

Etats d'oxydation du fer dans les kaolins du gisement de Gounioubé : Un outil pour une meilleure compréhension des conditions de formation des kaolinites

Jonas Y. Y. Andji^{1*}, Abdoulaye Abba Touré¹, Gabrielle. Kra¹ et Jacques Yvon²

¹*Laboratoire de Chimie Minérale (UFR-SSMT / Université de Cocody), 22 BP 582
Abidjan 22 (Côte d'Ivoire).*

²*Laboratoire Environnement et Minéralurgie (ENSG / INPL), 15 Avenue du
Charmois, 54501 Vandoeuvre lès Nancy Cedex (France).*

(Reçu le 06/06/2009 – Accepté après corrections le 2009)

Résumé : Différentes phases contenant du fer, de quatorze argiles kaoliniques provenant de quatre puits distincts (J, P, D, C), du gisement de Gounioubé, ont été analysées grâce à la comparaison entre les spectroscopies Mössbauer et UV- visible.

L'évolution du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} le long du profil dans chaque puits a permis de montrer que :

- la mise en place des profils stratigraphiques dans les différents puits du gisement de Gounioubé ne s'est pas faite de la même manière comme l'avait fait remarquer DORTHE;
- la croissance de la kaolinite s'est effectuée dans un milieu relativement réducteur et un épisode en milieu oxydant a conduit à la précipitation d'oxyhydroxydes ferriques postérieurement à la formation de la kaolinite.

Mots clés : Kaolinite, spectrométrie, Mössbauer, UV-visible.

Oxidation state of iron in kaolin of Gounioubé deposit: a tool for a better understanding of the conditions of formation of the kaolinites

Summary: Different phases of iron contain of fourteen kaolinic clays from four different pits (J, P, D, C), of Gounioubé deposit, were analyzed by comparison between Mössbauer and UV-visible spectroscopies.

The evolution of the ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} along the profile in each well allowed to show that:

- the implementation of the stratigraphic profiles in each well of Gounioubé deposit was not made in the same way as had pointed out it, DORTHE.
- The growth of the kaolinite was made in a relatively reducing environment and an episode in oxidizing environment led to the haste of ferric oxyhydroxydes after the formation of the kaolinite.

Key words: kaolinite, spectroscopy, Mössbauer, UV-visible.

* Auteur correspondant, email : jonasandji@yahoo.fr

1. Introduction

Le fer bien qu'il soit présent en quantité souvent très faible (0,3 à 2% en poids environ) joue un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des argiles kaoliniques.

Diverses études ont été consacrées ces dernières années, à l'étude du fer dans les phyllosilicates, notamment :

- celles de Liétard ^[1] ; Cases et al. ^[2,3] qui traitent des relations entre le fer total, la taille, l'ordre structural et la réactivité superficielle de la kaolinite
- celles de Brindley, ^[4] Muller et Calas, ^[5] sur la connaissance des statuts du fer et leurs implications,
- et celles plus récentes de Barbosa et al., ^[6] qui précisent les données de Delineau ^[7] et traduisent la cristalochimie du fer en termes d'outils de reconnaissance.

Les études menées par Dorthe ^[8], ont montré qu'il existe des difficultés de corrélations entre les couches rencontrées dans différents sondages, même très rapprochés du gisement de Gounioubé du fait du faciès de nappe d'épandage et de la stratigraphie lenticulaire des séquences lithologiques, dus à des transports et au remaniement de leurs éléments constitutifs par des ruisseaux à régime très contrasté.

Ce travail a donc pour objet de contribuer à une meilleure compréhension des conditions de formation des kaolinites du gisement de Gounioubé, par la caractérisation de différentes formes de fer dans ce gisement et le suivi de l'évolution du rapport Fe^{2+} / Fe^{3+} le long des différents profils stratigraphiques.

2. Matériaux et méthodes

Les matériaux qui font l'objet de la présente étude, proviennent du gisement de Gounioubé à une vingtaine de kilomètre d'Abidjan et ont été caractérisés et décrits par Andji ^[9].

Leur étude typologique par analyse en composantes principales normées a permis de les classer en trois familles représentées par les échantillons G5, G9 et G13 ^[10].

Le dosage du fer par analyse chimique de ces échantillons, avant et après traitement au Citrate Bicarbonate Dithionite (CBD) est donné dans le tableau I.

Les spectres optiques ont été réalisées pour l'analyse des statuts du fer sur les échantillons crus avant et après traitement CBD, sur un spectromètre double faisceau (Shimadzu, modèle UV 2100), en mode réflexion diffuse sur des poudres faiblement pressées (couche d'épaisseur 2mm), dans le visible et l'ultraviolet (800-200 nm). Le spectromètre équipé d'une sphère d'intégration de 60 mm de diamètre dont la surface intérieure est recouverte de $BaSO_4$, collecte et concentre la lumière diffusée par l'échantillon et la renvoie de façon égale sur le détecteur situé sous la sphère. La substance standard de référence est un sulfate de baryum anhydre fourni par la société Shimadzu (Japon).

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 $2,54 \text{ cm}^2$, ce qui correspond à une concentration en isotope Mössbauer (abondance naturelle ^{57}Fe 2,2%) de $0,1 - 0,2 \text{ mg/cm}^2$. Les spectres ont été affinés avec le programme ISO ^[11] et la qualité des fits, contrôlée par le test χ^2 . Les déplacements isomériques δ sont donnés par rapport à $\alpha\text{-Fe}$.

Tableau I : Comparaison entre les quantités de fer avant et après CBD.

Echantillon	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	
% Fe ₂ O ₃	Avant CBD	3,18	1,97	1,61	1,43	3,44	6,52	3,93	2,29	1,67	3,00	2,13	1,76	18,27	3,30
	Après CBD	1,99	1,52	1,36	1,24	1,96	1,86	1,65	1,48	1,43	1,83	1,54	1,42	1,87	1,45

Tableau II : Données Mössbauer de ⁵⁷Fe relatives aux échantillons étudiés.

Ech.	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	H (T)	Contr. (%)	Abs. (%)	Attribution
G13	0,33 (1)	0,63 (2)	0,57 (4)	-	89,3	1,34	Fe ^{III}
	1,2 (1)	2,0 (2)	0,57 (4)	-	10,7		Fe ^{II}
G5	0,36 (2)	0,60 (5)	0,64 (4)	-	82	1,68	Fe ^{III}
	1,16 (5)	2,2 (1)	0,64 (4)	-	18		Fe ^{II}
G9	0,37 (2)	0,56 (2)	0,52 (8)	-	78,5	1,05	Fe ^{III}
	1,04 (5)	2,51 (8)	0,52 (8)	-	21,5		Fe ^{II}

(δ= déplacement isomérique par rapport à α Fe ; Δ= éclatement quadripolaire ; Γ= largeur de raie à mi-hauteur ; H= champ magnétique hyperfin) et un doublet supplémentaire caractérisé par δ = 1.04 mm.s⁻¹, Δ = 2.51 mm.s⁻¹, pour G9 ; δ = 1.16mm.s⁻¹, Δ = 2.20 mm.s⁻¹, pour G5 et δ = 1.20 mm.s⁻¹, Δ = 2.00 mm.s⁻¹; pour G13 (donc avec Δ≈ 2.20 mm.s⁻¹) correspond au fer ferreux ^[12].

Tableau III : Pourcentage poids d'ions ferreux et ferriques relatif aux échantillons étudiés.

Echantillon	Avant CBD % Fe ₂ O ₃	Après CBD % Fe ₂ O ₃	%Fe ²⁺	%Fe ³⁺
G1	3.18	1.99	0.36	1.63
G2	1.97	1.52	0.33	1.19
G3	1.61	1.36	0.14	1.21
G4	1.43	1.24	0.27	0.97
G5	3.44	1.96	0.35	1.61
G6	6.52	1.86	0.33	1.53
G7	3.93	1.65	0.35	1.30
G8	2.29	1.48	0.32	1.16
G9	1.67	1.43	0.31	1.12
G10	3.00	1.83	0.33	1.50
G11	2.13	1.54	0.28	1.26
G12	1.76	1.42	0.25	1.16
G13	18.27	1.87	0.20	1.67
G14	3.30	1.45	0.31	1.14

3. Résultats et discussions

3.1- Résultats

Spectrométrie Mössbauer (*Description générale des spectres*)

Le spectre des échantillons G5, G9 et G13 à température ambiante (figure 1), présente l'allure typique d'un spectre d'absorption d'échantillon contenant des ions ferriques et ferreux. On constate en effet, que le spectre est formé de deux doublets paramagnétiques qui se distinguent par un écart quadrupolaire complètement différent.

Un doublet intense central, avec de faibles valeurs de Δ aux environs de 0.6 mm.s^{-1} (G9 : $\delta = 0.37 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta = 0.56 \text{ mm.s}^{-1}$; pour G5 : $\delta = 0.60 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta = 0.60 \text{ mm.s}^{-1}$ et pour G13 : $\delta = 0.33 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta = 0.63 \text{ mm.s}^{-1}$) [Tableau II] qui indiquent la présence de fer ferrique

Spectrométrie UV -VISIBLE

La figure 2 présente les spectres bruts en réflectance diffuse, avant et après CBD, des 14 échantillons de Gounioubé, regroupés dans les différents puits P, D, J et C.

Etude des spectres bruts

D'une manière générale, on observe dans le domaine ultraviolet, une bande intense située vers 250 nm, qui correspond aux transferts de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [13] en lien avec la présence de Fe^{3+} en substitution octaédrique dans la kaolinite.

Le pic principal de l'anatase autour de 312nm, en épaulement de la bande à 250nm, est observé sur l'ensemble des échantillons sauf dans G13.

La goëthite est présente dans tous les échantillons et est caractérisée par les bandes d'absorption dans le visible centrée sur 678 nm, 496 nm et 418 nm. L'échantillon G13, dans le puits C, présente en plus des gels ferriques avec une bande bien marquée autour de 480 nm.

Etude des spectres bruts après traitement CBD

L'analyse des spectres, des échantillons de Gounioubé, après traitement CBD, montre la disparition des bandes de la goëthite observées à 678 nm, 496 nm et 418 nm dans les puits P,D,J et C. Ceci indique que la goëthite se trouve sous un statut non occlus entre les feuillets de kaolinite.

Dans le domaine ultraviolet, la bande intense à 250 nm due aux transferts de charge, et celle de l'anatase autour de 331 nm ne sont pas affectées par le traitement CBD, ce qui n'a rien d'étonnant mais confirme les données de Malengreau et al. [14] qui observent que les spectres après traitement CBD, permettent uniquement d'étudier les oxyhydroxydes de fer nanoscopiques piégés entre les feuillets de la kaolinite.

Ainsi, on observe sur les spectres après CBD des échantillons des puits J et C, des bandes centrées respectivement autour de 510 nm et 480 nm caractéristiques des oxyhydroxydes superparamagnétiques [15].

3.2-Discussion des résultats :

Calcul des concentrations des ions en Fe^{3+} et Fe^{2+}

La spectroscopie Mössbauer nous a donné les proportions relatives d'ions ferreux et ferriques dans les échantillons G9, G5 et G13 après CBD. A partir de l'analyse chimique des échantillons après CBD [Tableau I] nous pourrions accéder aisément au pourcentage en poids d'ions ferreux et d'ions ferriques dans le matériau, si nous faisons l'hypothèse que les échantillons G9, G5 et G13 sont représentatifs des trois familles d'échantillons pour lesquelles les proportions de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont identiques. L'ensemble des résultats pour tous les échantillons est donné dans le tableau III.

On constate au vu de ces résultats que le pourcentage poids d'ions ferreux dans les kaolins de Gounioubé est quasi constant et avoisine 0.30. Les variations de teneur en fer total après CBD sont donc principalement dues à des variations de teneurs en ions Fe^{3+} .

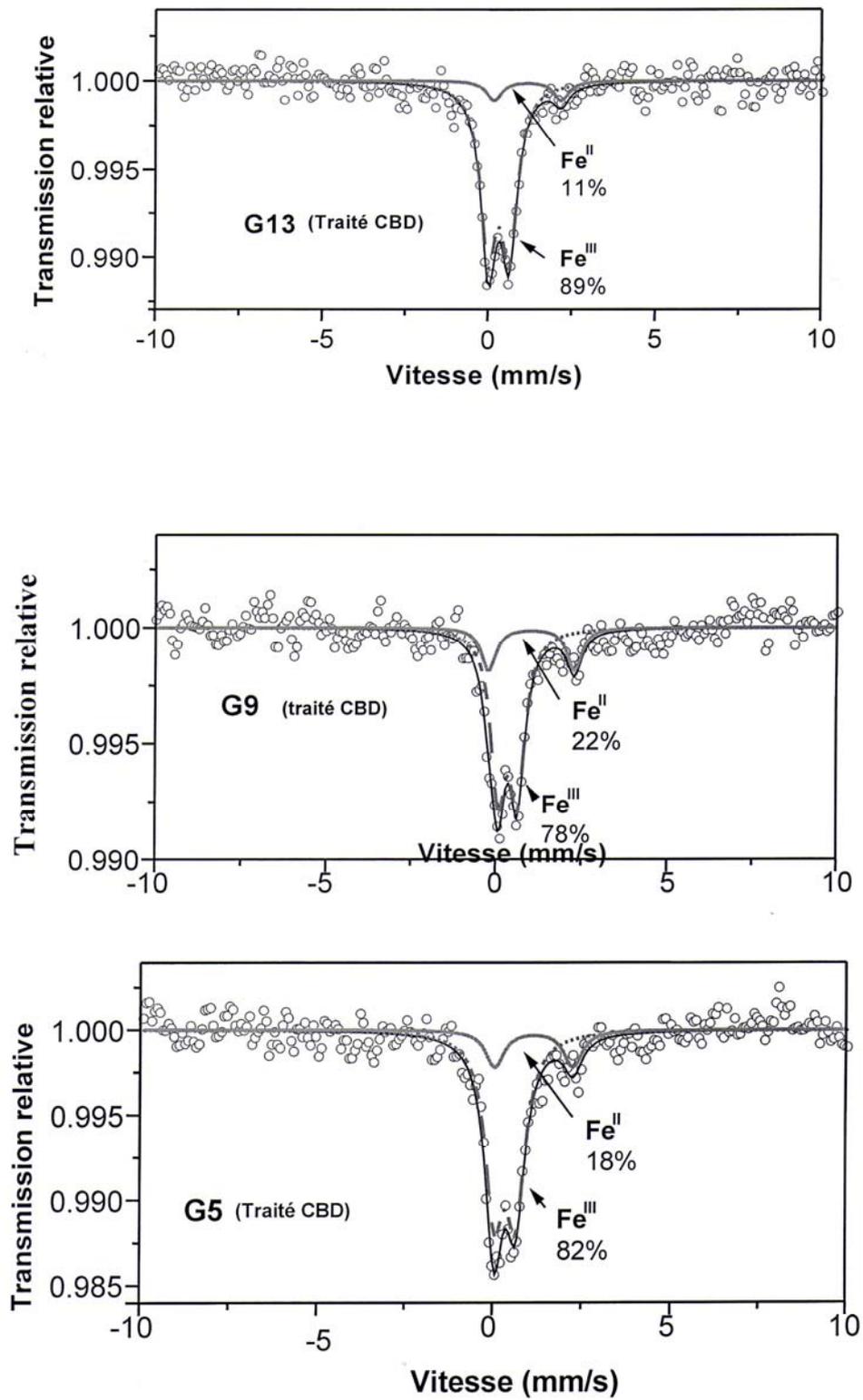


Figure 1 : Spectre des échantillons G5, G9 et G13 à température ambiante

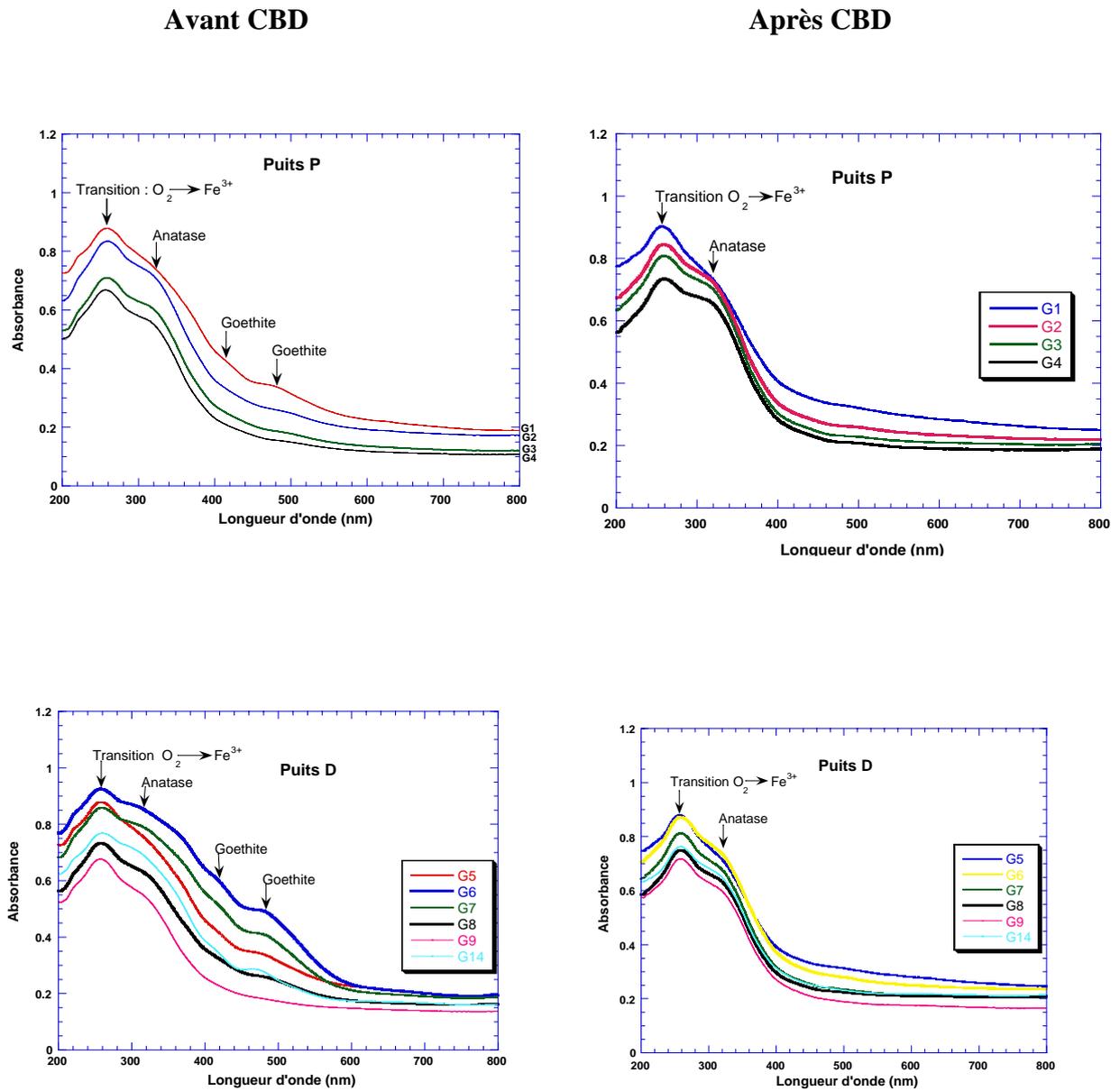


Figure 2 : Spectre d'absorbance dans le visible et l'ultraviolet des échantillons de Gounioubé avant et après CBD

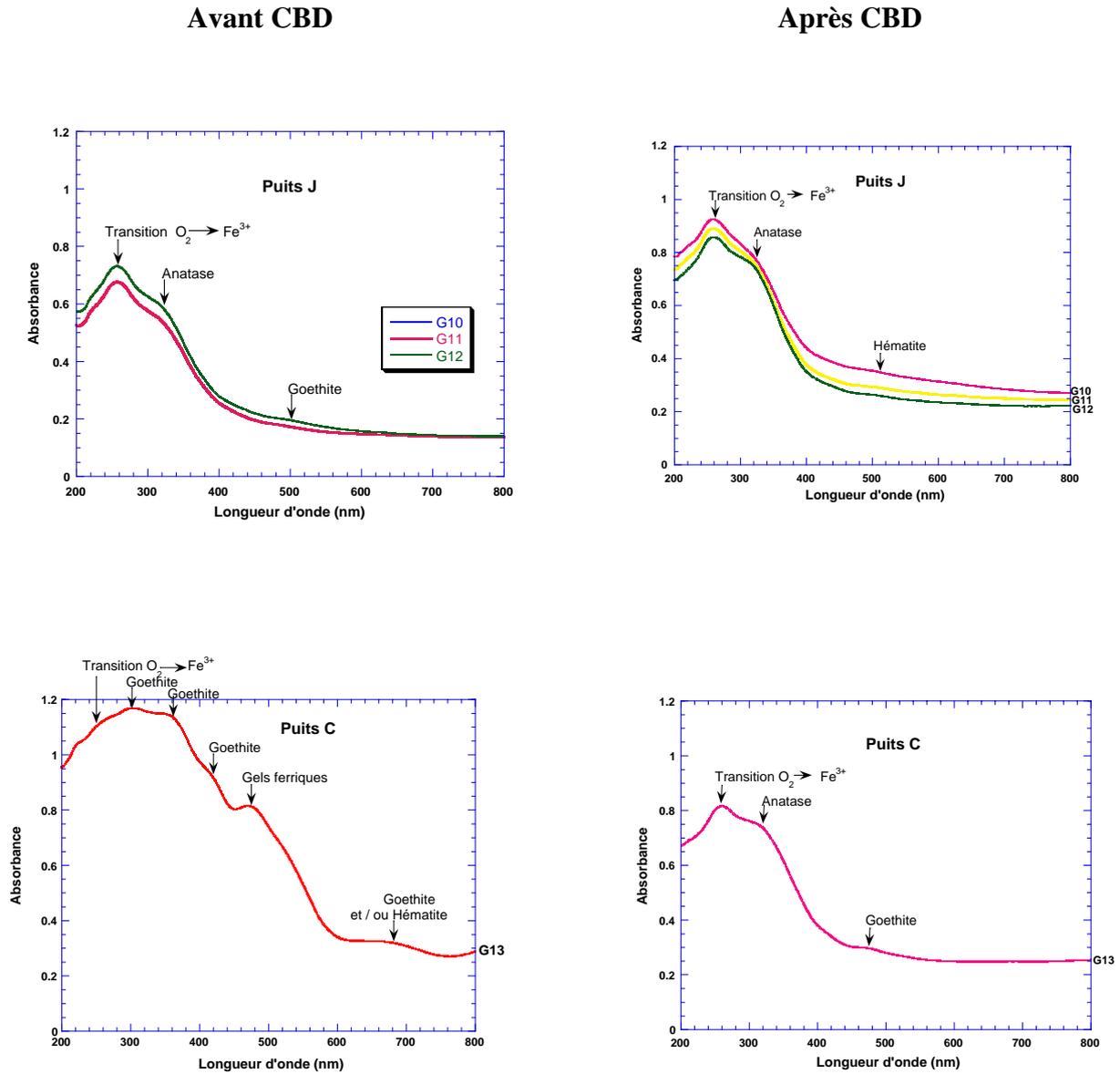


Figure 2 (suite) : Spectre d'absorbance dans le visible et l'ultraviolet des échantillons de Gounioubé avant et après CBD

Evolution du rapport Fe^{2+} / Fe^{3+} le long du profil dans chaque puits : (figure 3)

Evolution du rapport R selon le profil dans le puits P :

On observe une décroissance du rapport R sur la courbe de tendance du profil stratigraphique. Etant donné la quasi constance de la teneur en Fe^{2+} autour de 0.30 dans ce profil, la décroissance de R est essentiellement due à l'augmentation du Fe^{3+} dans le milieu. Il se produit par conséquent une oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} .

Evolution du rapport R selon le profil dans le puits D :

La courbe de tendance présente une augmentation du rapport R le long du profil stratigraphique.

Vu la constance de la teneur en Fe^{2+} ; on peut affirmer que cette augmentation est due à une diminution de la teneur en fer ferrique au sein de la kaolinite.

Ceci laisse supposer des conditions de réduction au cours du processus de diagenèse. En effet, Dorthe [8] attribue l'occurrence de la kaolinite blanche dans les plateaux à une concentration importante en grains grossiers ce qui permet un lessivage du sol d'où la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Evolution du rapport R selon le profil dans le puits J :

La courbe de tendance dans ce puits est constante et ne traduit aucune variation du rapport Fe^{2+} / Fe^{3+} .

4. Conclusion

Les résultats des spectroscopies Mössbauer et UV – visible, ont permis de montrer que le fer dans le gisement de Gounioubé se trouve sous diverses formes notamment Fe^{3+} , Fe^{2+} en substitution octaédrique dans le réseau de la kaolinite, sous formes d'oxyhydroxydes de fer (Hématite et/ou goethite) et de gels ferriques. Le traitement CBD a permis de constater que la goethite est dans un statut non occlus entre les feuilletts de la kaolinite.

Le suivi de l'évolution du rapport Fe^{2+} / Fe^{3+} a permis en outre, de constater, une oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans le puits P, une réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} dans le puits D alors qu'on observe une constance de ce rapport dans le puits J.

La mise en place des profils stratigraphiques peut donc être considérée comme ne s'étant pas faite de la même manière dans les différents puits du gisement de Gounioubé.

Il reste que deux points doivent être retenus, d'une part la croissance de la kaolinite s'est effectuée dans un milieu relativement réducteur, et d'autre part, postérieurement à la formation de la kaolinite, un épisode en milieu oxydant a conduit à la précipitation d'oxyhydroxydes ferriques.

Bibliographie

[1] Liétard O. : Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse doct. ès sciences. 322p. INPL Nancy.
[2] Cases J.M., Liétard O., Yvon J. & Delon J.F. : Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles de kaolinites désordonnées. Bull. Min. (1982) 105, 439-457.
[3] CASES J.M., Cunin Ph., Grillet Y., Poinsignon Ch. & Yvon J. : Methods of analysing morphology of kaolinite : relations between crystallographic and

morphological properties. Clay Min. (1986), 21: 55-68.
[4] Brindley G.W., Kao C.C., Harrison J.L., Lipsicas M. & Raythatha R.: Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. Clays and Clay Minerals (1986) 34, 239-249.
[5] Muller J.P. & Calas G.: Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites; In: Keller'90 Kaolin Symposium. Murray H. H. and Bundy W., Harvey C.C., eds. Clay Minerals Society of

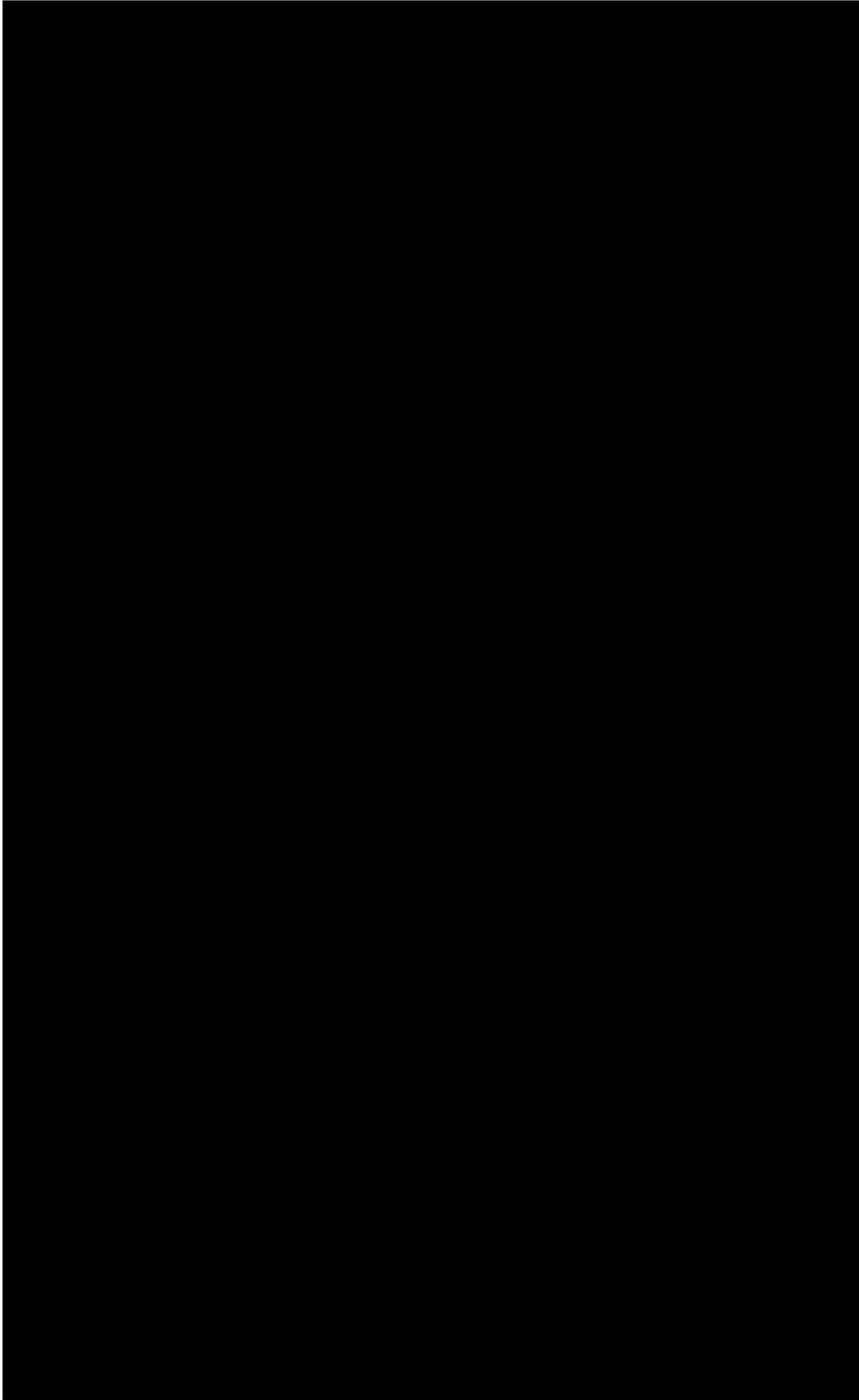


Figure 3 : Evolution du rapport $[Fe^{2+}] / [Fe^{3+}]$ le long du profil des puits P, D et J.
(La courbe de tendance est en rouge)

America, Boulder, Colorado, (1993) 261-289.

[6] Barbosa E. Miranda, A.F.D.C Varajao, J. Yvon, T. Allard, E. Balan, G. Morin, M. Abdelmoula: Iron EPR logging as a tool for stratigraphic determinations: application to Rio Capim kaolin deposit (Brazil). *Journal of mining and metallurgy*. (2004) 40, (1), 1-9.

[7] Delineau T.: Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes: analyses typologiques, cristallographiques, spéciation du fer et applications. Thèse Doc. INPL, Nancy, 627p 1994.

[8] Dorthe J.P : Etude des gisements d'argiles dans la region de Gounioubé. Rapport SODEMI n°86, 1984.

[9] Andji Y. Y J., J. Sei, A. Abba Toure, G. Kra et D. Njopwouo : Caractérisation minéralogique de quelques échantillons d'argile du site de Gounioubé (Côte d'Ivoire). *J.Soc. Ouest Afr. Chim.* (2001); 011, 143-166.

[10] Andji Y. Y J., J., A. Abba Toure, G. Kra et J. Yvon: Variability of clays from Gounioubé deposit (Ivory Coast). *Journal of Applied sciences* 9 (7) : 1238-1247, 2009. ISSN 1812-5654.

[11] Kündig W.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. (1969) 75, 336.

[12] Bonnin D., Muller S. & Calas G.: Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bull. Minéral.* (1982) 105, 467-475

[13] Karickhoff S.W. & Bailey G.W.: Optical absorption spectra of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, (1973) 21, 59-70.

[14] Malengreau N., Muller J-P & Calas G.: Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study. *Clays and clay Minerals* (1994) 42, 137-147.

[15] Delineau T., Allard T., Malengreau N., Muller J.P, Barres O. & Cases J.M : Apport des spectrométries RPE, infrarouge et optique pour l'étude des statuts du fer ferrique dans les kaolins sédimentaires (Charentes, France). Relation avec la couleur et certaines propriétés d'utilisation. Communication poster. Congrès de la Sim, Bruxelles, Novembre 1994.