

# EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LA COMPOSITION MINERALOGIQUE ET SUR LA STRUCTURE DE LA BRIQUE DE WANLIN (BELGIQUE)

par

G. WANSARD<sup>1</sup>

## RESUME

L'objet de cette note est de cerner de près les modifications qui surviennent à la cuisson de la brique de Wanlin (Belgique) fabriquée à partir d'un sédiment périglaciaire de versants, essentiellement composé de gélifractions de schiste du Dévonien Supérieur et d'une charge loessique.

La matière première est caractérisée par sa granulométrie, sa composition chimique et minéralogique. La structure de la brique non cuite, observée en lame mince, est décrite.

L'évolution des caractères de la brique moulée, non cuite, a été reconstituée en fours de laboratoire, jusqu'à 1240°C.

L'utilisation conjointe du microscope pétrographique, de la diffraction-X et de l'analyse Mössbauer a permis de préciser les changements de composition minéralogique au cours de la cuisson et, en particulier, de discuter l'origine de la formation de l'hématite et de détailler les étapes de la transformation des illites en mullite et cristobalite.

Les modifications de la structure de la brique, observées en lames minces et par microscopie électronique, sont établies : elles mettent en évidence la relation entre le développement de la phase vitreuse et les changements de porosité du produit cuit.

## ABSTRACT

The present paper investigates precise changes due to firing of the Wanlin brick (Belgium). This brick is produced from a periglacial slope sediment, containing essentially Upper Devonian shale gelifractions and loess.

The granulometry, the chemical and mineralogical composition of the raw material are analysed. The unfired brick structure, observed in thin section, is described.

The changes that take place in the unfired brick are reconstituted in the laboratory furnace, up to 1240°C.

The combined use of petrographic microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer analysis permits to precise changes in mineralogical composition during firing and, particularly, to discuss the hematite formation and to detail the steps of illite transformation to mullite and cristobalite.

The brick structure changes, observed in thin section and scanning electronic microscopy, are established : they indicate clearly the relationship between glassy phase development and fired brick porosity changes.

## MOTS CLE

Brique, terre cuite, argile, pétrographie, minéralogie, diffraction-X

## KEY WORDS

Structural clay product, clay, petrography, mineralogy, X-ray diffraction

## 1. INTRODUCTION

La fabrication des briques de terre cuite repose encore largement sur une tradition artisanale qui s'est adaptée tant bien que mal à la grosse production industrielle. Les études des processus physico-chimiques et minéralogiques concomitants de la cuisson des briques sont encore peu nombreuses (Slaughter et Keller, 1959 ; Brindley et Udagawa, 1960 ; Brownell, 1976 ; Peters et Iberg, 1978 ; Bloodworth, 1980 ; Decler, 1983 ; Dunham et Mwakarukwa, 1984). Leurs résultats laissent subsister de multiples imprécisions.

<sup>1</sup> Unité de Paléontologie et de Paléogéographie, U.C.L., Place L. Pasteur 3 - B-1348 Louvain-La-Neuve.

L'objet de cette note est de cerner de près les modifications qui surviennent à la cuisson de la brique de Wanlin (Belgique) fabriquée à partir d'un sédiment périglaciaire de versants, essentiellement composé de géliфраcts de schiste du Dévonien Supérieur et d'une charge loessique.

La matière première est caractérisée par sa granulométrie, sa minéralogie et sa chimie. La structure de la brique non cuite est décrite. Les caractères de la brique moulée, non cuite, se modifient en cours de cuisson. Pas à pas, cette évolution a été reconstituée en fours de laboratoire. Les disparitions et apparitions de phases sont observées et, si possible, interprétées.

## 2. LE SITE DE LA BRIQUETERIE DE WANLIN

Le dépôt exploité par la briqueterie de Wanlin est localisé à Petit-Wanlin, en Famenne schisteuse, sur

la rive gauche de la Lesse, à l'extrémité orientale de la dépression de Focant (Fig. 1).

Il s'agit d'un dépôt de versant qui colmate un ancien lit de la Lesse, autour du mamelon central d'un méandre recoupé. Le substratum est constitué de schiste du Frasnien Supérieur et du Famennien Inférieur.

Le dépôt exploité est finement lité en couches centimétriques de géliфраcts en petites plaquettes, pauvre en matrice intersticielle. Le dépôt est qualifié de *grèzes litées* (Guillien, 1951 ; Paepe, 1969). Quelques fines passées loessiques s'y observent.

L'accumulation peut atteindre 13 mètres d'épaisseur. Elle recouvre une nappe alluvionnaire large de 200 à 300 m, ancien méandre de la Lesse, recoupé à la fin du Weischel (Seret, 1957, 1974).

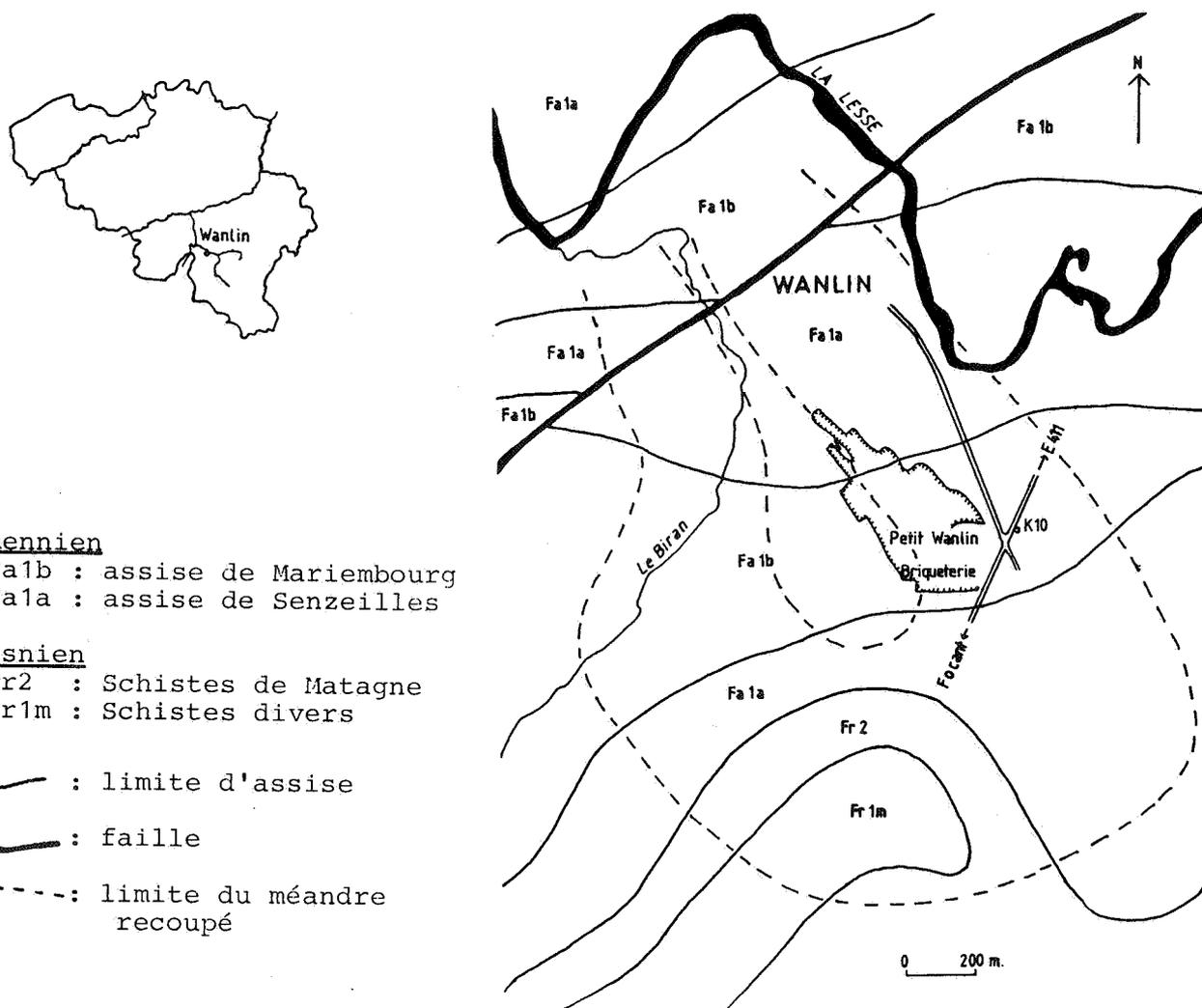


Figure 1. : Situation géographique de la briqueterie de Petit Wanlin et géologie locale (d'après carte géologique au 1/40.000, n° 185, 1900).

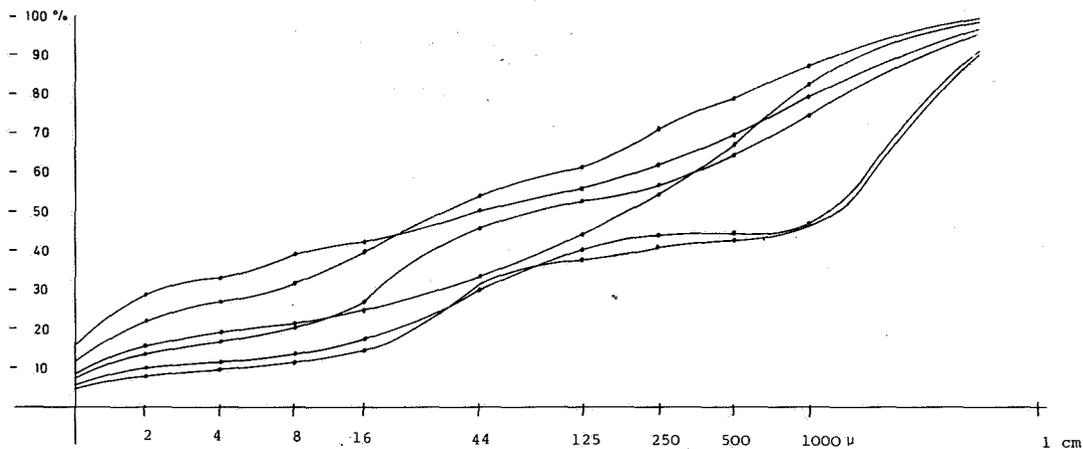


Figure 2. : Courbes granulométriques cumulatives de la matière première de la brique de Wanlin.

### 3. ETUDE EXPERIMENTALE

#### 3.1. Caractérisation de la matière première

##### a) Introduction

La caractérisation de la matière première des briques de Wanlin repose sur plusieurs analyses : granulométriques, chimiques par fluorescence-X, minéralogiques par l'utilisation conjointe du binoculaire, du microscope pétrographique et de la diffraction-X (y compris les phases argileuses) et pétrographiques par l'étude de lames minces taillées dans les briques non cuites. En outre, les résultats préliminaires d'analyses spectroscopiques Mössbauer caractérisent le fer présent dans la brique non cuite.

##### b) Conditions expérimentales

Les analyses chimiques par fluorescence-X ont été réalisées sur un spectromètre Philips PW 1466, avec anticathode au rhodium, à partir d'échantillons fondus sous forme de perles au  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Les teneurs ont été corrigées pour les effets de matrice et d'inter-éléments par la méthode de Norrish, K. et Hutton, J.T. (1969).

Les analyses par diffraction-X ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens type D500 à anticathode de cuivre et filtre de nickel, avec monochromateur de graphite placé sur le rayonnement diffracté. Les résultats ont été interprétés à l'aide du programme Siemens Diffrac-11.

##### c) Données analytiques

Les analyses granulométriques (fig. 2) de la matière première montrent une proportion relativement faible d'argile, de 5 à 30 %, et une forte proportion, de 50 à 70 %, de fractions supérieures à 125  $\mu$ . Ces dernières sont constituées essentiellement de plaquettes de schiste. Les fractions plus fines, examinables au binoculaire, sont plus riches en grains de quartz et de micas. Des oxydes de fer, en grains ou en filonnets, accolés ou non aux

plaquettes sont présents dans toutes les fractions examinées.

Les lames minces taillées dans la brique non cuite, formatée à l'usine, montrent que les plaquettes de schiste sont soit jointives, soit enrobées en partie au moins d'une matrice constituée de grains de quartz, de grains d'oxydes, de muscovite et de phyllites. La brique non cuite a une porosité estimée en lames minces à 5 % maximum.

Les plaquettes de schiste sont allongées. Elles se disposent suivant une orientation préférentielle grossière, imputée aux pressions directionnelles exercées sur la matière au moment du formatage. Certaines plaquettes sont cisailées, le plus souvent suivant une direction parallèle à leur allongement. L'agencement des plaquettes constitue donc une trame grossièrement orientée qui structure la brique.

Les plaquettes de schiste sont composées essentiellement de phyllites de quelques microns, disposées parallèlement au clivage schisteux. La détermination des phyllites, en routine, par diffraction-X, montre qu'il s'agit essentiellement d'illites, plus accessoirement de chlorite, de kaolinite et d'interstratifiés chlorite-smectite. Ces plaquettes contiennent également des quartz de quelques microns à 40  $\mu$ , des muscovites atteignant la centaine de microns, des oxydes de fer en chapelet de grains ou en filonnets grossièrement orientés parallèlement aux phyllites. Ces oxydes n'ayant pas diffracté les R.X., il s'agit d'une phase amorphe ou mal cristallisée. Ceci se confirme par l'analyse Mössbauer qui n'a détecté ni oxydes ni hydroxydes de fer cristallisés.

La matrice enrobant les plaquettes de schiste contient les mêmes minéraux des plaquettes mais les phyllites et les oxydes de fer ne montrent pas d'orientation préférentielle et les grains de quartz, plus abondants, sont aussi plus grossiers.

La composition minéralogique globale de la matière première est résumée dans le tableau 1 ci-dessous :

**Par examen au microscope pétrographique**

Quartz	25 à 35 %
Phyllite	+/- 50 %
Oxydes de fer	10 %
Muscovite	quelques %
Feldspath	quelques %
Calcite	quelques grains
Biotite	quelques grains

Porosité < 5 %

**Par diffraction-X**

Quartz
Illite principalement
Chlorite
Kaolinite
Chlorite-smectite
Pas de diffraction-X amorphe
Muscovite
Feldspath
pas de spectre de diffraction-X

Tableau 1 : Composition minéralogique de la brique de Wanlin.

Les résultats des analyses par fluorescence-X de la brique non cuite et de ses différentes fractions

granulométriques, exprimés en % en poids, sont repris dans le tableau 2 ci-dessous :

	< 2 $\mu$	2-44	44-63	63-90	90-180	180-355	355-500	500-1000	Brique
SiO <sub>2</sub>	46,31	63,25	80,13	70,17	60,24	57,25	55,40	55,37	60,85
TiO <sub>2</sub>	0,77	0,69	0,45	0,58	0,68	0,71	0,73	0,73	0,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,53	11,90	7,66	13,14	17,90	19,87	21,14	21,03	17,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,09	4,78	2,56	5,32	7,39	8,30	8,78	8,45	7,23
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,09	0,07	0,09	0,11	0,10	0,10	0,10	0,30
MgO	2,14	1,13	0,65	1,45	1,54	1,72	1,97	1,77	1,55
CaO	1,49	4,92	2,23	1,96	1,56	1,22	0,96	0,81	1,01
Na <sub>2</sub> O	N.D.	N.D.	0,84	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,06	0,89
K <sub>2</sub> O	4,55	2,80	2,12	2,84	3,63	4,09	4,30	4,35	3,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,27	3,48	0,08	0,12	0,11	0,14	0,12	0,16	0,10
P.F.	6,27	6,14	2,86	4,19	4,87	5,15	5,36	5,08	5,07
Total	97,99	99,60	99,65	100,36	99,12	99,07	99,36	98,90	99,11

Tableau 2 : Analyses chimiques de la brique de Wanlin et de différentes fractions granulométriques.

N.D. = non déterminé car teneur inférieure à 0.40 %, limite de détection du Na<sub>2</sub>O à partir d'une perle.

L'analyse chimique de la brique indique que la matière première est essentiellement siliceuse (60.8 % en poids de SiO<sub>2</sub>) et alumineuse (17.7 % en poids de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le fer, avec 7.23 % en poids de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est le troisième élément abondant. Les analyses Mössbauer permettent de préciser que ce fer est constitué pour 25 % du Fe<sup>++</sup> essentiellement des chlorites et pour 75 % du Fe<sup>+++</sup> des illites et des oxydes de fer amorphes.

### 3.2. Evolution minéralogique et pétrographique de la brique au cours de sa cuisson

En cours de cuisson, la matière première subit plusieurs modifications, notamment minéralogiques et structurales. Les modifications de minéralogie sont décelées par la diffraction-X, la spectroscopie Mössbauer et par l'examen des lames minces taillées dans les échantillons cuits aux différentes températures. Les observations en lames minces et au microscope électronique ont également permis de suivre l'évolution de la micro-structure de la brique au cours de la cuisson.

#### a) Mode opératoire

Des parallélépipèdes de matière non cuite, d'une centaine de cm<sup>3</sup>, ont été cuits dans un four électrique à seize températures de cuisson qui s'échelonnent de 500° à 1240°C. La durée de maintien de ces températures a varié de 24 heures à 15 jours. Les briques sont ensuite refroidies dans le four, ouvert, jusqu'à +/- 500°C, puis hors du four jusqu'à température ambiante.

Ces conditions de cuisson sont comparables à celles de l'usine, comme le confirme la parfaite concordance des spectres de diffraction de nos échantillons cuits en laboratoire, à 1050°C pendant 24 heures, et ceux des briques cuites en usine, à la même température.

#### b) Résultats

L'ensemble des diffractogrammes (figs. 3 & 4) illustre les changements minéralogiques qui affectent la matière première au fur et à mesure de l'augmentation de température.

A 500°C, la kaolinite a disparu. Les autres phases initiales, quartz, illite, muscovite, chlorite et

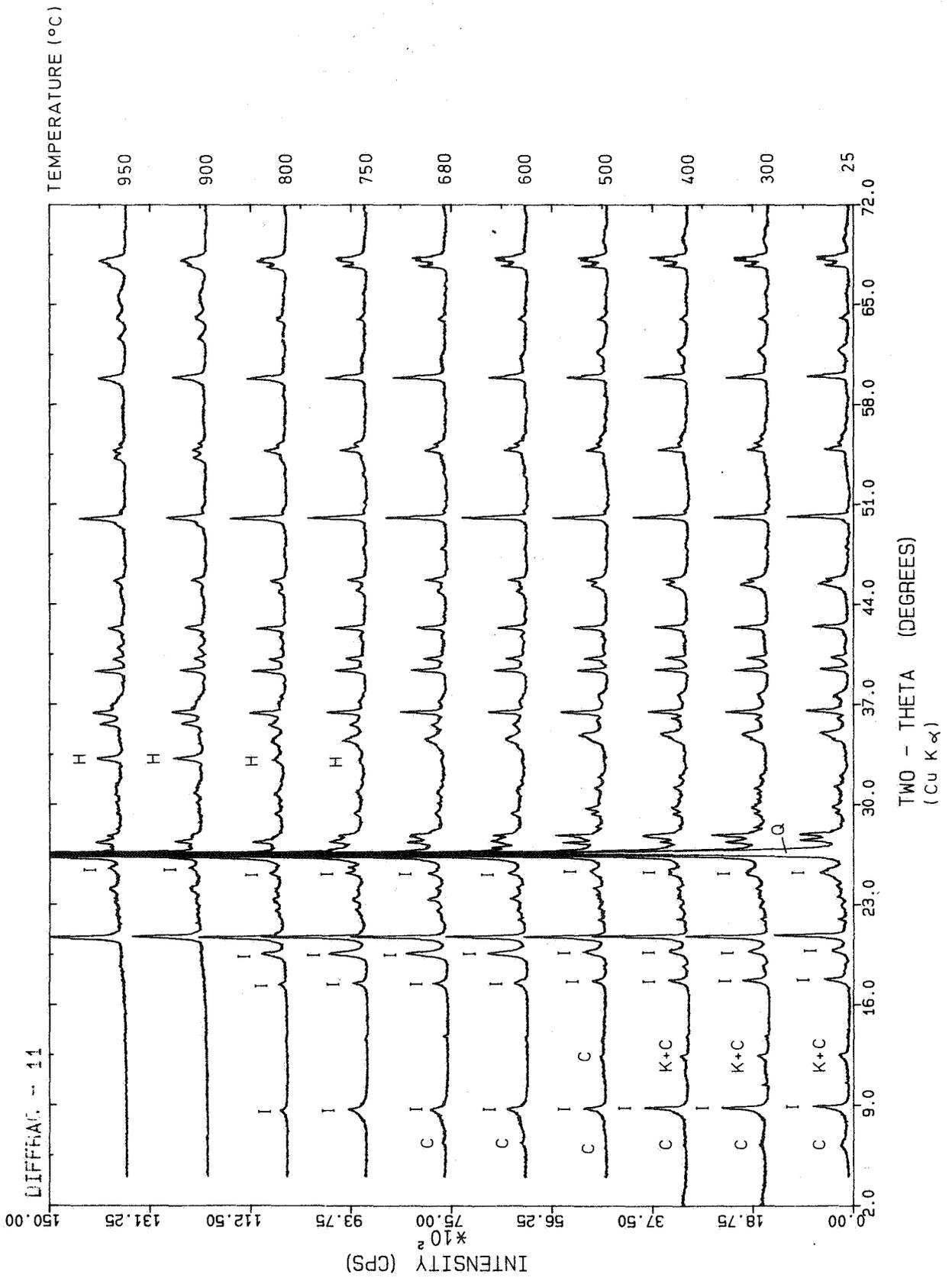


Figure 3. : Evolution de la composition minéralogique (R.X.) de la brique de Wanlin, entre 25° et 950°C.  
 K = kaolinite, C = chlorite, I = illite-muscovite, H = hématite, Q = quartz.

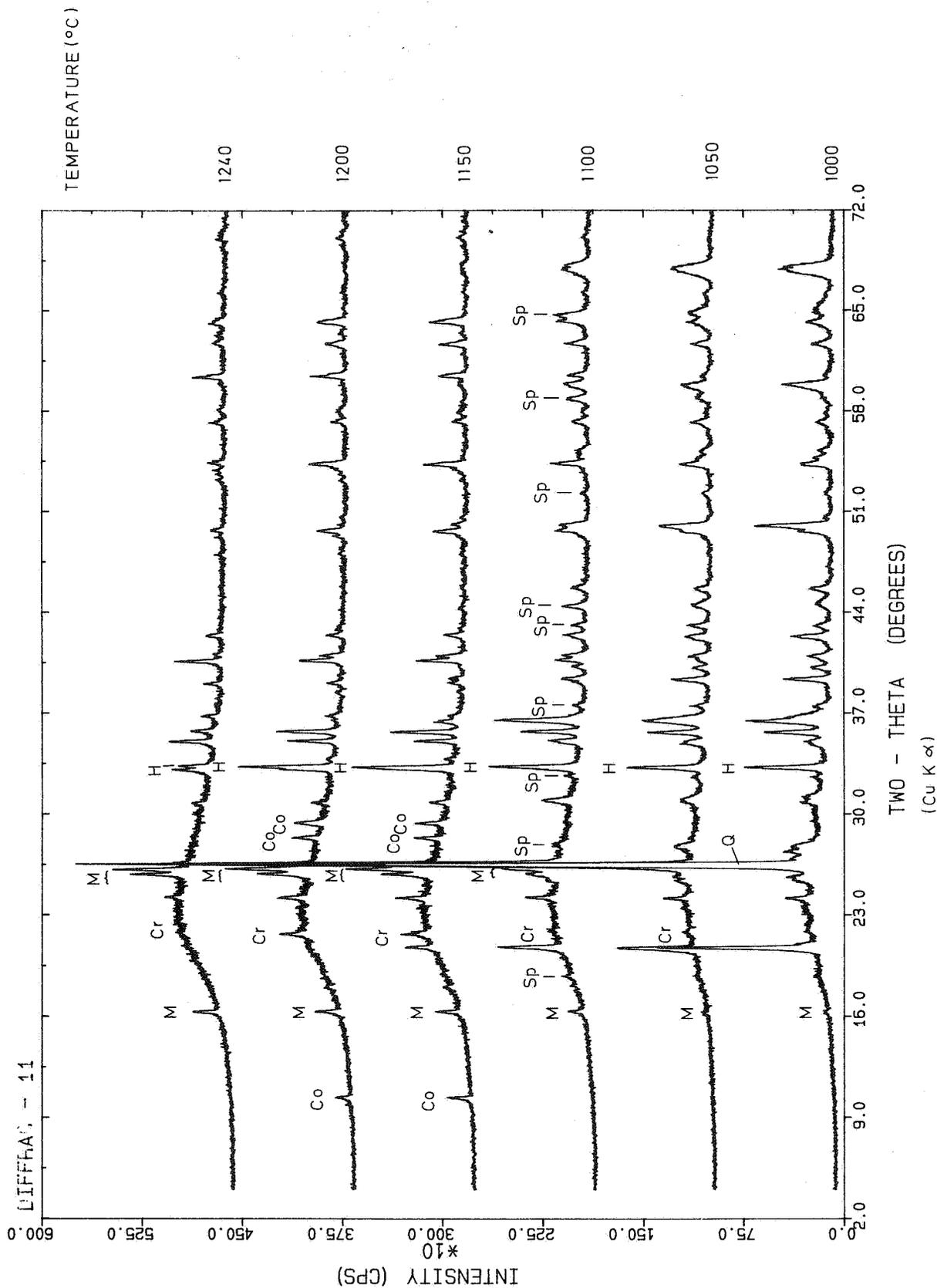


Figure 4. : Evolution de la composition minéralogique (R.X.) de la brique de Wanlin, entre 1000° et 1240°C. H = hématite, Q = quartz, M = mullite, Cr = cristobalite, Sp = phase type-spinelle, Co = cordiérite.

smectite sont encore présentes. L'intensité du pic à 14Å des chlorites a cependant diminué, indiquant un début de dégradation de ce minéral.

Entre 25° et 600°C, l'intensité des raies à 4.5Å, 5Å et 10Å des illites varie. La raie à 10Å augmente en intensité car la raie principale de +/- 14Å des smectites passe à 10Å au chauffage. La raie à 5Å diminue progressivement avec le chauffage tandis que celle à 4.5Å augmente.

Il est intéressant d'analyser la variation du rapport d'intensité de ces deux raies,  $i(4.5\text{Å})/i(5\text{Å})$ , selon l'augmentation de la température :

- de 300° à 500°C, ce rapport passe progressivement de 0.8 à 1.4,
- entre 500° et 600°C, le rapport passe brusquement à 2.4,
- au-delà de 600°C, il reste constant, entre 2 et 2.3, jusqu'à 1000°C avec la disparition des raies de l'illite.

Plusieurs auteurs (Caillère & Hénin, 1963 ; Brownell, 1976 ; Brindley et Brown, 1980) précisent que la déshydroxylation des illites s'effectue entre 350°C et 600°C. L'évolution du rapport  $i(4.5\text{Å})/i(5\text{Å})$  peut dès lors correspondre à la réorganisation structurale des illites au cours de la perte des ions (OH)-.

A 680°C, l'hématite apparaît sur les diffractogrammes R-X. Son origine peut être multiple :

- cristallisation de la phase amorphe du fer présent dans la matière première,
- cristallisation du fer des chlorites,
- cristallisation du fer issu des muscovite et illites.

Des analyses en cours par spectroscopie Mössbauer vont préciser la part de fer de chacune de ces phases dans la formation de l'hématite. Elles permettent déjà d'affirmer qu'une cristallisation infra-microscopique de l'hématite débute dès 600°C. A cette température, son origine semble due à la cristallisation de la phase amorphe de départ. A 600°C, le fer ferreux des chlorites est oxydé mais il reste à préciser à quelle température et dans quelle proportion ce fer ferrique intervient dans la formation de l'hématite.

A 700°C, la chlorite a disparu. La ou les phases qui ont remplacé les chlorites n'ont pu être déterminées, aucune phase cristalline n'apparaissant à la température de disparition des chlorites.

De 700°C à 1000°C, les interstratifiés chlorite-smectite disparaissent (Brindley & Brown, 1980). En outre, l'intensité des raies de l'hématite augmente et ses pics s'affinent. Ceci traduit à la fois une augmentation de la quantité et de la cristallinité de l'hématite, augmentations confirmées par l'analyse Mössbauer d'échantillons cuits à 800° et 900°C.

Par ailleurs, dès 800°C, le spectre Mössbauer caractéristique du Fe+++ des illites se dégrade. Ceci s'explique, d'une part, par la détérioration

progressive de la structure de l'illite, traduite par la diminution de l'intensité de ses pics de diffraction-X, et d'autre part, par la diminution de la quantité de Fe+++ présent dans les illites. Ce Fe+++ des illites se transforme en fait en hématite.

A 1000°C, les muscovite et illites ont disparu des diffractogrammes. En lame mince pourtant, ces phyllites s'observent jusqu'à 1050°C. Leur proportion a cependant nettement diminué.

C'est à 1000°C qu'apparaît la mullite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  à  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), minéral communément présent dans les briques et les céramiques et lié à la cuisson d'argiles.

La transformation de la kaolinite en mullite a été étudiée en détails (Brindley et Nakahira, 1959 ; Leonard, 1977). Cette transformation, à l'état solide, passe par une phase intermédiaire cubique "type-spinelle" de Si et Al, dont la valeur du paramètre  $a$  de la maille vaut 7.886Å (Brindley & Nakahira, 1959). D'autres auteurs (Sundius & Byström, 1953 ; Grim & Kulbicki, 1957 ; Slaughter & Keller, 1959 ; Brindley & Udagawa, 1960 ; Brindley & Maroney, 1960) ont rapporté la formation de mullite à partir d'illites et de muscovite. Selon Grim et Bradley (1940, cités dans Bloodworth, 1980), cette transformation passe également par une phase intermédiaire "type-spinelle", non encore caractérisée.

Dans nos échantillons, nous observons également, entre 900° et 1100°C, la formation d'une phase intermédiaire mal cristallisée. Son spectre de diffraction est cependant comparable à celui d'un spinelle, là ringwoodite [(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] dont la valeur varie entre 8.113Å et 8.127Å (Binns *et al.*, 1969). La phase cubique intermédiaire mise en évidence dans nos échantillons a une valeur moyenne calculée de  $a$  légèrement supérieure, 8.15Å. Nous n'avons pu préciser sa composition exacte. Cette phase n'a pas été observée en lame mince, il s'avère dès lors difficile d'en effectuer une analyse chimique par microsonde. Cependant, la comparaison avec la ringwoodite laisse supposer la présence de silicium et d'ions plus volumineux tel Mg++ et Fe++, ce que confirme une valeur de  $a$  élevée. La présence d'ions Al+++ n'est pas démontrée mais n'est pas exclue.

En lame mince, la mullite n'est perceptible qu'après chauffage à 1100°C. Elle présente un habitus aciculaire en fines aiguilles d'une dizaine de microns de longueur formant des agrégats rayonnants, à l'image d'une "pelote d'épingle" (photo 1). La mullite n'est perceptible qu'entre les plaquettes de schiste. Cependant, dès 1050°C, son existence peut être soupçonnée au sein même des plaquettes qui montrent en fait, en lumière polarisée, l'apparition d'une couleur de biréfringence du premier ordre de minéraux orientés, trop petits pour être identifiés. La cristallisation de la mullite s'effectue donc au dépens des muscovite et illites, en respectant l'orientation initiale des phyllites au sein des plaquettes. La cristallisation se révèle donc topotactique au sein des plaquettes et on peut

affirmer que la transformation des illites en mullite est une réaction à l'état solide.

A 1050°C, la cristobalite apparaît. Elle cristallise à partir de l'excès de silice après transformation des illites en mullite et non par transformation du quartz. En effet :

- 1°) la cristallisation de la cristobalite, à 1050°C, fait immédiatement suite à celle de la mullite ;
- 2°) la cristobalite apparaît avant l'amorce d'une diminution notable de l'intensité des pics du quartz, qui ne survient qu'à partir de 1100°C et cette diminution ne s'accompagne pas d'une augmentation notable de l'intensité des pics de la cristobalite.

Le rôle essentiel du quartz est donc de former la phase vitreuse, et non la cristobalite.

En lame mince, la cristobalite n'est décelable qu'à partir de 1200°C en grains d'une trentaine de microns, à section carrée ou rectangulaire, à contours nets, de biréfringence faible du premier ordre. La cristobalite s'observe surtout au sein des plaquettes.

A partir de 1100°C, l'intensité des pics du quartz diminue au profit de la formation d'un verre. A ces températures, la durée de cuisson joue un rôle considérable sur la diminution de la quantité de quartz (fig. 5). En effet, un échantillon cuit à 1080°C pendant 7 jours montre une diminution du quartz nettement supérieure à un échantillon cuit à 1100°C pendant 24 heures. En outre, pour ces deux températures, l'intensité du pic à 4.098Å de la cristobalite n'a pas varié ce qui confirme que le quartz forme la phase vitreuse plutôt que la cristobalite.

En lame mince, la diminution de la proportion du quartz est également observée, mais on peut encore estimer sa teneur à 10 ou 15 %, à 1100°C.

Au-delà de 1100°C, la température et la durée de cuisson n'influencent pas la quantité de mullite formée. L'intensité de ses pics varie peu. On peut en conclure que la transformation des illites en mullite est complète des 1150°C. La cristallinité de la mullite augmente comme le souligne une meilleure résolution de ses pics les plus intenses, 3.39Å et 3.42Å. En lame mince, on observe une augmentation de la taille des cristaux qui passe de 10 à 15 µ, à 1100°C, à 25 µ environ, à 1150°C, puis à une cinquantaine de microns à 1200°C et à plus de 60 µ à 1240°C.

Entre 1100° et 1200°C, l'intensité des pics de l'hématite et de la cristobalite reste constante.

A 1150°C, la phase vitreuse est suffisamment développée pour être observée avec netteté en lame mince. Cette phase se forme entre les plaquettes et occupe +/- 5 % de la surface de la lame. En revanche, le quartz n'occupe plus que 2 à 5 % de la lame.

A cette température la cordiérite apparaît. L'intensité et les valeurs de  $d$  de ses pics sont conformes à la fiche J.C.P.D.S. n° 13-293 de la

"high cordierite" ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ). L'étude du spectre de diffraction réalisé à 1100°C ne permet pas de mettre en évidence un indice de la formation de la cordiérite. Son apparition à 1150°C paraît soudaine, d'autant plus que son spectre de diffraction correspond à celui d'un minéral bien cristallisé. Sa disparition est également brutale. Aucun pic de diffraction-X de la cordiérite ne subsiste à 1240°C.

L'origine de la formation de la cordiérite reste problématique. S'agit-il de la transformation de la phase type-spinelle ou d'une cristallisation de la phase vitreuse ?

A 1200°C, la phase vitreuse se colore en jaune-verdâtre. Son extension augmente, couvrant jusqu'à dix pourcent de la surface des lames minces, au détriment de la matrice entre les plaquettes. Ces plages vitreuses contiennent ponctuellement des pelotes d'aiguilles de mullite et des grains d'hématite de quelques microns.

Jusqu'à 1200°C, la structure de la brique s'est donc doublement modifiée. D'une part, sans changement notable de volume, il y a augmentation de la porosité totale : inférieure à 5 % dans le non cuit, elle est d'environ 10 % à 1050°C, de 15 à 25 % à 1150°C et atteint 25 à 35 % à 1200°C. Cette augmentation se traduit essentiellement par l'augmentation de la taille des pores. D'autre part, il y extension de la phase vitreuse entre les plaquettes.

Des photos, prises au microscope électronique, d'échantillons cuits à 1050°C et à 1150°C illustrent la relation entre l'augmentation de la porosité et le développement de la phase vitreuse. A 1050°C, les briques présentent une microporosité encore caractéristique du produit non cuit (photo 2A). Le verre commence à se former localement et son extension est faible. A 1150°C, la phase vitreuse s'étend, entraînant une augmentation de la macroporosité au détriment de la microporosité initiale (photo 2B). Cette observation est en contradiction avec Brownell (1976) qui affirme que l'apparition d'une phase vitreuse réduit la porosité.

A 1240°C, l'intensité des pics de la cristobalite et de l'hématite diminue, celle des pics de la mullite reste constante. Il n'y a pratiquement plus de quartz. La cordiérite a disparu.

A cette température, la structure de la brique se modifie complètement. La phase vitreuse a totalement envahi le volume entre les plaquettes. Son extension atteint 20 à 30 %. Elle est colorée en rouge probablement par le fer. Ce verre contient, par endroits, des cristaux de mullite et plus rarement des grains d'hématite.

Les anciennes plaquettes ne sont plus individualisées, une transition les relie entre elles, probablement par fusion. L'ensemble, plaquettes et transition, constitue une masse brun-rougeâtre. On y retrouve, par endroits, l'orientation préférentielle de la mullite, mais également celle des grains d'hématite. L'hématite peut aussi s'y présenter en une masse agglomérée de grains, sans

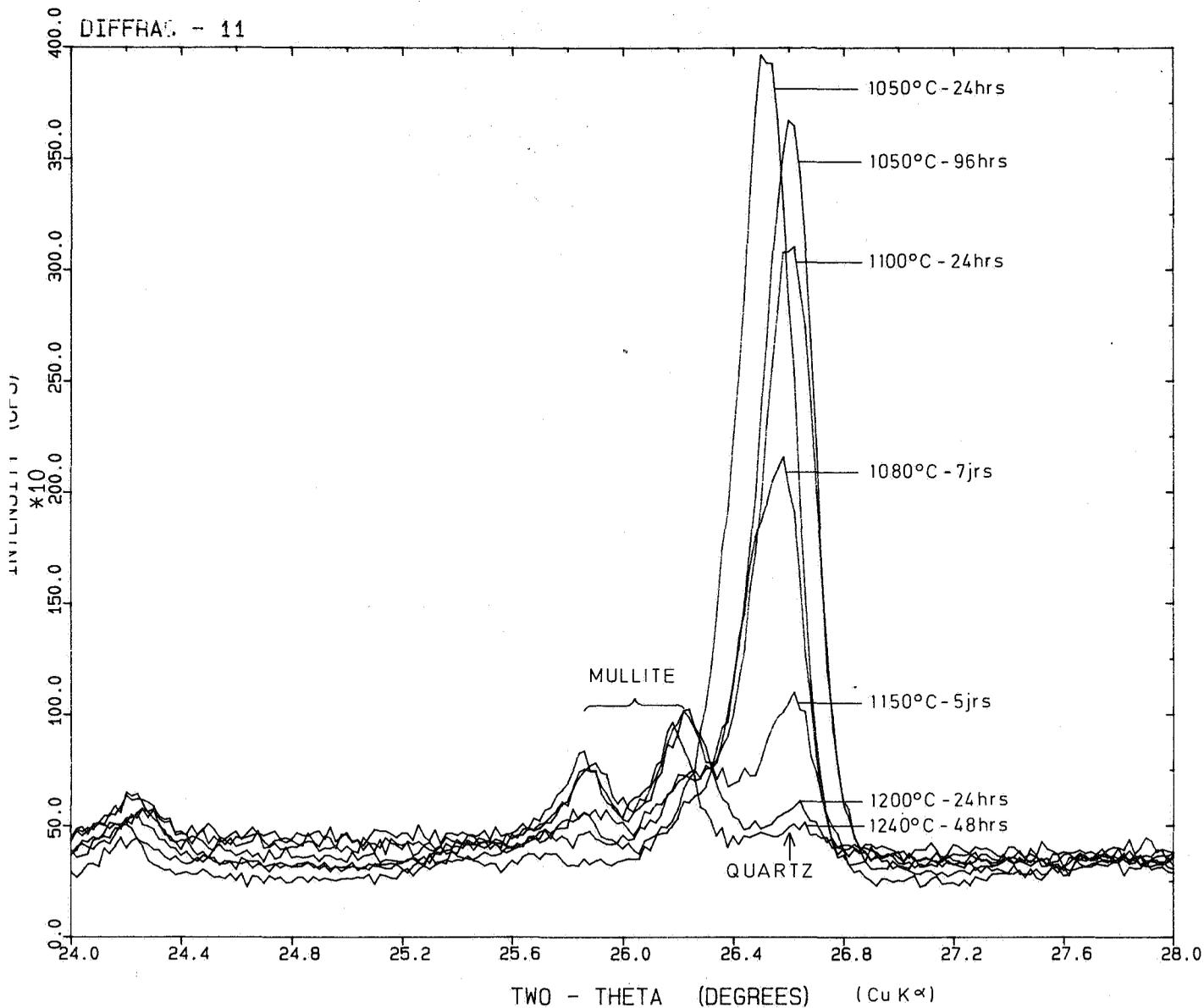


Figure 5. : Variation de l'intensité du pic de diffraction-X ( $d=3,34\text{\AA}$ ) du quartz en fonction de la température et de la durée de cuisson.

orientation particulière. Le contact entre le verre et cette masse brun-rougeâtre est soulignée par des aiguilles de mullites non orientées.

La porosité dépasse largement 30 %. Certaines sections de lames minces montrent jusqu'à 50 % de porosité. La forme des pores est généralement arrondie. Leur dimension varie de quelques microns à plusieurs millimètres. A l'instar des géodes, certains pores sont remplis partiellement de pelotes d'aiguilles de mullite.

#### 4. CONCLUSIONS

La brique de Wanlin est fabriquée à partir d'un sédiment périglaciaire de versants, essentiellement composé de gélifractions de schistes du Dévonien Supérieur. Une série d'analyses granulométriques, minéralogiques et chimiques donne une bonne connaissance de la matière première. L'observation des lames minces taillées dans la brique avant cuisson précise la structure du mélange après moulage. Une cuisson, effectuée pas à pas, avec

paliers, reconstitue l'évolution minérale et structurale de l'édification de la brique.

A partir d'un assemblage principal d'illites et de quartz, et accessoire d'oxydes de fer amorphes, de chlorite, de kaolinite, de muscovite et d'interstratifiés chlorite-smectite, les résultats principaux sont :

- entre 300° et 600°C : déshydrolyxation des illites, soulignée par la variation du rapport des intensités de diffraction-X des pics à  $4,5\text{\AA}$  et  $5\text{\AA}$ ,
- à 500°C : disparition de la kaolinite,
- à 600°C : début de la formation d'hématite en grains infra-microscopiques,
- à 700°C : disparition des chlorites,
- entre 700° et 1000°C : disparition des interstratifiés. Croissance de l'hématite et dégradation progressive des illites à partir de 800°C,
- à 900°C : apparition d'une phase type-spinelle de composition non déterminée,
- à 1000°C : disparition des illites et muscovite et apparition de la mullite,

à 1050°C : apparition de la cristobalite.

A Wanlin, l'industriel ne dépasse pas 1050°C. En laboratoire,

à 1100°C : début de la fusion du quartz et du développement d'une phase vitreuse, avec disparition progressive de la microporosité au profit d'une macroporosité,

à 1150°C : disparition de la phase type-spinelle et apparition de la high-cordiérite,

à 1240°C : disparition complète du quartz et de la cordiérite. Il ne subsiste plus que la mullite, la cristobalite, l'hématite et la phase vitreuse.

Cette énumération d'observations amène les conclusions suivantes : les illites se transforment en mullite en passant par une phase intermédiaire type-spinelle. Cette transformation est une réaction à l'état solide et topotactique au sein des plaquettes de schiste. Cette réaction libère de la silice qui forme ensuite la cristobalite. Cette dernière phase n'est donc pas le résultat d'une transformation du quartz, dont le rôle essentiel est l'édification de la phase vitreuse.

Le fer présent sous forme d'oxydes amorphes, avant cuisson, donne l'hématite dès 600°C. Cependant l'origine du fer de l'hématite est multiple, il provient aussi de la dégradation des illites et des chlorites. L'étude par spectroscopie Mössbauer va préciser la participation de chacune de ces phases dans la formation de l'hématite.

Le trajet géochimique du magnésium au cours de la cuisson reste à préciser : présent dans les chlorites mais peut-être aussi dans les illites de la matière première, il ne se manifeste avec certitude que dans la cordiérite, à 1150° et 1200°C.

Des analyses chimiques, par microsonde, en particulier de la phase vitreuse devraient permettre de mieux déterminer les trajets géochimiques des différents cations, au fur et à mesure de la cuisson.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici le Professeur G. Seret (U.C.L.) et Dr. J. Naud (U.C.L.) pour leur lecture critique, le Dr. J. Ladrière (U.C.L.) pour la réalisation des analyses par spectroscopie Mössbauer, le Dr. J. Naud pour les analyses par fluorescence-X et Messieurs P. Bertrand, G. Hermans, A. Lannoye pour leurs assistances techniques.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à la direction de la briqueterie de Wanlin.

## BIBLIOGRAPHIE

BINNS, R.A., DAVIES, R.J. & REED, S.J.B., 1969 - Ringwoodite, natural (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> spinel in the Tenham meteorite. *Nature*, 221: 943-944.

BLOODWORTH, A.J., 1980 - The effect of heat on a Yorkshire structural clay. Thesis Master of Science, University of Hull, 94 p.

BRINDLEY, G.W. & BROWN, G., 1980 - Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. *Mineral. Soc., Monograph*, 5, 495 p.

BRINDLEY, G.W. & MARONEY, D.M., 1960 - High-temperature reactions of clay mixtures and their ceramic properties : II : reactions of kaolinite-mica-quartz mixtures compared with the K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> equilibrium diagram. *J. of Amer. Cer. Soc.*, 44/10: 511-516.

BRINDLEY, G.W. & NAKAHIRA, M., 1959 - The kaolinite-mullite reactions series. *J. of Amer. Cer. Soc.*, 42/7: 311-324.

BRINDLEY, G.W. & UDAGAWA, S., 1960 - High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties : I : kaolinite-mica-quartz mixtures with 25 weight % quartz. *J. of Amer. Cer. Soc.*, 43/2 : 59-65.

BROWNELL, W.E., 1976 - Structural clay product. Ed. Springer-Verlag, 231 p.

CAILLERE, S. & HENIN, S., 1963 - Minéralogie des argiles. Ed. Masson & Cie, 355 p.

DECLER, J., 1983 - Studie van de relaties tussen chemische, fysische en mineralogische kenmerken van de Boomse klei. Thèse inédite, K.U.L., 185 p.

DUHAM, A.C. & MWAKARUKWA, G.M., 1984 - The mineralogy of brickmaking at Broomfleet, North Humberside. *Proc. Yorkshire Geol. Soc.*, 44-4: 501-517.

GRIM, R.E. & KULBICKI, G., 1957 - Etude aux rayons x des réactions des minéraux argileux à haute température. *Bull. Soc. Fr. Céramique*, 36: 21-28.

GUILLIEN, Y., 1951 - Les grèzes litées de Charente. *Rev. Géog. Pyrénées Sud-Ouest*, 22: 154-162.

LEONARD, A.J., 1977 - Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence. *J. of Amer. Cer. Soc.*, 60/1-2: 37-43.

NORRISH, K. & HUTTON, J.T., 1969 - An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochimica & Cosm. Acta*, 33: 431-453.

PAEPE, R., 1969 - Quelques aspects des dépôts quaternaires de la Famenne. *Bull. Soc. belge Géol.*, 78/1: 69-75.

PETERS, T. & IBERG, R., 1978 - Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Am. Cer. Soc. Bull.*, 57/5: 503-505 & 509.

SERET, G., 1957 - Les terrasses et les formes associées dans le bassin de la Lesse inférieure. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, **80**: 355-378.

SERET, G., 1974 - L'évolution d'un méandre et son recouplement par remblaiement périglaciaire. *Rev. "Photo Interprétation"*, **5/4**.

SLAUGHTER, M. & KELLER, W.D., 1959 - High-temperature phases from impure kaolin clays. *Ceram. Bull.*, **38/12**: 703-707.

SUNDIUS, N. & BYSTRÖM, A.M., 1953 - Decomposition products of muscovite at temperature between 1,000° and 1,260°C. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **52/11**: 632-642.

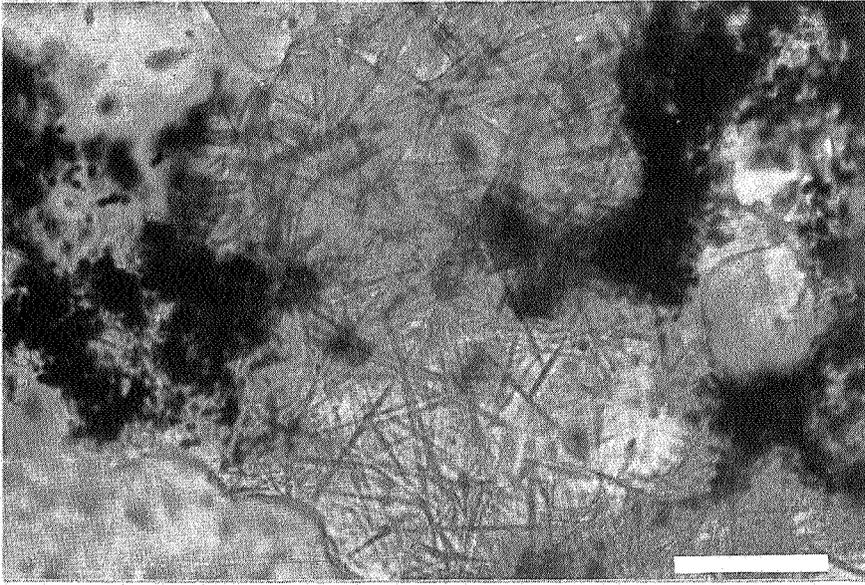
Manuscrit reçu le 16 novembre 1989 et accepté pour publication le 23 février 1990.

## PLANCHE I

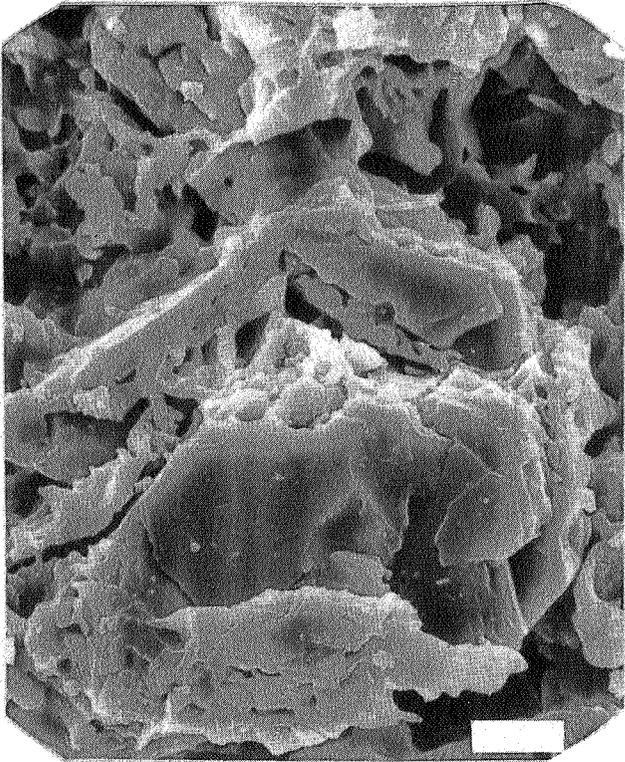
**Photo 1** : Brique cuite à 1150°C. Entre les plaquettes de schiste, formation de mullite aciculaire groupée en "pelote d'épingles". En noir, les grains d'hématite. Photo en lumière non polarisée, au microscope pétrographique (barre = 20 microns).

**Photo 2A** : Photo SCAN de la brique cuite à 1050°C. Une muscovite d'une centaine de microns, à clivage 001 très net, est en voie de disparition. La brique présente une **microporosité** (barre = 20 microns).

**Photo 2** : Photo SCAN de la brique cuite à 1150°C. Une phase vitreuse s'est fortement développée, lissant les surfaces. La microporosité est remplacée par une **macroporosité** (barre = 20 microns).



1



2



3