41-1486).

Argiles jaunes avec fragments de granite. Dans fissure fermée dans le granite. (Bournac - St Front)

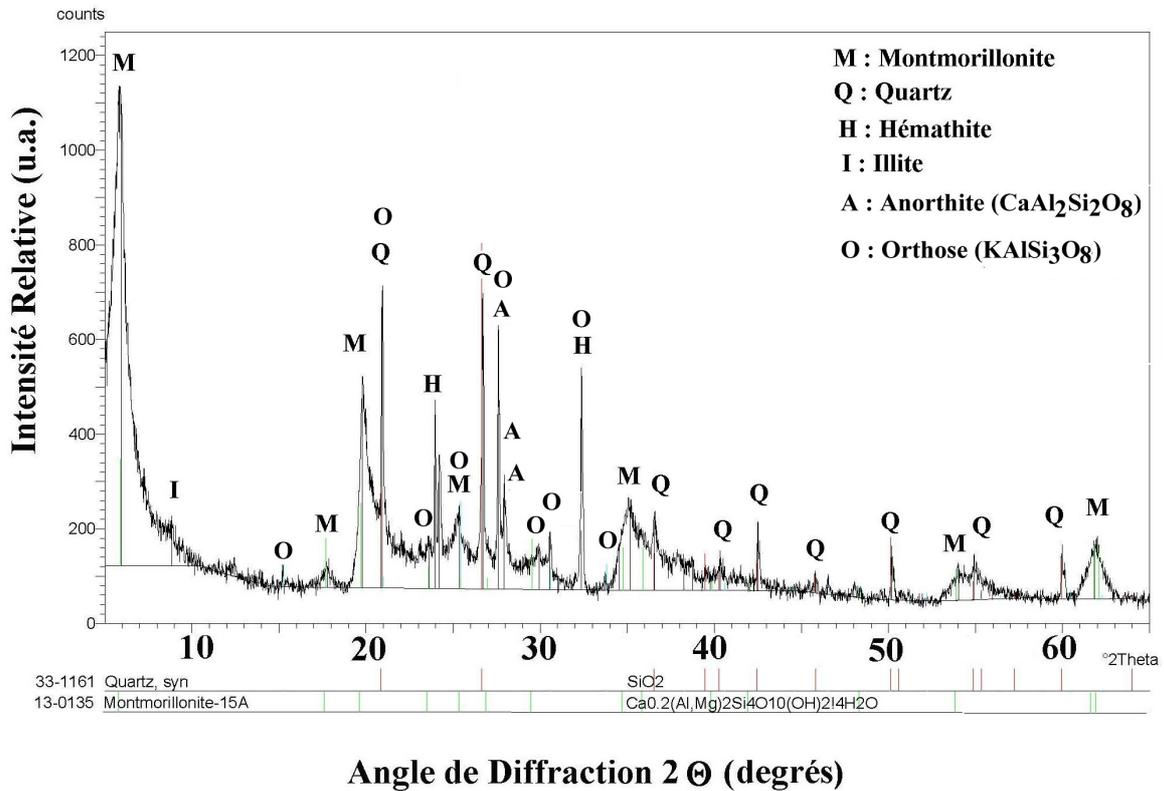


Figure 11 : Analyse par DRX des argiles de l'enclave située dans le socle granitique de la carrière de Bournac.

La composition de cet échantillon correspond à une argile issue de l'altération des roches granitiques (Montmorillonite -15Å). Elle contient toujours des fragments de granite du Velay non altérés (quartz et feldspaths).

Chapitre 5

Détermination de la composition minéralogique d'échantillons d'argiles et d'arkoses

L'analyse Quantitative des roches par DRX a été réalisée à l'aide du logiciel VISUAL CRYSTAL. Les diffractogrammes sont établis avec un pas de 0.02° 2θ . Ces diffractogrammes peuvent présenter un dôme indiquant la présence de phases amorphes ; les compositions minéralogiques sont tout de même bouclées à 100%. La quantification est réalisée en utilisant les facteurs d'intensité RIR (Référence Intensity Ratio) fournis par le fichier JCPDS (ou ICDD).

Pour la reconstruction d'un diffractogramme, l'indexation de chaque pic est réalisée au moyen d'une ou plusieurs couleurs selon que le pic est expliqué par une ou plusieurs des phases identifiées ; comme indiqué sous le diffractogramme, chaque couleur correspond à une phase et l'aire du pic colorié dans une couleur est proportionnelle à la contribution de la phase correspondante.

Sables argileux de la carrière de la carrière de La Bruge



Figure 1 : Vue sur site du banc de sable argileux de la carrière de La Bruge.

Type d'argile

La figure 2 présente le diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse du sable argileux de la Bruge. Elle démontre clairement la présence des phases : Quartz (JCPDS 46-1045) ; $K(Al,Fe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2, H_2O$ Illite (JCPDS 15-0603) ; $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ / Kaolinite-1 ITMd RG (JCPDS 29-1488) ; $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ / Muscovite (JCPDS 07-0032) ; Anorthite (JCPDS 20-0528) et Sanidine (JCPDS 25-0618).

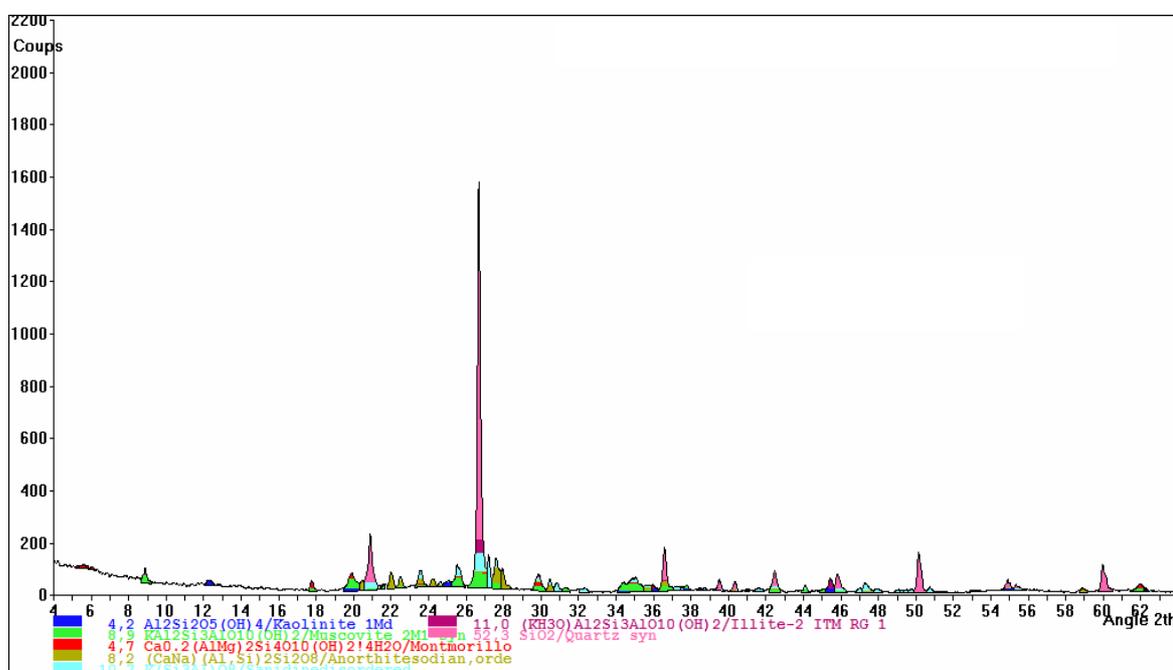


Figure 2 : Diffractogramme de l'analyse DRX du sable argileux de La Bruge.

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis d'identifier et de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 1. Cette roche est peu argileuse (16%) par contre elle est composée majoritairement de Quartz (52%) ; de Feldspaths (32%) et de micas muscovite (9%).

Argiles de la carrière de La Bruge	N° Fiche	RIR	% massique
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ /Kaolinite	06-0221	1,18	4,21
$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ /Muscovite (Micas)	07-0032	1,00	8,92
$\text{Ca}_{0,2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2,4\text{H}_2\text{O}$ /Montmorillonite-15A	13-0135	1,00	4,74
$(\text{CaNa})(\text{Al,Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ /Anorthite	20-0528	1,00	8,25
$\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ /Sanidine	25-0618	1,00	10,66
$(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ /Illite	26-0911	0,70	10,98
SiO_2 /Quartz	33-1161	3,95	52,25

Tableau 1 : Composition minéralogique du sable argileux de La Bruge.

Sable argileux sous les arkoses (Carrière d'Auteyrac)



Figure 3 : *Vue sur site d'un morceau de sable argileux de la carrière d'Auteyrac.*

Type d'argile

La figure 4 présente le diffractogramme reconstruit de l'argile. Les phases identifiées sont reportées dans le tableau 2.

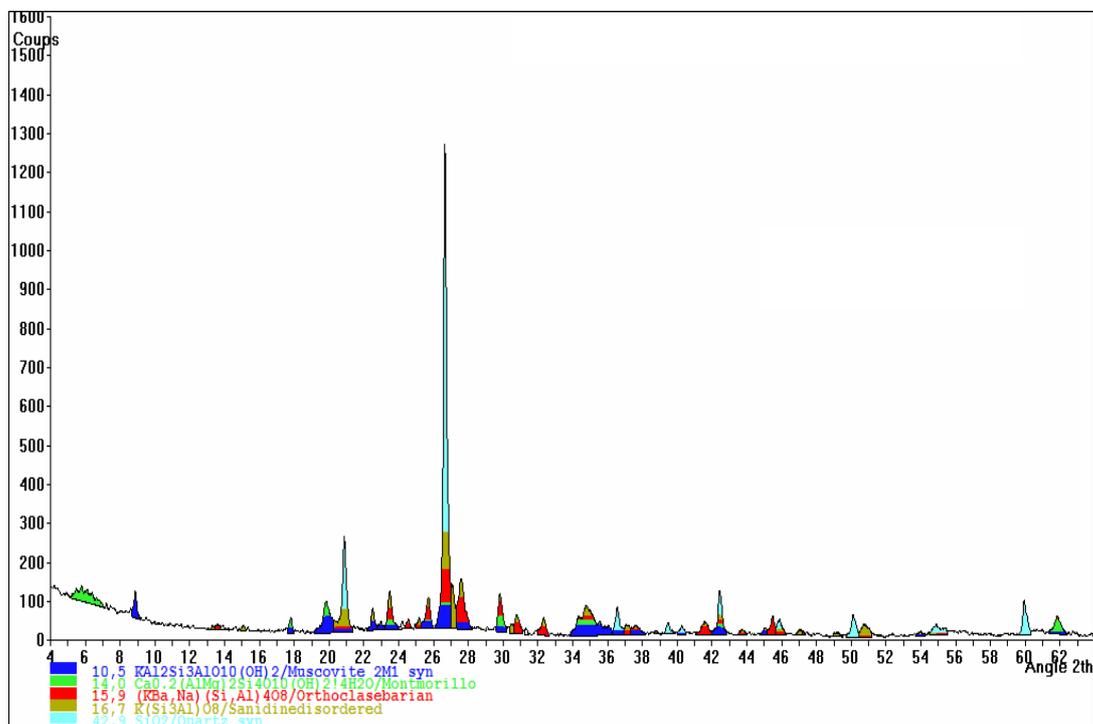


Figure 4 : *Diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse DRX de sable argileux sous les arkoses de la carrière d'Auteyrac.*

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis d'identifier et de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 2. Cette roche contient principalement du quartz (43%) des micas (11%) et des feldspaths (32%). La phase argileuse ne représente que 14% de la masse totale.

Argiles sous arkoses (Auteyrac)	N° Fiche	RIR	% massique
$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ /Muscovite (Micas)	07-0032	1,00	10,54
$Ca_{0,2}(AlMg)_2Si_4O_{10}(OH)_2,4H_2O$ /Montmorillonite-15A	13-0135	1,00	14,02
$(K,Ba,Na)(Si,Al)_4O_8$ /Orthoclase	19-0002	1,00	15,89
$K(Si_3Al)O_8$ /Sanidine disordered	25-0618	1,00	16,66
SiO_2 /Quartz	33-1161	3,95	42,89

Tableau 2 : Composition minéralogique de l'argile sous arkoses de la carrière d'Auteyrac.

Arkose sous argiles (Auteyrac)

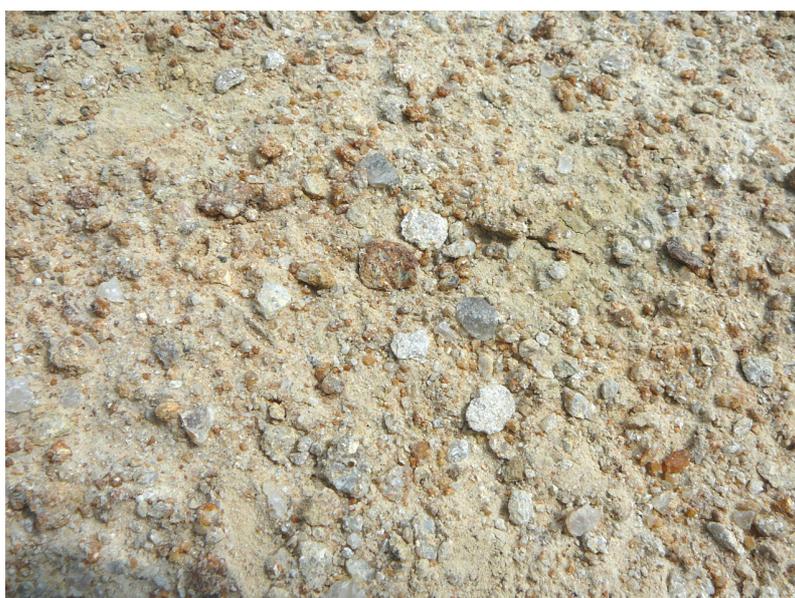


Figure 5 : Vue sur site de fragments d'arkose situés sous le banc argileux de la carrière d'Auteyrac.

Type de roche

La figure 6 présente le diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse initiale. Les phases identifiées sont reportées dans le tableau 3.

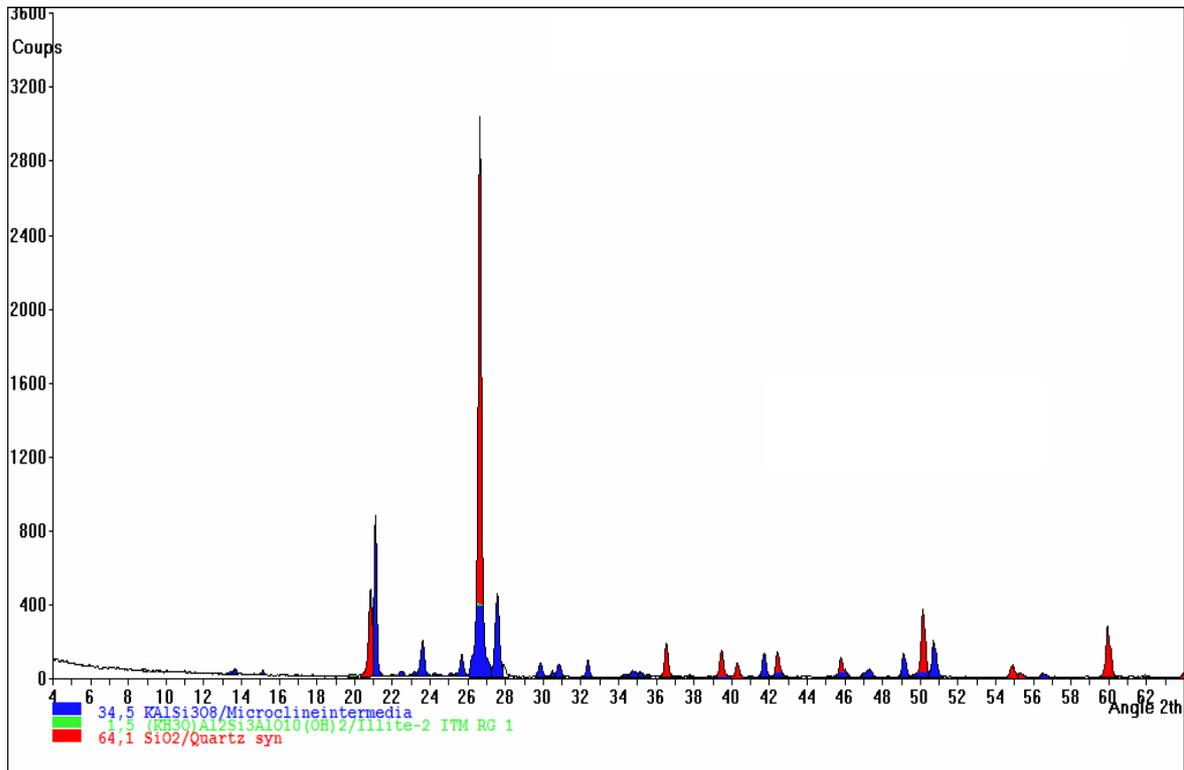


Figure 6 : *Diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse DRX de l'arkose sous argiles (Auteyrac)*

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis d'identifier et de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 3. La phase majoritaire reste le quartz (64%). Le feldspath potassique (Microcline) représente 34 % de la masse. Cette arkose contient très peu d'illite (1,5%).

Arkose sous argiles (Auteyrac)	N° fiche	RIR	% massique
KAlSi_3O_8 / Microcline	19-0932	1,70	34,47
$(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ / Illite	26-0911	0,70	1,45
SiO_2 /Quartz	33-1161	3,95	64,08

Tableau 3 : Composition minéralogique de l'arkose sous argiles (Auteyrac).

Arkose Grise (Auteyrac)



***Figure 7:** Vue sur site d'un fragment d'arkose grise de la carrière d' Auteyrac.*

Type d'arkose

La figure 8 présente le diffractogramme reconstruit de l'arkose grise. Les phases identifiées sont reportées dans le tableau 4.

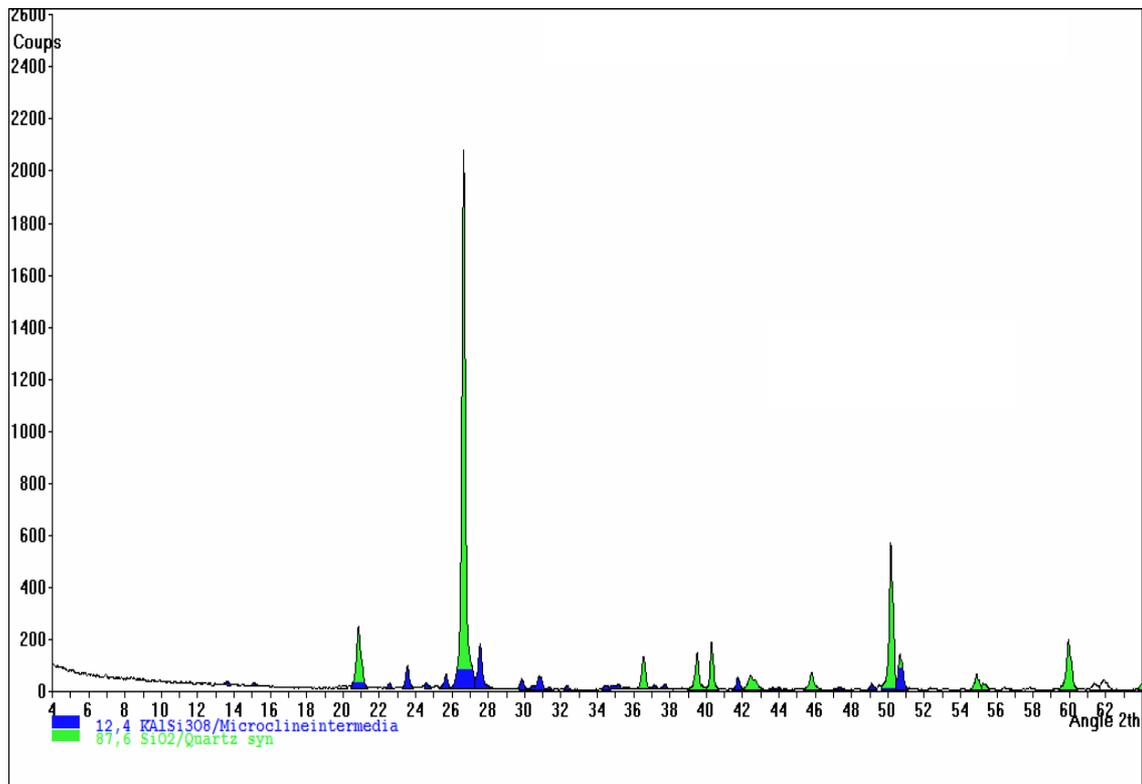


Figure 8 : *Diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse DRX de l'arkose grise d'Auteyrac.*

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 7. Cette arkose contient une grande proportion de quartz (88 %). Elle en contient plus que l'arkose sous argiles et que l'arkose jaune. Elle ne renferme pas de phase argileuse.

Arkose grise Auteyrac	N° Fiche	RIR	% massique
KAlSi ₃ O ₈ /Microcline intermediate	19-0932	1,70	12,38
SiO ₂ /Quartz	33-1161	3,95	87,62

Tableau 4 : Composition minéralogique de l'arkose grise d'Auteyrac

Arkose Jaune (Auteyrac)



***Figure 9 :** Vue sur site d'un fragment d'arkose jaune de la carrière d'Auteyrac.*

Type d'arkose

La figure 10 présente le diffractogramme reconstruit de l'arkose jaune d'Auteyrac. Les phases identifiées sont reportées dans le tableau 5.

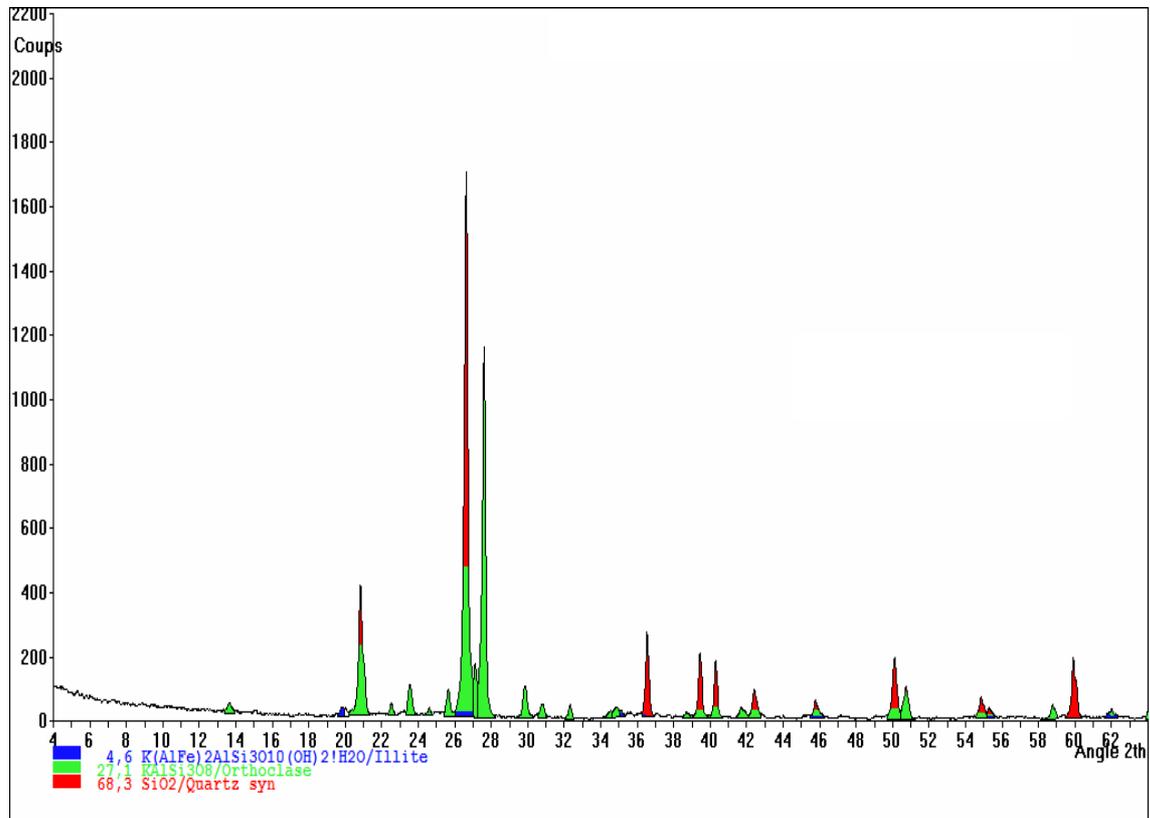


Figure 10 : *Diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse DRX de l'arkose jaune d'Auteyrac.*

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis d'identifier et de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 5. Cette arkose contient une grande proportion de quartz (68%). Elle en contient moins que l'arkose grise et autant que l'arkose sous argiles. Elle renferme un peu de phase argileuse (Illite) ce qui correspond à son caractère plus tendre.

Arkose jaune Auteyrac	N° Fiche	RIR	% massique
$K(Al,Fe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ /Illite	15-0603	1,00	4,63
$KAlSi_3O_8$ /Orthoclase	31-0966	3,65	27,06
SiO_2 /Quartz	33-1161	3,95	68,31

Tableau 5 : Composition minéralogique de l'arkose jaune d'Auteyrac.

Sable blanc (Carrière de La Bruge)



Figure 11 : Vue sur site du sable blanc de la carrière de La Bruge.

Type de roche

La figure 12 présente le diffractogramme reconstruit. Les phases identifiées sont reportées dans le tableau 6.

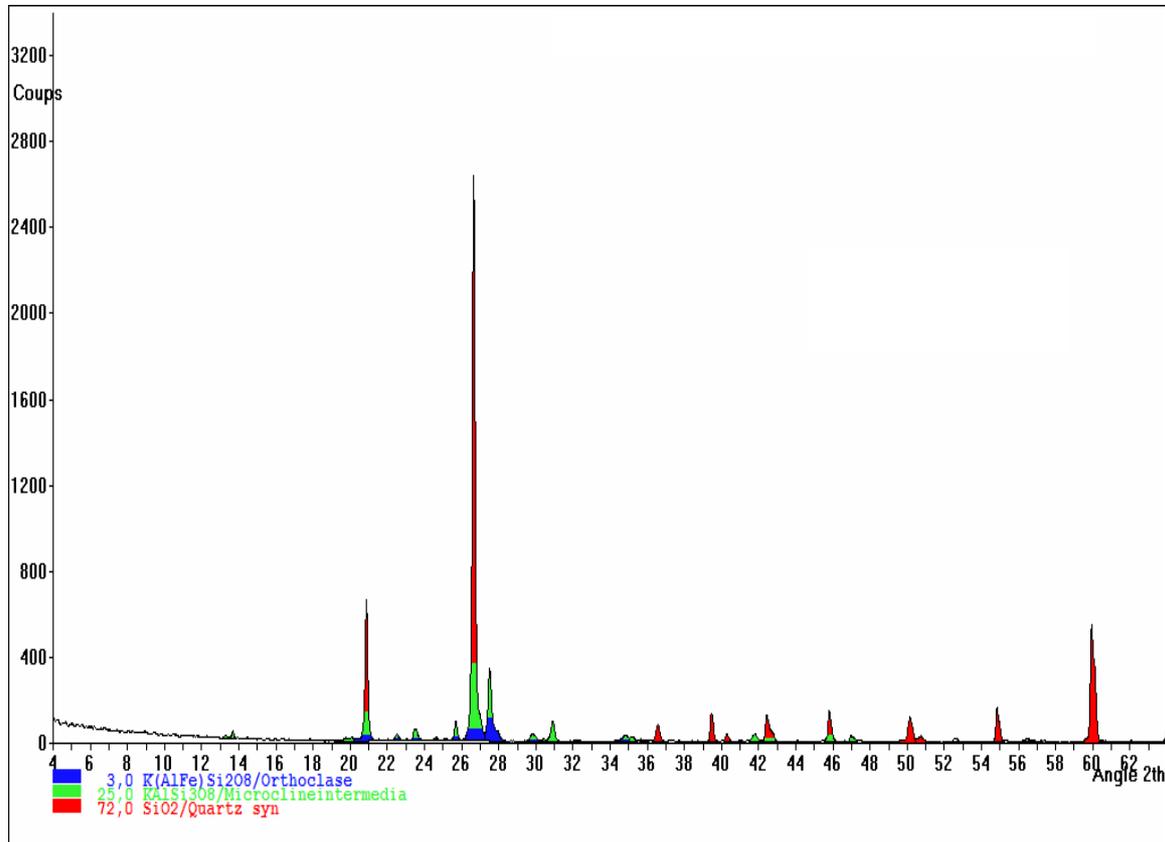


Figure 12 : *Diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse DRX du sable blanc (La Bruge).*

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 6. Ce sable contient 72% de quartz et des Feldspaths potassiques (28%).

Sable Blanc (La Bruge)	N° Fiche	RIR	% massique
K(Al,Fe)Si ₂ O ₈ /Orthoclase	08-0048	3,65	2,96
KAlSi ₃ O ₈ /Microcline intermediate	22-0675	1,00	25,01
SiO ₂ /Quartz	33-1161	3,95	72,03

Tableau 6 : Composition minéralogique du sable blanc (La bruge).

Sable rouge (La Bruge)



Figure 13 : Vue sur site du sable rouge de la carrière de La Bruge

Type de sable

La figure 14 présente le diffractogramme reconstruit du sable rouge de la Bruge. Les phases identifiées sont reportées dans le tableau 7.

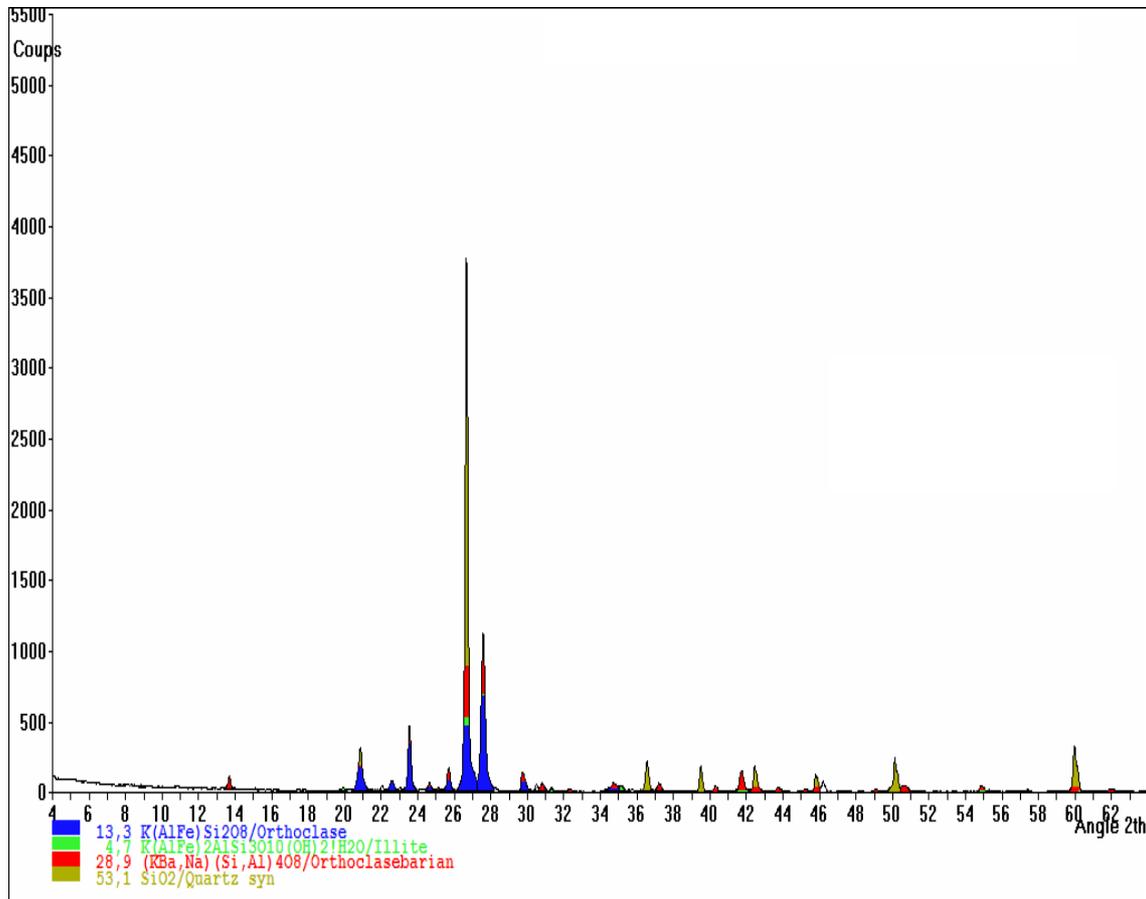


Figure 14 : Diffractogramme reconstruit à partir de l'analyse DRX du sable rouge de La Bruge.

Compositions minéralogiques.

L'analyse de ce diffractogramme a permis de quantifier les phases minéralogiques reprises au tableau 7. Ce sable contient une grande proportion de quartz (53%). Il en contient moins que le sable blanc du bas (72%). Le sable renferme un peu de phase argileuse (Illite) (5%). Les feldspaths sont constitués d'Orthoses.

CA9 Sable Rouge La Bruge	N° Fiche	RIR	% massique
K(Al,Fe)Si ₂ O ₈ / Orthoclase	08-0048	3,65	13,30
K(AlFe) ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ,H ₂ O/Illite	15-0603	1,00	4,68
(K,Ba,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ /Orthoclase barian	19-0002	1,00	28,90
SiO ₂ /Quartz	33-1161	3,95	53,11

Tableau 7 : Composition minéralogique du sable rouge de La Bruge.

CONCLUSIONS :

LES ARGILES (sables argileux)

Natures des sables argileux de la carrière d'Auteyrac (entre deux bancs d'arkose) :

Cette roche est **peu argileuse** (16%) par contre elle est composée majoritairement de quartz (52%) ; de feldspaths (32%) et de micas muscovite (9%). Ces minéraux sont issus de l'altération de granites.

Natures des sables argileux de la Bruge (au milieu des bancs de sable) :

Cette roche contient principalement du quartz (43%), des micas (11%) et des feldspaths (32%). La phase argileuse ne représente que 14% de la masse totale.

LES ARKOSES (Carrière d'Auteyrac)

Arkose grise :

Cette arkose contient une grande proportion de quartz (88 %). Elle en contient plus que l'arkose sous argiles et que l'arkose jaune de cette carrière. Elle ne renferme pas de phase argileuse. C'est la roche la plus dure de la carrière et ne présente pas de signes d'altération.

Arkose jaune :

Cette arkose contient une grande proportion de quartz (68%). Elle en contient moins que l'arkose grise et autant que l'arkose sous argiles. Elle renferme **un peu de phase argileuse** (Illite) ce qui correspond à son caractère plus tendre. Elle est peut-être un peu altérée ou l'argile a été emprisonnée lors de sa formation.

Arkose sous argiles :

La phase majoritaire reste le quartz (64%). Le feldspath potassique (Microcline) représente 34 % de la masse. Cette arkose contient très peu d'illite (1,5%). Elle est peu altérée ou n'a pas renfermé d'argiles lors de sa formation. **Cette arkose contient moins de quartz que l'arkose grise des bancs supérieurs (88%) mais elle a sans doute une plus grande dureté grâce à sa très faible teneur en argiles.**

LES SABLES (Carrière de La Bruge)

Sable blanc

Le sable analysé contient 72% de quartz et des Feldspaths potassiques (28%).

Sable rouge (carrière du haut)

Ce sable contient une grande proportion de quartz (53%). Il en contient moins que le sable blanc du bas (72%). Le sable renferme **un peu de phase argileuse** (Illite) (5%). Les feldspaths sont constitués d'Orthoses.

Chapitre 6

Analyses par DRX des Roches prélevées autour du Crâne du Mammouth de Nohlac (Saint Paulien - Haute Loire)

Introduction

En 2008 un crâne de Mammouth a été extrait du sous-sol du hameau de Nohlac sur la commune de Saint Paulien.

Afin de mieux identifier les types de sédiments qui ont recouvert le mammouth a cet endroit,

des prélèvements de roche ont été proposés à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX).

Ces prélèvements ont été numérotés par ordre croissant de haut en bas par rapport au trou d'extraction. L'analyse a porté sur les prélèvements de 7 à 15.

- Le plus superficiel est nommé « Mammouth 7 ». La roche est de couleur grise.
- Le plus profond est nommé « Mammouth Bas » (correspondant au bas du trou d'extraction du crâne). La roche est de couleur brune.



Figure 1 : vue de l'argile « Mammouth 7 »



Figure 2 : vue de l'argile « Mammouth Bas »

Résultat des analyses

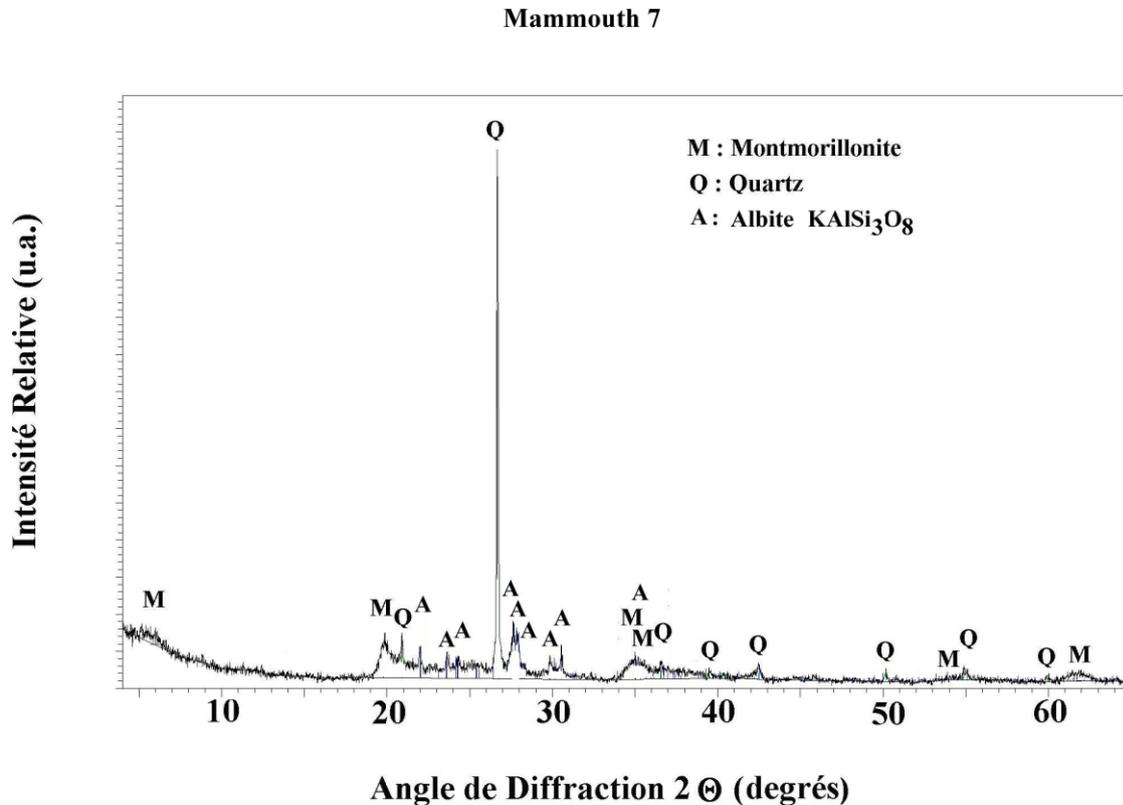


Figure 3 : Analyse par DRX de « Mammoth 7 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX de la roche argileuse broyée est présentée sur la figure 5. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et surtout d'Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence de phases argileuses : Illite (JCPDS 15-0603) et Montmorillonite (JCPDS 13-0135). L'Hématite (Fe_2O_3) (JCPDS 24-0072) n'est pas détectée dans cet échantillon.

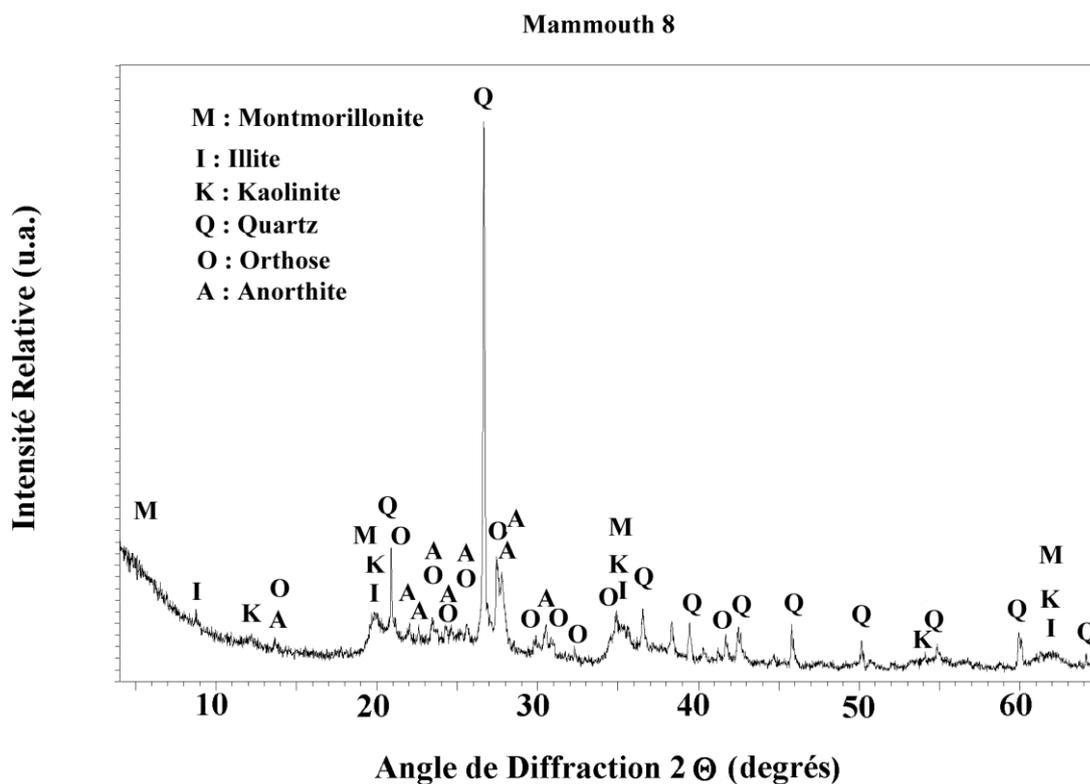


Figure 4 : Analyse par DRX de « Mammoth 8 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyée est présentée sur la figure 6. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence de phases argileuses : Illite (JCPDS 15-0603); Kaolinite (JCPDS 29-1488) et Montmorillonite (JCPDS 13-0135).

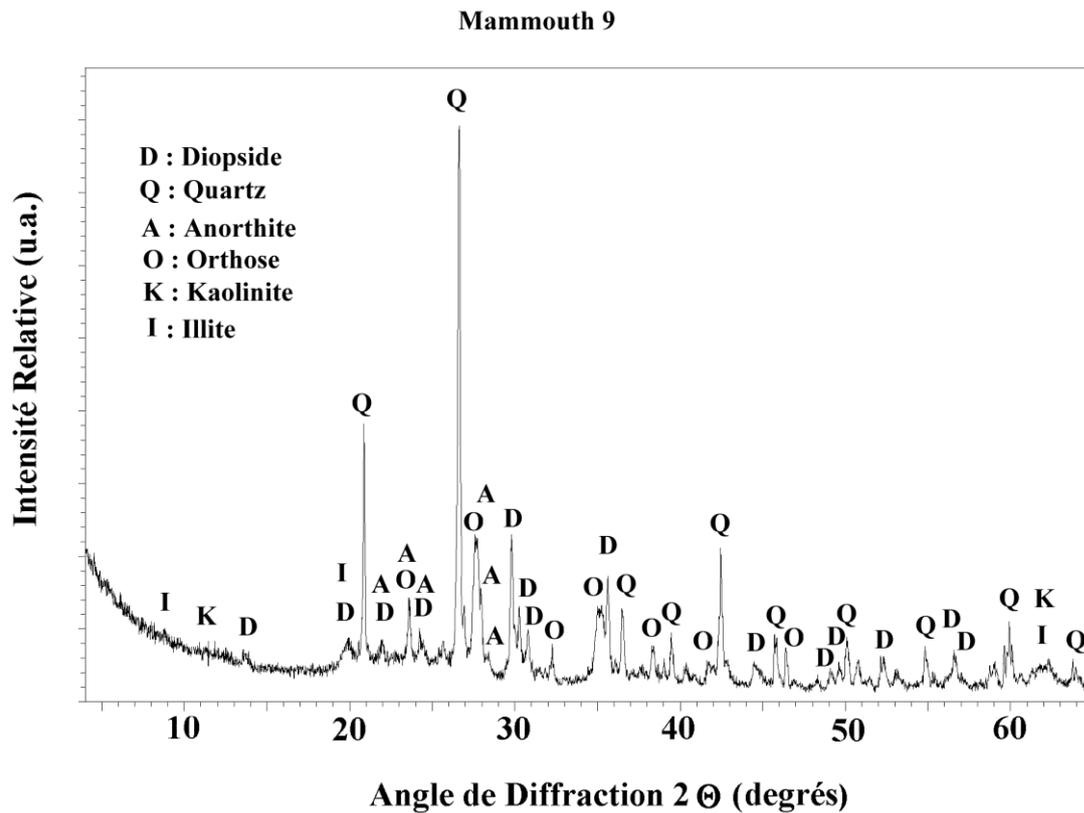


Figure 5 : Analyse par DRX de « Mammoth 9 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyée est présentée sur la figure 7. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de **diopside** (JCPDS 41-1370), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence des phases argileuses : Illite (JCPDS 15-0603) et Kaolinite (JCPDS 29-1488).

Mammoth 10

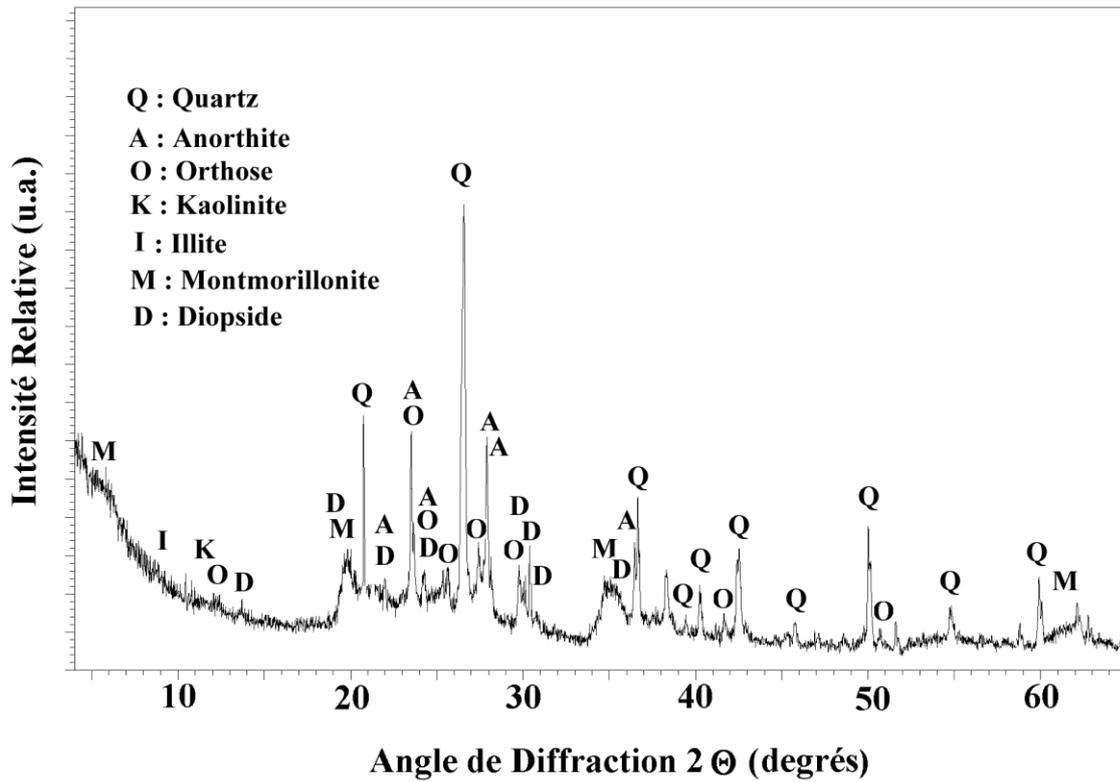


Figure 6 : Analyse par DRX de « Mammoth 10 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyée est présentée sur la figure 8. Elle montre la présence de beaucoup de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de **diopside** (JCPDS 41-1370), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence des phases argileuses : Montmorillonite (JCPDS 13-0135), Illite (JCPDS 15-0603) et Kaolinite (JCPDS 29-1488).

Mammouth 11

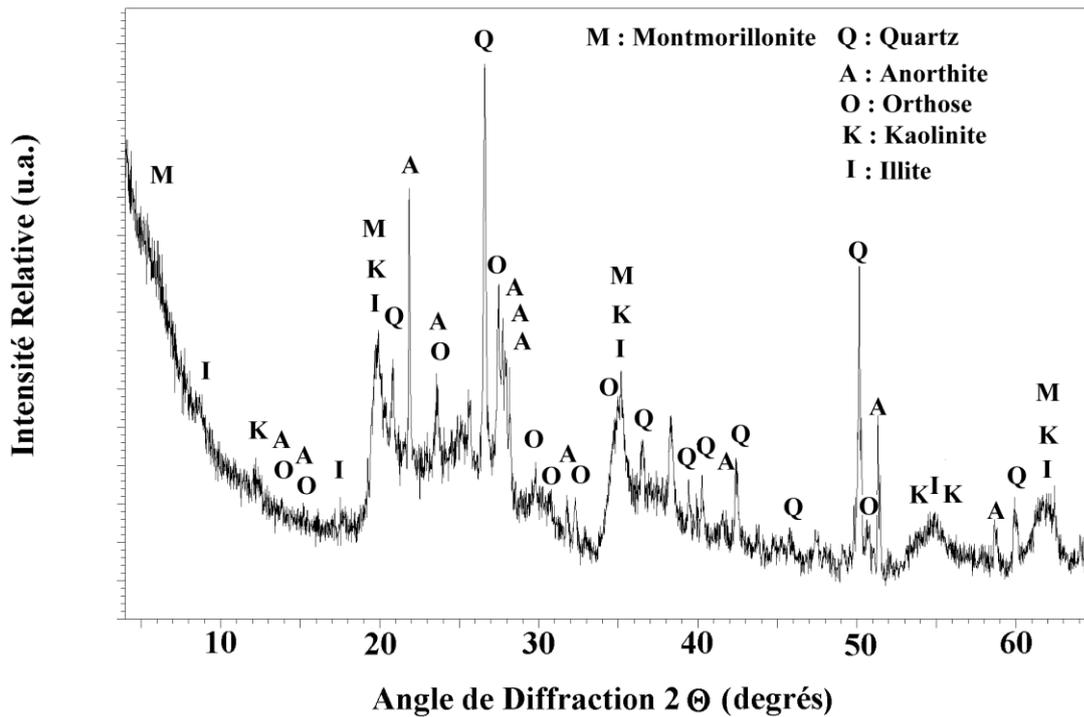


Figure 7 : Analyse par DRX de « Mammouth 11 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyé est présentée sur la figure 9. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence des phases argileuses : Montmorillonite (JCPDS 13-0135), Illite (JCPDS 15-0603) et Kaolinite (JCPDS 29-1488).

Mammoth 12

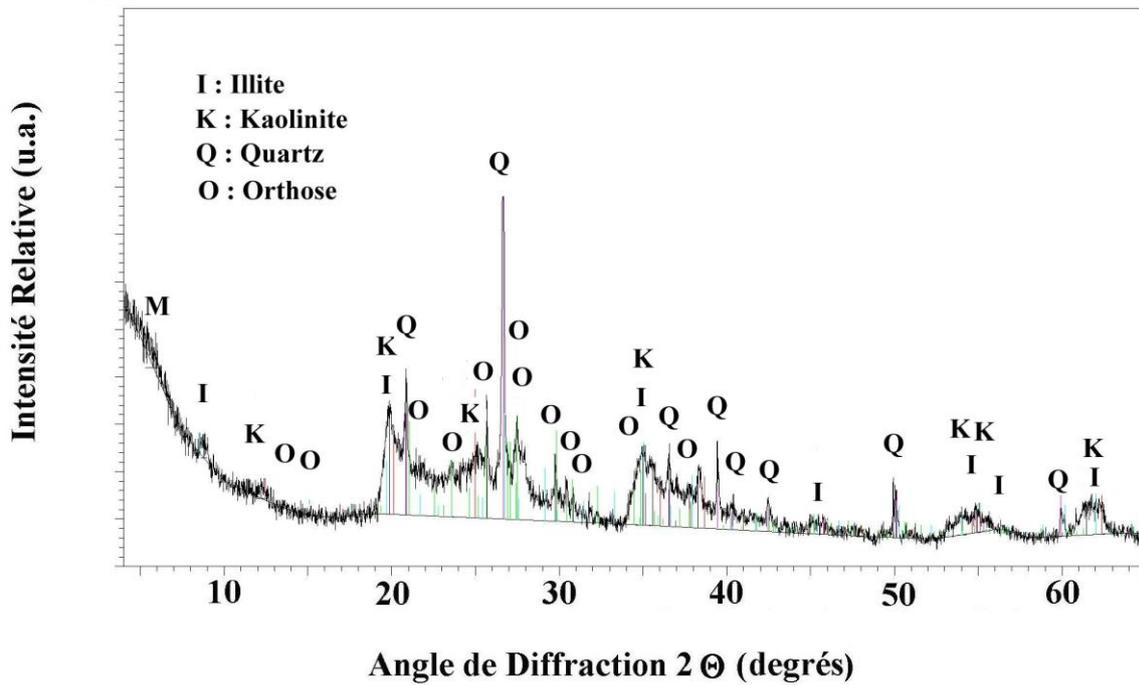


Figure 8 : Analyse par DRX de « Mammoth 12 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyée est présentée sur la figure 10. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002). On note la présence des phases argileuses : Montmorillonite (JCPDS 13-0135), Illite (JCPDS 15-0603) et Kaolinite (JCPDS 29-1488).

Mammoth 13

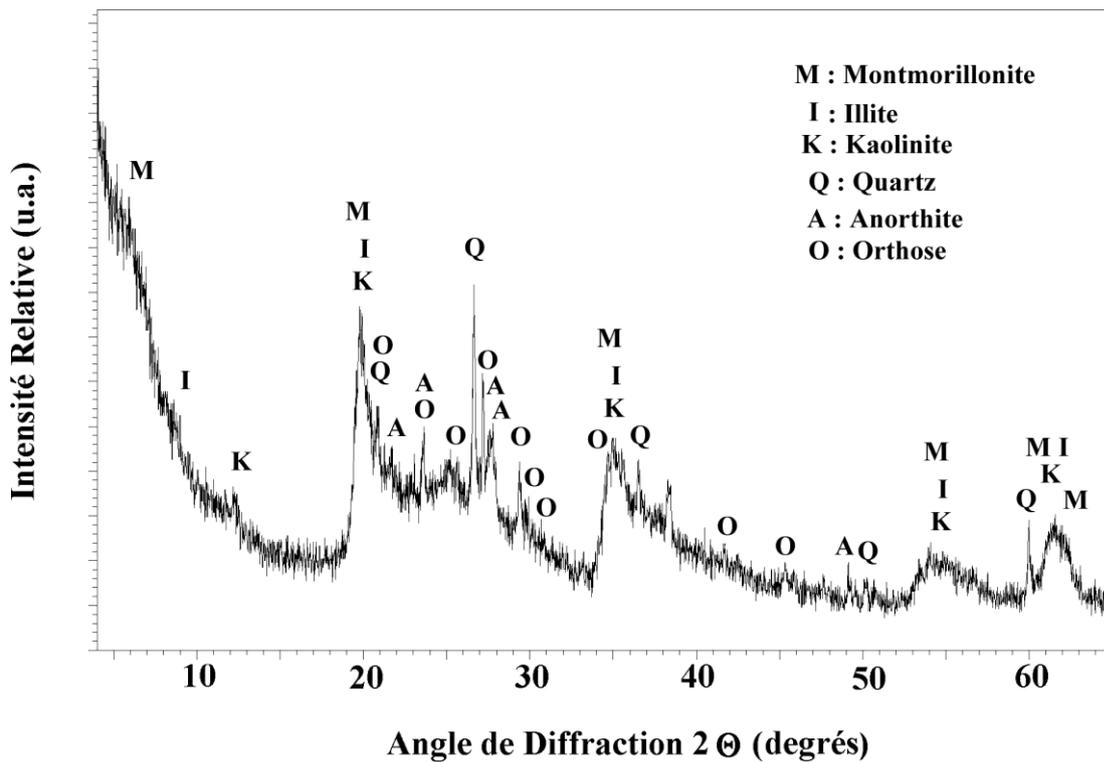


Figure 9 : Analyse par DRX de « Mammoth 13 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyée est présentée sur la figure 11. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence **majoritaire** des **phases argileuses** : **Montmorillonite** (JCPDS 13-0135), **Illite** (JCPDS 15-0603) et **Kaolinite** (JCPDS 29-1488).

Mammoth 14

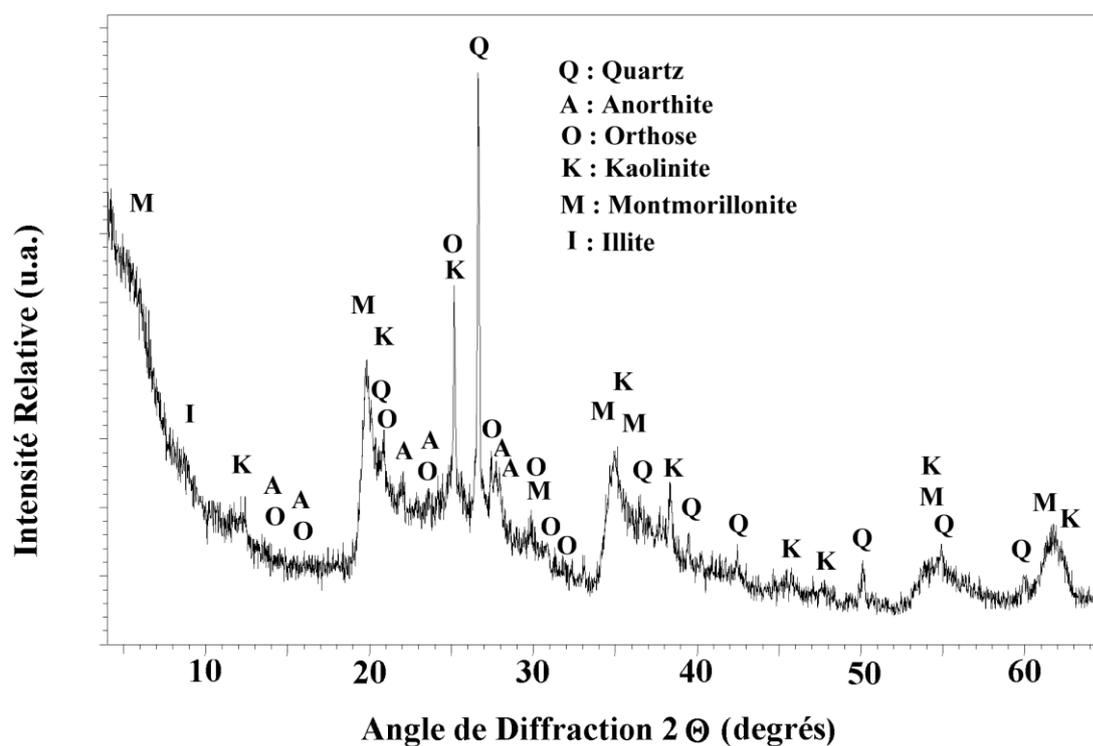


Figure 10 : Analyse par DRX de « Mammoth 14 » broyé (Nolhac 43).

L'analyse DRX du prélèvement broyée est présentée sur la figure 12. Elle montre la présence de quartz SiO_2 (JCPDS 33-1161), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). On note la présence **majoritaire** des **phases argileuses** : **Montmorillonite** (JCPDS 13-0135), **Illite** (JCPDS 15-0603) et **Kaolinite** (JCPDS 29-1488).

Mamouth Bas

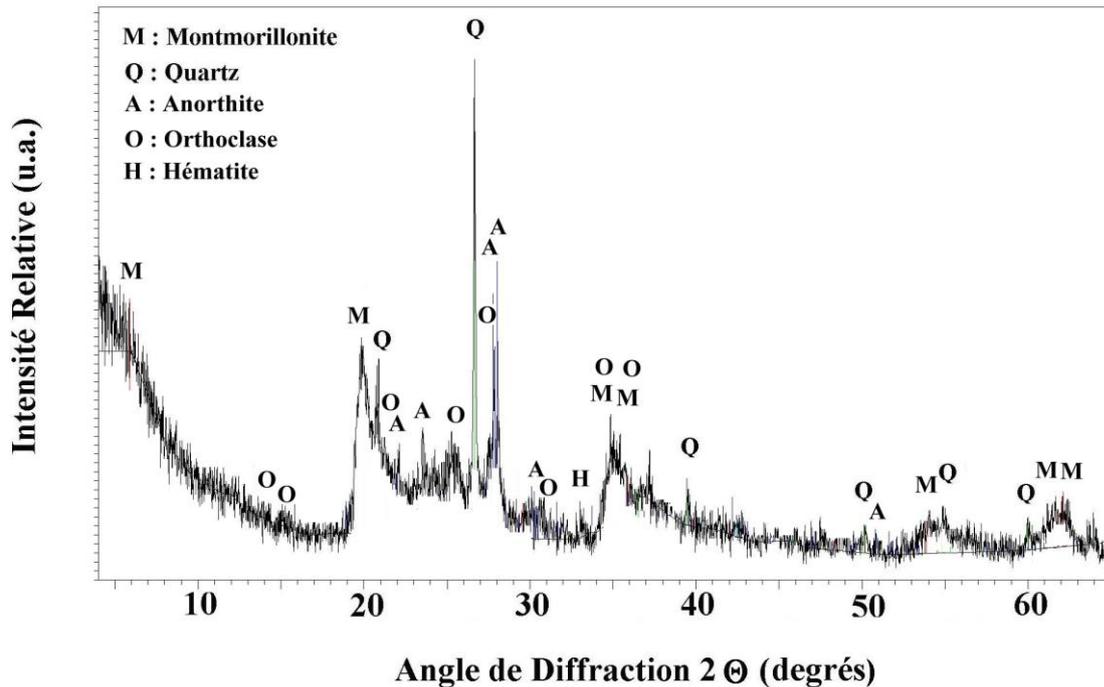


Figure 11 : Analyse par DRX de « Mammouth Bas» broyé et chauffé 15 heures à 450°C (Nolhac 43).

L'analyse DRX de la roche argileuse « *Mammouth Bas* » broyée est présentée sur la figure 13. Cet échantillon a été broyé et chauffé 15 heures à 450°C pour éliminer quelques composés organiques qui perturbaient l'analyse et tout particulièrement les phases argileuses. Le chauffage a rendu la roche rouge brique.

Cette analyse montre la présence du quartz SiO_2 (JCPDS 46-1045), de feldspaths de type Orthoclase (JCPDS 19-0002) et Anorthite (JCPDS 41-1486). La phase argileuse est composée de **Montmorillonite** (JCPDS 13-0135). L'Hématite (Fe_2O_3) (JCPDS 24-0072) est aussi détectée lors de l'analyse.

Conclusions

Les phases argileuses, en particulier la montmorillonite, sont beaucoup plus présentes dans les prélèvements du bas de la coupe (de 12 à 14 et bas).

On retrouve le diopside type $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ dans les échantillons 9 et 10.

Les prélèvements 7 et 8 sont beaucoup plus riches en quartz que les autres.

Les feldspaths contenus dans ces roches semblent être toujours les mêmes (orthose et anorthite). Seule la proportion relative de ces deux feldspaths diffère d'un échantillon à l'autre.

On retrouve quelques traces d'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans « *Mammoth Bas et Mammoth 14* » mais pas dans les autres prélèvements.

Chapitre 7

Archéologie

Analyse par DRX d'un plâtre du XVI^{ème} siècle (Le Puy)

La figure 1 montre un fragment de plâtre prélevé sur un cadre de fenêtre du XVI^{ème} siècle au Puy en Velay.



Figure 1. Fragment de plâtre prélevé sur un cadre de fenêtre du XVI^{ème} siècle au Puy en Velay.

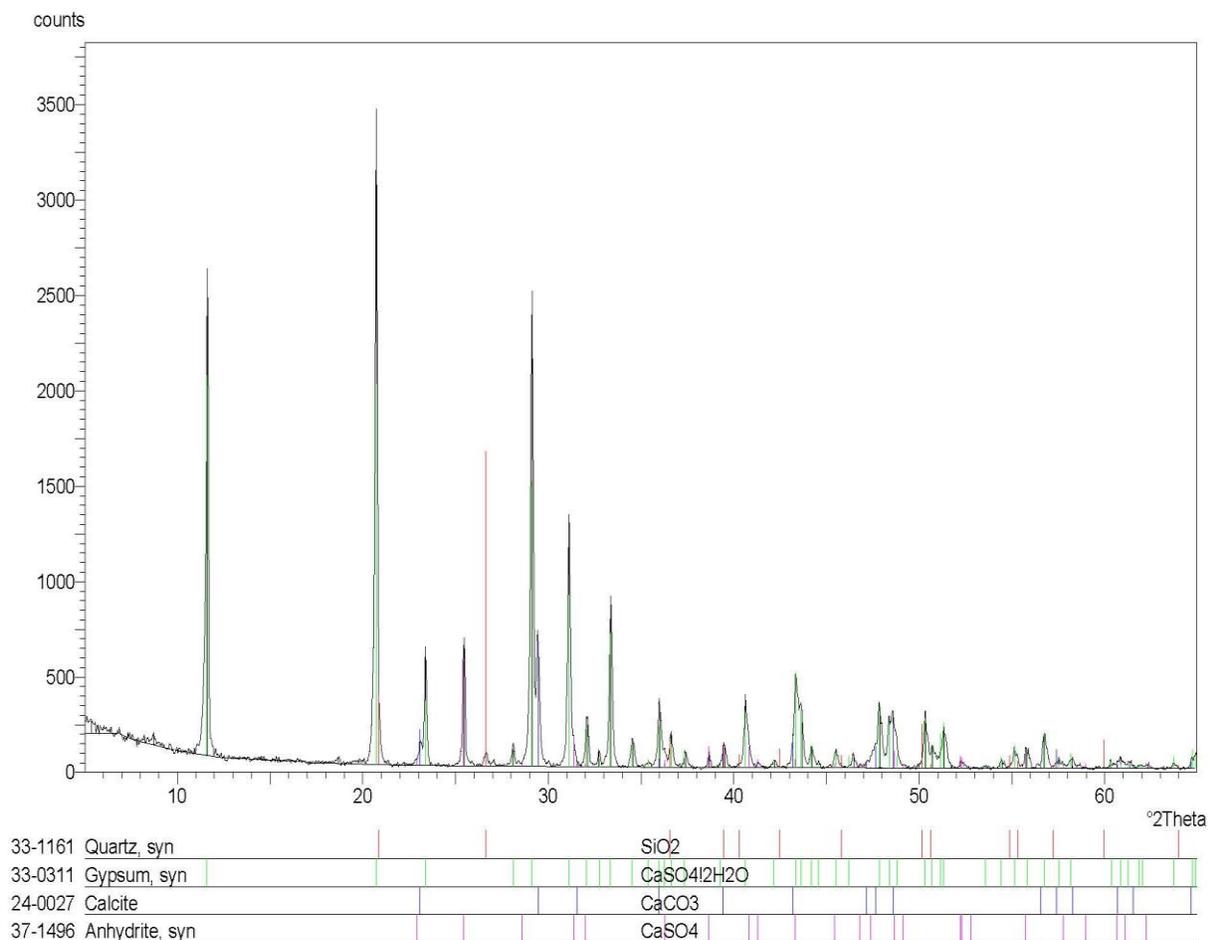


Figure 2. Analyse par diffraction des rayons X d'un fragment broyé de plâtre prélevé sur un cadre de fenêtre du XVI^{ème} siècle au Puy en Velay.

CONCLUSIONS :

- 1) L'échantillon contient beaucoup de **gypse** (CaSO₄, 2H₂O) issu de l'hydratation qui a conduit à la prise du plâtre (CaSO₄, 0.5H₂O).

- 2) Il contient aussi une partie **d'anhydrite (CaSO_4)** qui ne s'est pas hydratée lors de la prise du plâtre.
- 3) On retrouve aussi de la **calcite (CaCO_3)** qui provient de la carbonatation (par le CO_2) de la **chaux (CaO)** contenue dans le plâtre d'origine. Il devait y avoir un peu de calcite dans le gypse qui a servi à fabriquer le plâtre (par calcination).
- 4) Dans l'échantillon, on retrouve aussi du quartz qui est l'un des constituants du sable qui a été mélangé au plâtre.

Analyse par DRX d'un enduit de lissage peint provenant des sous-sols de l'évêché du Puy en Velay.



Figure 1 : Vue de l'enduit de lissage peint provenant des sous-sols de l'évêché du Puy en Velay" (2008). La partie lisse est la face plane visible.

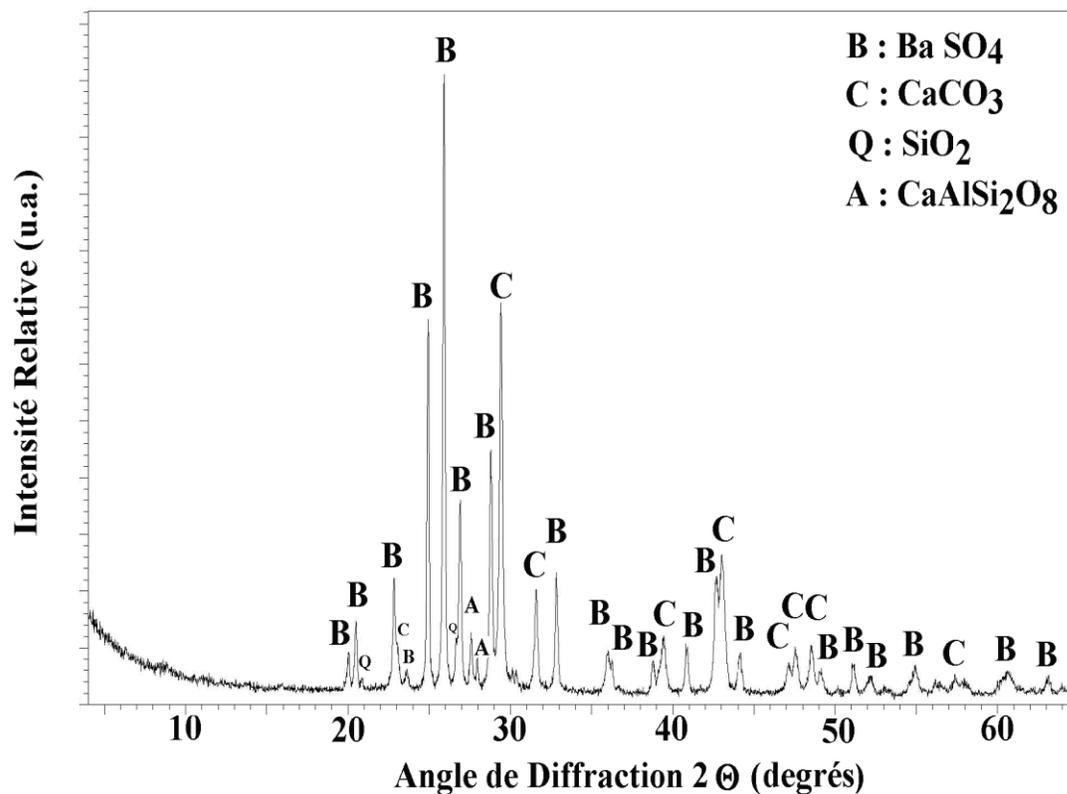


Figure 2 : Analyse par diffraction des rayons X de la partie externe de l'enduit à la chaux (6 avril 2008). Le liant est à base de calcite. On note une très forte présence de la baryte (nommé aussi Barite ou Barytine).

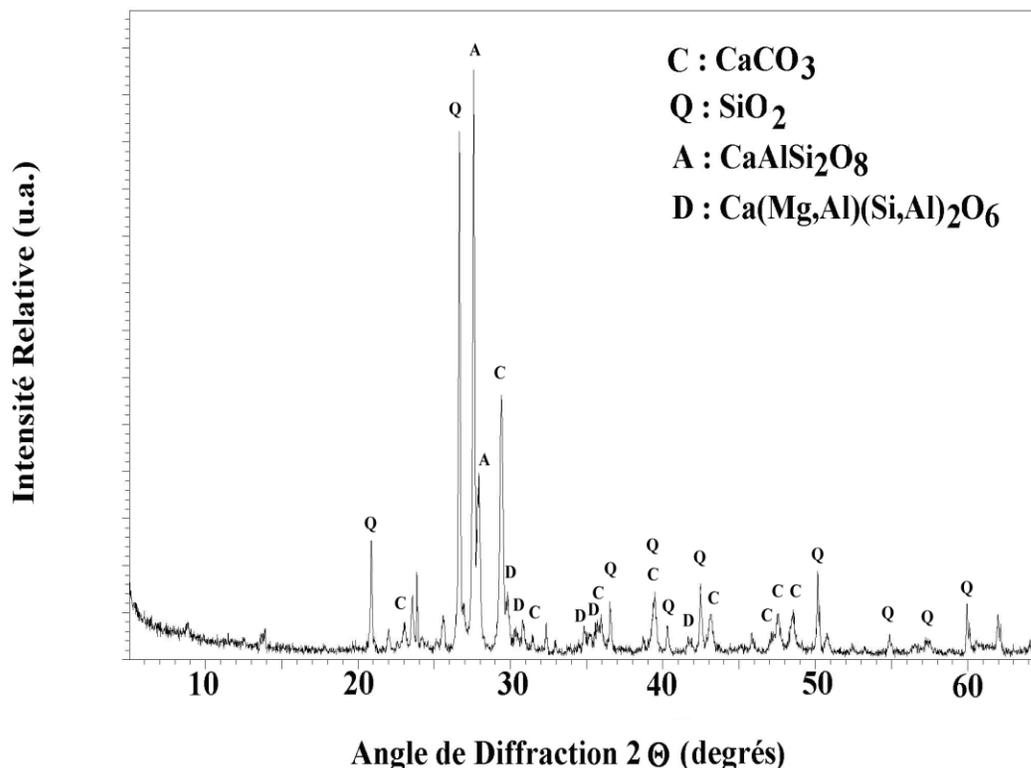


Figure 3 : Analyse par diffraction des rayons X de la partie *interne* de l'enduit à la chaux (avril 2008). Le liant est à base de calcite. Les granulats sont composés de quartz, d'anorthite et d'autres feldspaths, provenant du sable utilisé. On note l'absence de la baryte qui n'a donc été utilisée que dans l'enduit de lissage.

CONCLUSIONS :

L'enduit de lissage est constitué de baryte. Selon Pline l'Ancien les enduits peints d'époque romaine étaient réalisés à base de marbre broyé. Le bassin du Velay ne présente pas la possibilité de trouver du marbre et cette roche n'a pas été apportée en tant que matériaux de construction. Par contre la région du Velay offre la possibilité d'extraire facilement de la baryte dont la densité, la couleur et la finesse sont très proches du marbre broyé. Le matériau support est un mortier de sable et de chaux.

Mortier romain de Saint Paulien – Haute Loire.



Figure 4 : Echantillon de mortier romain à la chaux de Saint Paulien

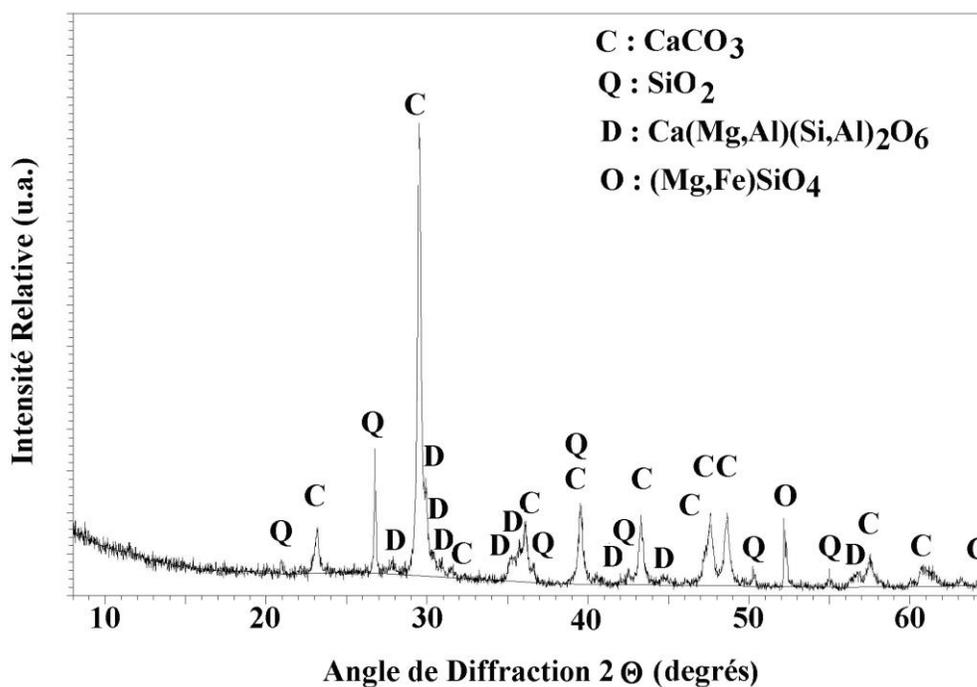


Figure 5 : Analyse par diffraction des rayons X du liant du mortier Romain à la chaux de Saint Paulien (6 avril 2008). Le liant est à base de calcite, les autres phases proviennent des fines du granulat (pouzzolane et granite).

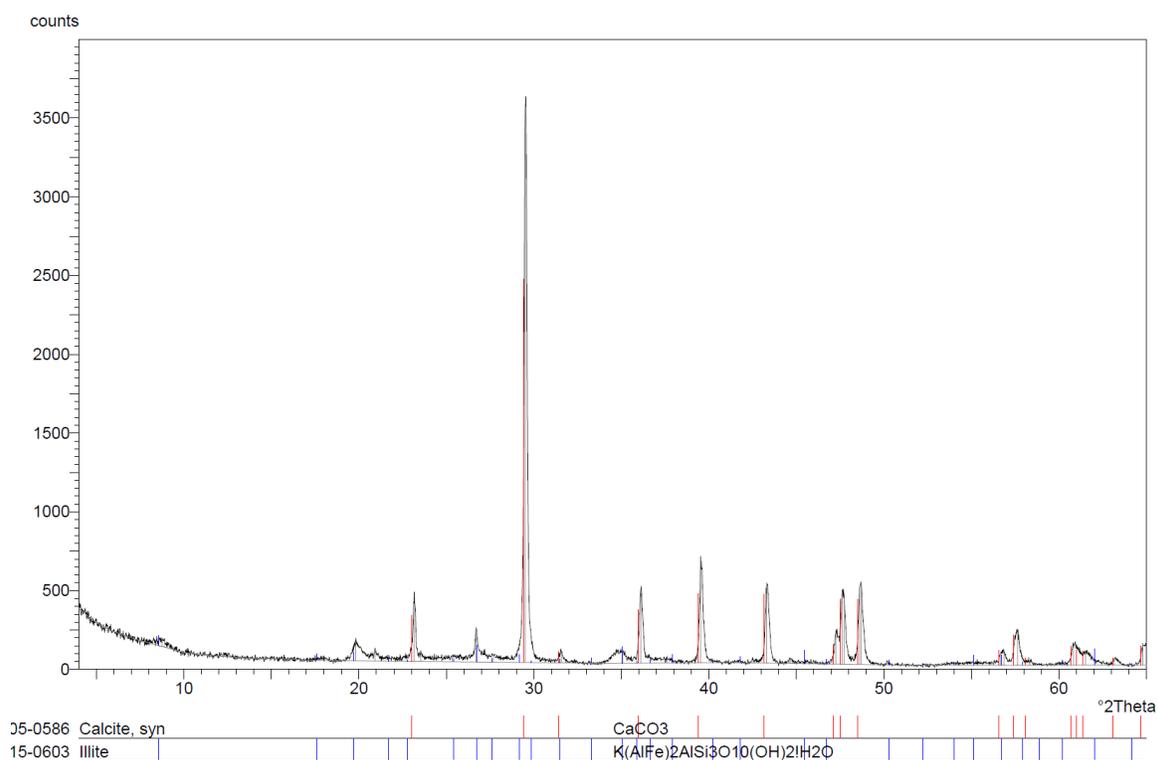


Figure 6 : analyse par DRX du Calcaire marneux Route de Saugues à Espaly Saint Marcel (43) montrant que le calcaire contient une petite proportion (20%) d'argile (Illite).

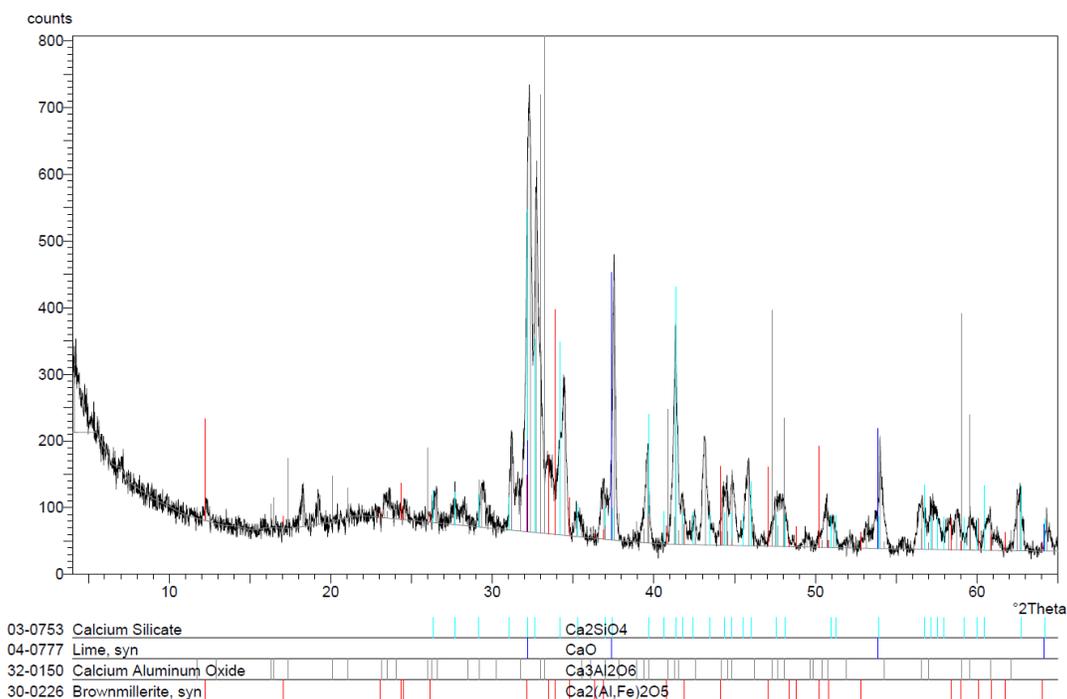


Figure 7 : Analyse par DRX du calcaire marneux situé route de Saugues à Espaly Saint Marcel après cuisson à 1100°C pendant 6 heures montrant que la chaux se trouve mélangée à des phases cimentières (liants hydrauliques).

CONCLUSIONS :

Le mortier romain a été obtenu à partir de roches locales. La pouzzolane, qui a servi à préparer le mortier, abonde dans la région du Velay (carrière du Mont Denise). La chaux hydraulique était obtenue dans les fours à chaux tel que ceux qui ont fonctionné à Espaly Saint Marcel à partir de la cuisson de calcaires marneux extraits sur place. La cuisson de ces calcaires marneux conduit d'ailleurs à la formation de la chaux CaO mais aussi à la formation de phases cimentières C2S silicate bi-calcique et C3A aluminate tricalcique qui lui ont toujours donné une résistance particulièrement appréciée pour la construction. Les romains ont appliqué dans notre région et avec les roches locales les principes de la fabrication du mortier pouzzolanique connus dans leur région d'origine.