

**Etude thermique (A. T. D.)
des silicates de cuivre hydratés naturels**

par J. TOUSSAINT

Résumé. — *Dans les trois silicates de cuivre hydratés, diophtase, planchéite et shattuckite, l'eau se trouve dans le réseau sous forme de groupements OH libres ou liés. La planchéite contient un peu d'eau d'adsorption.*

Le chrysocole ne contient pas de groupes OH ; c'est un gel en voie d'organisation cristalline.

Sous l'effet d'une élévation de température, ces silicates perdent plus ou moins facilement leur eau suivant la nature de celle-ci. L'eau d'adsorption ou contenue dans le gel part facilement au-dessus de 100°, tandis que les OH structuraux exigent des températures plus élevées.

Par suite du départ de l'eau, le squelette silicaté s'effondre et s'amorphise presque complètement tandis que l'oxyde cuivrique apparaît sous forme de ténorite non orientée par rapport au produit initial.

Par augmentation de la température, la silice vitreuse recristallise sous forme de cristobalite accompagnée de quartz ou de tridymite suivant la nature du silicate initial.

Dans un mémoire publié à l'Académie flamande des sciences (1), Valère Billiet a fait une étude critique de toutes les données parues jusqu'en 1942 concernant les propriétés chimiques et physiques des silicates hydratés de cuivre du règne minéral. D'après ce minéralogiste, le groupe des silicates hydratés de cuivre comprend les minéraux suivants : le diophtase, la planchéite, la shattuckite et le chrysocole.

A cette époque, un seul de ceux-ci était connu cristallographiquement : le diophtase qui est rhomboédrique et dont la structure vient d'être déterminée tout récemment (2). Pour les autres, on ne connaissait même pas leur système cristallin avec certitude. Dans un travail antérieur (3) nous avons réussi à combler

cette lacune en déterminant les mailles cristallines de la planchéite et de la shattuckite. Pour ces deux minéraux, la longueur du petit axe de leur maille est de 5.2 Å. elle est donc égale à la valeur d'une des périodicités présentées par les assemblages de tétraèdres SiO_4 filiformes ou planaires que l'on rencontre dans les pyroxènes, les amphiboles et les micas. La planchéite et la shattuckite ont des compositions chimiques de métasilicates et on les trouve souvent en fibres macroscopiques, la longueur de l'axe de fibre étant précisément de 5.2 Å. Ces deux faits conduisent à penser que le squelette silicaté de ces deux minéraux est plutôt du type filiforme et voisin des chaînes caractéristiques des pyroxènes et des amphiboles. Cependant la planchéite et la shattuckite contiennent plus d'eau que les amphiboles et les pyroxènes, ces derniers n'en contenant pas du tout; cette eau semble jouer un rôle important dans la stabilité de la structure cristalline des silicates de cuivre. A notre connaissance, on n'a jamais réussi à préparer un métasilicate de cuivre anhydre. Notons toutefois que le métagermanate de cuivre anhydre a pu être synthétisé par Ginetti (4).

Dans le diophtase dont la structure est connue (2), on observe des chaînes simples fermées sur elles-mêmes pour former des cycles Si_6O_{18} comparables à ceux du béryl sauf que leur symétrie est moins élevée (rhomboédrique dans le diophtase au lieu d'hexagonale dans le béryl). Ici également l'eau contribue à la stabilité de l'édifice cristallin.

En ce qui concerne le chrysocole, ce minéral ne doit pas être considéré comme un simple gel. Sa teneur en eau varie très peu et son radiogramme de poudre n'est pas celui d'une substance amorphe mais indique une certaine organisation cristalline.

A notre demande, M. Tarte, chef de travaux à la chimie générale, a bien voulu prendre les spectres d'absorption infra-rouge des différents silicates de cuivre hydratés. Les résultats relatifs à chacun de ces minéraux seront donnés plus loin. La conclusion générale est que, à l'exception du chrysocole, l'eau contenue dans les silicates de cuivre hydratés se trouve sous la forme de groupes OH libres et liés.

Nous entendons par groupe OH libre, un groupe ne formant aucune liaison en dehors de celle qu'il assure en tant que charge

négative. Un groupe OH lié possède une liaison secondaire faisant intervenir l'atome d'hydrogène (liaison hydrogène).

A la lumière de ces résultats, nous avons été tenté de modifier la façon d'écrire les formules relatives à ces silicates de manière à leur donner un caractère structural, mais ceci ne peut être réalisé avec certitude sans la connaissance exacte du squelette silicaté.

Il nous a paru intéressant d'examiner le comportement thermique de ces minéraux dans le but de préciser le rôle des molécules d'eau présentes et d'obtenir des renseignements sur le squelette silicaté.

Ce sont les résultats de cette étude thermique qui font l'objet de la présente communication dans laquelle nous exposons les grandes lignes du comportement thermique des silicates de cuivre hydratés naturels jusqu'à une température de 1000°.

Sous l'effet d'une élévation de température, ces silicates perdent plus ou moins facilement leur eau suivant la nature de celle-ci. L'eau d'adsorption ou contenue dans le gel part facilement au-dessus de 100°, tandis que les OH structuraux exigent des températures plus élevées.

Par suite du départ de l'eau, le squelette silicaté s'effondre, s'amorphise presque complètement tandis que l'oxyde cuivrique apparaît sous forme de tenorite non orientée par rapport au produit initial. Signalons toutefois que pour la planchéite, on observe une très faible orientation au début de la décomposition; l'axe *c* des cristaux de tenorite est parallèle à l'axe *c* de la planchéite.

La présence d'eau a pour effet d'abaisser la température de décomposition ainsi que le montre les échantillons soumis à un chauffage rapide. M. Melon a également observé ce phénomène lors d'essais de synthèse à la bombe hydrothermale de silicates de cuivre hydratés. Ceux-ci se décomposent à des températures d'environ 200 à 300 °C. Toutefois ce point demanderait à être repris.

Par augmentation de la température, la silicate vitreuse résultant de la décomposition des silicates de cuivre, recristallise à des températures comprises entre 850° et 1000°. La silice cristallisée contient toujours de la cristobalite en quantité plus ou moins grande accompagnée de quartz ou de tridymite; la variété de

silice dépendant du silicate de départ. Avec une vitesse de chauffe de 12° à la minute (A. T. D.), le pic de recristallisation de la cristobalite est toujours situé à 970°.

La durée de la transformation est courte. Pour les échantillons soumis à l'A. T. D., elle ne dépasse pas une quinzaine de minutes ; ce qui permet d'ailleurs leur détection par cette technique.

Il est bien connu que le produit de dévitrification de la silice vitreuse, en l'absence de fondant est toujours la cristobalite ; la silice amorphe se transforme en cristobalite entre 1100° et 1300° au bout de quelques heures. La transformation de la silice amorphe en quartz ou en tridymite n'a jamais été obtenue directement. Toutefois en présence de minéralisateurs, la tridymite se forme facilement entre 870° et 1000°. Enfin, Endell (cité par Pascal) a réalisé la transformation de la silice amorphe en quartz à 300° avec une solution de fluorure ammonique.

En ce qui concerne la silice résultant de la décomposition thermique (A. T. D.) des silicates de cuivre, il ne reste en présence de celle-ci, au moment de la transformation, que de la tenorite et éventuellement quelques traces de vapeur d'eau. Il n'est pas impossible que ces corps étrangers agissent en quelque sorte comme minéralisateurs et soient responsables de l'abaissement des températures de recristallisation ; mais on comprend mal l'effet sur la nature de la variété résultante si l'on exclut l'influence d'impuretés en faibles quantités dans les minéraux de départ.

Une hypothèse séduisante est celle qui consiste à admettre que la silice provenant de la décomposition du silicate n'est pas complètement amorphe et conserve un peu de l'organisation qu'elle avait dans le minéral. Ceci est vraisemblable étant donné la température relativement peu élevée à laquelle se produit la décomposition. L'amplitude des déplacements atomiques ne doit pas être considérable. Seul l'ordre à grande distance caractéristique de l'état cristallin a été détruit. Il subsiste encore un ordre à petite distance difficilement détectable au moyen des techniques roentgenographiques classiques.

C'est ce reste d'organisation qui jouerait le rôle de germes et orienterait la transformation en favorisant certaines variétés. Elle lui permettrait également de se produire à une température plus basse et avec une vitesse plus élevée.

Enfin, de la cuprite apparaît un peu au-dessus de 1000°. Examinons d'un peu plus près chacun de ces silicates.

Dioptase $\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12}-\text{H}_2\text{O}$

Le spectre d'absorption infra-rouge de ce minéral ne présente aucune bande imputable à H_2O , mais bien deux bandes caractéristiques du groupement OH : une très forte à 3368 cm^{-1} et une faible assez large à 3210 cm^{-1} . Les positions de ces bandes indiquent des OH liés.

L'examen de la structure cristalline nous conduit à penser que ces liaisons secondaires ont lieu entre les OH eux-mêmes qui forment des groupes de 6 et non entre ceux-ci et les atomes de cuivre ou les atomes d'oxygène des groupes Si_6O_{18} .

Les recherches anciennes de Zambonini (5) complétées par celles plus récentes de Schoep (6) d'une part, et de Thilo (2) d'autre part, montrent que le dioptase perd son eau de façon continue entre 95° et 700°. Comme beaucoup de phénomènes se déroulant dans l'état solide, ce départ d'eau n'est pas instantané et présente une certaine viscosité. Il en résulte que si la montée en température est assez rapide comme c'est le cas pour l'A. T. D (courbe I), le départ de l'eau commence vers 500° seulement et c'est la chaleur associée à ce départ qui est responsable du pic endothermique à 525°.

Ainsi que l'a montré Thilo (2) le dioptase déshydraté ne reprend pas de l'eau même en autoclave à 200°.

En résumé, les résultats de l'analyse thermique et de l'absorption infra-rouge montrent que l'eau contenue dans le dioptase tout en n'étant pas liée très fortement au réseau n'est cependant pas zéolitique.

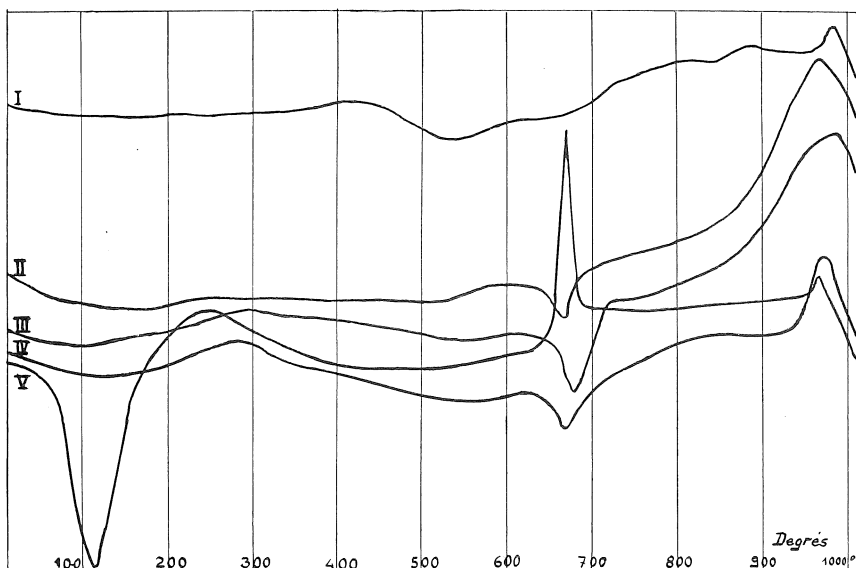
D'après Thilo, le réseau se briserait à 800° C. Bien que l'auteur ne le spécifie pas, il s'agit certainement d'un chauffage à montée très lente en température. Avec une vitesse de chauffe de 12° à la minute (A. T. D.), nous avons observé l'apparition de tenorite à partir de 600° et, à 780°, il ne reste plus de trace du réseau du dioptase. Il n'y a pas de contradictions entre ces résultats car les programmes thermiques sont trop différents. C'est vraisemblablement la présence d'eau, possible à ces températures par suite de la grande vitesse de chauffe et de la viscosité du

départ de l'eau, qui est responsable de l'abaissement de la température de décomposition.

Le diagramme A. T. D. (courbe I) montre bien le caractère continu du départ de l'eau et de la décomposition du silicate de cuivre.

La détérioration du réseau se fait progressivement à partir de 600° sans effets thermiques appréciables : un pic très aplati vers 660°. Les petits pics vers 875° (A. T. D.) sont probablement dus à la cessation assez rapide du départ d'eau à cette température, soit peut-être à la recristallisation de la silice vitreuse en quartz qui apparaît dans le radiogramme de poudre du minéral ayant été chauffé à 900° C.

De la cristobalite se forme au-dessus de 900° C et donne lieu à un effet thermique appréciable, dont le maximum se situe à 970°. La recristallisation de la silice vitreuse en quartz et cristobalite est complètement achevée aux environs de 1000° C ; la cristobalite est plus abondante que le quartz. Les radiogrammes étant pris à la température ordinaire, les variétés de silice y sont



DIAGRAMMES A. T. D.

- | | |
|---------------------------------|--|
| I. Diophtase (Tantara). | II. Planchétite asbestiforme (Kamoya). |
| III. Planchéite compacte (Susa) | IV. Shattuckite (Tantara). |
| V. Chrysocole (Kambove). | |

détectées sous la forme de quartz α et de cristobalite α . Il est logique d'admettre que la recristallisation a fait apparaître ces deux variétés sous leur forme β qui par refroidissement s'est transformée en la forme α .

Planchéite 14 $\text{CuSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons examiné deux échantillons d'origines différentes : une planchéite asbestiforme de Kamoya et une planchéite compacte de Susa. Ces deux échantillons se sont révélés identiques tant du point de vue roentgenographique (radiogramme de poudre) que du point de vue spectroscopique (infra-rouge).

La formule ci-dessus correspond à la planchéite de Susa débarassée de son eau d'adsorption (16 % du contenu total en eau).

Le spectre d'absorption infra-rouge de la planchéite montre, à côté d'une bande très faible due à l'eau d'adsorption, deux bandes caractéristiques de groupements OH : une bande d'intensité moyenne à 3380 cm^{-1} et une autre très faible à 3610 cm^{-1} . La première indique des groupes OH liés, la seconde des OH libres.

Le diagramme A. T. D. de la planchéite (courbes II et III) comporte d'abord un pic endothermique très plat situé entre 100° et 200° correspondant au départ de l'eau d'adsorption ainsi qu'un autre pic à environ 520° correspondant au départ de l'eau du réseau.

Le pic endothermique bien pointu qui se présente à 670° doit être en relation avec la décomposition du silicate de cuivre en ténorite et silice vitreuse car la courbe thermopondérale ne présente pas de particularité à cette température et les radiogrammes de poudre montrent que la décomposition de la planchéite amorcée à 630° est terminée à 680° .

A partir de 740° , le diagramme A. T. D. s'infléchit dans le sens exothermique et présente un pic considérable à 970° . C'est dans ce domaine qu'a lieu la recristallisation en cristobalite et tridymite.

Signalons une différence de comportement entre la variété compacte et la variété asbestiforme.

Dans la variété fibreuse, la recristallisation de la cristobalite β commence plus tôt (en dessous de 900°) que celle de la

tridymite β (au-dessus de 900°) et s'achève vers 1000° . Le produit de la calcination refroidi montre les deux variétés bien cristallisées sous leur forme α .

Dans la variété compacte, cristobalite et tridymite cristallisent en même temps au-dessus de 900° . Examiné aux rayons X, le produit de la calcination montre les raies caractéristiques d'une cristobalite α présentant un désordre planaire du même type que celui trouvé par Flörke (7) dans la lussatite.

Shattuckite $8 \text{CuSiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ne disposant que de très peu de substance pure, nous l'avons réservée pour l'étude infra-rouge. Les échantillons utilisés à l'A. T. D. contiennent un peu de planchéite et sont souillés par des traces de produits d'altération.

Le spectre d'absorption infra-rouge de ce minéral comporte uniquement trois bandes caractéristiques de groupements OH. L'une, d'intensité très faible, à 3600 cm^{-1} indique des OH libres. Deux autres bandes à 3300 cm^{-1} (intensité très faible) et à 3220 cm^{-1} (intensité moyenne) indiquent des OH liés.

Le comportement thermique de la shattuckite (courbe IV) ressemble très fort à celui de la planchéite. Nous pensons cependant que l'eau d'adsorption révélée par l'A. T. D. (100° - 200°) ne provient pas de la shattuckite car le spectre d'absorption infra-rouge d'un échantillon très pur ne révèle la présence d'aucune trace d'eau.

En ce qui concerne la silice cristallisée résultant de la calcination, on obtient le même résultat que pour la planchéite compacte : c'est de la cristobalite α présentant du désordre planaire.

Chrysocole $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'échantillon provient de Kambove (Congo belge).

Le spectre infra-rouge montre la présence d'eau sous forme de H_2O dont les bandes très intenses masquent la présence éventuelle de la bande caractéristique du groupe OH. Cependant l'examen d'un échantillon ayant été porté à 500° , ce qui lui a fait perdre 95 % de son contenu primitif en eau, indique toujours la présence d'eau sous forme de H_2O .

Signalons également que l'absorption infra-rouge du chrysocole est différente de celui d'un mélange de silice amorphe et d'hydroxyde cuivrique. La figure de diffraction fournie par le chrysocole présente à la fois des raies larges, des bandes, une diffusion centrale considérable et une diffusion générale.

La diffusion centrale du chrysocole rappelle celle fournie par la silice amorphe sous forme de silicagel. Au lieu d'avoir comme ce dernier uniquement une bande de corps amorphe aux grands angles, on observe une série de raies larges qui indiquent l'existence d'une certaine cristallinité.

Le radiogramme de poudre du chrysocole ayant été chauffé à 500°, ne présente presque plus de diffusion centrale et certaines raies sont disparues.

L'interprétation correcte de ces observations fera l'objet d'un travail ultérieur.

Le diagramme A. T. D. (courbe V) du chrysocole est caractéristique. On observe tout d'abord un pic large et de grande amplitude à 155° correspondant au départ de l'eau du gel.

A 670°, on a une cristallisation explosive de l'oxyde de cuivre qui apparaît sous forme de ténorite dispersée dans la silice vitreuse. Signalons qu'un comportement analogue a été observé par Sabatier (8) sur le gel synthétique de silicate de cuivre obtenu par coprécipitation.

Le quartz se forme déjà en dessous de 900° et ne semble pas donner lieu à un effet thermique appréciable. A 970°, il se forme un peu de cristobalite.

En terminant ce travail, nous tenons à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat d'Associé qu'il nous a conféré.

(Université de Liège, Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie).

BIBLIOGRAPHIE

1. V. BILLIET. — *Verhan. Vlaam. Acad. Belg.*, IV (1942), n° 1.
2. H. G. HEIDE et K. B. DORNBERGER, E. THILO et E. M. THILO. — *Acta Cryst.* (1955), 8, 425.
3. J. TOUSSAINT. — *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 79 (1955-56), 111.
4. Y. GINETTI. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63 (1954), 209.
5. F. ZAMBONINI. — *Atti R. Accad. Napoli*, 14 (1908), 44.
6. A. SCHOEP. — *Ann. du Musée du Congo belge* (1932), 13.
7. O. W. FLÖRKE. — *Neues Jb. Mineral. Mh.*, 10 (1955), 217.
8. G. SABATIER. — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77 (1954), 1077.

