

Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer

par CHRISTIAN JANOT, HUGUETTE GIBERT,

Laboratoire de physique du solide (L. A. n° 155). Université de Nancy I, C. O. 140,

et CHARLES TOBIAS.

O. R. S. T. O. M. — Centre de Dakar-Fann, B. P. n° 1386, Dakar.

Résumé. — Des échantillons extraits de matériaux pédologiques de la zone tropicale ont été étudiés à l'aide de la spectrométrie Mössbauer. Il apparaît ainsi que la plus grande partie du fer se trouve sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes précipités sur la kaolinite. Cependant, une certaine fraction des sites octaédriques normalement occupés par de l'aluminium peuvent également contenir du fer de substitution dans le réseau de la kaolinite. L'observation des mêmes échantillons, après application d'un traitement de déferri-fication, montre que, si les oxydes et hydroxydes sont éliminés préférentiellement, ils peuvent ne pas l'être totalement et, par ailleurs, le réseau de la kaolinite initiale peut être altéré. Enfin, l'étude des spectres Mössbauer après traitement thermique des échantillons permet de caractériser la réaction de déshydroxylation vers 585° C ainsi que la cristallisation en mullite vers 980° C.

Characterization of ferriferous kaolinites by Mössbauer spectrometry.

Abstract. — Some samples obtained from tropical soil clay separate were studied by Mössbauer spectroscopy. The most part of iron is precipitated as oxides or hydroxides on the surface of the clay minerals. Nevertheless, kaolinite contains a fraction of lattice iron, substituting aluminium in the octahedral sites. After chemical treatments in order to extract iron, Mössbauer spectra show that oxides and hydroxides are the most easily extractable; but it can remain a part of them and, on the other hand, the kaolinite lattice itself can be damaged. Finally, after heat treatment of the sample, Mössbauer spectra give direct information about the dehydration of kaolinite at 585° C and the rearrangement to form mullite at 980° C.

INTRODUCTION.

Les ressources analytiques de la spectrométrie Mössbauer sont maintenant bien connues (Janot, 1972) et l'on sait déterminer la concentration relative des phases dans un mélange et même procéder à certains dosages absolus, à partir de l'aire située sous les spectres élémentaires attribuables à chaque phase. Par ailleurs, une espèce chimique déterminée voit ses paramètres Mössbauer caractéristiques évoluer lorsque les atomes normaux sont remplacés par des impuretés substitutionnelles (Janot *et al.*, 1971; Biais *et al.*, 1972). La spectrométrie Mössbauer est donc susceptible d'être un outil précieux dans les problèmes d'identification d'écart à la stœchiométrie ou de taux de substitution. En tout cela, la méthode ne fait pas que doubler les moyens habituels que sont les analyses chimiques et diffractométriques; il faut y ajouter le caractère extrêmement sélectif de l'observation (puisque seuls les atomes résonants

sont « vus »), ainsi que la possibilité d'opérer en toute rigueur sur des produits peu ou pas cristallisés présentant des inhomogénéités importantes. Ainsi, lorsqu'il s'agit de caractériser une substance minérale, éventuellement de type sédimentaire, l'effet Mössbauer analyse seulement les composés liés à l'isotope utilisé comme source (le fer par exemple) sans être « aveuglé » comme la diffractométrie, par le grand nombre des autres composants et les défauts de cristallisation, permettant ainsi la mise en évidence sans équivoque de formes minoritaires ou encore substitutionnelles.

La spectrométrie Mössbauer a déjà trouvé de très nombreuses applications au niveau de l'étude des substances minérales naturelles (C. L. Herzberg, 1970), qu'elles soient d'origine terrestre ou en provenance de météorites (Sprenkel-Segel *et al.*, 1966). Des informations pétrographiques de première importance découlent de ces études en même temps que se précise l'histoire des roches ou des sédiments.

Nous nous proposons ici d'étudier par spectrométrie Mössbauer la répartition du fer dans certains types de minéraux argileux extraits de matériaux pédologiques de la zone tropicale. L'expérience montre en effet qu'après un traitement de déferrification très poussé, il reste dans tous les cas une fraction variable, mais non négligeable, du fer, alors que l'aspect extérieur du matériau évolue sensiblement puisqu'il passe d'une couleur rouge ou jaune à une teinte pratiquement blanche. Le problème est donc de caractériser ce fer résistant aux traitements de déferrification. *A priori*, deux hypothèses de travail peuvent être retenues :

— ou bien le fer non éliminé est logé à l'extérieur des minéraux argileux dans des sites difficilement accessibles au réactif d'extraction ;

— ou bien ce fer se trouve à l'intérieur du réseau de la kaolinite où il se substitue à des ions normaux du matériau.

Un nombre assez réduit de travaux significatifs ont été réalisés par spectrométrie Mössbauer sur des minéraux argileux. On retrouve déjà, cependant, les deux hypothèses précédentes dans plusieurs publications. Après que Weaver *et al.* (1967) aient mis en évidence l'existence de fer, sous des formes non définies, associé à la kaolinite, Malden *et al.* (1967) précisent que ce fer doit exister sous au moins deux aspects dans la muscovite et la kaolinite, un des composés n'étant pas atteint lorsque l'on procède à une extraction par voie acide ; ce composé correspondrait à des ions fer substitués à de l'aluminium dans des sites octaédriques. Cependant, cette forme de fixation semble ne pas être unique, et il a été possible de mettre en évidence l'existence de complexes par précipitation d'oxyde de fer sur les surfaces tétraédriques de la kaolinite et de la bentonite après traitement à l'oxalate d'ammonium, cette fixation s'accompagnant d'une augmentation significative de la fraction d'effet sans recul (Yassoglou *et al.*, 1969). Quoi qu'il en soit, il semble d'une manière assez générale que les minéraux argileux soient assez facilement affectés par les traitements chimiques ; Malathi *et al.* (1969 et 1971) ont en particulier montré, grâce à la spectrométrie Mössbauer, qu'un traitement acide affaiblit la structure de l'illite et de la montmorillonite par création de lacunes dans les tétraèdres de silice, alors qu'un traitement à $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ peut renforcer cette structure.

La spectrométrie Mössbauer ne permet pas seulement d'effectuer des bilans statiques sur les minéraux argileux. C'est ainsi qu'il a été possible de suivre l'évolution de kaolinite ferrifère en fonction de la température (Duncan *et al.*, 1967) ou encore de déterminer le coefficient de self-diffusion d'ions de fer échangeables de la vermiculite (Helsen *et al.*, 1972).

Après une caractérisation des différentes formes du fer dans les kaolinites étudiées ici, nous examinerons les conséquences du traitement de déferrification et nous indiquerons les résultats qui peuvent être obtenus, dans le domaine de l'analyse thermique, par spectrométrie Mössbauer.

LES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS ET LA MÉTHODE D'ÉTUDE.

Les échantillons étudiés ont été classés d'après leur origine :

— A 1 est la fraction fine (inférieure à $2 \mu\text{m}$) d'un échantillon prélevé sous une épaisse cuirasse ferrugineuse datée fin Tertiaire à Massacounda (Sénégal oriental), dans un important manteau d'altération. Ce matériau est initialement de couleur beige-rose très clair, pulvérulent à texture essentiellement argileuse ou argilo-limoneuse avec quelques rares grains de quartz très friables ;

— B 1 est la fraction fine provenant des horizons profonds (150-200 cm) d'un sol jaune ferrallitique de Basse-Casamance (région d'Oussouye, Sénégal) situé sur un matériau argilo-sableux du Continental terminal (Stainesse, 1967) ;

— C 1 est la fraction fine provenant des horizons profonds (160-180 cm) d'un sol rouge faiblement ferrallitique de Moyenne-Casamance (Station agronomique de Sefa, Sénégal), développé sur matériau argilo-sableux du Continental terminal (Tobias, 1965). On a également étudié trois échantillons classés A 2, B 2, et C 2 correspondant respectivement aux échantillons A 1, B 1 et C 1 ayant subi un traitement de déferrification.

Les trois premiers échantillons proviennent de matériaux anciens, ayant subi une évolution pédologique très poussée et ont été préparés à partir des prélèvements effectués sur le terrain suivant la technique d'extraction classique : destruction de la matière organique par H_2O_2 « Electro », puis lavage avec $\text{KClN}/10$, prélèvements de la fraction fine par sédimentations successives après dispersion à l'ammoniaque, puis neutralisation par HCIN et floculation par MgCl_2N , enfin lavage à l'eau distillée jusqu'à élimination de toute trace d'ions Cl^- . Ce traitement est en principe considéré comme ayant l'avantage de ne pas perturber les réseaux argileux ; les travaux déjà cités de Malathi *et al.* (1969 et 1971) montrent au contraire que la partie du traitement effectuée en phase acide peut avoir une action non négligeable, si la kaolinite se comporte comme l'illite ou la montmorillonite.

Le traitement de déferrification conduisant aux échantillons A 2, B 2 et C 2 résulte de l'action d'une solution d'oxalate d'ammonium sous irradiation aux ultraviolets (méthode de De Endredy). En principe, on dissout ainsi tous les oxydes et hydroxydes de fer fixés à la périphérie des minéraux argileux sans modifier ces derniers. Cette dernière idée est cependant à considérer prudemment, car la spectrométrie Mössbauer a montré (Yassoglou *et al.*, 1969) qu'un traitement à l'oxalate d'ammonium pouvait induire la formation de complexes entre les oxydes de fer et les tétraèdres de silice.

Les résultats de l'analyse chimique des six échantillons sont rassemblés dans le tableau I. Compte tenu des variations possibles d'homogénéité d'une

TABLEAU I.

Constituants	A 1	A 2	B 1	B 2	C 1	C 2
Perte au feu	12, 2	12, 9	14, 4	13, 9	13, 4	14, 9
Résidu	1, 20	1, 05	0, 70	0, 35	0, 45	0, 75
SiO ₂	40, 0	45, 8	43, 6	44, 4	41, 8	44, 2
Al ₂ O ₃	30, 0	35, 0	35, 0	35, 0	34, 0	35, 0
Fe ₂ O ₃	12, 0	2, 50	3, 00	2, 00	8, 00	1, 00
TiO ₂	1, 20	1, 40	1, 60	1, 70	1, 50	1, 60
MnO ₂	≤ 0, 005	≤ 0, 005	≤ 0, 005	≤ 0, 005	≤ 0, 005	≤ 0, 005
CaO	0, 18	0, 20	0, 22	0, 24	0, 22	0, 22
MgO	0, 36	0, 40	0, 64	0, 32	0, 26	0, 18
K ₂ O	0, 98	0, 96	0, 36	0, 30	0, 28	0, 28
Na ₂ O	0, 34	0, 34	0, 34	0, 34	0, 36	0, 28
Total analyse triacide	98, 5	100, 6	99, 9	98, 6	100, 3	98, 4

prise d'essai à l'autre, la précision des mesures excède certainement très largement la définition même de la concentration (ainsi, avec d'autres échantillons, on a pu trouver respectivement 11,76 %, 2,76 %, 2,73 % et 1,73 % pour A 1, A 2, B 1 et B 2 au lieu des valeurs de 12 %, 2,5 %, 3 % et 2 % données dans le tableau I).

L'examen aux rayons X indique que le principal constituant des six échantillons est bien la kaolinite, avec quelques autres constituants minéralogiques mineurs : illite, présence de goethite et d'hématite, traces de chlorite pour A 1 ; illite et traces de chlorite, microtracce d'hématite pour A 2 ; traces de vermiculite et d'hématite, microtraces de goethite pour B 1 ; traces de vermiculite pour B 2 ; présence de goethite et d'hématite pour C 1. Il faut noter que seules les phases bien cristallisées sont correctement identifiables.

La spectrométrie Mössbauer peut confirmer plusieurs des points précédents mis en évidence par les méthodes classiques d'analyse, et permet surtout un dosage quantitatif des phases ferrifères en présence : fraction du fer sous forme d'oxydes, sous forme d'hydroxydes, sous forme d'ions de substitution dans le réseau de la kaolinite, avec estimation des différents taux de substitutions éventuels pour chacun de ces composés. L'expérience montre en effet que les différents composés du fer attendus ici peuvent être identifiés à partir des caractéristiques Mössbauer résumées ci-après :

— l'hématite (ou α -Fe₂O₃) donne normalement un spectre à six pics à la température ambiante. Le champ interne est de l'ordre de 515 kOe, le dédoublement quadrupolaire $2 \varepsilon = 0,17$ mm/s et le déplacement isomérique $\delta = 0,58$ mm/s. Sous forme substituée, du type (Fe_{1-x}Al_x)₂O₃ par exemple, il apparaît une décroissance quasi linéaire du champ interne avec x dont l'incrément dépend de l'élément de substitution : la mesure du champ

interne (écart entre les pics) constitue alors une excellente détermination du taux de substitution.

Si les particules d'hématite sont de petite taille (Schroeder, 1968), le caractère superparamagnétique se manifeste par la présence d'un doublet dissymétrique vers le centre du spectre. Ce doublet est invariant par un chauffage modéré entre 200° C et 400° C et se transforme en six pics (habituel pour α -Fe₂O₃ massif) lorsqu'on abaisse la température. L'écart du doublet superparamagnétique et la température de réapparition des six pics sont des fonctions connues de la taille des cristallites d'hématite et ceci permet de donner une mesure de cette taille ; typiquement, l'hématite devient superparamagnétique à la température ambiante pour des particules cristallisées avec des dimensions plus petites que 80 Å et à la température de l'azote liquide aux environs de 30 Å.

— La goethite (ou α -FeOOH) est aussi magnétiquement ordonnée à l'ambiante et donne normalement six pics en effet Mössbauer, très distincts de ceux de l'hématite car le champ interne est beaucoup plus faible et inhomogène : $H_i \approx 280$ à 390 kOe, $\delta = 0,45$ mm/s et $2 \varepsilon = 0,16$ mm/s. Le taux de substitution par des impuretés est plus délicat à obtenir et peut seulement être estimé à partir du spectre de l'hématite de déshydratation. La goethite, substituée ou non, peut apparaître sous forme superparamagnétique, avec un doublet central pratiquement identique à celui de l'hématite, mais pour des particules relativement plus grosses (à 150 Å à l'ambiante et ~ 80 Å à la température de l'azote liquide). Ainsi, la déshydratation d'une goethite superparamagnétique peut laisser apparaître une hématite caractérisée par un spectre à six pics.

— Le fer en sites octaédriques : les couches octaédriques de la kaolinite sont assez analogues à celles de la gibbsite Al(OH)₃. Aussi, un atome de

fer éventuellement en substitution de l'aluminium présentera vraisemblablement un comportement Mössbauer analogue dans les deux circonstances. Il faudra alors s'attendre (Malden *et al.*, 1967) à obtenir un spectre sous forme d'un doublet pratiquement symétrique avec un écart $2\varepsilon \approx 0,52$ mm/s et un déplacement isomérique par rapport au fer métallique $\delta \approx 0,38$ mm/s. Le doublet de la gibbsite ferrifère n'est pas transformable en six pics par abaissement de la température de mesure et est donc très facile à distinguer de celui correspondant à des hématites ou goethites superparamagnétiques.

— Le fer en sites tétraédriques ou sous forme de complexe devrait présenter un effet quadrupolaire plus élevé que les valeurs citées pour les autres situations possibles (Yassoglou *et al.*, 1969). Le tableau II résume ces différents éléments de base.

naturel. Les champs internes des composés étudiés sont déterminés à quelques kOe près. La source en mouvement est toujours à la température ambiante ; la température de l'échantillon peut varier entre celle de l'azote liquide et $1\ 000^{\circ}$ C avec une définition meilleure que le degré.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Une synthèse des valeurs numériques obtenues à partir des spectres effectués dans différentes conditions est donnée au tableau III. Lorsque le spectre est mal défini, ou peu reproductible, les valeurs approximatives des paramètres Mössbauer sont précédées du signe \sim . La première colonne du tableau désigne l'échantillon ; la lettre R indique s'il s'agit d'un spectre effectué sur le pro-

TABLEAU II.

Position du fer	Spectre à la température ambiante				Spectre à l'azote liquide			
	aspect	H_i (k Oe)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	aspect	H_i (k Oe)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)
Hématite massique	6 pics fins	515	0, 58	0, 17	6 pics fins	530	0, 16	0, 34
Hématite superparamagnétique $30 < d < 80 \text{ \AA}$	2 pics \pm dissymétriques élargis	0	\sim 0, 35	\sim 0, 55	6 pics	530	0, 16	0, 34
Goethite massique	6 pics élargis	280 à 390	0, 45	0, 16	6 pics peu élargis	500	0, 16	0, 39
Goethite superparamagnétique $80 < d < 150 \text{ \AA}$	2 pics élargis \pm dissymétriques	0	\sim 0, 40	\sim 0, 60	6 pics	500	0, 16	0, 39
sites octaédriques kaolinite	2 pics élargis \sim symétriques	0	0, 30 à 0, 40	0, 45 à 0, 60	2 pics	0	\sim 0, 45	\sim 0, 45
sites tétraédriques kaolinite ou complexes	2 pics élargis	0	\sim 0	0, 60 à 0, 90	2 pics	-	-	-

L'appareillage Mössbauer utilisé est de type classique. Il comprend essentiellement un générateur de mouvement à accélération constante, une sonde équipée d'un dispositif à haut taux de comptage, un analyseur multicanal, un générateur horloge et un décodeur numérique analogique. La source, d'intensité 25 mCi, est constituée par du Co^{57} diffusé dans une matrice de palladium. Les déplacements isomériques des spectres par rapport au fer naturel à la température ambiante et exprimés en fonction de la vitesse de déplacement de la source, sont déterminés avec une précision meilleure que 0,01 mm/s. L'intensité relative des pics peut être évaluée avec une précision de quelques pour-cent. La largeur des pics obtenus pour le fer naturel correspond à $\Gamma = 0,125$ mm/s et l'étalement des vitesses de déplacement de la source est obtenu à partir du champ interne dans le fer

préalablement recuit pendant quelques heures à $1\ 200^{\circ}$ C (cristallisation de la kaolinite en mulite et cristobalite). La seconde colonne précise la température de l'échantillon pendant le comptage Mössbauer. La colonne Γ donne une estimation de largeurs de pics. Les colonnes suivantes regroupent les caractéristiques Mössbauer de la composante à six pics (éventuelle) et de la composante centrale à deux pics de chacun des spectres. Les colonnes marquées « % effet » donnent la fraction du comptage, par rapport au comptage total, qui correspond à l'effet sans recul (pour l'une ou l'autre composante ou pour l'ensemble du spectre). Les quantités « fract. Fe % total » donnent en pourcentage la partie du fer qui correspond à l'aire relative de chaque composante du spectre. Les colonnes « c Fe₂O₃ » rassemblent les valeurs calculées des quantités de Fe₂O₃ (en

TABLEAU III.

Echantil.	Temp. (° K)	Γ (mm/s)	Spectre à six pics					Spectre à deux pics					% effet total	c Fe ₂ O ₃ total
			H _i (h Ce)	ε (mm/s)	2 ε (mm/s)	% effet	fract. Fe % total	δ (mm/s)	2 ε (mm/s)	% effet	fract. Fe % total	c Fe ₂ O ₃		
A 1 (a)	300	0,36	497	~ 0,40	~ 0,20	4,5	33	0,35	0,49	9,1	67	8,1	13,6	12 (conv.)
A 1 (b)	85	0,25	525 480	~ 0,30	~ 0,25	7,5 5,9	48 38,4	0,43	0,48	2,1	13,6	1,7	15,5	12 (conv.)
A 1 R (c)	300	0,35	476	~ 0,60	~ 0	2,1	23	0,29	1,00	7	77	7,5	9,1	12 (conv.)
A 2 (a)	300	0,30	-	-	-	-	-	0,36	0,51	2,6	100	2,4	2,6	2,4
A 2 (b)	85	0,50	-	-	-	-	-	0,44	0,49	3,2	100	2,5	3,2	2,5
A 2 R (c)	300	0,30	-	-	-	-	-	0,30	1,00	2,6	100	2,4	2,6	2,4
B 1 (a)	300	0,33	-	-	-	-	-	0,35	0,50	3,6	100	3,1	3,6	3,1
B 1 (b)	85	0,32	472	0,45	0,19	1,7	46	0,45	0,55	2	54	1,6	3,7	2,9
B 1 R (c)	300	0,32	-	-	-	-	-	0,30	1,00	2,9	100	3,1	2,9	3,1
B 2 (a)	300	0,30	-	-	-	-	-	0,34	0,47	1,8	100	1,7	1,8	1,7
B 2 (b)	85	0,32	-	-	-	-	-	0,46	0,45	2,1	100	1,7	2,1	1,7
B 2 R (c)	300	0,34	-	-	-	-	-	0,30	1,07	1,5	100	1,7	1,5	1,7
C 1 (a)	300	0,27	495	0,40	0,25	4,0	47	0,35	0,50	4,4	53	4,2	8,4	8
C 1 (b)	85	0,28	521	0,50	0,13	9,4	88	0,40	0,37	1,3	12	0,96	10,7	8,3
C 1 R (c)	300	0,34	493	0,44	0,31	2,0	19	0,35	0,98	8,5	81	6,5	10,5	8
C 2 (a)	300	0,27	-	-	-	-	-	0,36	0,51	2	100	1,7	2	1,7
C 2 (b)	85	0,29	-	-	-	-	-	0,44	0,49	2,2	100	1,7	2,2	1,7
C 2 R (c)	300	0,33	-	-	-	-	-	f. t f. s 0,32 0,30	1,04 0,96	1,1 0,9	55 45	1,7 1,7	2	1,7

grammes) équivalentes au fer présent dans 100 g d'échantillons, en adoptant conventionnellement $c \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 12 \text{ g}$ pour l'échantillon A 1 (résultats de l'analyse chimique).

1) Échantillons A 1 et A 2.

Les spectres Mössbauer correspondant aux échantillons A 1 et A 2 sont représentés sur les figures 1 et 2 respectivement.

Le spectre de A 1, pris à la température ambiante (fig. 1 a) montre que 33 % du fer participe à une composante à six pics élargis et mal définis alors

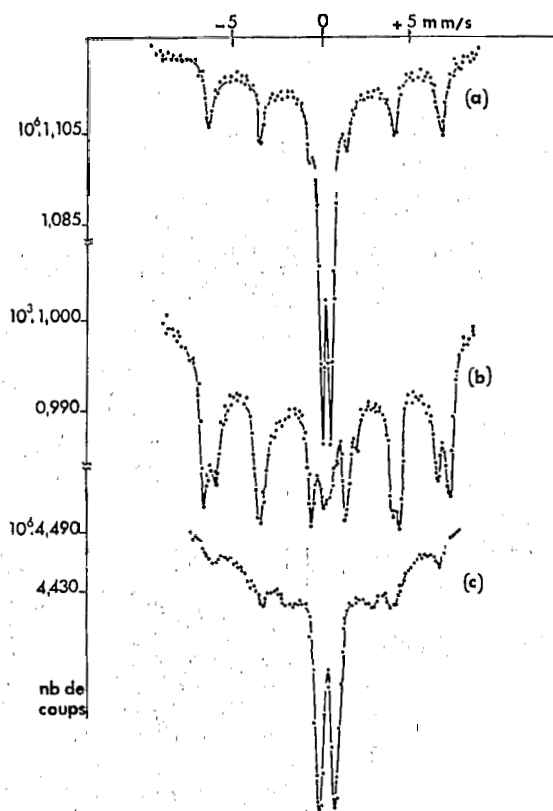


FIG. 1. — Spectres Mössbauer pour l'échantillon A 1.

- a) à la température ambiante ;
- b) à la température de l'azote liquide ;
- c) après recuit à 200° C.

qu'une composante à deux pics correspond aux 67 % du fer restant. Le spectre pris à la température de l'azote liquide clarifie la situation : la composante à deux pics s'appauvrit jusqu'à 13,6 % du fer, correspondant à 1,6 % du Fe_2O_3 dans l'analyse pondérale, tandis que la composante à six pics s'enrichit et se sépare en deux parties, l'une contenant 48 % du fer sous forme d'hématite substituée à environ 20 % par des impuretés et correspondant à 5,6 % de Fe_2O_3 dans l'analyse pondérale, l'autre contenant 38,4 % du fer sous forme de goethite substituée et correspondant à 4,8 % de Fe_2O_3 dans l'analyse pondérale ; 53,4 %

du fer existe donc à la température ambiante sous forme superparamagnétique.

Le bilan général suivant peut être donné :

33 % du fer en hématite bien cristallisée ($d > 100 \text{ \AA}$),

15 % du fer en hématite superparamagnétique ($d < 80 \text{ \AA}$),

38,4 % du fer en goethite superparamagnétique ($d < 150 \text{ \AA}$),

13,6 % du fer en substitution dans les sites octaédriques de la kaolinite.

Les 13,6 % du fer situés en substitution de l'aluminium dans la kaolinite, correspondant à 1,6 g de Fe_2O_3 (équivalent) dans 100 g d'échantillon A 1, devraient se retrouver dans l'échantillon A 2 à raison de 1,8 g de Fe_2O_3 (équivalent) pour 100 g du produit déferrifié. Or, l'analyse chimique de A 2 donne 2,5 g de Fe_2O_3 (équivalent) et les spectres Mössbauer de A 2 (fig. 2, tableau III) indiquent que la seule composante à deux pics restante cor-

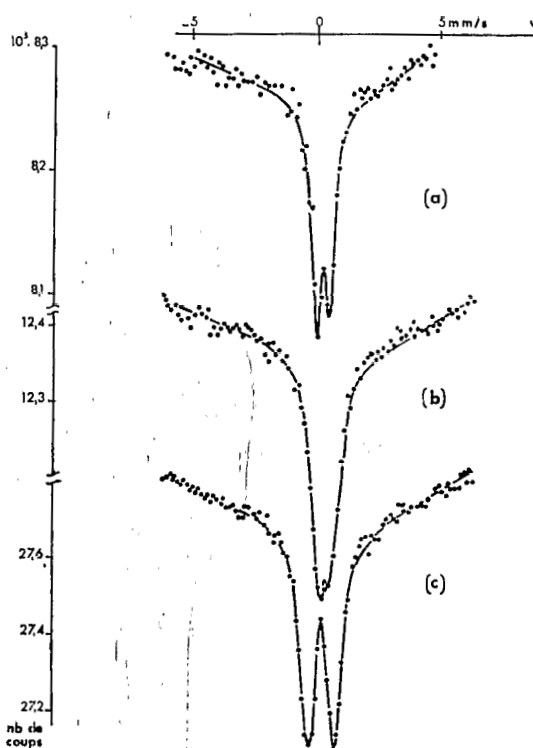


FIG. 2. — Spectres Mössbauer pour l'échantillon A 2.

- a) à la température ambiante ;
- b) à la température de l'azote liquide ;
- c) après recuit à 200° C.

respond à une fraction d'effet de 3,2 % à la température de l'azote liquide contre 2,1 % pour la composante à 2 pics de A 1 observés dans les mêmes conditions.

Cela signifie donc bien que cette composante à deux pics s'est « enrichie » de 1,8 g à 2,5 g de Fe_2O_3 équivalent pour 100 g de produit, pendant l'opération de déferrification. Ceci peut avoir en fait deux origines :

— ou bien une partie des oxydes ou hydroxydes n'est pas éliminée par le traitement de déferrification et reste fixée sur la kaolinite sous forme d'éléments ultra-fins ($d < 30 \text{ \AA}$ pour les oxydes et $d < 80 \text{ \AA}$ pour les hydroxydes) ou sous forme de complexes ;

— ou bien il y a eu une altération du réseau de la kaolinite par le traitement (Malathi *et al.*, 1969 et 1971).

Pour préciser ce dernier point, un traitement de déferrification plus énergique a été appliqué à une fraction de l'échantillon A 2 : action de H_2O_2 « électro » en milieu acide à 60°C puis attaqué à HCIN . On constate alors que la fraction d'effet Mössbauer à la température de l'azote liquide passe de 3,2 % à 2,6 %, ce qui ramène donc la teneur en fer de 2,5 g à 1,9 g de Fe_2O_3 équivalent pour 100 g du produit, en bonne cohérence avec le 1,8 déduit de l'analyse Mössbauer de A 1.

Le traitement de déferrification n'est donc pas parfaitement efficace ici, et laisse, à côté du fer en substitution octaédrique dans le réseau de la kaolinite, un résidu d'oxydes et d'hydroxydes presque amorphes fixés en surface du matériau ou en interfaces.

L'observation Mössbauer des produits A 1 et A 2 recuits à 1200°C (fig. 1 c et 2 c) laisse apparaître le doublet caractéristique de la mullite (Poirson, 1967) centré sur 0,30 mm/s avec un écart voisin de 1 mm/s. Cependant, si tout le fer restant passe bien en solution dans le réseau de la mullite pour l'échantillon déferrifié A 2, on ne trouve que 7,2 g % de Fe_2O_3 équivalent solubilisé dans le cas de A 1 ; le reste, soit 4,8 g % de Fe_2O_3 équivalent, donne une composante à six pics centrés sur 0,6 mm/s, et présentant un effet quadrupolaire voisin de zéro. Il pourrait s'agir ici de fer solubilisé dans la cristobalite ou substitué au silicium dans la mullite.

2) Échantillons B 1 et B 2.

L'analyse des résultats se fait comme précédemment à partir du tableau III et des figures 3 et 4. La concentration en fer dans B 1 déduite des spectres Mössbauer correspond en moyenne à 3 g % de Fe_2O_3 équivalent alors que l'analyse chimique situe cette concentration entre 2,7 et 3 g %.

Ce fer serait réparti en :

— 46 % sous forme d'hématite et de goethite substituées, à l'état microcristallisé (superparamagnétisme), soit 1,4 g % de Fe_2O_3 équivalent sous cette forme ;

— 54 % sous forme de substitution à l'aluminium dans le réseau de la kaolinite, soit 1,6 g % de Fe_2O_3 équivalent sous cette forme.

Compte tenu de ce résultat, on devrait retrouver 1,7 g % de Fe_2O_3 équivalent dans l'échantillon B 2 déferrifié, en principe débarrassé de ses oxydes et hydroxydes pour ne conserver que le fer substitué dans la kaolinite. C'est bien ce que donne le spectre Mössbauer, uniquement à deux pics, obtenu avec

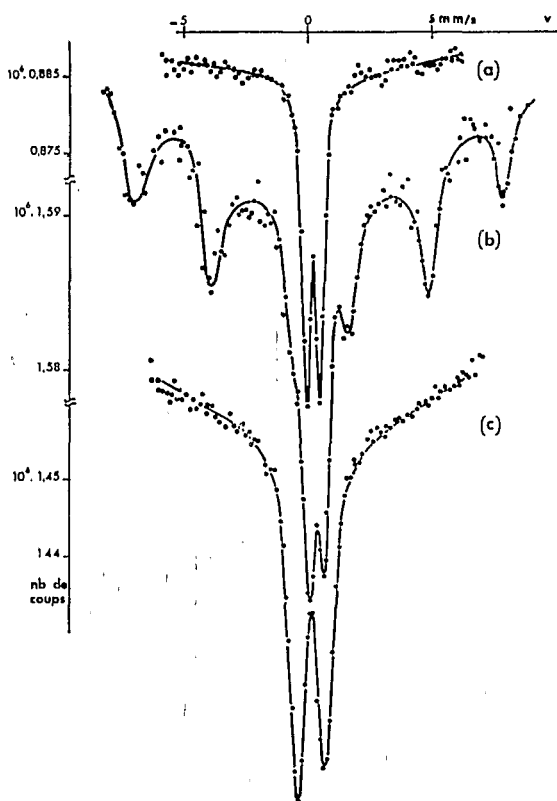


FIG. 3. — Spectres Mössbauer pour l'échantillon B 1.
a) à la température ambiante ;
b) à la température de l'azote liquide ;
c) après recuit à 1200°C .

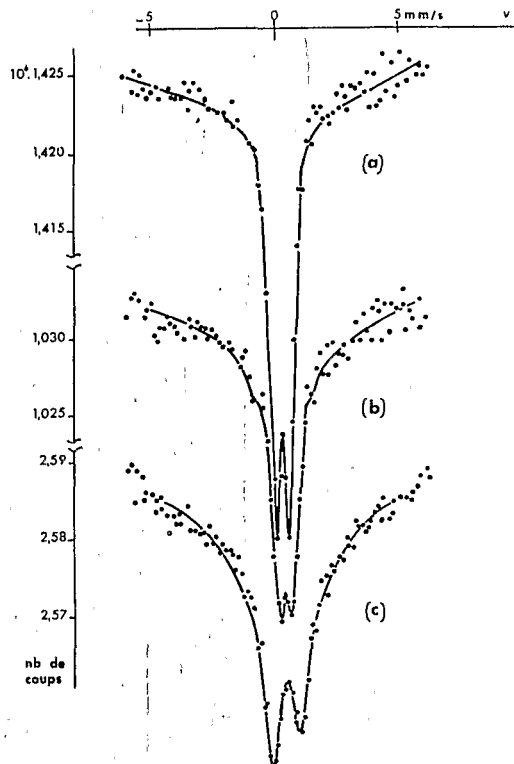


FIG. 4. — Spectres Mössbauer pour l'échantillon B 2.
a) à la température ambiante ;
b) à la température de l'azote liquide ;
c) après recuit à 1200°C .

l'échantillon B 2. Ce résultat est en assez bon accord avec l'analyse chimique qui conduit à 1,7-2 g % de Fe_2O_3 équivalent dans B 2. Le second traitement de déferrification ne modifie, d'ailleurs pas le spectre Mössbauer.

Par recuit à 1200°C , la cristallisation en mullite s'accompagne d'une mise en solution totale du fer.

3) Échantillons C 1 et C 2.

Les résultats sont indiqués dans le tableau III et sur les figures 5 et 6.

Les spectres Mössbauer conduisent alors à la composition suivante pour l'échantillon C 1 :

— 47 % du fer sous forme d'hématite cristallisée substituée à 20 % par des impuretés ;

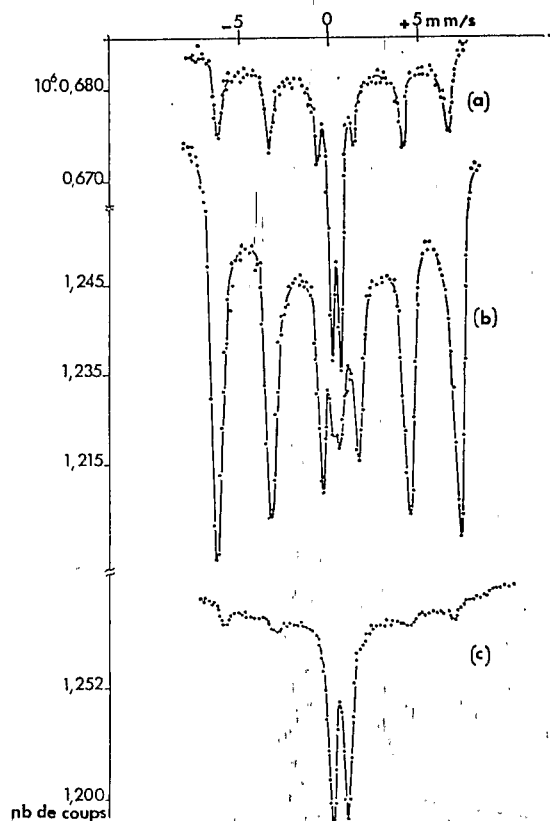


FIG. 5. — Spectres Mössbauer pour l'échantillon C 1.

- a) à la température ambiante ;
- b) à la température de l'azote liquide ;
- c) après recuit à 1200°C .

— 41 % du fer sous forme d'hématite microcristalline ($d < 80 \text{ \AA}$). L'ensemble de l'hématite correspond à 7,04 g % de Fe_2O_3 ;

— 12 % du fer en substitution de l'aluminium dans le réseau de la kaolinite (sites octaédriques), soit 0,96 g % de Fe_2O_3 équivalent devant normalement correspondre à 1 g % de Fe_2O_3 équivalent dans l'échantillon déferrifié C 2.

L'ensemble de cette analyse est d'ailleurs en

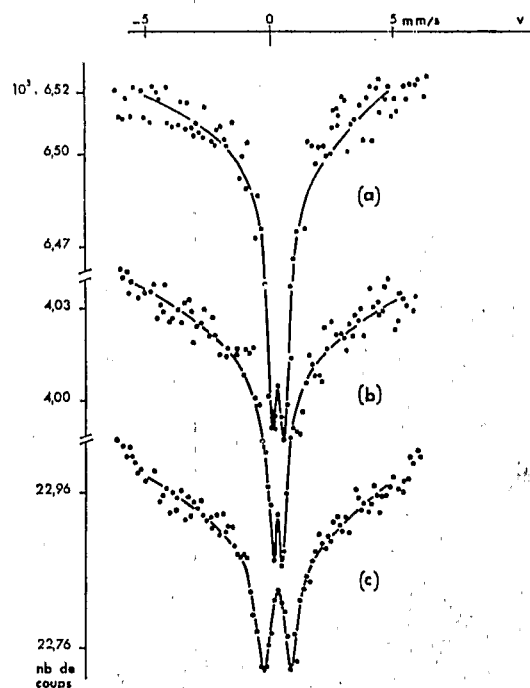


FIG. 6. — Spectres Mössbauer pour l'échantillon C 2.

- a) à la température ambiante ;
- b) à la température de l'azote liquide ;
- c) après recuit à 1200°C .

parfait accord avec l'analyse chimique qui donne 8 % et 1 g % de Fe_2O_3 , équivalent respectivement pour C 1 et C 2.

Malheureusement, l'analyse Mössbauer de l'échantillon C 2 laisse apparaître une anomalie importante : le spectre ne présente qu'une seule composante à deux pics dont la fraction d'effet, en nette augmentation par rapport à celle de C 1 (voir spectres fig. 5 b et 6), correspondrait à une concentration apparente du fer de substitution dans la kaolinite égale à environ 1,7 g % de Fe_2O_3 équivalent dans C 2.

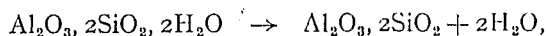
Le second traitement plus énergique de déferrification augmente d'ailleurs encore cette concentration apparente qui passe à 2,2 g % de Fe_2O_3 équivalent. Ce comportement ne peut être expliqué que par une *altération assez profonde du réseau même de la kaolinite au cours des traitements de déferrification*. Cette altération s'accompagnerait d'une variation sensible du coefficient f de Lamb-Mössbauer, entraînant ainsi l'augmentation mesurée de la fraction d'effet surestimant la substitution en fer. Une telle altération a déjà été observée pour plusieurs minéraux argileux (Yassoglou *et al.*, 1969 ; Malathi *et al.*, 1969-1971) et se trouve confirmée par l'observation des produits recristallisés en mullite : alors que C 1 R ne donne rien de particulier (produit homogène, doublet Mössbauer classique : fig. 5 c), l'échantillon C 2 R se sépare spontanément par recuit en deux phases de couleurs différentes (grise et blanche) donnant deux doublets Mössbauer voisins. On peut éga-

lement noter que, pour C 1, le recuit ne met pas tout le fer en solution dans la mullite comme il a déjà été vu pour A 1 ; mais ici, le résidu apparaît sous forme d'oxyde Fe₂O₃ substitué pour une fraction de 19 % du fer total.

4) Analyse thermique par effet Mössbauer de l'échantillon C 2.

L'étude consiste ici à effectuer des recuits successifs de une heure à température variant entre l'ambiante et 1200° C et à prendre le spectre Mössbauer de l'échantillon après chaque recuit.

recuit et la figure 8 représente les variations de l'écart du doublet, de sa position et de la fraction d'effet avec la température. Les transitions vers 550° C et 980° C sont clairement mises en évidence, la première correspondant à la réaction de déshydroxylation :



et la seconde à la cristallisation en mullite et cristobalite :

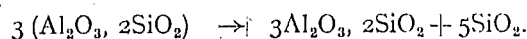


TABLEAU IV.

Température de recuit	2 ε (mm/s)	δ (mm/s)	% effet	Γ (mm/s)
Ambiante	0,461	0,361	1,91	0,36
400° C	0,451	0,338	1,67	0,44
550° C	1,344	0,381	0,95	0,60
700° C	1,447	0,366	1,08	0,53
850° C	1,456	0,362	1,18	0,54
1000° C	0,978	0,282	2,17	0,49
1100° C	0,902	0,282	2,20	0,41
1240° C	0,958	0,329	1,96	0,41

Le tableau IV rassemble les données numériques ainsi obtenues. La figure 7 donne une idée de l'évolution du spectre avec la température de

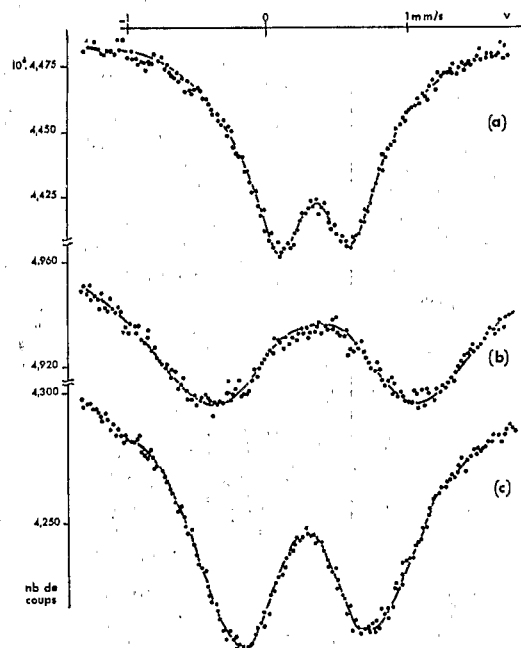


FIG. 7. — Spectres Mössbauer de C 2 recuit.
 a) non recuit ;
 b) recuit à 700° C ;
 c) recuit à 1100° C.

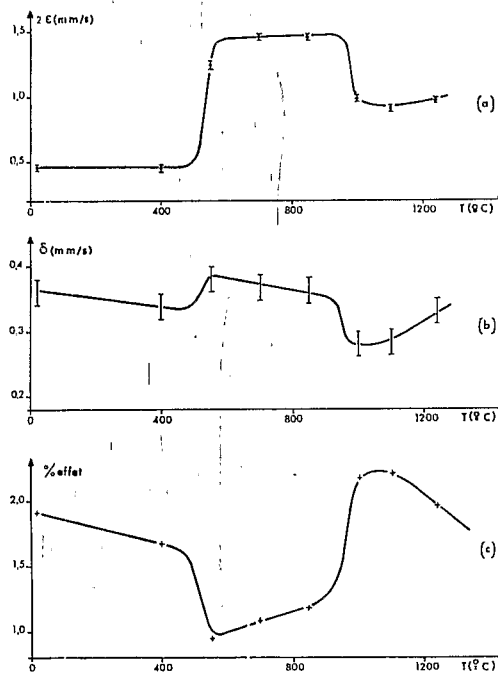


FIG. 8. — Variation de 2 ε (a), δ (b) et % effet (c) avec la température de recuit.

Ces variations traduisent bien ce qui se passe autour des atomes de fer substituant l'aluminium. La déshydroxylation laisse un environnement très désorganisé et lacunaire, ayant un coefficient d'effet

sans recul qui se trouve donc diminué ; des distorsions locales nombreuses et variées expliquent l'accroissement de l'effet quadropolaire et l'élargissement des pics. A la cristallisation en mullite, les lacunes s'éliminent en grande partie et le réseau redevient très cohérent, d'où l'accroissement du pourcentage d'effet Mössbauer. La symétrie locale, quoique plus basse que dans la kaolinite, est également restaurée comme l'indique la diminution de 2ε et de la largeur des raies. Les faibles variations de déplacement isomérique correspondent à un affaiblissement des liaisons à 550° C et à un renforcement à 980° C.

Le fait que le fer de C 2 soit sensible aux transformations du réseau de la kaolinite prouve en tout cas qu'il est bien intégré à ce dernier sous forme d'impuretés substitutionnelles.

DISCUSSION. CONCLUSION.

L'étude des différents échantillons de kaolinite par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence de fer existant sous deux aspects fondamentalement différents :

- une fraction sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes simplement fixés en surface du minéral ;
- une fraction intimement liée à la kaolinite sous forme de substitution dans les sites octaédriques.

La première fraction est sous forme microcristalline ($\bar{d} \sim 100 \text{ \AA}$) tant que la teneur en fer reste assez faible (voir échantillon B 1) et est partiellement cristallisée dans le cas contraire (voir échantillons C 1 et A 1).

La seconde fraction ne semble pas être liée à la teneur en fer globale, mais paraît devoir se saturer : 1,8 g % de Fe_2O_3 équivalent pour A, 1,7 g % pour B, et 1 g % pour C, alors que les teneurs globales initiales sont respectivement 12,3 et 8 g %. Cette seconde fraction est donc partie intégrante d'un composé mixte du type $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec x de l'ordre de 0,035, 0,030 et 0,022 respectivement pour les échantillons A 1, B 1 et C 1.

Le traitement de déferrification par action de l'oxalate d'ammonium sous rayons ultraviolets, en principe efficace et ne devant pas altérer la kaolinite, s'est avéré non totalement efficient (échantillons A) ou encore susceptibles de modifier la cohésion du réseau de la kaolinite (échantillons C).

En fait, il semble bien que le comportement des kaolinites vis-à-vis d'un traitement de déferrification dépende au départ de la teneur en fer, bien sûr, mais aussi d'éventuels écarts à la stoechiométrie ; il se pourrait d'ailleurs que les deux effets ne soient pas totalement indépendants. En effet, on remarque en premier lieu que l'échantillon B 1 contenant peu de fer est déferrifié sans problème, les oxydes étant totalement éliminés sans que le réseau de la kaolinite apparaisse comme perturbé.

Par contre, les échantillons A 1 et C 1 contenant respectivement environ trois et quatre fois plus de fer que B 1 sont, ou bien imparfaitement déferrifiés (A 2) en ce sens qu'une partie des oxydes ou hydroxydes y restent fixés, ou bien voient le réseau de la kaolinite assez profondément perturbé (C 1) au point qu'il n'est plus possible de déterminer des concentrations réelles par spectrométrie Mössbauer sur le produit déferrifié. Or, l'examen du tableau I donnant la composition des échantillons étudiés permet de relier le comportement mis en évidence par effet Mössbauer à l'existence probable de défauts de structure. En effet, compte tenu des proportions relatives en Al_2O_3 et SiO_2 fournis par l'analyse chimique ainsi que des taux de substitution de la kaolinite et des oxyhydroxydes fournis par la spectrométrie Mössbauer, on déduit facilement que les matériaux étudiés sont déficitaires en alumine ; le calcul de cette déficience t (tableau V) renseigne sur la fraction de couches octaédriques lacunaires.

On remarque que :

TABLEAU V

	ÉCHANTILLONS					
	A 1	A 2	B 1	B 2	C 1	C 2
$t \%$	8	8	2,5	4	2,5	5,4

a) La déferrification n'augmente pas le nombre de sites lacunaires en Al_2O_3 dans le matériau A. Mais le taux $t = 8 \%$ est ici le plus élevé de tous, en corrélation avec le fait que le produit de départ est très ferrifère. Aussi, il se pourrait bien que le fer résistant au traitement initial de déferrification corresponde à certain feuillet octaédrique complètement remplacé par des « feuillets » Fe_2O_3 , situé en insertion entre deux feuillets tétraédriques appartenant à deux grains de kaolinite faiblement désorientés l'un par rapport à l'autre ; il suffirait ainsi que un peu plus d'un feuillet octaédrique sur cent soit « complètement ferrifère » pour expliquer l'excès de fer dans A 2 après déferrification ;

b) les échantillons B 1 et C 1, faiblement lacunaires comparativement à A 1, ne doivent pas posséder (ou peu) cette variété de fer et sont complètement débarrassés des oxydes ou hydroxydes par le traitement à l'oxalate d'ammonium ;

c) l'échantillon C 2 qui a subi une déferrification importante voit le nombre de ses sites lacunaires octaédriques augmenter très sensiblement, ce qui correspond bien à une altération importante du réseau de la kaolinite ainsi que l'indique la spectroscopie Mössbauer ; il pourrait y avoir un rassemblement des atomes de fer de substitution.

Il faut noter enfin que l'idée de « feuillet Fe_2O_3 »

en adsorption entre deux feuillets tétraédriques dans le cas de l'échantillon A 1 serait bien compatible avec l'existence des atomes de fer en substitution du silicium dans le produit recristallisé en mullite, comme il semble bien apparaître sur le spectre Mössbauer du produit recuit (fig. 1 c dans le tableau III).

L'ensemble de ces résultats montre quels types de renseignements peuvent être apportés par la

spectrométrie Mössbauer dans le domaine de la connaissance des sols, en complément des méthodes classiques d'analyses. Il a été en particulier possible, au cours de ce travail, de préciser les combinaisons chimiques où était engagé le fer et de mettre en évidence l'existence de produits de substitution dont on a pu calculer le taux.

Manuscrit reçu le 28 juin 1973.

Accepté pour publication le 12 novembre 1973.

BIBLIOGRAPHIE

- BIAIS, R., BONNEMAYRE, A., DE GRAMONT, X., MICHEL, M., GIBERT, H. et JANOT, Ch. (1972). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 308.
- DUNCAN, J.-F., MACKENZIE, K. J. D. et STEWARD, D. J. (1967). — *Symposia of the Faraday Society*, 1, 103.
- HELSEN, J., SCHMIDT, K., CHAKUPURACAL, Th., COUSSEMENT, R. et LANGOUCHE, G. (1972). — *Bull. Group. fr. Argiles*, 24, 165.
- HERZENBERG, C. L. (1970). — Dans : « Mössbauer Effect Methodology ». I. J. Gruverman Ed., New York, Plenum Press, 5, 209.
- JANOT, Ch. (1972). — *L'effet Mössbauer et ses applications*. Paris, Masson.
- JANOT, Ch., GIBERT, H., DE GRAMONT, X. et BIAIS, R. (1971). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 94, 367.
- MALATHI, N., PURI, S. P. et SARASWAT, I. P. (1969). — *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 680.
- MALATHI, N., PURI, S. P. et SARASWAT, I. P. (1971). — *J. Phys. Soc. Japan*, 31, 117.
- MALDEN, P. J. et MEADS, R. E. (1967). — *Nature, G. B.*, 215, 844.
- POIRSON (1967). — Thèse, Nancy.
- SCHROEER, D. (1968). — *Physics Letters, Netherl.*, 27 A, 507.
- SHINJO, T. (1966). — *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 917.
- SPRENKEL-SEGEL, E. L. et HANNA, S. S. (1966). — Dans « Mössbauer Effect Methodology ». I. J. Gruverman Ed., 2, 113, New York, Plenum Press.
- STAINMESSE, J.-P. (1967). — *Rapport O. R. S. T. O. M.* 112 p. Centre de Dakar.
- TOBIAS, C. (1965). — *Rapport O. R. S. T. O. M.*, 113 p. Centre de Dakar.
- WEAVER, C., WAMPLER, J. et PECUIL, T. (1967). — *Science, U. S. A.*, 156, 504.
- YASSOGLU, N. J. et PETERSON, J. B. (1969). — *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, 967.