

EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DU FER DANS
DES MATERIAUX ARGILEUX D'ADATTIE
ET DE GRAND-BASSAM (COTE D'IVOIRE) LORS
D'UN TRAITEMENT THERMIQUE

Joseph SEI¹, Samuel OYETOLA¹, Gabrielle KRA^{1*}
Jean-Claude JUMAS², Josette OLIVIER-FOURCADE²

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques,
Université de Cocody, UFR SSMT, 22 BP 582, Abidjan 22 (Côte d'Ivoire)

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

(Reçu le 15-03-2004 - Accepté le 23-08-2004)

Summary: Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy were associated to characterize iron in two kaolinitic clays from Côte d'Ivoire. This characterization was followed by the analyse of the iron local environment after sample treatments at different temperatures.

Iron was localized in an octahedral environments and has essentially the oxidation state +3.

Two types of iron were distinguished: iron in the kaolinite structure (structural iron) and iron from oxides or oxyhydroxides minerals associated to kaolinite.

The thermal treatment of the samples involved a progressive evolution of the local environment of the structural iron by the distortion of the occupied sites and the decreasing of iron coordination.

The nature and the magnetic properties of iron oxides were also changed. Particulary, we observed dehydration of the superparamagnetic goethite to form a magnetic hematite

Key words: kaolinite, EPR, ⁵⁷Fe Mössbauer, local environment, goethite, hematite, coordination.

* Auteur de correspondance

I - INTRODUCTION

La kaolinite de formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est constituée de feuillets comprenant une couche octaédrique $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ accolée à une couche tétraédrique $[\text{SiO}_4]$. Dans la couche octaédrique, la substitution partielle de l'aluminium par le fer et à un moindre degré, par le titane est le plus souvent observée. L'argile kaolinique en tant que produit naturel, contient habituellement des impuretés telles que le quartz, la matière organique, des oxydes de fer, d'aluminium, de titane (etc.) liées aux conditions de genèse de ce minéral. Ces impuretés influent de façon significative sur les propriétés physico-chimiques de ce minéral et conditionnent par conséquent les types d'applications impliquant souvent un traitement thermique.

Des travaux antérieurs^[1] ont montré que le traitement thermique de la kaolinite entraîne des modifications structurales (déshydratation, oxydation des cations, déshydroxylation, décomposition et formation de nouvelles phases, vitrification) qui, généralement, améliorent la réactivité^[2], les caractéristiques mécaniques des matériaux frittés^[3]. Ces modifications structurales s'opèrent davantage dans les couches octaédriques où les sites sont occupés par les ions aluminium ou fer lors de la déshydroxylation entre 550 - 600°C. En choisissant l'un de ces cations comme sonde d'étude, des informations relatives à ces modifications structurales peuvent être obtenues.

Dans la présente étude, nous caractérisons par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et par spectrométrie Mössbauer le fer présent dans deux échantillons de matériaux argileux provenant des gisements d'Adatié et de Grand-Bassam (Côte d'Ivoire). Nous suivons par la suite l'évolution de son environnement local après traitement des échantillons à différentes températures.

II – MATERIAUX ET METHODES

Les deux échantillons de matériaux utilisés dans cette étude sont constitués par les fractions granulométriques inférieure à 2 μm et proviennent de deux gisements différents (Adattié (ADA) et Grand-Bassam (GB)) localisés dans le bassin sédimentaire au sud de la Côte d'Ivoire. Ces échantillons ont été préalablement caractérisés par diffraction des rayons X sur des préparations orientées, pour s'assurer de leur minéralogie. Les échantillons sont portés à la température T et y sont maintenus pendant 2 heures avant refroidissement (échantillons traités). La vitesse de chauffe utilisée est de 10°C/mn.

Les spectres RPE ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker opérant en bande X ($\nu = 9,6$ GHz). Les échantillons se présentent sous forme de poudre introduite dans des tubes RPE en silice. Les facteurs de décomposition spectrale g sont obtenus par rapport au radical DPPH.

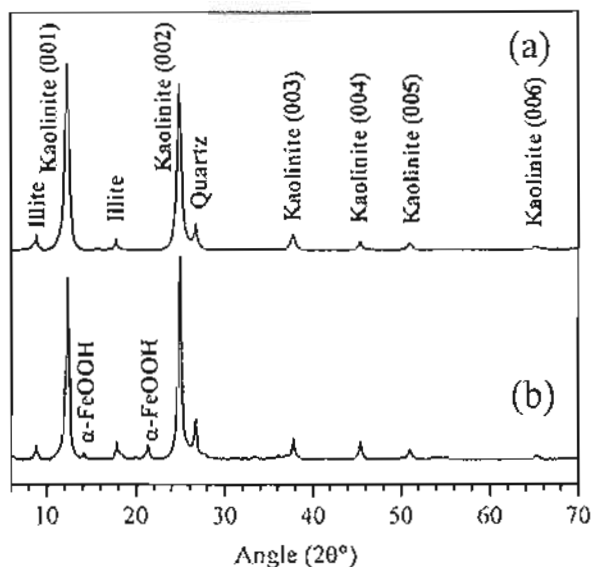
Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en transmission au moyen d'un spectromètre standard. La source d'activité nominale 10 mCi, contient l'isotope ^{57}Co dans une matrice de rhodium. L'étalonnage a été effectué à l'aide du standard sextuplet d'une feuille de fer métallique. Les échantillons absorbeurs se présentent sous forme de poudre (300 à 500 mg) compactée entre deux feuilles de mylar et placés dans un porte échantillon. La surface analysée est de 2,54 cm^2 , ce qui correspond à une concentration en isotope Mössbauer (abondance naturelle ^{57}Fe 2,2%) de 0,1-0,2 mg/cm^2 . Les spectres ont été affinés avec le programme ISO⁽⁴⁾ et la qualité des fits, contrôlée par le test χ^2 . Les déplacements isomériques δ sont donnés par rapport à $\alpha\text{-Fe}$.

III – RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 - Diffraction des rayons X sur préparations orientées

Les diffractogrammes des préparations orientées des deux échantillons sont représentés sur la figure 1. Qualitativement, les échantillons sont constitués de kaolinite comme phase principale cristallisée, de l'illite et du quartz comme phases annexes. L'échantillon de Grand-Bassam présente en plus des raies de diffraction caractéristiques de la goéthite (α -FeOOH).

FIGURE 1 : Diffractogrammes de rayons X sur préparations orientées des échantillons : a) ADA; b) GB.



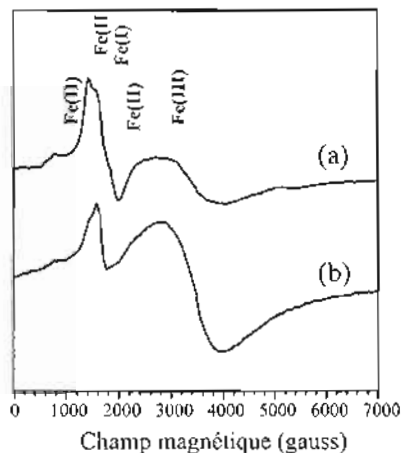
III.2 - Résonance Paramagnétique Electronique

Echantillons non traités thermiquement

Les spectres RPE des échantillons non traités thermiquement sont représentés sur la figure 2. Les signaux entre 600 et 2000 gauss sont attribués à l'ion ferrique octaédrique haut spin localisé dans deux sites à distorsions différentes notés Fe(I) et Fe(II). Ces ions ferriques proviennent des substitutions des ions aluminium dans deux sites octaédriques non équivalents^[5,6]. Ces ions ferriques sont distingués par le type de distorsion des sites qu'ils occupent.

Les ions ferriques structuraux de type I [Fe(I)] donnent un signal isotrope autour de 1570 gauss ($g = 4$). Ils appartiennent aux sites à distorsion rhombique situés aux limites des domaines cohérents de diffraction des rayons X et sont toujours observés dans les kaolinites^[7].

FIGURE 2 : Spectres RPE des échantillons avant traitement thermique : a) ADA ; b) GB.



Les ions ferriques structuraux de type II [Fe(II)] qui donnent trois signaux à 790, 1460 et 1840 gauss, appartiennent aux sites de haute symétrie (distorsion moins rhombique), c'est -à- dire aux régions de haute cristallinité et d'empilement régulier. Ils sont moins bien résolus dans l'échantillon GB.

Dans les champs forts, entre 2500 et 4000 gauss ($g = 2$), le spectre présente une résonance large attribuée à l'ion ferrique de type III [Fe(III)]. Cette résonance est souvent observée dans les kaolinites riches en fer et est attribuée aux oxydes et/ou oxyhydroxydes superparamagnétiques de fer et gels ferriques^[8, 9, 10]. Ces phases sont généralement des particules d'hématite et de goethite recouvrant les cristaux de la kaolinite ou ayant syncrystallisé avec ce minéral. Cette résonance est intense pour l'échantillon GB et est attribuée à l'ion ferrique de la goethite qui y est présente.

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon ADA ne met pas en évidence des raies caractéristiques de ces oxydes et oxyhydroxydes, malgré leur existence à l'état de trace dans cet échantillon.

Echantillons traités thermiquement

Echantillon de Adattié

La figure 3 montre les spectres RPE du fer de l'échantillon ADA traité à différentes températures.

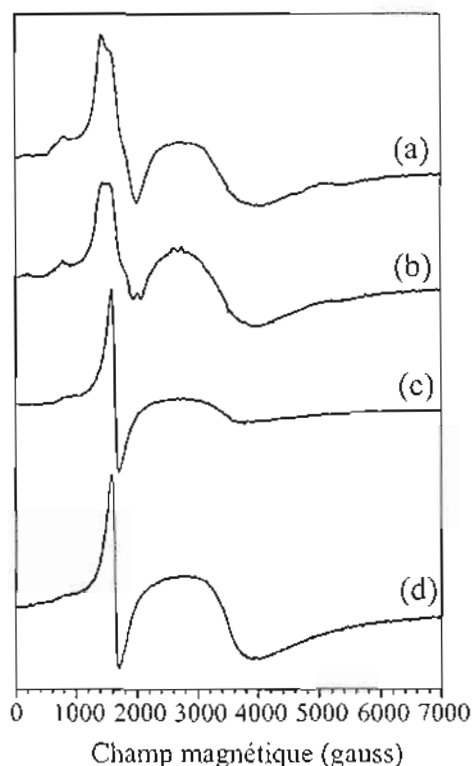
L'échantillon traité à 350°C (fig. 3b) ne présente pas de changement notable par rapport à l'échantillon non traité.

Lorsque la température du traitement augmente (600 et 900°C) et que le réseau de la kaolinite est détruit pour donner de la métakaolinite, seul le signal relatif aux ions ferriques structuraux de type I est observé entre 600 et 2000 gauss (fig. 3c, 3d). En effet, les

sites occupés par les ions Fe^{3+} structuraux de type II connaissent sous l'effet de la chaleur, une forte distorsion et se transforment progressivement en des sites de type I.

Le signal relatif aux ions ferriques de type III ne subit pas d'évolution remarquable lorsque la température de traitement augmente.

FIGURE 3 : Spectres RPE de l'échantillon ADA traité à différentes températures : a) 25°C ; b) 350°C ; c) 600°C ; d) 900°C.

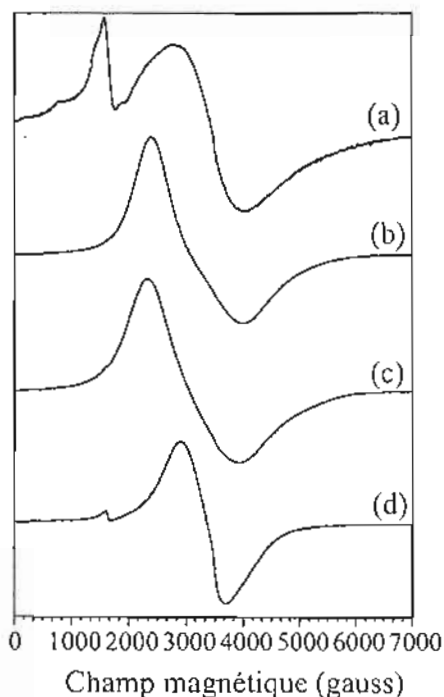


Echantillon de Grand-Bassam

Contrairement à l'échantillon ADA, le spectre RPE de l'échantillon GB traité à 350°C (fig.4b) ne présente pas le signal complexe relatif aux ions ferriques structuraux [Fe(I) et Fe(II)]. Par contre, la raie large caractérisant les phases riches en fer [Fe(III)], s'étend dans un domaine de champ plus vaste en se déplaçant vers les champs faibles.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'importance du champ statique local dû à la transformation de la goéthite superparamagnétique en hématite magnétique.

FIGURE 4 : Spectres RPE de l'échantillon GB traité à différentes températures : a) 25°C ; b) 350°C ; c) 600°C ; d) 900°C.



Cette transformation a lieu aux environs de 300°C suivant la réaction : $2\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Le déplacement de cette raie vers les champs faibles est à l'origine de la disparition du signal relatif aux ions ferriques structuraux.

Lorsque la température de traitement augmente à 600°C, la raie large se rétrécit en se déplaçant dans les champs forts. Suite à ce déplacement, la raie relative aux ions ferriques structuraux réapparaît par un léger épaulement vers les champs faibles (fig. 4c). Ce phénomène devient plus marqué dans l'échantillon traité à 900°C où la raie large devient isotrope.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'importance du temps de relaxation des spins nucléaires.

En effet, dans les matériaux, les causes d'élargissement des raies sont dues aux champs statiques locaux. L'action des champs statiques locaux est atténuée par le mouvement des spins électroniques. Les raies RPE sont ainsi rétrécies. Le déplacement vers les champs faibles s'explique également par le phénomène de « rétrécissement par le mouvement ».

D'après la RPE ces échantillons contiennent du fer structural à l'état d'oxydation III dans des sites octaédriques. Il en est de même pour le fer non lié dans l'échantillon GB. Les ions Fe^{2+} n'étant pas visibles en RPE et aussi pour d'avantage d'informations sur la coordination du fer dans les échantillons traités thermiquement, les échantillons ont été étudiés par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe plus sensible à ces phénomènes.

III 3 - Spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Echantillon de Adattié

La figure 5 représente les spectres Mössbauer de l'échantillon ADA traité à différentes températures et les paramètres relatifs aux

simulations sont consignés dans le tableau 1. Avant le traitement thermique (fig. 5a), le spectre se résout en deux sous spectres. Le premier, de faible éclatement quadripolaire ($\Delta = 0,576$ mm) et de déplacement isomérique $\delta = 0,369$ mm, représente 93% du spectre total. Il est attribué aux ions ferriques structuraux (Fe^{3+}) localisés dans des sites octaédriques distordus ($\Delta \neq 0$). Ces résultats sont en accord avec ceux de *Rozenson et al., 1979*^[11] et *Tim et al., 1992*^[12]. Le deuxième sous spectre, de large éclatement quadripolaire ($\Delta = 2,387$ mm) et de déplacement isomérique $\delta = 1,005$ mm, a une faible contribution (7%). Il est attribué aux ions ferreux structuraux (Fe^{2+}) localisés également dans des sites octaédriques distordus.

FIGURE 5 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe de l'échantillon ADA traité à différentes températures : a) 25°C ; b) 350°C ; c) 600°C ; d) 900°C.

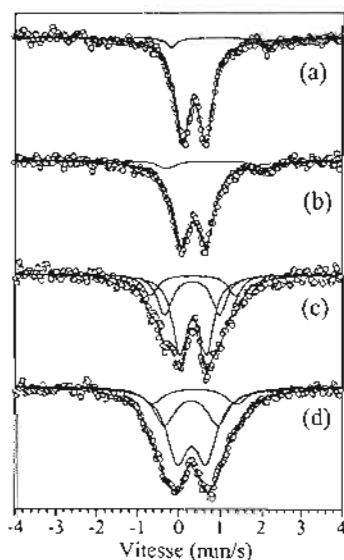


TABLEAU I : Paramètres Mössbauer des échantillons traités à différentes températures : δ = déplacement isomérique par rapport à α -Fe, Δ = éclatement quadripolaire, Γ = largeur de raie à mi-hauteur, C = contribution de chaque sous spectre, H = champ magnétique hyperfin.

Echantillons	Nature du signal	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C (%)	H (T)	Assignment
ADA-25 °C	doublet	0,369	0,576	0,424	93,4	...	Fe ³⁺ O ₂ (OH) ₄ (structural)
	doublet	1,005	2,387	0,285	6,6	Fe ³⁺ O ₂ (OH) ₄ (structural)
ADA-350 °C	doublet	0,363	0,623	0,512	90,62	...	Fe ³⁺ O ₂ (OH) ₄ (structural)
	doublet	0,926	2,452	0,496	9,38	Fe ³⁺ O ₂ (OH) ₄ (structural)
ADA-600 °C	doublet	0,348	0,651	0,428	45,01	...	FeO ₄ ; FeO ₄ □ ₂ (structural)
	doublet	0,325	1,334	0,428	29,89	...	FeO ₅ ; FeO ₅ □ (structural)
	doublet	0,346	2,075	0,428	25,1	FeO ₆ (structural)
ADA-900 °C	doublet	0,353	0,674	0,503	54,4	FeO ₄ ; FeO ₄ □ ₂ (structural)
	doublet	0,323	1,353	0,503	34,74	FeO ₅ ; FeO ₅ □ (structural)
	doublet	0,314	2,189	0,503	10,86	FeO ₆ (structural)
GB-25 °C	doublet	0,362	0,579	0,559	100	...	Fe ³⁺ O ₂ (OH) ₄ + goethite
GB-350 °C	doublet	0,363	0,580	0,965	47,20	..	Fe ³⁺ O ₂ (OH) ₄ (structural)
	sextuplet	0,370	-0,104	0,787	40,98	47,7	Fe ³⁺ octa (hémaitte)
	sextuplet	0,373	-0,122	0,787	11,82	43,8	Fe ³⁺ octa (hémaitte)

GB-600 °C	doublet	0,360	1,089	1,039	36,33	FeO ₂ ; FeO ₄ □ ₂ (structural)
	doublet	0,289	1,746	1,039	14,28	FeO ₃ ; FeO ₅ □ (structural)
	sextuplet	0,344	-0,130	0,762	9,74	43,5	Fe ³⁺ octa (hématite)
	sextuplet	0,350	-0,122	0,762	39,66	48,9	Fe ³⁺ octa (hématite)
GB-900 °C	doublet	0,323	0,742	0,609	27,27	...	FeO ₂ ; FeO ₄ □ ₂ (structural)
	doublet	0,290	1,356	0,609	13,15	..	FeO ₃ ; FeO ₅ □ (structural)
	sextuplet	0,355	-0,112	0,6012	59,58	49,6	Fe ³⁺ octa (hématite)

L'échantillon traité à 350°C (fig. 5b) présente un spectre comparable au précédent comme dans le cas de la RPE. L'augmentation des éclatements quadripolaires traduit une plus grande distorsion des sites occupés.

Après traitements des échantillons à 600°C et 900°C (fig. 5c et 5d), les spectres enregistrés sont très larges. La forme des spectres permet d'envisager l'existence de plusieurs environnements du fer qui ont été simulés avec trois doublets.

L'assignation des doublets de l'affinement se basant uniquement sur les paramètres Mössbauer, en particulier sur le déplacement isomérique ainsi que sur la symétrie du site est à priori difficile. En effet, en raison des modifications des longueurs de liaisons au cours des traitements thermiques, les doublets relatifs aux différents environnements donnent des déplacements isomériques δ qui se situent dans la région de recouvrement des ions Fe^{3+} octaédriques et tétraédriques^[13]. En conséquence, ce paramètre seul n'est pas suffisant pour assigner précisément la nature des sites.

Wardle et Brindley (1972)^[14] ont montré que dans la pyrophyllite, l'aluminium initialement hexacoordiné en position M2 devient pentacoordiné après déshydroxylation. En prenant la pyrophyllite comme modèle, *Heller-Kallai et Rozenson (1980)*^[15] ont étudié la déshydroxylation de phyllosilicates 2:1 dioctaédriques par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe . Ils attribuent les doublets de faibles éclatements quadripolaires (1 - 1,3 mm/s) aux ions Fe^{3+} pentacoordinés et ceux de larges éclatements (1,6 - 1,8 mm/s) aux ions Fe^{3+} dans un environnement octaédrique très distordu.

Dans les minéraux argileux 1:1 tel que la kaolinite, seul les sites M2 qui correspondent à un arrangement cis des groupements hydroxyles sont occupés. Le fer est donc susceptible de changer de

coordination après déshydroxylation aux environs de 600 °C. Par analogie à leurs travaux, les attributions suivantes sont faites :

- le doublet de plus fort éclatement quadripolaire ($\Delta \cong 2$ mm/s) correspondrait aux ions Fe^{3+} octaédriques (FeO_6) ;

- le doublet d'éclatement quadripolaire moyen ($\Delta \cong 1,3$ mm/s) correspondrait aux ions Fe^{3+} pentacoordinés (FeO_5) ;

- le doublet de plus faible éclatement quadripolaire ($\Delta \cong 0,6$ mm/s) correspondrait aux ions Fe^{3+} tétracoordinés (FeO_4).

L'existence de ces trois coordinations est bien connue dans les composés du fer^{116, 17, 18!}

Dans la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la déshydroxylation (550 - 600°C) qui conduit à la formation de la métakaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$, s'accompagne de la libération de deux molécules d'eau selon la réaction $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. Le mécanisme généralement admis implique une interaction entre deux groupements hydroxyles. Le proton issu de la dissociation d'un hydroxyle va se combiner avec un autre hydroxyle pour former la molécule d'eau. Ce processus peut mettre en jeu deux hydroxyles adjacents (déshydroxylation homogène)^{119!} ou obéir à une loi de diffusion des protons (déshydroxylation hétérogène)^{120!}

Le fer structural a le même environnement que l'aluminium donc avant déshydroxylation, il se trouve dans un environnement octaédrique $[(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}_2(\text{OH})_4]$. Dans la métakaolinite qu'on obtient entre 550°C et 600°C, *Brindley et Nakahira (1959)*^{121!} proposent un aluminium tétracoordiné $[\text{AlO}_4]$. Pour sa part, *Freund (1967)*^{122!} suggère un défaut de structure dans lequel chaque aluminium a deux sites de ligands vacants selon la formule $(\text{AlO}_4\Box_2)$.

Cette mise au point nous amène à proposer la formulation suivante qui est complémentaire de la première :

- le doublet de faible éclatement quadripolaire ($\Delta \approx 0,6$ mm/s) correspondrait aux ions Fe^{3+} ayant deux sites de ligands vacants ($\text{FeO}_4\Box_2$) ;

- le doublet d'éclatement quadripolaire moyen ($\Delta \approx 1,3$ mm/s) correspondrait aux ions Fe^{3+} ayant un site de ligand vacant ($\text{FeO}_5\Box$) en accord avec Coey, 1980^[13] ;

- le doublet de plus grand éclatement quadripolaire ($\Delta \approx 2$ mm/s) correspondrait aux ions Fe^{3+} dans des sites octaédriques très distordus (FeO_6) sans vacance.

Cette étude montre dans l'échantillon ADA, en plus des ions ferriques déjà observés en RPE, l'existence d'une faible proportion d'ions ferreux. Ceux-ci s'oxydent en ions ferriques sous l'effet du traitement thermique.

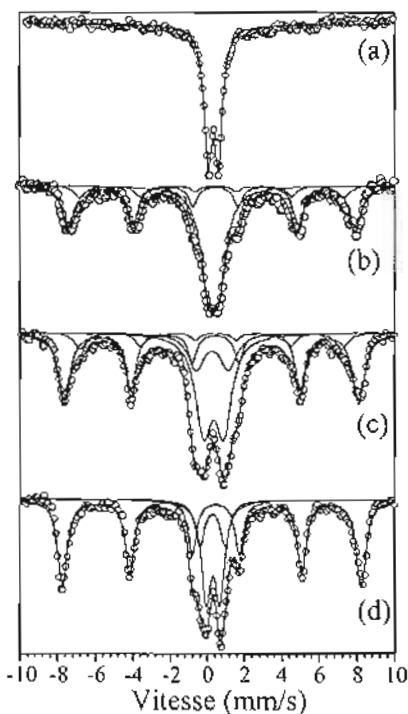
Seul le fer structural dont l'environnement local évolue par l'apparition de nouveaux sites est observé, ce qui est en accord avec la diffraction des rayons X.

Echantillon de Grand-Bassam

Les spectres Mössbauer relatifs à l'échantillon GB sont représentés sur la figure 6. L'échantillon non traité thermiquement (fig. 6a) donne un seul doublet qui correspond aux ions Fe^{3+} localisés dans des sites octaédriques distordus. Bien que cet échantillon renferme de la goéthite, aucun sextuplet n'est observé. Cette absence de sextuplet s'explique par le comportement superparamagnétique lié à la finesse de ses particules. En effet selon Janot 1972^[23], le superparamagnétisme apparaît dans des matériaux magnétiquement ordonnés pour lesquels la taille des particules est très faible, inférieure à la portée normale des interactions de spin. Aussi, la goéthite est caractérisée par un doublet et un sextuplet mais lorsque les particules sont fines, de l'ordre de 150 Å,

elle manifeste un comportement superparamagnétique et le spectre Mössbauer donne un doublet central dissymétrique^[24, 25].

FIGURE 6 : Spectres Mössbauer du ⁵⁷Fe de l'échantillon GB traité à différentes températures : a) 25°C ; b) 350°C ; c) 600°C ; d) 900°C.



L'échantillon traité à 350°C (fig. 6b) donne un spectre composé d'un doublet central et d'un sextuplet large et asymétrique qui se résout en deux composantes.

Le doublet central est relatif aux ions Fe^{3+} localisés dans des sites octaédriques distordus.

Le sextuplet est attribué à l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) qui provient de la déshydratation thermique de la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) détectée dans cet échantillon.

L'asymétrie observée sur les raies externes du sextuplet indique une distribution en champ et est liée à plusieurs facteurs dont l'écart à la stœchiométrie, la morphologie des particules et éventuellement la mauvaise cristallinité de cet oxyde.

Cette asymétrie est attribuée à une distribution en taille des particules d'hématite qui sont en formation, en accord avec l'augmentation de la taille des particules d'hématite avec la température signalée par *Wagner et al. (1998)*^[3].

Lorsque la température de traitement augmente à 600°C (fig. 6c) :

- le sextuplet augmente en intensité, ce qui traduit une augmentation du temps de relaxation des spins électroniques. La diminution de la largeur des raies peut s'expliquer par une homogénéisation de la taille des particules d'hématite lorsque la température augmente ;

- le doublet central devient large, ce qui suggère l'existence de plusieurs environnements du fer. Nous l'avons décomposé en deux sous spectres. Le premier, de plus faible éclatement quadripolaire, correspond aux ions Fe^{3+} structuraux tétracoordinés (FeO_4 , $\text{FeO}_4 \square_2$) et le second, aux ions Fe^{3+} structuraux pentacoordinés (FeO_5 , $\text{FeO}_5 \square$). La proportion des ions Fe^{3+} octaédriques (FeO_6) étant très faible, le doublet n'a pu être affiné.

Dans l'échantillon traité à 900°C (fig. 6d), l'intensité du sextuplet et la diminution de la largeur des raies sont plus marquées. De plus, les raies externes du sextuplet sont devenues symétriques ce qui permet de le simuler à l'aide d'une seule composante. Cela traduit une homogénéisation plus marquée des particules d'hématite à cette température de traitement.

Quant au doublet central, il ne subit aucune modification notable.

IV - CONCLUSION

La RPE et la spectrométrie Mössbauer sont deux outils indispensables pour la caractérisation du fer dans les kaolinites. Associées, ces deux techniques montrent que le fer est en grande majorité à l'état trivalent dans les deux kaolinites étudiées et reste localisé dans des sites octaédriques distordus. Une partie du fer appartient au réseau de la kaolinite en substitution à l'aluminium (fer structural) et une autre partie, aux phases superparamagnétiques (goethite et hématite). Lorsque la kaolinite est traitée thermiquement, l'environnement local du fer subit de profondes modifications.

La RPE montre que dans l'échantillon ADA, pour le fer structural, les sites octaédriques peu distordus se transforment lors du chauffage en site très distordus. Dans l'échantillon GB, l'évolution de ces sites ne peut être suivie car ils sont masqués par le fer non structural.

Quant au fer non structural, le traitement thermique n'a pratiquement aucun effet sur ce type de fer dans l'échantillon ADA. Par contre le traitement thermique sur l'échantillon GB a un effet important en transformant la goethite en hématite. L'effet magnétique qui en découle masque le fer structural.

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe complète ces informations. Elle met en évidence la présence des ions Fe^{2+} en faible proportion. Lors du traitement thermique, on observe:

- l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} (dans l'échantillon ADA) ;
- la déshydratation de la goéthite superparamagnétique en hématite magnétique (dans l'échantillon GB) ;
- une grande distorsion des sites octaédriques suite à la délocalisation des protons ;
- l'apparition de nouvelles coordinations du fer (FeO_4 , $\text{FeO}_4 \square_2$) et (FeO_5 , $\text{FeO}_5 \square$).

REMERCIEMENTS :

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur Robert Fourcade (Université Montpellier II, Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques) pour les mesures de diffraction des rayons X et Monsieur Bruno Deroide (Université Montpellier II, Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée) pour les mesures RPE.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - MURAD E. and WAGNER U. CLAYS AND CLAY minerals : the firing process. *Hyperfine Interactions* (1998), 117, 337-356.
- [2] - MURAT M. et BACHIORRINI A. Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. *Bulletin de Minéralogie* (1982), 105, 543-555.
- [3] - WAGNER U., GEBHARD R., GROSSE G., HUTZELMANN T., MURAD E., RIEDERER J., SHIMADA I. and WAGNER F. E. CLAY : an important raw material for prehistoric man. *Hyperfine Interactions* (1998), 117, 323-335.
- [4] - KÜNDING W. A least square fit program. *Nuclear Instruments and Methods* (1969), 75, 336-340.
- [5] - GAITE J-M., ERMAKOFF P., MULLER J-P. Characterization and origin of two Fe³⁺ EPR spectra in kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals* (1993), 20, 242-247.
- [6] - SEI J., TOURE A. A., OYETOLA S., KRA G., JUMAS J. C. et OLIVIER-FOURCADE J. Deferrification de kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire : étude par Résonance Paramagnétique Electronique et Reflectance Diffuse. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie* (2003), 016, 59-76.
- [7] - 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.
- [8] - HERBILLON A. J., MESTDAGH M. M., VIELVOYE L. and DEROUANE E. G. Iron in kaolinite with special reference from tropical soil. *Clay Minerals* (1976), 11, 201-219.
- [9] - 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.

- [10] - MULLER J. P. and CALAS G. Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinite genesis and utilization. *Published by the Clay Minerals Society (1993) pp 261-299.*
- [11] - ROZENSON I. BAUMINGER E. R. and HELLER-KALLAI L. Mössbauer spectra of iron 1:1 phyllosilicates. *American Mineralogist (1979), 64, 893-901.*
- [12] - TIM G., SINGH B., WEBB J. and GILKES B. Mössbauer spectra of soil kaolins from South-Western Australia. *Clays and Clay Minerals (1992), 40, 341-346.*
- [13] - COEY J. M. D. CLAY minerals and their transformations studied with nuclear techniques : the contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review (1980), 18, 73-124.*
- [14] - WARDLE R. and BRINDLEY G. W. The crystal structure of pyrophyllite 1tc and its dehydroxylate. *American Mineralogist (1972), 57, 732-739.*
- [15] - HELLER-KALLAI L. and ROZENSON I. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals (1980), 28, 355-368.*
- [16] - KREBER E., GONSER U., TRAUTWEIN A. AND HARRIS F. E. Mössbauer measurements of the pyramidal lattice site in $BaFe_{12}O_{19}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids (1975), 36, 263-265.*
- [17] - MENIL F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a view correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). *Journal of Physics and Chemistry of Solids (1985), 46, 763-789.*
- [18] - HAYASHIBARA M., EGUCHI M., MIURA T. and KISHI T. Lithiation characteristics of $FeVO_4$. *Solid State Ionics (1997), 98, 119-125.*

- [19] - PAMPUCH R. Le mécanisme de la déshydroxylation des hydroxides et des silicates phylliteux. *Bulletin du Groupe Français des Argiles (1971), 23, 107-118.*
- [20] - CRIADO J. M., ORTEGA A., REAL C. and TORRES DE TORRES E. Re-examination of the kinetics of the thermal dehydroxylation of kaolinite. *Clay Minerals (1984), 19, 653-661.*
- [21] - BRINDLEY G. W. and NAKAHIRA M. The kaolinite-mullite reactions series: I, Survey of outstanding problems. II, metakaolin. III, the high-temperature phases. *Journal of the American Ceramic Society (1959), 42, 311-324.*
- [22] - FREUND F. Kaolinite-metakaolinite, a model for high-defect solids. *Berichte Keramische Gesellschaft (1967), 44, 5-13.*
- [23] - JANOT C. L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. *Masson et Cie, Paris, 1972.*
- [24] - JANOT C., GIBERT H. et Tobias C. Caractérisation de kaolinites ferrières par spectrométrie Mössbauer. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie (1973), 96, 281-291.*
- [25] - VANDENBERGHE R. E., DE GRAVE E., LANDDUYDT C. and BOWEN L. H. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays. *Hyperfine interaction (1990), 53, 175-196.*