

L'HALLOYSITE' BLANCHE RICHE EN FER DE VATE (VANUATU). HYPOTHESE D'UN EDIFICE INTERSTRATIFIE HALLOYSITE-HISINGERITE

P. QUANTIN, A. J. HERBILLON*, C. JANOT† ET
G. SIEFFERMAN

ORSTOM, Services Scientifiques Centraux, 70-74 route d'Aulnay, F-93140 Bondy, France, *Section de Physico-chimie Minérale du Musée Royal de l'Afrique Centrale et Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique, et †Institut Max von Laue-Paul Langevin, Grenoble, France

(Received 17 January 1984)

RESUME: L'argile blanche en provenance du sol ferrallitique dérivé de matériaux pyroclastiques de Vate (Vanuatu) possède un rapport moléculaire $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ proche de 2, est riche en fer (~7% Fe_2O_3) et se présente sous forme de fines lamelles irrégulières et parfois froissées. Sous l'effet de tout traitement de déshydratation, l'espacement basal de cette argile passe progressivement de 10 Å vers 7 Å. Toutes ces caractéristiques permettraient son identification comme halloysite (10 Å) ferrifère hydratée. Cependant, les spectres de diffraction des rayons X de cette argile déshydratée puis déshydroxylée ne correspondent pas à ceux que l'on obtient pour une halloysite 'normale'. Ils révèlent plutôt la présence d'un édifice interstratifié 1:1/2:1 où le minéral 2:1, présent à raison de 20% environ, est dioctaédrique. En outre, la CEC de ce matériau (~44 mEq/100 g à pH 4) est anormalement élevée pour un minéral 1:1. Par spectroscopie Mössbauer, on établit que la quasi-totalité du fer présent dans cet échantillon doit être localisée en position octaédrique au sein d'un phyllosilicate. Comme ce fer est ferrique, son inclusion dans la couche octaédrique d'un minéral 1:1 ne pourrait justifier l'importante charge négative permanente que porte cette argile. En réalité, toutes les propriétés reconnues pour ce matériau justifient son identification comme minéral interstratifié de 80% environ d'halloysite et de 20% de smectite ferrifère. Certaines particularités des spectres d'infrarouge, notamment l'absence des bandes à 3560 et 820 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation des hydroxyles de la nontronite, suggèrent que la smectite ferrifère incluse dans l'édifice interstratifié pourrait être une hisingerite dioctaédrique.

ABSTRACT: The white clay mineral described here was found in the bottom horizon of a ferrallitic soil derived from pyroclastic rocks in Forari, New Hebrides. It showed an $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ molecular ratio close to two, was iron-rich (~7% Fe_2O_3) and formed thin, irregular and sometimes crumpled lamellae. On drying, the basal spacing shifts progressively from 10 to 7 Å. The above properties would thus identify it as a hydrated (10 Å) 'iron-rich' or 'ferrihalloysite'. However, the X-ray diffraction patterns of the clay subjected to either severe dehydration or dehydroxylation treatments did not correspond exactly to those for 'normal' halloysites. Rather, they revealed the presence of an interstratified mineral, where the 2:1 component was dioctahedral and accounted for ~20% of the total sample. Further the CEC of this clay was abnormally high (~44 mEq/100 g at pH 4) for a 1:1 phyllosilicate: Mössbauer spectroscopy showed that most of the iron present was localized in the octahedral sites of a clay mineral framework and that this iron was exclusively ferric. Its assignment, therefore, to the octahedral sheet of a 1:1 clay mineral did not account for the important negative charge shown by this material. All the properties listed indicate that it is a mixed-layer clay composed of halloysite (~80%) and iron-rich smectite (~20%) components. Some peculiarities observed in the IR spectra, namely the absence of the 3560 and 820 cm^{-1} OH stretching and bending vibration bands characteristic of a nontronite, suggest that the iron-rich smectite present in the interstratified clay could be a dioctahedral hisingerite.

Fonds Documentaire ORSTOM



010011325

© 1984 The Mineralogical Society

Fonds Documentaire ORSTOM

Cote: B*11325 Ex: 1

A diverses reprises, la littérature semble accrédi- ter l'hypothèse que certaines halloysites hydratées (halloysite 10 Å), et par conséquent les métahalloysites (halloysite 7 Å) qui en dériveraient par déshydratation spontanée, pourraient accommoder dans leur réseau plus d'éléments étrangers et porter une charge négative d'origine structurale plus élevée que les kaolinites. Grim (1968), par exemple, tout en remarquant que l'origine de cette charge élevée reste obscure, cite pour l'halloysite 10 Å des valeurs de CEC jusqu'à quinze fois supérieures à celles caractérisant certaines kaolinites. De même, Weaver & Pollard (1973) mentionnent l'existence de 'ferrihalloysites' et font une comparaison entre ces minéraux et l'halloysite tabulaire décrite par Kunze & Bradley (1964). Ce dernier minéral 1:1 tout comme l'halloysite lamellaire de Wada & Mizota (1982) sont caractérisées par une haute teneur en fer structural (~8% Fe₂O₃) et une charge négative (~50 mEq/100 g) extrêmement élevée pour des minéraux 1:1. Dans les deux cas, cette charge négative est justifiée par la présence hypothétique de Fe^{II} en position octaédrique. Tazaki (1982) également rapporte l'existence d'halloysites riches en fer et associe la haute teneur en cet élément à une morphologie particulière, en lamelles froissées, de ces halloysites.

Le matériau argileux riche en halloysite qui est l'objet de la présente étude se présente aussi sous forme de fines lamelles parfois froissées, est également riche en fer structural et développe une charge négative anormalement élevée pour un minéral 1:1. Dans cet article, on se propose de démontrer que ces deux dernières propriétés ne sont pas dues à l'halloysite *per se* mais aux minéraux smectitiques ferrifères qui la contaminent*.

ORIGINE ET CONDITIONS DE GISEMENT

Le matériau argileux étudié provient de l'île Vaté (Vanuatu, ex-Nouvelles-Hébrides), à proximité de Forari. La couleur blanche (presque pure) de cette argile contraste fortement avec le rouge du sol ferrallitique qui la surmonte. Elle constitue une couche subhorizontale épaisse de 10 cm environ, qui fait transition entre le sol et le tuf volcano-sédimentaire pliocène du substratum. Cette couche argileuse blanche est ourlée à son sommet d'un horizon tacheté (taches rouges d'oxydes de fer) et d'un horizon noirâtre, irrégulier et induré par des oxydes de manganèse, en nodules et encroûtements foliacés. La même argile blanche est observée en poches discontinues, à plus grande profondeur, dans les fentes du tuf en voie d'altération. Des veines semblables d'argile blanche de même nature sont souvent observées dans les fentes de basalte altéré, à la base des sols ferrallitiques rouges de l'île Erromango, dans le même archipel.

Soumis à un climat équatorial sans saison sèche (Tm: 24°C, Pm: 3000 mm/an), le sol ferrallitique de Forari, et la couche d'argile blanche qu'il recouvre, sont saturés en eau en permanence. A l'état naturel, l'argile blanche est toutefois la partie du profil la plus hydratée; elle contient une quantité d'eau égale à 1.5 fois son poids sec. Le pH (H₂O) de l'argile blanche est acide (4.5) et même un peu plus que le sol qui le surmonte (pH ~5); les deux sont en effet fortement désaturés en cations échangeables S/T ~10 à 30%). Notons déjà que par sa couleur, ses conditions de gisement, sa formation à partir de matériaux pyroclastiques, cette couche d'argile blanche présente une analogie certaine avec les veines

* Des résultats et interprétations préliminaires concernant ce travail ont déjà été présentées oralement à diverses occasions: Quantin & Siefferman 1975: communication à la Conférence Internationale des Argiles (Mexico); Quantin & Janot 1976: communication à la réunion du Groupe Français des Argiles (Paris); Quantin et al. 1981: communication à la Conférence Internationale des Argiles (Pavie et Bologne).

d'argiles blanches halloysitiques décrites à plusieurs reprises par des auteurs japonais (Nagasawa, 1978) et avec celles que l'on peut observer dans d'autres régions volcaniques (notamment aux Antilles Françaises, en Equateur et aux Iles Canaries).

RESULTATS

Analyses chimiques

Les résultats de l'analyse élémentaire totale, rapportés au Tableau 1, indiquent que les compositions du matériau brut et de la fraction inférieure à 2 μm sont très voisines. Après séchage à l'air ils demeurent très hydratés. Ils sont constitués principalement de silice et d'alumine; mais ils contiennent aussi de fortes teneurs en Fe_2O_3 . Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ voisin de 2.4 est plus élevé que celui des argiles 1:1 normales. Cependant le rapport molaire $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ est, lui, très proche de 2, comme dans le cas des 'ferrihalloysites' rapportées par Weaver & Pollard (1973). En outre, il y a un peu de MgO non échangeable et qui est donc probablement structural.

Diffraction des rayons X

La fraction inférieure à 2 μm , extraite du matériau brut conservé à l'état humide, donne le spectre reproduit à la Fig. 1a. Sur ce spectre, les raies proches de 10 et de 3.3 Å ainsi que les larges bandes *hk* à 4.4 et 2.5 Å sont caractéristiques de l'halloysite hydratée. Toutefois, le spectre montre aussi la présence de faibles réflexions à 12 et 17 Å qui ne peuvent être attribuées à ce minéral.

Après déshydratation à l'air (Fig. 1b) puis à 105°C (Fig. 1c), les spectres confirment le caractère halloysitique de l'argile. En effet, la déshydratation est accompagnée par le glissement progressif de la réflexion 001 de 10 vers 7 Å et par le renforcement de la réflexion 002 à 3.5 Å environ. Cependant, même après une déshydratation prolongée à 300°C (Fig. 1d), c'est-à-dire après un traitement qui, lorsqu'il est appliqué à une halloysite, conduit à l'obtention d'une réflexion 001 symétrique centrée sur 7.2 Å, le spectre obtenu reste particulier: à la Fig. 1d, la réflexion 001 reste très asymétrique vers les petits angles et son centre de gravité se situe à une valeur anormalement élevée pour un minéral 1:1. La réflexion 002 par contre apparaît à la valeur attendue (3.56 Å).

Après le traitement thermique susceptible de provoquer la déshydroxylation de l'halloysite, c'est-à-dire à 500°C ou même à 600°C (Fig. 1e), le spectre obtenu est à nouveau singulier. Si toute trace de l'halloysite a disparu, les réflexions *hk* à 4.4 et 2.5 Å persistent et, simultanément, apparaît une bande de diffraction centrée sur 11 Å environ.

Microscopie et diffraction électroniques

Les formes observées en microscopie électronique à transmission (Fig. 2), sont assez inhabituelles pour une halloysite, les plus connues étant tubulaires et glomérulaires. En effet, l'échantillon déferrié (Fig. 2a) montre des amas de lamelles 'froissées', qui rappellent par leur contraste et leur bord enroulé un faciès fréquent des beidellites ferrifères. Cependant, l'échantillon non traité (Fig. 2b) présente aussi un nombre considérable de figures planes, irrégulières mais peu froissées. Un microdiffraction électronique sur l'une de ces plaquettes a fourni les principales réflexions (*hk*) suivantes (Fig. 2c): 4.44 Å (020); 2.56 Å (130); 1.69 Å (150); 1.50–1.49 Å (060). Le dédoublement de la réflexion 060, qui

TABLEAU I. Composition chimique et quelques propriétés de l'argile blanche.

a. Composition élémentaire totale

	Brut *	< 2 μm	
		*	†
SiO ₂	38.66	36.97	46.30
Al ₂ O ₃	27.62	26.19	32.81
Fe ₂ O ₃	5.87	7.48	8.61
FeO	tr.	tr.	—
TiO ₂	1.11	0.81	—
MnO ₂	0.25	0.02	—
CaO	0.03	0.01	0.01
MgO	0.22	0.18	0.22
K ₂ O	0.01	0.01	0.01
Na ₂ O	0.07	0.03	0.04
P ₂ O ₅	0.07	0.14	—
Perte au feu	25.83	28.65	—
H ₂ O ⁺ α	—	14.60	—
H ₂ O ⁺ β	—	—	12.00
H ₂ O ⁻	14.42	14.05	—
Résidu	0.39	0.36	—
Σ	100.13	100.85	100.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol.	2.38	2.40	2.40
SiO ₂ /(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) mol.	2.10	2.03	2.05

b. Autres propriétés

	Brut
pH (H ₂ O)	4.5
S. spé. m ² /g	164
H ₂ O initial‡	147.07
H ₂ O sec-air‡	16.85
Mat. organique‡	0.23
Bases échangeables	
Ca mEq/100 g	1.78
Mg	3.45
K	0.02
Na	0.71
Somme	5.97
CEC (pH 7)	50.7
Taux saturation †	11.8

* En %, séché-air.

† < 2 μm , anhydre normalisé, sans impuretés (résidu insoluble, TiO₂, MnO₂, P₂O₅, et 0.7% de Fe₂O₃ déduit de Fe₂O₃ total, comme oxyde libre).H₂O⁺ α valeur entre 105°C et 1000°C.H₂O⁺ β valeur déterminée par thermogravimétrie, correspondant au départ des OH structuraux.

‡ En % de sol séché à 105°C.

peut être également observée sur les diagrammes de diffraction de rayons X, suggère que cette argile est constituée de deux phases dioctaédriques, dont l'une, responsable de la valeur d à 1.50 Å, est probablement plus ferrifère que l'autre.

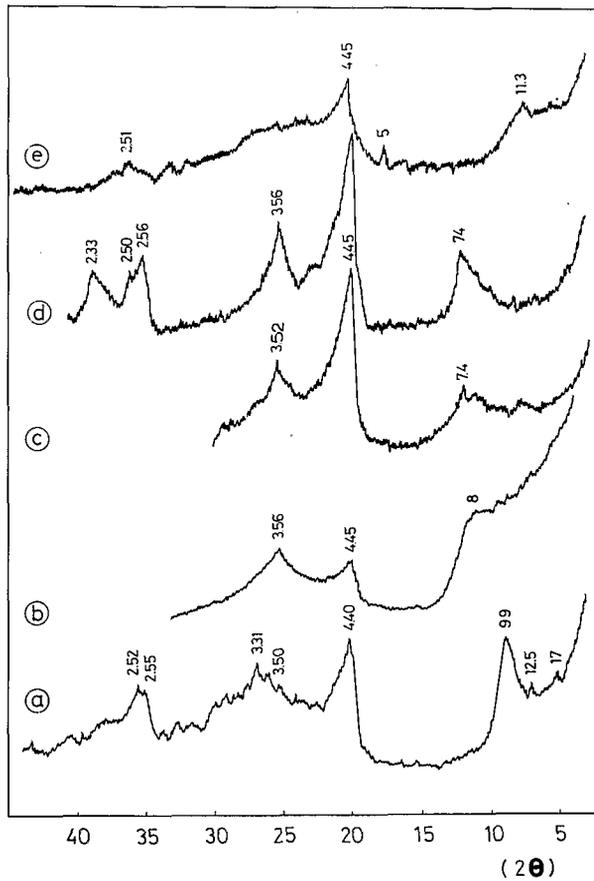


FIG. 1. Diffractogrammes de rayons-X ($\text{Cu-K}\alpha$) sur la fraction $< 2 \mu\text{m}$. (a) Hydratée 'naturelle'. (b) Séchée à l'air. (c) Séchée à 105°C . (d) Chauffée à 300°C pendant 4 heures. (e) Chauffée à 600°C pendant 2 heures.

Spectroscopie infrarouge

Dans le domaine spectral $3800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3a, b et c), un traitement thermique modéré de l'échantillon dans le spectrographe, en provoquant l'élimination de la large bande due aux vibrations d'élongation de l'eau, conduit à une meilleure résolution des vibrations d'élongation des hydroxyles structuraux et permet à nouveau une identification non ambiguë de l'halloysite.

En bon accord avec les spectres d'halloysites déshydratées publiés par Anton & Rouxhet (1977), l'halloysite présente dans notre échantillon est caractérisée par deux bandes de vibration d'intensité presque égales et situées respectivement à 3690 cm^{-1} (hydroxyles externes) et 3625 cm^{-1} (hydroxyles internes) environ. Ce rapport d'intensité ainsi que l'absence de toute vibration dans le domaine spectral situé entre ces deux bandes principales distinguent clairement l'halloysite déshydratée des kaolinites même désordonnées. Sur le flanc droit de la bande basse fréquence de l'halloysite, le spectre (Fig. 3b) présente cependant un épaulement notable (3600 cm^{-1} environ) qui persiste après un traitement prolongé de déshydratation (Fig. 3c). Il est donc peu probable que cet épaulement puisse

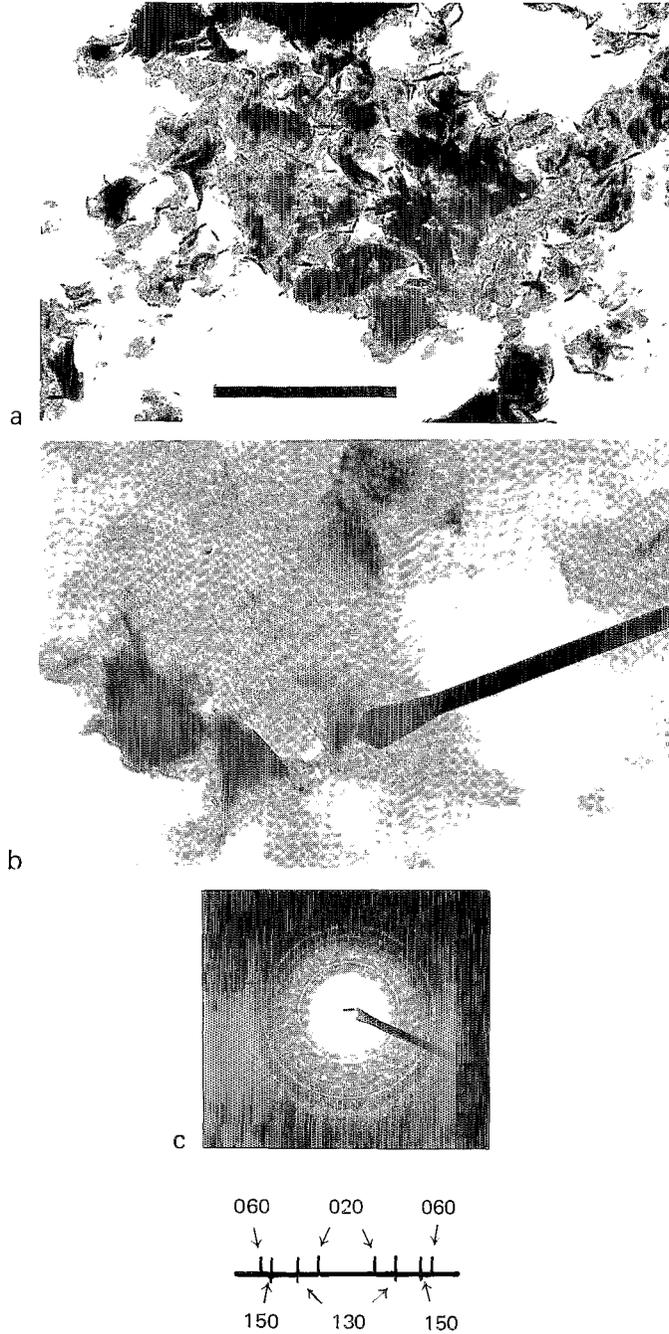


FIG. 2. Microscopie et diffraction électronique. (a) Fraction $< 2 \mu\text{m}$, traitée par HCl 2 N: aspect de lamelles froissées. (barre = $1 \mu\text{m}$). (b) Fraction $< 2 \mu\text{m}$ sans traitement: lamelles planes et peu froissées (barre = $0.5 \mu\text{m}$). (c) Diagramme de diffraction sur (b).

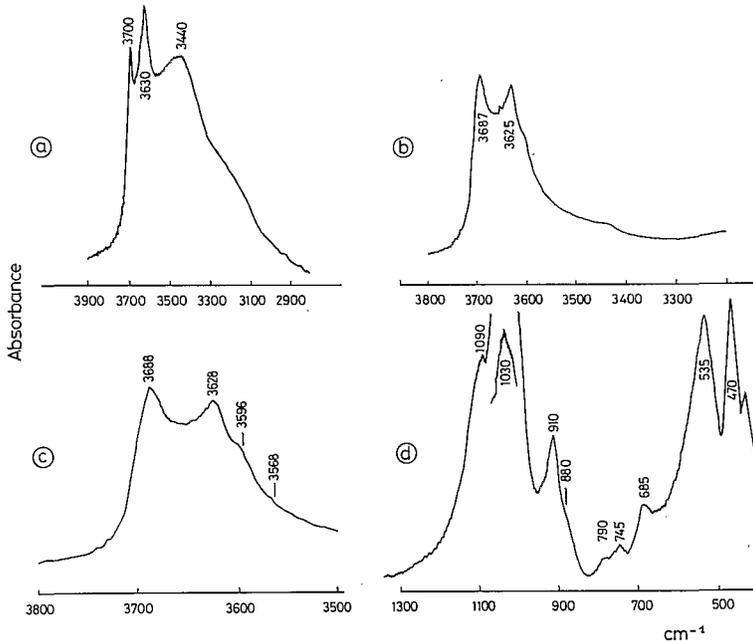


FIG. 3. Spectres d'infrarouge de la fraction $< 2 \mu\text{m}$. (a) Echantillon séché à l'air. (b) Echantillon déshydraté après mise sous vide pendant une nuit suivi d'un traitement à 80°C pendant 2 h sous vide dynamique. (c) Echantillon (b) après prolongement du traitement de déshydratation (140°C pendant 5 h sous vide dynamique). (d) Echantillon séché à l'air.

être attribué à une vibration d'élongation des hydroxyles d'halloysite perturbés par des molécules d'eau interlamellaires comme l'a proposé Yariv (1975) pour d'autres minéraux 1:1 expansés, puis déshydratés. Par contre, ce domaine de fréquences est assez voisin de celui des vibrations d'élongation des hydroxyles structuraux de certaines smectites dioctaédriques alumino-ferrifères. Par exemple, la montmorillonite ferrifère de Woburn (Farmer, 1974) et la nontronite alumineuse de Washington (Goodman *et al.*, 1976) présentent toutes deux une bande de vibration d'élongation centrée à 3580 cm^{-1} environ.

Dans le spectre $1200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3d), toutes les bandes caractérisant une halloysite sont également présentes et elles montrent des intensités relatives en bon accord avec celles bien connues pour ce minéral. Cependant, la bande à 910 cm^{-1} , due à la déformation des OH liés à Al dans l'halloysite, est flanquée d'un épaulement à 880 cm^{-1} qui est normalement absent pour un tel minéral, mais qui a cependant été observé dans les 'ferrihalloysites' étudiées par Kunze & Bradley (1964) et par Wada & Mizota (1982). Notons cependant que, dans les smectites alumino-ferrifères aussi, cette même fréquence donne lieu à une bande attribuable aux vibrations d'élongation des hydroxyles liés à un couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--Al}$ en position octaédrique (Farmer, 1974; Goodman *et al.*, 1976).

Spectroscopie Mössbauer

L'interprétation des différents spectres Mössbauer enregistrés, à différentes températures, sur l'échantillon brut, non traité, puis prétraité thermiquement, est résumée au

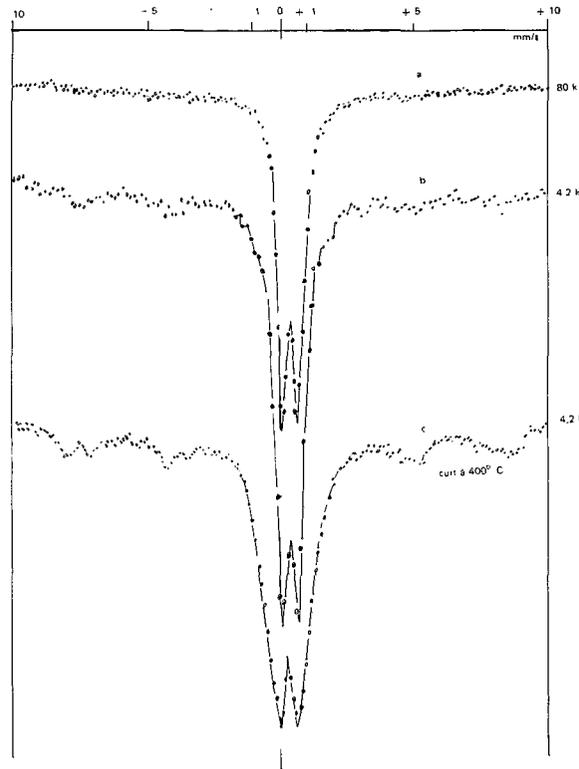


FIG. 4. Spectres Mössbauer. (a) Echantillon brut: spectre enregistré à 80K. (b) Echantillon brut: spectre enregistré à 4.2K. (c) Echantillon brut recuit à 400°C: spectre enregistré à 4.2K.

TABLEAU 2. Spectrométrie Mössbauer sur l'argile blanche de Vate, résultats.

Traitement	Température K	Paramètre du spectre doublet (mm/sec)				Sextuplet H_I , kOe	Localisation du fer, % Fe total		
		ΔE_Q	δ	Γ	Fe ^{III}				
					Fe ^{II}		Octaédrique et silicaté	Oxy-hydroxyde	
Naturel brut	293	0.54	0.38	0.24	néant	traces	≥90%	8-10% mal défini de petite taille (<40Å)	
	80	0.54	0.44	0.25	néant				
	4.2	0.54	0.41	0.25	très faible				
cuit	400°C	4.2	0.62	0.39	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 508^* \\ 467^* \end{array} \right\}$			
	570°C	293	1.32	0.36	0.68				néant

* Sextuplet faible, large, dédoublé.

Tableau 2. Quelques spectres sont aussi illustrés à la Fig. 4. Du tableau 2 ressortent deux données importantes: (a) le fer est quasi totalement à l'état Fe^{III}, (b) le fer est localisé dans la couche octaédrique d'un phyllosilicate. En effet, le spectre obtenu à 4 K sur l'échantillon cuit à 400°C ne montre qu'un très faible sextuplet, mal défini. Ceci permet d'affirmer qu'au

maximum 10% de fer de l'échantillon est à l'état d'oxydes et d'hydroxydes cryptocristallins, dont la taille des particules est $<40 \text{ \AA}$. En outre, ces oxydes ou hydroxydes pourraient être dans un état d'extrêmement faible cristallinité: le sextuplet n'apparaît en effet sur le spectre Mössbauer qu'après une cuisson à 400°C , c'est-à-dire après un traitement qui pourrait avoir induit la cristallisation de ces oxydes libres. Le reste du fer, au moins 90%, produit sur le spectre un doublet caractéristique dont les paramètres sont ceux de Fe^{III} dans la couche octaédrique d'une argile dioctaédrique, soit une argile 1:1 comme la kaolinite ferrifère (Janot *et al.*, 1973), soit une argile 2:1 comme la nontronite (Goodman *et al.*, 1976; Coey, 1980).

Détermination chimique du fer 'libre' et du fer silicaté

Le fait que le fer soit en majeure partie dans le réseau des phyllosilicates a été confirmé par des méthodes chimiques de dissolution différentielle ou sélective.

Courbes de dissolution différentielle. L'analyse des courbes de dissolution par différents réactifs, acides et alcalins, a montré, dans tous les cas, que seule une très faible part de l'aluminium et du fer est dissoute indépendamment de la silice des silicates et se trouve donc à l'état d'oxyhydroxydes libres et/ou d'ions hydroxylés échangeables (Quantin & Lamouroux, 1974; Quantin, 1984). Ceci apparaît très nettement lors du traitement de l'échantillon brut par les réactifs $\text{HCl } 4 \text{ N}$ et $\text{NaOH } 0.1 \text{ N}$ (à 100°C) alternés. La Fig. 5 représente la relation entre les valeurs relatives de Al et Fe dissous par rapport à celles de Si. Environ 5% du total de Al et de Fe (soit 1.6% Al_2O_3 et 0.35% Fe_2O_3) apparaissent sous une forme libre, rapidement soluble. Ensuite, le parallélisme entre la dissolution de Al et celle de Fe est presque parfait. En outre, la dissolution de Si est quasiment aussi rapide que celle de Al et Fe. Il est donc évident que la majorité de ces trois éléments est étroitement liée dans le réseau des phyllosilicates présents.

Extraits par des réactifs déferrifiants sélectifs. Les résultats des traitements de déferrification tant par le réactif dithionite-citrate-bicarbonate (Mehra & Jackson, 1960) que par le réactif de Tamm à l'obscurité (McKeague & Day, 1966) sont rapportés au Tableau 3. On y observe que le fer extrait par ces réactifs déferrifiants est toujours bien inférieur à 10% du fer total, ceci en excellent accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer (Tableau 2).

En outre, comme le réactif de Tamm peut aussi extraire sélectivement l'allophane (Russell *et al.*, 1981), la très faible quantité de silice passée en solution (Tableau 3) fournit une bonne indication que l'argile blanche de Vaté ne contient virtuellement pas d'allophane. Cette interprétation est aussi en accord avec l'allure de la courbe de dissolution de ce matériau en présence de $\text{HCl } 4 \text{ N}$ et de $\text{NaOH } 0.1 \text{ N}$ alternés (Fig. 5).

Mesures de capacité d'échange cationique

En accord avec la petite taille ($0.5\text{--}0.2 \mu\text{m}$) et la faible épaisseur ($\sim 100 \text{ \AA}$) des particules lamellaires observées en microscopie électronique, la surface spécifique externe (BET, N_2) de l'argile (Fraction $<2 \mu\text{m}$) est très élevée ($164 \text{ m}^2/\text{g}$). En raison de cette importante aire de surface externe, il convenait d'établir si la CEC mesurée à pH 7 ($\sim 50 \text{ mEq}/100 \text{ g}$, Tableau 1) devait être attribuée soit à des effets de 'valence brisée' soit encore à des sites d'échange permanents associés à des substitutions au sein des phyllosilicates présents. Les valeurs mesurées par échange avec le cation NH_4 à trois pH (pH 4, 7 et 9) (Quantin, 1982)

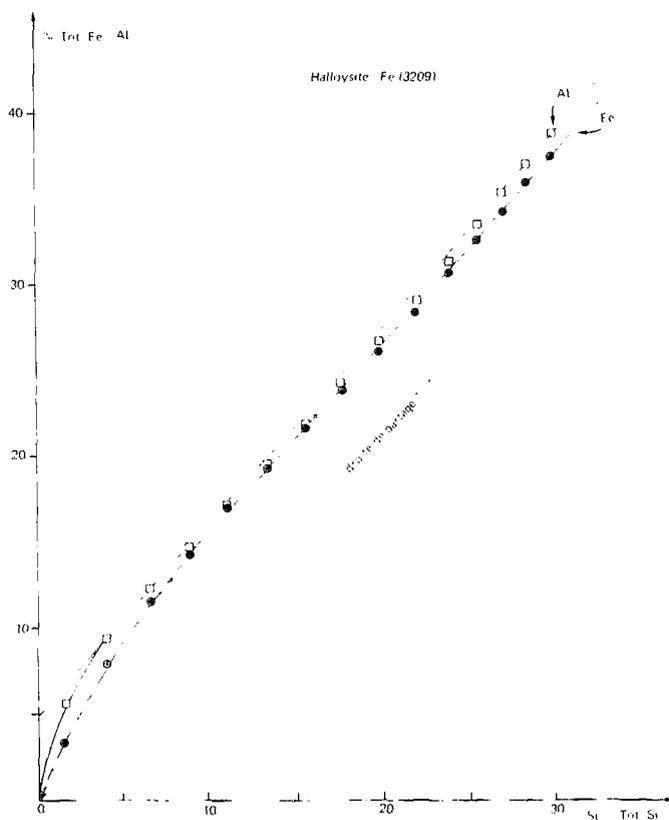


FIG. 5. Parallélisme de la mise en solution des éléments Si, Al et Fe lors de traitements par HCl 4 N et NaOH 0.1 N (à 100°C) alternés, du matériau brut.

TABLEAU 3. (a) Détermination du fer et de l'alumine 'libres', en % du poids sec (à 105°), par les réactifs de Tamm et DCB (dithionite-citrate-bicarbonate). (b) Détermination de la CEC à 3 pH, en mEq/100 g (en poids sec à 105°C).

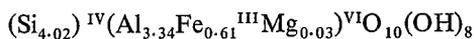
(a) Fe, Al 'libres', %				
Réactif oxyde	Tamm			DCB
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
<2 μm	0.32	1.13	0.11	0.67
brut	0.54	1.32	0.21	—
(b) Capacité d'échange cationique mEq/100 g				
pH	4	7	9	
brut	43.6	50.7	78.3	

montrent (Tableau 3b) qu'il y a certainement un effet de 'valence brisée' puisque la CEC à pH 9 est près du double de celle mesurée à pH 4. A ce dernier pH, cependant, la charge négative, très élevée encore (~44 mEq/100 g), est un indice sûr de l'existence de charges négatives d'origine structurale.

DISCUSSION

En dépit de diverses particularités, sur lesquelles nous reviendrons en détail plus loin, les résultats présentés ci-dessus établissent clairement que le constituant principal de l'argile blanche de Vaté est une halloysite. Cette identification, déjà suggérée par l'observation des spectres de diffraction de rayons X (réflexions à 10 et 3.3 Å dont la position se modifie après tout traitement de déshydratation (Fig. 1)) reçoit une confirmation non ambiguë lors de l'examen de ses spectres d'absorption dans l'infrarouge. Le domaine spectral correspondant aux vibrations d'élongation des hydroxyles structuraux (Fig. 3b et c) tout particulièrement, ne laisse aucun doute quant à la présence, en quantités importantes, de minéraux 1:1 dioctaédriques. De plus, l'absence dans ces spectres de toute vibration dans la gamme de fréquence 3670–3640 cm⁻¹ est une indication sûre que ce minéral 1:1 est une halloysite plutôt qu'une kaolinite (Farmer, 1974). Enfin, il est connu que la morphologie en lamelles de cette argile (Fig. 2) ne s'oppose pas à son identification comme halloysite. En effet, cet aspect, sans être habituel, n'est toutefois pas exceptionnel pour un minéral 1:1 doté de propriétés d'expansion (Souza Santos *et al.*, 1966; Nagasawa, 1978; Wilke & Schwertmann, 1978; Tazaki, 1978, 1982).

Donc, si l'on faisait momentanément abstraction d'autres particularités indiquant que l'halloysite n'est pas le constituant unique de cette argile, sa composition chimique (Tableau 1a) conduirait à l'identifier comme une halloysite très ferrifère. En effet, dans l'hypothèse où l'halloysite serait le constituant unique de ce matériau, sa formule cristallochimique, calculée sur la base d'une maille 1:1 déshydroxylée comportant 28 charges négatives dues à Si, Al, Fe et Mg (c'est-à-dire en négligeant les cations étrangers et les impuretés telles Mn, P et Ti) s'écrirait:



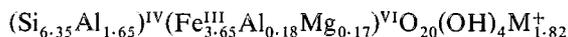
Cette formule serait alors semblable à celles que proposent Kunze & Bradley (1964), puis Wada & Mizota (1982), pour d'autres halloysites ferrifères, ou encore à celle calculée par Weaver & Pollard (1973) pour une halloysite très ferrifère d'Italie (d'après Bonatti & Galitelli, 1950).

En réalité, la formule cristallochimique proposée ci-dessus ne peut rendre compte de toutes les propriétés observées. Parmi celles-ci, la charge négative importante de l'argile 1:1 ne peut être justifiée par du Fe^{II} en position octaédrique, comme l'avaient supposé Kunze & Bradley (1964), puis Wada & Mizota (1982). En effet, dans ce matériau, sans traitement réducteur préalable, le fer est quasi totalement à l'état Fe^{III} et en position octaédrique (spectroscopie Mössbauer, Tableau 2 et Fig. 4). D'autre part, il convient de noter qu'en accord avec les observations de Brown & Dixon (1975), la séquence des spectres de diffraction de rayons X de la Fig. 1 font apparaître des caractères établissant que le minéral 1:1 présent est contaminé et très probablement en interstratification irrégulière avec un autre minéral argileux qui pourrait être une smectite. En effet, à 300°C (Fig. 1d), une interstratification irrégulière 1:1/smectite déplace la position de la réflexion 001 du minéral 1:1 vers les petits angles (Cradwick & Wilson, 1972). De plus, lorsque le

minéral 2:1 de l'édifice interstratifié est smectitique, il est constant (Herbillon *et al.*, 1981) qu'une bande de diffraction entre 10 et 14 Å se développe sur le spectre de diffraction de l'échantillon chauffé à une température supérieure à la température de déshydroxylation du minéral 1:1. Or, une telle bande, particulièrement bien marquée, apparaît à la Fig. 1c, où persistent aussi les bandes de réflexion *hk* caractéristiques d'un phyllosilicate résistant à ce type de traitement thermique.

Pour étayer l'hypothèse d'une interstratification 1:1/2:1 que suggèrent tant les spectres de diffraction de rayons X que l'existence d'une importante charge négative d'origine structurale (Tableau 3), nous avons tenté ci-dessous de déterminer la proportion et la composition des deux constituants présents. En vue d'initier cette démarche, le fer apparaissant à l'état d'oxydes libres (soit 10% du Fe₂O₃ présent, voir Tableaux 2 et 3) a été retranché de la composition chimique normalisée du Tableau 1. En outre, en l'absence de toute indication sur la composition exacte de l'halloysite, nous avons estimé que ce minéral avait la composition idéale des minéraux 1:1 dioctaédriques et par conséquent une charge négative d'origine structurale nulle. Enfin, le minéral 2:1 présent a été supposé parfaitement dioctaédrique et sa composition a donc été normalisée par référence à une maille contenant 12 cations structuraux.

Après approximations successives, le minéral interstratifié irrégulier 1:1/2:1 peut alors être défini par la présence de 77% d'halloysite théorique et par celle de 23% d'un minéral 2:1 correspondant à la formule anhydre suivante:



Ce mélange rend compte pour l'édifice interstratifié d'une charge négative permanente de 45 mEq/100 g, en bon accord avec les CEC mesurées tant à pH 7 (~51 mEq/100 g) qu'à pH 4 (~44 mEq/100 g). En outre, les proportions 77/23 sont compatibles avec le diagramme de diffraction X de l'échantillon déshydraté (Fig. 1d). En effet, selon Cradwick & Wilson (1972), une interstratification 1:1/2:1 dans de telles proportions déplace la première réflexion basale vers les grands angles de 0.25 Å environ (7.40 Å au lieu de 7.15 Å) tandis que son influence sur la position de la réflexion 002 est peu perceptible.

Malgré cet accord globalement correct des propriétés de l'argile, il faut noter que, sur la base de la formule cristallochimique présentée ci-dessus, le minéral 2:1 de l'édifice interstratifié apparaît alors singulier. En effet, alors que sa composition en couche octaédrique l'apparente à une nontronite, sa charge négative très élevée (1.82/maille), en majorité d'origine tétraédrique, l'apparenterait plutôt à une vermiculite qu'à une smectite. En outre, Russell (1982, communication personnelle) a vérifié expérimentalement qu'un mélange mécanique de 80% d'halloysite (Eureka) et 20% de nontronite (Garfield), dont la composition octaédrique est semblable à celle du minéral 2:1 calculée ci-dessus, livre un spectre d'infrarouge où l'on peut détecter sans ambiguïté la bande à 3560 cm⁻¹ de vibration d'élongation des OH et la bande à 820 cm⁻¹ de déformation des hydroxyles associés 2 Fe^{III} jointifs. Or, aucune de ces deux bandes, très caractéristiques des nontronites (Goodman *et al.*, 1976), n'est détectable sur les spectres présentés à la Fig. 2.

Deux types d'explication, probablement complémentaires, peuvent être proposées pour réconcilier ces observations. En premier lieu, on ne peut exclure qu'une certaine proportion du fer ferrique silicaté soit engagée dans la couche octaédrique du minéral 1:1. Par exemple, admettre pour l'halloysite un taux de substitution de Al par Fe^{III} de 4%, semblable à celui observé dans certaines kaolinites (Herbillon *et al.*, 1976), reviendrait à rendre le minéral 2:1 qui lui est associé plus alumineux et par là, à diminuer la probabilité

d'obtenir dans les spectres d'absorption d'infrarouge les bandes de vibration des OH associés à deux Fe^{III} jointifs; en revanche, ceci augmenterait la chance d'observer les vibrations liées aux hydroxyles associés à un groupe Al-Fe^{III} tels les épaulements qui apparaissent effectivement à 3600 cm⁻¹ et 880 cm⁻¹ (Fig. 2). Une seconde suggestion pour rendre compte de l'absence des vibrations OH associées à deux Fe^{III} jointifs sur les spectres infrarouge, consiste à apparenter le minéral 2:1 présent à une hisingérite dioctaédrique plutôt qu'à une nontronite. En effet, Kohyama & Sudo (1975) ont montré que, pour une composition octaédrique semblable, certaines hisingérites dioctaédriques dérivant de l'oxydation spontanée de saponites riches en fer ferreux possèdent significativement moins d'hydroxyles structuraux que les nontronites. En conséquence, et particulièrement si de tels minéraux étaient en mélange avec des argiles 1:1, leurs spectres d'infrarouge pourraient ne pas montrer les bandes de vibration OH caractéristiques des nontronites. A l'appui de cette explication, on peut encore remarquer que le contenu en Si tétraédrique (6.35 par maille) du minéral 2:1 tel qu'il a été calculé ci-dessus est beaucoup plus semblable à celui que Brigatti (1982) calcule pour des hisingérites ($\bar{X} = 6.55$; $N = 16$) que pour des nontronites ($\bar{X} = 7.26$; $N = 20$). Les formules d'hisingérites proposées par Brigatti (1982) ne montrent jamais une occupation octaédrique idéale cependant. Il en résulte que, dans les hisingérites à tendance dioctaédrique étudiées par cet auteur, l'excès de cations octaédriques par rapport à cette occupation idéale leur confère une charge négative structurale relativement faible, permettant de les classer parmi les smectites plutôt que les vermiculites. Quoiqu'il en soit de la formule cristallographique exacte du minéral 2:1 accompagnant l'halloysite dans cette argile, son identification comme hisingérite dioctaédrique serait aussi en bon accord avec deux observations concernant ses conditions de gisement, à savoir: l'origine de ces veines d'argile blanche par altération de matériaux pyroclastiques et leur association avec des individualisations d'oxydes de manganèse, c'est-à-dire avec des minéraux témoignant de l'existence d'alternances de conditions réductrices et oxydantes dans leur milieu de formation.

CONCLUSIONS

L'argile blanche, riche en fer silicaté, en provenance de la base d'un sol ferrallitique de Vaté (Vanuatu) possède une composition chimique et certaines caractéristiques structurales et morphologiques qui auraient pu conduire à son identification comme halloysite ferrifère. Cependant, l'évolution des spectres de diffraction de rayons X au cours des traitements thermiques conduisant à la déshydratation puis à la déshydroxylation du minéral 1:1 permet d'établir sa contamination par un minéral 2:1. De plus, en l'absence de tout fer ferreux, il est impossible de justifier l'importante charge négative d'origine structurale de cette argile par une formule cristallographique de minéral 1:1 ferrifère. La combinaison de ces deux observations amène à proposer que cette argile soit en réalité un minéral interstratifié irrégulier constitué d'halloysite (~80%) et de smectite (~20%) portant la majorité, sinon la totalité, du fer et de la charge négative. Enfin, pour rendre compte de l'absence de vibrations d'hydroxyles liés à deux sites octaédriques Fe^{III} jointifs dans le spectre infrarouge de cette argile, on émet l'hypothèse que le minéral 2:1 présent dans cet édifice interstratifié pourrait être une hisingérite plutôt qu'une nontronite.

La forme lamellaire, parfois froissée, de cette argile ainsi que sa composition chimique l'apparentent aussi à la catégorie des 'crinkly halloysites' dont Tazaki (1982) associe la

morphologie spécifique à un stade précoce du développement de certaines halloysites. Dans notre cas, si, comme en témoigne l'association étroite du minéral 1:1 avec une smectite, l'halloysite est à un stade précoce de son développement, il n'a pu être prouvé cependant que le minéral 1:1 de cet édifice interstratifié était ferrifère.

En fait, et en accord avec les remarques qu'émet Dixon (1977) concernant la nature très probablement interstratifiée de l'halloysite ferrifère décrite par Kunze & Bradley (1964), cette étude devrait inciter à s'assurer que, chaque fois qu'est rapportée la présence d'halloysite à charge élevée et ferrifère, une contamination par une smectite n'est pas en cause.

Enfin, on remarquera que si d'autres sols, actuellement classés comme ferrallitiques (sensu CPCS 1965), devaient également contenir comme phyllosilicates dominants des argiles semblables à l'édifice interstratifié décrit ci-dessus, il conviendrait certainement de modifier leur classification. A proprement parler, en effet, de tels sols sont fersiallitiques plutôt que ferrallitiques.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les nombreuses personnes qui ont collaboré à l'analyse et à l'interprétation de l'argile étudiée, notamment: Dr H. Paquet et Dr F. Weber (Université de Strasbourg) pour leur première détermination (rayons X, ATD); puis Mmes A. Bouleau et G. Millot, Mr M. Koukoui et Dr R. Rambaud (ORSTOM, Bondy) pour l'analyse chimique, la détermination de CEC, la dissolution différentielle, la spectroscopie IR, l'analyse thermique, la microscopie électronique, etc. . . ; Mr P. Delcroix (Université de Nancy) pour la spectroscopie Mössbauer; Mme M. Mestdagh, Mr L. Vielvoye et Dr W. Stone (Université Catholique de Louvain) pour la spectroscopie RPE, et des compléments de spectroscopie IR et rayons X; enfin le Dr J. D. Russell (Macaulay Institute, Aberdeen) pour un contrôle en spectroscopie IR et ses suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

- ANTON R. & ROUXHET P.G. (1977) Note on the intercalation of kaolinite dickite and halloysite by dimethyl-sulfoxide. *Clays Clay Miner.* **25**, 259–263.
- BONATTI S. & GALITELLI P. (1950) Metahalloysite-Fe farine fossili di Bagnoregio (Viterbo). *Atti Soc. Toscana Sci. Nat. Sér. A*, 57–100.
- BRIGATTI M.F. (1982) Hisingerite: a review of its crystal chemistry. *Proc. Int. Clay Conf. Bologna and Pavia 1981*, 97–110.
- COEY J.M.D. (1980) Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques. *Atomic Energy Review* **18**, 73–124.
- CPCS (1967) *Classification des Sols*. Note ENSA Grignon, France. 67 pp.
- CRADWICK P.D. & WILSON, M.J. (1972) Calculated X-ray diffraction profiles for interstratified kaolinite-montmorillonite. *Clay Miner.* **9**, 393–406.
- DIXON J.B. (1977) Kaolinite and serpentine group minerals. Pp. 357–403 in: *Minerals in Soil Environments* (J. B. Dixon & S. B. Weed, editors). Soil Sci. Soc. of America, Madison, USA.
- DIXON J.B. & BROWN J.L. (1975) Interstratification in kaolinite of certain Southeastern soils. *Agronomy Abstracts* 175–176. Am. Soc. of Agronomy, Madison, USA.
- FARMER V.C. (1974) The layer silicates. Pp. 331–363 in: *The Infrared Spectra of Minerals* (V. C. Farmer, editor). Mineralogical Society, London.
- GOODMAN B.A., RUSSELL J.D., FRASER, A.R. & WOODHAMS F.W.D. (1976) A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays Clay Miner.* **24**, 54–59.
- GRIM R.E. (1968) *Clay Mineralogy*. McGraw Hill, New York.
- HERBILLON A.J., MESTDAGH M.M., VIELVOYE L. & DEROUANE E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Miner.* **11**, 201–220.
- HERBILLON A.J., FRANKART R. & VIELVOYE L. (1981) An occurrence of interstratified kaolinite-smectite in a red-black toposequence. *Clay Miner.* **16**, 195–201.

- JANOT CH., GIBERT H. & TOBIAS C. (1973) Caractérisation des kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. *Bull. Soc. Franç. Minéralogie et Cristallographie* **96**, 281–289.
- KOHYAMA N. & SUDO T. (1975) Hisingérite occurring as a weathering product of iron-rich saponite. *Clays Clay Miner.* **23**, 215–218.
- KUNZE G.W. & BRADLEY W.E. (1964) Occurrence of a tabular halloysite in a Texas soil. *Clays Clay Miner.* **12**, 523–527.
- MCKEAGUE J.A. & DAY J.H. (1966) Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian J. Soil Sci.* **46**, 13–22.
- MEHRA O.P. & JACKSON M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* **7**, 317–327.
- NAGASAWA K. (1978) Kaolin minerals. Pp. 193–213 in: *Clays and Clay Minerals of Japan* (T. Sudo & S. Shimoda, Editors). Elsevier, Amsterdam.
- QUANTIN P. (1972–79) *Archipel des Nouvelles-Hébrides; Atlas des sols et de quelques données du milieu naturel*. 7 fascicules et 18 planches en couleur (carte pédologique et cartes annexes de géologie, formes du relief, végétation) ORSTOM, Paris.
- QUANTIN P. (1982) Proposition du taux de capacité d'échange de cations dépendante du pH, comme critère de classification des andosols des Nouvelles-Hébrides (Vanuatu). *Cah. ORSTOM, sér. Pédologie* **XIX**, **4**, 369–380.
- QUANTIN P. (1984) Détermination des constituants minéraux amorphes et crypto-cristallins d'andosols par l'analyse cinétique de leur dissolution par HCl et NaOH. *Science du Sol* (sous presse).
- QUANTIN P. & LAMOUREUX M. (1974) Adaptation de la méthode cinétique de Ségalen à la détermination des constituants minéraux de sols variés. *Cah. ORSTOM, sér. Pédologie* **XII**, **1**, 13–46.
- RUSSELL J., PARFITT R.L. & CLARIDGE G.C. (1981) Estimation of the amounts of allophane and other materials in the clay fraction of an Egmont Loam Profile and other volcanic ash soils, New Zealand. *Australian J. Soil Res.* **19**, 185–195.
- SOUZA SANTOS P., SOUZA SANTOS H. & BRINDLEY G.W. (1966) Mineralogical studies of Kaolinite-halloysite clays: Part IV. A platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics. *Am. Miner.* **51**, 1640–1648.
- TAZAKI K. (1978) Micromorphology of halloysite produced by weathering of plagioclase in volcanic ash. *Proc. Int. Clay Conf. Oxford 1978*, 415–424.
- TAZAKI K. (1982) Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes. Morphology and composition of halloysite. *Proc. Int. Clay Conf. Bologna and Pavia 1981*, 573–584.
- WADA S.I. & MIZOTA C. (1982) Iron rich halloysite with crumpled lamellar morphology from Hokkaido, Japan. *Clays Clay Miner.* **30**, 315–317.
- WEAVER C.E. & POLLARD L.D. (1973) *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 213 pp.
- WILKE B.M., SCHWERTMANN U. & MURAD E. (1978) An occurrence of polymorphic halloysite in granite saprolite of the Bayerische Wald, Germany. *Clay Miner.* **13**, 67–78.
- YARIV S. (1975) Infrared study of the interaction between cesium chloride and kaolinite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 674–684.