

## DEFERRIFICATION DE KAOLINITES NATURELLES DE CÔTE D'IVOIRE : ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ET REFLECTANCE DIFFUSE

J. Sei<sup>1</sup>, A. A. Touré<sup>1</sup>, S. Oyétola<sup>1\*</sup>, G. Kra<sup>1</sup>, J. C. Jumas<sup>2</sup>  
et J. Olivier-Fourcade<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Minérale, Université de Cocody, UFR SSMT  
2. 2 BP 582, Abidjan 22 (Côte d'Ivoire)

<sup>2</sup>Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI),  
UMR 5072-CNRS, Université Montpellier II, place Eugène Bataillon, 34095  
Montpellier (France)

(Reçu le 20/03/2003 – Accepté le 20/08/2003)

---

*Summary* : Samples from four different deposits of clays in Côte d'Ivoire were analysed by EPR (Electron Paramagnetic Resonance) and by Diffuse Reflectance (RD) in the aim to characterize their iron content. Results indicated the existence of iron either under structural form or as impurity in the clayey material.

The structural iron belongs to kaolinite crystal lattice and gave an EPR signal at weak fields ( $g = 4$ ) which was related to the local environment of this element (oxidation degree, nature and symmetry of sites).

The non structural iron is constituted of oxides and oxihydroxides which nature and abundance was determined by Diffuse Reflectance studies. It was shown that all iron oxides and oxihydroxides weren't removed in the part of clay-sized fraction treated with dithionite-citrate bicarbonate (DCB).

From these results, can be made hypothesis about formation and evolution of these kaolinites.

*Key words*: kaolinite, Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Diffuse Reflectance (DR), iron oxides and oxihydroxides.

---

### I - INTRODUCTION

Les kaolinites naturelles des régions tropicales humides, dont la Côte d'Ivoire, sont riches en fer. Ce dernier peut appartenir au réseau de la kaolinite en se substituant à l'aluminium : c'est le fer structural. Il

\* Auteur de correspondance

provient également des impuretés sous forme d'oxydes ou oxyhydroxydes qui sont des particules isolées ou en couche à la surface des particules d'argiles et qui peuvent donner des indications sur les conditions de formation et d'évolution des kaolinites [1, 2, 3].

Ces «oxydes libres de fer» sont difficilement mis en évidence par les techniques minéralogiques standards (IR, DRX, ATD, etc.).

Dans la présente étude, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et la Réflectance Diffuse (RD) sont associées pour caractériser les différentes formes sous lesquelles le fer se présente dans quatre échantillons de matériaux argileux provenant des gisements de Côte d'Ivoire.

## II – MATERIELS ET METHODES

Les échantillons de matériaux argileux étudiés proviennent de quatre gisements situés dans le bassin sédimentaire, dans les environs d'Abidjan (Côte d'Ivoire) : Adattié (ADA), Grand-Bassam (GB), Niéki (NIE) et Nigui-Saff (NS)).

Du point de vue morphologique, le bassin sédimentaire qui comprend des formations sableuses et argileuses, est constitué d'une zone de plateaux dont l'altitude varie de 40 à 100 m se terminant en pentes sur les lagunes et d'une zone littorale dont l'altitude ne dépasse guère quelques mètres au dessus du niveau de l'océan atlantique [4].

Les gisements de Adattié et Niéki, localisés au nord d'Abidjan, sont dans une région de plateaux. Les gisements de Grand-Bassam et Nigui-Saff se situent sur la zone littorale.

Ces formations argileuses résultent d'une altération de type ferrallitique sous un climat tropical humide et comportent principalement des argiles kaoliniques et des résidus de sable quartzeux ferruginés ainsi que des oxydes de fer. Quelques caractéristiques de ces échantillons sont consignées dans le tableau I.

Afin de mieux comparer et interpréter les résultats des analyses, la kaolinite de Saint-Austell (Angleterre), réputée pour sa pureté, a été utilisée comme argile de référence (SAU).

Echantillons	Analyse cristallographique		Analyse chimique (%)						Couleur
	$d_{001}$ (Å)	$d_{040}$ (Å)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
ADA	7,202	3,576	52,80	31,21	3,77	0,63	3,14	9,97	Blanchâtre
GB	7,178	3,576	52,04	24,84	10,58	1,73	1,54	8,82	Jaune ocre
NIE	7,178	3,580	51,75	27,82	4,43	1,65	2,57	10,52	Grise
NS	7,178	3,578	51,60	31,34	3,48	2,27	0,25	11,06	Rose
SAU	7,132	3,580	46,20	39,20	0,23	0,10	0,31	12,76	blanche

**TABLEAU I : Quelques caractéristiques des échantillons étudiés**

Les études ont été menées à partir de la fraction fine ( $d < 2$  mm) obtenue par sédimentation. Une partie de cette fraction a été traitée au citrate bicarbonate dithionite (CBD) pour extraire les oxydes et oxyhydroxydes de fer [5].

Les spectres RPE ont été enregistrés à partir d'échantillon sous forme de poudre à 25°C. L'appareil utilisé est un spectromètre Brücker opérant en bande X ( $\nu = 9,6$  GHz). Les facteurs de décomposition spectrale ( $g$ ) sont obtenus par rapport au radical DPPH.

Les spectres de Réflectance Diffuse ont été enregistrés à 25 °C. L'appareil utilisé est un spectromètre Beckman Acta Miv. Les échantillons se présentent sous forme de poudre microcristalline compactée. Les pastilles ont un diamètre de 13 mm et une épaisseur d'environ 1 mm. Pour mieux exploiter les résultats de la Réflectance Diffuse, le formalisme de Kubelka-Munk et sa dérivée seconde ont été utilisés. L'équation traduisant ce formalisme est donnée par la relation

$$\text{où : } f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

-  $f(R)$  est la fonction de Kubelka -Munk ou fonction réflexion ;

- R la réflectance ;
- K le coefficient d'absorption et S, le coefficient de réflexion très caractéristique du matériau analysé.

Cette méthode a été appliquée à l'étude des matériaux céramiques [6] et à des kaolins utilisés en papeterie [7]. Elle fut également utilisée par Barron et Torrent[8] pour étudier l'influence des oxydes de fer (goéthite et hématite) dans la coloration des sols.

### III – RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 - Résonance Paramagnétique Electronique

##### 3.1.1 Echantillons non déferrifiés

Les spectres enregistrés à la température ambiante sont représentés sur la figure 1. Dans les champs faibles (600-2000 gauss), hormis l'échantillon de référence, des signaux dont l'importance et la forme varient peu d'un échantillon à l'autre sont observés. Ces signaux sont attribués aux ions ferriques ( $Fe^{3+}$ ) octaédriques haut spin (état fondamental  ${}^6S_{5/2}$ ), localisés dans deux sites de substitution différents notés Fe(A) et Fe(B). Les ions ferriques du type A sont dans tous les échantillons et donnent un signal isotrope à 1500 gauss ( $g = 4,2$ ). Ils appartiennent aux sites octaédriques à distorsion rhombique (fig. 1) situés aux limites des domaines cohérents de diffraction des rayons X et sont toujours observés dans les kaolinites. La teneur en ce type d'ions ferriques est proportionnelle à la fréquence des défauts structuraux associés à un déplacement de la position de la lacune octaédrique dans le réseau[9].

Les ions ferriques du type B, qui donnent le signal à trois composantes, appartiennent aux sites de haute symétrie (distorsion moins rhombique), c'est-à-dire aux régions de haute cristallinité et d'empilements réguliers. Ces signaux sont bien marqués dans les échantillons ADA, NS, NIE et très peu représentés dans l'échantillon GB.

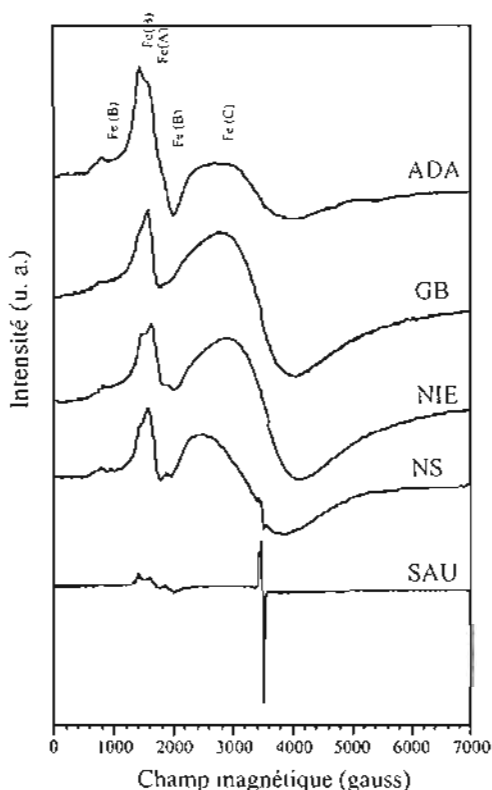


FIGURE 1 : Spectres RPE à 25°C des échantillons non déferrifiés

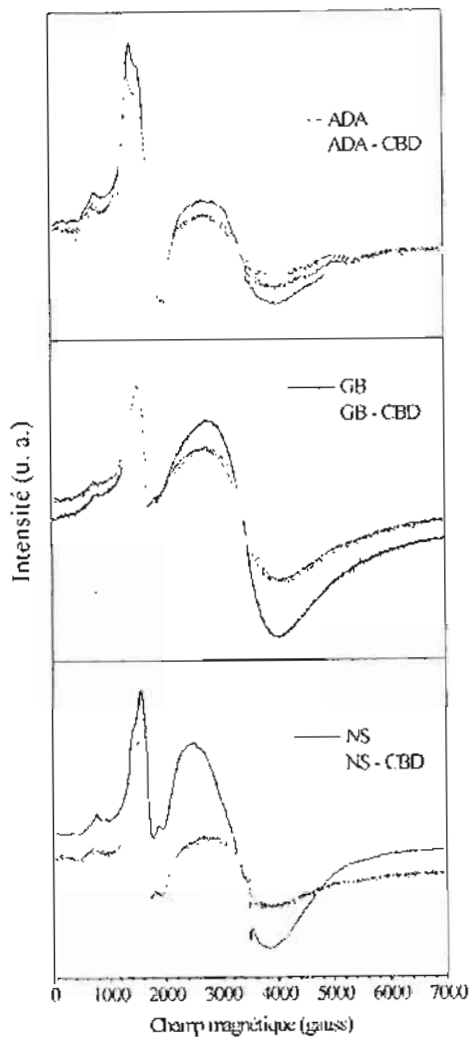
Entre 2000 et 3000 gauss, les spectres présentent une résonance large et diffuse notée Fe(C). Celle-ci, très marquée dans les échantillons GB, NS, NIE, ADA, est absente dans l'échantillon de référence SAU. Cette résonance est attribuée aux phases très riches en fer que sont les oxydes (hématite) et/ou oxyhydroxydes (goéthite) et/ou encore à des gels ferriques associés à la kaolinite<sup>[10]</sup>. Cette assignation est d'autant plus justifiée que l'échantillon de référence qui contient très peu de fer, ne présente pas cette résonance.

En plus des signaux précédents, l'échantillon de référence (SAU) et celui de Nigui-Saff (NS) présentent dans les champs forts, autour de 3500 gauss ( $g = 2,06$ ), un signal asymétrique constitué de deux raies fines. Il a une forte intensité dans l'échantillon de référence (SAU) et une intensité relativement faible dans l'échantillon NS de cristallinité moindre. Ce signal généralement attribué à des défauts électroniques est toujours présent dans des kaolinites bien ordonnées, mais faible ou absent dans les kaolinites très désordonnées [1,11,12,13].

### 3.1.2 - Echantillons déferrifiés

Les spectres enregistrés après traitement de déferrification des échantillons sont représentés sur la figure 2. Les différentes résonances observées pour les échantillons non traités sont toutes présentes. Les signaux relatifs aux ions ferriques entre 600 et 2000 gauss, Fe(A) et Fe(B), sont peu affectés. La structure de la kaolinite ne semble donc pas affectée par ce traitement. Cependant, la raie large entre 2000 et 3000 gauss, relative aux phases très riches en fer Fe(C) (ions ferriques de type C), bien que présente, a une intensité plus faible après ce traitement.

Cette diminution d'intensité est moins importante dans l'échantillon ADA et plus marquée dans l'échantillon NS. Ces résultats sont en accord avec ceux de Angel et Vincent<sup>[10]</sup> qui ont constaté que cette raie large ne disparaît pas complètement après traitement de déferrification.



**FIGURE 2 :** Spectres RPE à 25°C comparés des échantillons déferrifiés et non déferrifiés

Ces phases très riches en fer Fe(C) existent sous diverses formes. Certaines de taille micronique, se trouvent en revêtement des particules de kaolinite et par conséquent sont accessibles au traitement de déferrification tel que le CBD. Ces oxydes constituent en général le principal colorant des argiles. Ces phases extractibles sont en quantité plus importantes dans les échantillons GB et NS colorés et moins importantes dans l'échantillon ADA de couleur blanchâtre. D'autres phases (oxydes et/ou oxhydroxydes nanométrique et gels ferriques) à comportement superparamagnétique pourraient rester piégés au sein des particules de kaolinite. Souvent mal cristallisées et donc peu détectables en diffraction des rayons X, elles ne sont pas accessibles aux traitements classiques de déferrification. Ces phases sont présentes dans tous les échantillons.

### 3.2 - Réflectance Diffuse dans le visible

Dans les argiles, les bandes observées dans le domaine visible sont dues généralement aux transitions électroniques liées à la présence d'impuretés d'ions de transition et en particulier aux oxydes de fer [14]. L'ion  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) se trouve dans l'état fondamental  $^6S$ . Les interactions électrostatiques conduisent à des termes d'état excités dont le premier est  $^4G$ .

Dans un champ de ligand, chacun de ces termes sera dédoublé. Ainsi dans le cas d'une configuration en  $d^5$  (cas du  $Fe^{3+}$ ), les transitions auront lieu entre l'état  $^6S$  ( $^6A_1$ ) le plus stable et les autres états (excités) en particulier  $^4G$  ( $^4T_{1g}$ ,  $^4T_{2g}$ ,  $^4E_g$ ,  $^4A_{1g}$ ).

#### 3.2.1 - Échantillons non déferrifiés

Les figures (3) et (4) représentent respectivement les spectres de réflectance et la fonction rémission calculée pour les échantillons ADA, GB et NS qui ont donné des spectres exploitables. Pour mieux



préciser la position des bandes (larges sur les spectres de réflectance), la dérivée seconde de la fonction rémission (fig. 5) a été utilisée.

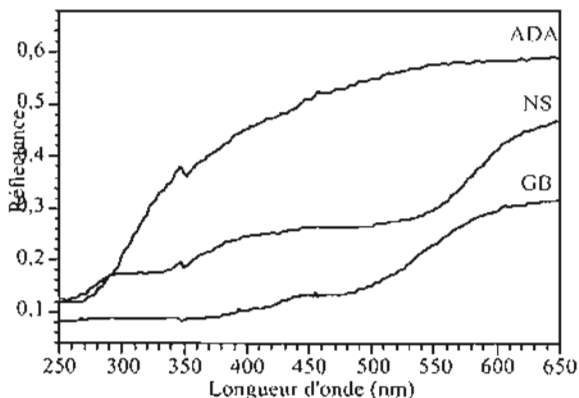


FIGURE 3 : Spectres de réflectance à 25°C des échantillons non déferrifiés

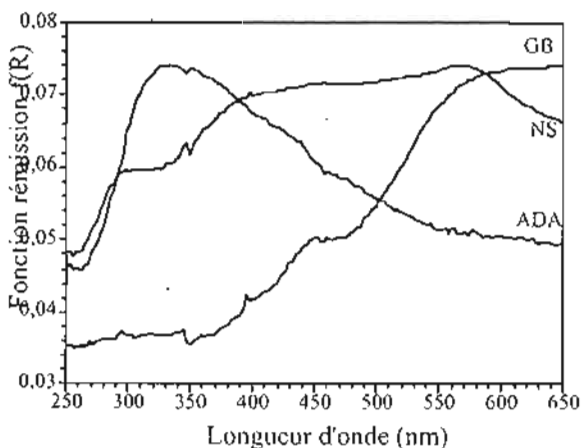
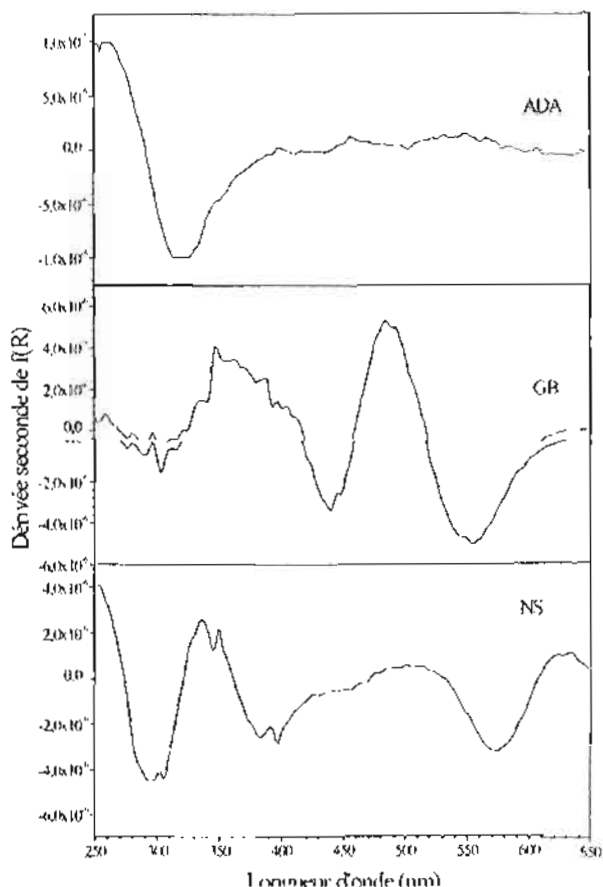


FIGURE 4 : Spectres relatifs à la fonction rémission  $f(R)$  des échantillons non déferrifiés

La position des bandes, donnée par les minima<sup>[15]</sup>, est ainsi plus facile à déterminer. Cette méthode a déjà été utilisée par plusieurs auteurs [16, 17] pour analyser les oxydes de fer.

Dans les minéraux argileux contenant du fer, les transferts de charge généralement observés correspondent à la migration d'un électron d'un ligand oxo vers le cation  $Fe^{3+}$  et se manifeste à différentes positions selon la nature du transfert. Karickhoff et Bailey<sup>[18]</sup> associent cette variation d'énergie aux variations de longueurs de liaison. Ces transferts nécessitent plus d'énergie que les transitions dues au champ cristallin et se situent généralement à de plus faibles longueurs d'onde, soit en deçà de 350 nm. De nombreux kaolins présentent également une bande d'absorption vers 323 nm qui est attribuée au transfert de charge O-Ti dans les oxydes de titane associés [19].

Dans ce domaine des faibles longueurs d'onde, une bande autour de 300 nm est observée dans tous les échantillons étudiés. L'intensité et l'aire de celle-ci décroît de l'échantillon ADA à l'échantillon GB en passant par l'échantillon NS. Cette bande est attribuée au transfert de charge O- $Fe^{3+}$  bien que les échantillons étudiés contiennent des impuretés de titane ( $TiO_2$ ). En effet, cette bande est moins importante dans l'échantillon GB qui est plus riche en titane (1,73 %  $TiO_2$ ) que dans l'échantillon ADA (0,63 %  $TiO_2$ ) (tableau 1).



**FIGURE 5 :** Spectres relatifs à la dérivée seconde de  $f(R)$  des échantillons non défectivités

L'échantillon NS présente une autre bande vers 390 nm qui n'est pas bien représentée dans les échantillons GB et ADA. Karickhoff et Bailley<sup>[18]</sup> ont observé des bandes similaires dans les spectres de Nontronite, Vermiculite et Muscovite. Ils les ont attribuées à la transition  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$  dans l'ion  $Fe^{3+}$  en environnement octaédrique.

Entre 440 nm et 560 nm, il existe également des bandes dont la position et l'intensité diffèrent suivant les échantillons. La bande à 445 nm, très marquée dans l'échantillon GB, n'est pas observée dans les échantillons ADA et NS. En se référant aux travaux de Malengreau et al. [17] et Karickhoff et Bailley [18], cette bande est attribuée à la transition  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$ . Cette bande, très caractéristique de la goethite ( $\alpha$ -FeOOH), a permis à Malengreau et al. [17] de distinguer ce minéral de la lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH). Ce résultat est en très bon accord avec ceux de la spectrométrie Mössbauer qui montre que seul l'échantillon GB renferme de la goethite en quantité notable [20].

La bande autour de 570 nm est très bien marquée dans les échantillons GB et NS et inexistante dans l'échantillon ADA. Cette bande qui correspond à la transition  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$  est en effet observée en différentes positions dans les oxydes de fer et constitue un indice permettant de les différencier [17]. Elle est observée à une position relativement plus basse dans la goethite que dans l'hématite. Sa position et sa forme sont influencées par la cristallinité, la taille des particules et surtout le taux de substitution du fer par l'aluminium dans ces oxydes. Elle s'élargit et sa position diminue considérablement lorsque le taux de substitution augmente [21, 22]. Ceci est en accord avec nos observations : pour l'échantillon NS qui contient de l'hématite, elle se situe à 576 nm tandis qu'elle est observée à 560 nm pour l'échantillon GB qui contient de la goethite.

Les bandes observées et leur assignation sont consignées dans le tableau 2.

**TABLEAU II : Position et attribution des bandes d'absorption.**

Position des bandes (nm)	Attributions	Echantillons
290	Transfert de charge O-Fe <sup>3+</sup>	ADA, GB, NS
370	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$ (Fe <sup>3+</sup> octaédrique)	NS
440	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$ (goéthite)	GB
590	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ (goéthite)	GB
576	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ (hématite)	NS

### 3.2 - Echantillons déferrifiés

Les GB et NS qui renferment respectivement de la goéthite et de l'hématite ont été traités au CBD. Les figures 6 et 7 représentent respectivement leurs spectres de réflectance et leurs fonctions rémissions.

Dans la fonction dérivée (fig. 8), on n'observe que les bandes à 290 nm (transfert de charge O-Fe<sup>3+</sup>) et 370 nm (transition électronique  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$ ) dans l'échantillon NS. Quant à l'échantillon GB, les bandes ne sont pas nettes.

Ces bandes qui sont caractéristiques du fer structural montrent encore que le traitement de déferrification au CBD n'affecte pas le réseau de la kaolinite. La disparition des bandes relatives à la goéthite (440, 550nm) et à l'hématite (576 nm) confirme leur destruction par ce traitement.

**FIGURE 6 : Spectres de réflectance 25°C des échantillons déferrifiés**

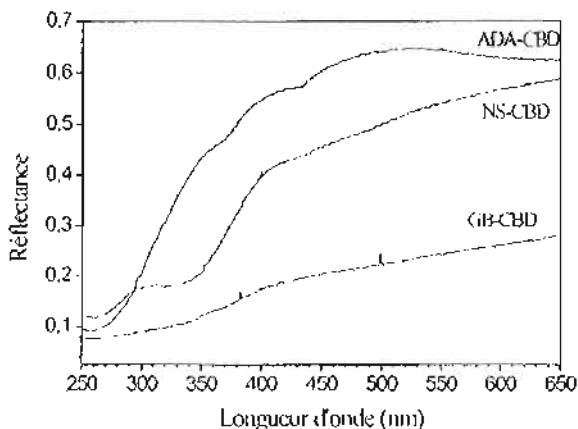


FIGURE 7 : Spectres relatifs à la fonction rémission calculée  $f(R)$  des échantillons déferrifiés

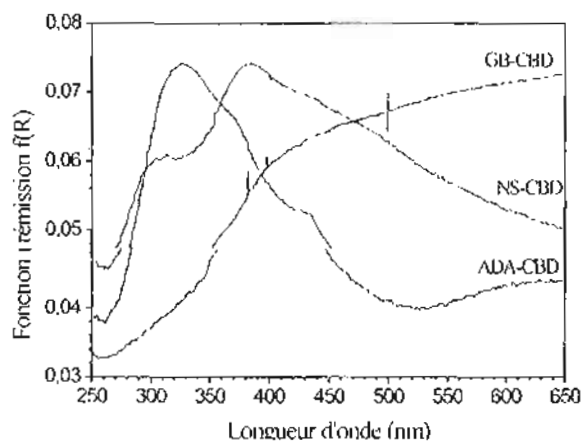
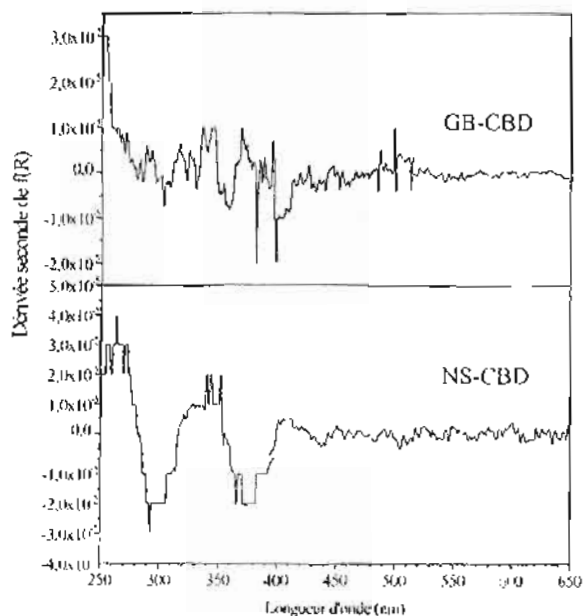


FIGURE 8 : Spectres relatifs à la dérivée seconde de  $f(R)$  des échantillons déferrifiés.



#### IV - CONCLUSION

L'association de la Résonance Paramagnétique Electronique et la Réflectance Diffuse nous a permis de caractériser le fer présent dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire. Cette étude montre que le fer existe sous diverses formes :

- une partie du fer au degré d'oxydation +3 appartient au réseau de la kaolinite en substitution à l'aluminium dans deux types de sites octaédriques. Ces sites diffèrent par leur mode de distorsion ;
- l'autre partie existe sous forme d'oxydes (hématite) ou oxyhydroxydes (goéthite) de fer qui se présentent aussi sous deux grands aspects (en revêtement des particules de kaolinite et piégée dans les particules de kaolinite).

Les impuretés de fer piégées dans les particules de kaolinite ne sont pas atteintes par le traitement de déferrification et sont mises en évidence par la RPE plus sensible que la réflectance diffuse.

Vu l'importance et les aspects des impuretés de fer, nous pouvons avancer comme hypothèse que les échantillons GB et NS ont été formés par altération de roches mères puis transportés par l'eau jusqu'au lieu de sédimentation. L'échantillon ADA, moins contaminé, serait formé sur place.

#### *Remerciements :*

Nous remercions Monsieur Louis MARTIN du Groupe d'Etude des Semi-conducteurs (GES) et Monsieur Bruno DEROIDE du Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée de l'Université Montpellier II, pour leur assistance à l'acquisition des spectres de RPE et de Réflectance Diffuse.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] - BONNIN D ; MULLER S. et CALAS G. Le fer dans les kaolins : Etude par spectrométries RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bulletin de Minéralogie (1982), 105, 467-475.*

[2] - KAMPF N. and SCHWERTMANN U. Goethite and Hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soil. *Geoderma (1983), 29, 27-39.*

[3] - DELINEAU T., ALLARD T., MULLER J. P., BARRES O., YVON J. and CASES J. M. FTIR Reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays and Clay Minerals (1994), 42, 308-320.*

[4] - TASTET J. P (1979) Environnements sédimentaires et structuraux quaternaires du littoral du golfe de guinée (Côte d'Ivoire, Togo et Bénin) Thèse de Doctorat, n°621, Bordeaux I (France).

[5] - MEHRA O. P. and JACKSON M. L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals (1960), 7, 317-327.*

[6] - HOGG C. S. and NOBLE F. R. A Kubelka-Munk analysis of the influence of iron and titanium oxides on the optical properties of hard porcelain. *Science of Ceramics (1979), 10, 703-710.*

[7] - JEPSON W. B. Structural iron in kaolinites and in associated ancilliary minerals. In Iron in soils and clay minerals (eds Stucki Goodman and Schwertman). *NATO Advanced Study Institute. Bad Windsheim, FRG. 1985.*

[8] - BARRON V. and TORRENT J. Use of Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *Journal of Soil Science (1986), 37, 499-510.*

[9] - MESTDAGH M. M., HERBILLON A. J., RODRIGUE L. et ROUXET G. P. Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites. *Bulletin de Minéralogie (1982), 105, 457-466.*



[10] - ANGEL B. R. and VINCENT W. E. J. Electron Spin Resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins. *Clays and Clay Minerals* (1978), 26, 263-272.

[11] - MEADS R. E. and MALDEN P. J. Electron Spin Resonance in natural kaolinites containing  $Fe^{3+}$  and other transition metal ions. *Clay Minerals* (1975), 10, 313-345.

[12] - HERBILLON A. J., MESTDAGH M. M., VIELVOYE L. and DERONNE E. G. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals* (1976), 11, 201-219.

[13] - MESTDAGH M. M., VIELVOYE L. and HERBILLON A. J. Iron in kaolinite II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clays Minerals* (1980), 15, 1-13.

[14] - HUNT G. R. and SALISBURY J. W. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks : I. Silicates minerals. *Modern Geology* (1970), 1, 283-300.

[15] - HUGUENIN R. L. and JONES J. L. Intelligent information extraction from reflectance spectra : absorption band position. *Journal of Geophysical Research* (1986), 91, 585-598.

[16] - KOSMAS C. S., CURI N., BRYANT R. B. and FRANZMEIER D. P. Characterization of iron oxide minerals by second derivative visible spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* (1984), 48, 401-405.

[17] - MALENGREAU N., MULLER J. P. and CALAS G. Fe-speciation in kaolins : a diffuse reflectance study. *Clays and Clay Minerals* (1994), 42, 137-147.

[18] - KARICKHOFF S.W. and BAILLEY G. W. Optical absorption spectra of clay minerals. *Clays and Clay Minerals* (1973), 21, 59-70.

[19] - TOSSELL J. A., VAUGHAN D. J. and JOHNSON K. H. The Electronic structure of rutile, wustite and hematite from molecular orbital calculations. *American Mineralogist* (1974), 59, 319-334.

[20] - SEI J. Etude de matériaux de dimensionnalité réduite : Relation structure – propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire. Thèse de doctorat, Montpellier II. 1998.

[21] - KOSMAS C.S., FRANZMEIER D.P. and SCHULZE D.G. Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions and Al substitution of synthetic goethites and hematites. *Clays and Clay Minerals* (1986), 34, 625-634.

[22] - MALENGREAU N. and SPOSITO G. Short-time dissolution mechanisms of kaolinitic tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1997), 61, 4297-4307.