

Sur la formation de diaspo re ferrifère par actions mécaniques sur des mélanges hydrargillite-goethite

R. GOUT et L. KRA-KOUADIO

*Les auteurs ont montré que le broyage à 150 °C d'hydrargillite pure conduit à la formation de diaspo
re. Des temps de broyage de l'ordre de 100 heures sont nécessaires. Par contre, le broyage de mélanges hydrargillite-goethite conduit à la formation de diaspo
re ferrifère au bout de temps nettement plus courts (6 h à 150 °C). La proportion de fer incorporé au diaspo
re formé a pu être mise en évidence par mesure des intervalles réticulaires. L'analyse thermique différentielle a montré que ce diaspo
re se déshydrate à bien plus basse température que les diaspo
res bien cristallisés naturels (maximum du pic vers 460 °C au lieu de 530 °C pour un diaspo
re finement divisé), mais on a retrouvé ce même abaissement dans certaines bauxites à diaspo
re (Unjat-Ariège) et aussi sur des diaspo
res bien cristallisés soumis à un simple broyage à température ambiante.*

*Le mécanisme et la cinétique de la formation du diaspo
re ont été étudiés: au début du broyage, l'hydrargillite se déshydrate très rapidement en donnant de la boehmite qui se transforme ensuite en diaspo
re. On a mis en évidence l'influence du pourcentage de goethite sur la vitesse de formation du diaspo
re et examiné l'influence de la température du broyage dans les limites où la transformation a pu être observée, c'est-à-dire entre 50 et 210 °C. Au-dessous de 50 °C la transformation n'a pas été mise en évidence pour le moment et, au-dessus de 210 °C, apparaît le corindon.*

*Ces résultats sont de nature à expliquer par des actions mécaniques la formation de certains gisements de bauxites à diaspo
re et aussi certaines formations de corindon jusqu'ici inexpliquées.*

On sait que le diaspo
re est un constituant de certaines bauxites dans lesquelles il coexiste souvent avec la boehmite.

Les conditions dans lesquelles on sait synthétiser le diaspo
re en laboratoire semblent très lointaines de celles de formation de la plupart des gisements naturels. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'examiner si les actions mécaniques, par microfissurations et broyage sont susceptibles de favoriser la genèse du diaspo
re.

Les oxydes de fer accompagnant très souvent les minéraux essentiels des bauxites, il nous a paru important d'étudier le rôle germinatoire éventuel de la goethite dans la formation du diaspo
re; l'un de nous [1] [2] a observé, en effet, que dans les bauxites du Parnasse (Grèce) et de l'Ariège (France), les diaspo
res sont ferrifères (3 à 4 % de Fe_2O_3).

K. WEFERS [3] puis R. BIAIS et all. [4] ont pu synthétiser du diaspo
re ferrifère par évolution hydrothermale à 120 °C de gels d'hydroxydes mixtes de fer et d'aluminium.

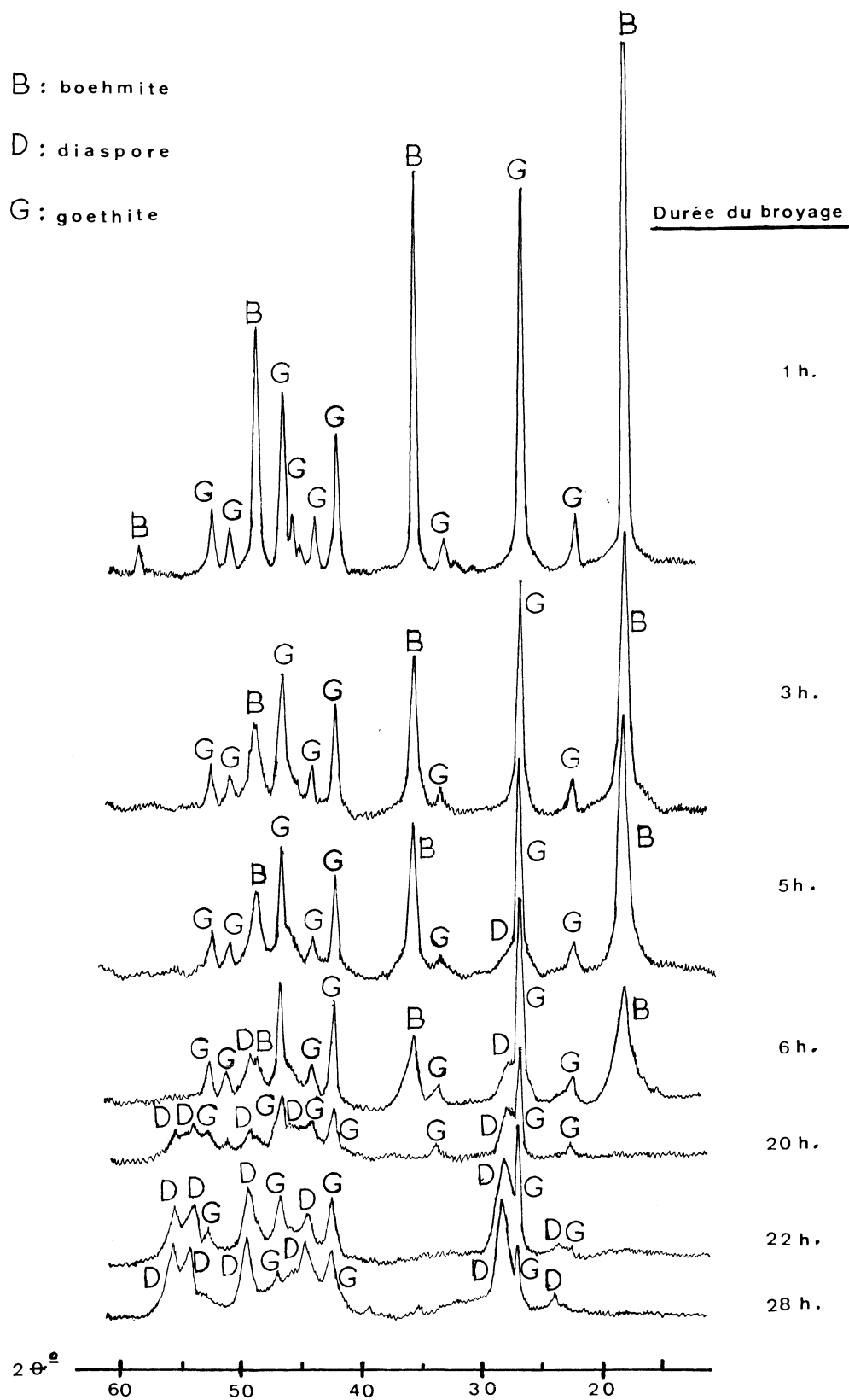


Fig. 1. — Diagramme X ($K\alpha$ Fe)

1. FORMATION DE DIASPORE PAR BROYAGE D'HYDRARGILLITE

Nos essais ont été effectués à partir d'hydroxydes cristallisés: hydrargillite synthétique boehmite naturelle de la Baume Sud (Var), diaspoire naturel de Froussia (Grèce), goethite de Batère (Pyrénées Orientales);

Les mélanges ont été soumis à des broyages à différentes températures dans un micro-broyeur à percussion (type Dangoumau), modifié de telle sorte que le pot du broyeur se trouve au centre d'un four vertical.

Une étude antérieure [5] nous a déjà permis d'observer la formation de diaspoire après 6 heures de broyage à 150 °C d'un mélange contenant 5 g d'hydrargillite et 2 g de goethite.

Les expériences ayant été reprises avec des temps de broyage échelonnés, nous avons pu constater que dès le début du broyage l'hydrargillite se déshydrate en donnant de la boehmite bien cristallisée (diagramme X fig. 1) (1).

L'hydrargillite a entièrement disparu au bout d'une heure. Ensuite les raies de la boehmite s'atténuent progressivement tout en s'élargissant. Au bout de 5 heures l'amorce de la raie (110) du diaspoire se manifeste par un renflement D au pied de la raie homologue de la goethite, qui est la plus intense.

Au bout de 20 heures les raies de la boehmite ont pratiquement disparu et ensuite le diaspoire recristallise.

Ces expériences tendent à montrer qu'à partir d'hydrargillite en présence de goethite, la boehmite se forme en premier lieu puis se transforme en diaspoire quand le broyage se poursuit.

Certaines expériences ont été interrompues puis reprises après refroidissement des poudres broyées, ce qui a permis de s'assurer que les réactions décrites plus haut traduisent uniquement les effets du broyage sans altération découlant des conditions de refroidissement.

Le processus de formation du diaspoire à partir d'hydrargillite en présence de goethite avec la boehmite comme intermédiaire s'est trouvé confirmé par l'obtention de diaspoire à partir de boehmite pure mélangée à de la goethite.

Afin d'analyser le rôle germinatoire de la goethite, nous avons fait varier la proportion de goethite dans le mélange et effectué des broyages d'une durée de 6 h à 150 °C. Ces effets ont été contrôlés par rayons X sur le monohydrate d'alumine isolé des oxydes de fer individualisés par attaque à l'acide chlorhydrique 12 N pendant 48 heures.

La figure 2, qui représente la raie (110) du diaspoire pour différentes proportions de goethite met en évidence l'influence considérable de ces proportions sur la vitesse de formation du diaspoire. Celui-ci n'est pas décelable en-dessous de 2% de goethite après 6 heures de broyage. Cependant, en l'absence de goethite, nous sommes parvenus à le faire apparaître après des temps de broyage très longs (65 h à 170 °C et 110 h à 150 °C), mais il est alors accompagné de corindon.

Dans l'état actuel de notre étude, il semble que, dans les broyages à des températures voisines de 150 °C, la présence de goethite en proportion suffisante ait pour effet d'assurer la transformation régulière d'hydrargillite en boehmite, puis de boehmite en diaspoire.

Par contre, en l'absence de goethite, nous avons constaté la formation d'alumines de transition qui modifient la réaction précédente et servent d'intermédiaire avec le corindon résultant, ici, du broyage. Le diaspoire, substitué à la goethite, n'empêche pas la formation d'alumines de transition et de corindon.

Ce dernier fait conduit à penser que la goethite n'a pas un rôle germinatoire simple vis-à-vis du diaspoire ferrique. Il est possible, comme cela a été observé dans l'évolution hydrothermale des hydroxydes mixtes de fer et d'aluminium [4] que l'agent actif soit une goethite alumineuse formée par diffusion entre solides pendant le broyage.

(1) Lors de nos premières expériences nous avons trouvé de faibles quantités d'hydrargillite au bout de 6 heures de broyage. Il s'agissait en fait de poudre insérée dès le début du broyage dans un vide compris entre le pot du broyeur et son couvercle et non soumise au broyage. Nous avons éliminé ce défaut du broyeur par la suite.

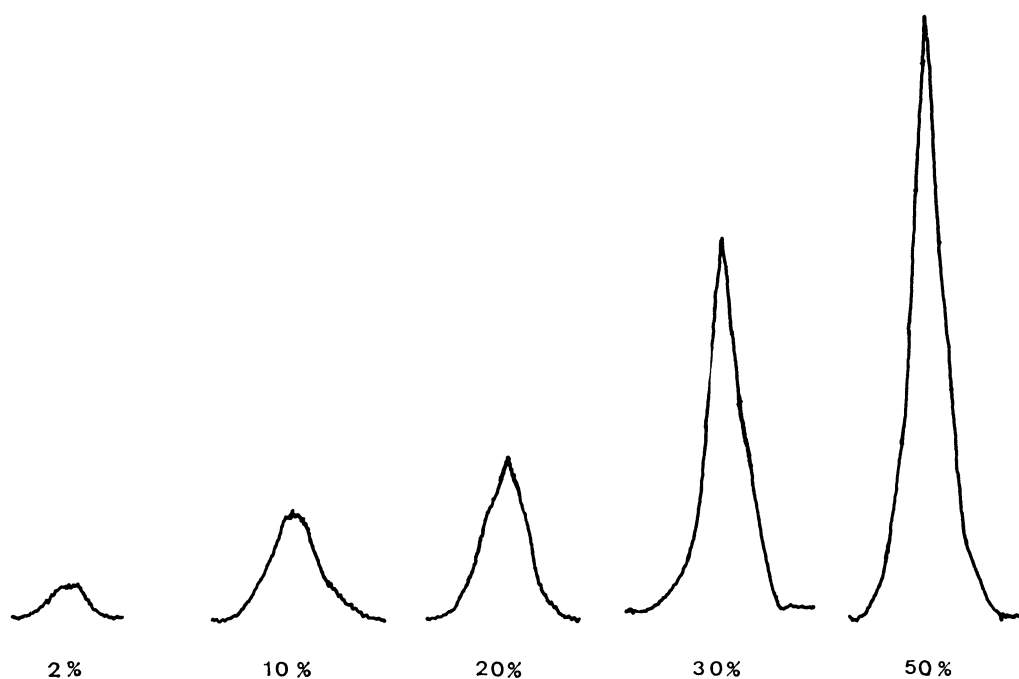


Fig. 2. — Raie (110) du diaspoire obtenu avec divers pourcentages de goethite.

2. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DE FORMATION DU DIASPOIRE PAR BROUAGE DE L'HYDRARGILLITE

Nous avons réalisé des expériences de broyage de durée 6 heures des mélanges de 5 g d'hydrargillite et 2 g de goethite.

La figure 3 représente la raie (110) du diaspoire donné par le mélange broyé à différentes températures et fait apparaître l'accroissement considérable de la vitesse de formation du diaspoire à température croissante jusqu'à 190 °C.

A partir de 210 °C le diaspoire commence à se transformer en corindon.

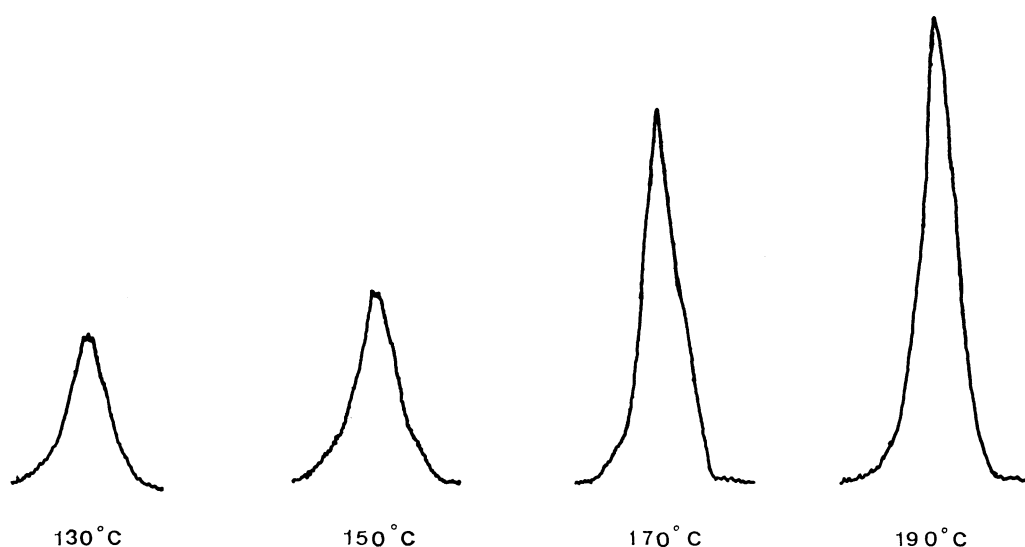


Fig. 3. — Raie (110) du diaspoire obtenu à différentes températures.

En-dessous de 130 °C le diaspoire n'apparaît pas au bout de 6 heures de broyage seulement, mais se forme pour des temps plus longs. Nous avons pu le mettre en évidence à partir de 50 °C (au bout de 240 h de broyage); mais cette température n'est certainement pas une limite inférieure et une expérimentation est en cours sur ce fait.

3. ÉTUDE DU DIASPOIRE FORMÉ

Dans un travail antérieur [5] nous avons étudié le diaspoire obtenu par broyage à 150 °C pendant 22 heures du mélange contenant 5 g d'hydrargillite et 2 g de goethite, et nous rappelons ici les résultats essentiels obtenus:

— la mesure des intervalles réticulaires montre que le diaspoire est ferrique, et le pourcentage molaire de substitution donné par la loi de Vegard correspond à:

$$4.3\% \leq \frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{+++} + \text{Al}^{+++}} \leq 5.0\%.$$

— le pic de déshydratation obtenu par analyse thermique différentielle a son maximum vers 460 °C, température plus basse que celle qui apparaît à partir d'un diaspoire naturel.

Mais l'un de nous [1] a pu montrer que le broyage à température ambiante du diaspoire tendait à donner un diaspoire mal cristallisé, mais individualisé, se déshydratant lui aussi autour de 460 °C et il a récemment trouvé dans les bauxites d'Unjat (Ariège) un diaspoire présentant les mêmes caractères thermiques et radiocristallographiques [6].

4. CONCLUSION

Le broyage de mélanges hydrargillite-goethite à températures inférieures à 210 °C conduit à la formation du diaspoire ferrique. Des temps de broyage beaucoup plus longs permettent d'obtenir le diaspoire à partir de l'hydrargillite pure.

Au-dessus de 210 °C le corindon apparaît.

Le diaspoire obtenu, est une variété de diaspoire mal cristallisé dont nous avons trouvé l'équivalent dans certaines bauxites.

Ces résultats sont de nature à expliquer par des actions mécaniques la formation de certaines bauxites à diaspoire et même de certains gisements de corindon à partir de bauxites à hydrargillite ou à boehmite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GOUT (R.), 1971. — Thèse de 3^e Cycle, Toulouse.
- [2] GOUT (R.), 1971. — Sur les ions ferriques présents dans le réseau des diaspoires. 96^e Congrès national des Sociétés savantes, Toulouse.
- [3] WEFERS (K.), 1967. — *Erz. Mettal*, 1 p. 13 et 2 p. 71.
- [4] BIAIS (R.), BONNEMAYRES (A.), GRAMMONT (X. de), GIBERT (H.) et JANOT (C.), 1972. — *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 95, p. 308.
- [5] GOUT (R.) et KRA KOUADIO (L.), 1973. — *C.R. Acad. Sci.*, 276, série D, p. 869.
- [6] GOUT (R.). — Note en cours (à paraître dans les *C.R. Acad. Sci.*).

*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Faculté des Sciences de Toulouse,
39, allée Jules-Guesde, 31400 Toulouse (France)*