

Contribution à l'étude des substitutions Fe-Al dans des roches latéritiques ainsi que dans des hydroxydes et oxydes de synthèse

R. BIAIS, X. de GRAMONT, C. JANOT et J. CHARRIER

Les auteurs ont étudié par diffraction des rayons X, microscopie électronique, analyse thermique et spectrométrie Mössbauer, divers échantillons de roches latéritiques dans lesquels ont pu être caractérisés des hydroxydes et oxydes mixtes d'aluminium et de fer : goethite et hématite alumineuses, solutions solides hématite-corindon, corindon ferrique, oxydes et hydroxydes mixtes pseudoamorphes.

La présence d'aluminium tantôt substitué au fer, tantôt engagé sous la forme de corindon, explique l'insolubilité constatée d'une partie de l'alumine lors du traitement Bayer de certaines bauxites latéritiques.

Certains des composés mixtes fer aluminium identifiés dans les roches latéritiques ont été retrouvés dans les produits de synthèse préparés au laboratoire par traitement hydrothermique de coprécipités Fe/Al. Outre la présence d'hydroxydes mixtes, de goethites ainsi que d'hématites alumineuses, a été observée celle de diasprose ferrique qui est synthétisée à relativement basse température : 80 °C sous pression de vapeur saturante voisine de 10 bars.

1. INTRODUCTION

Notre attention s'est trouvée attirée, ces dernières années, par des anomalies des diagrammes de diffraction X présentées par les goethites et hématites contenues dans des bauxites et des latérites. Parallèlement, était constatée une difficulté de mise en solution sodique de l'alumine contenue.

A la lumière d'observations réalisées sur des composés de synthèse, ces anomalies semblaient s'interpréter par des remplacements fer aluminium dans le réseau cristallin des goethites et hématites.

Ces phénomènes de substitutions sont en fait soupçonnés depuis longtemps, tant sur des produits de synthèse (Chaudron et al., 1925), que sur des produits naturels (Ramdhor, 1925).

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés aux remplacements Al-Fe, tant dans les oxydes Fe_2O_3 ou Al_2O_3 (Beneslavsky 1957-1969, Wefers 1958, Warnach 1964, Bardossy 1968, Pouillard 1950, Caillère et al. 1960, Shirane et al. 1962, Warnach 1964, Filonenko 1945, Hasegawa 1955, Agrell et al. 1958), que dans les hydroxydes du type $\text{FeO}(\text{OH})$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$ (Caillère et al. 1961-1963, 1966, Maurel 1966,

Wefers 1967, Correns 1941, Beneslavsky 1957, Simon et al. 1959, Thiel 1963, Petit et al. 1964, Wefers 1967, Janot et al. 1968-1970, Bardossy 1968).

Nous résumerons ici les résultats de travaux réalisés sur des matériaux naturels et sur des préparations de laboratoire (C. Janot et al. 1970-1971, R. Biais et al. 1972), grâce à la collaboration de plusieurs équipes utilisant des techniques complémentaires (analyse chimique, analyse thermique, diffraction X, microscopie et diffraction électronique, spectrométrie Mössbauer) au Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy et aux Centres de Recherches d'Aubervilliers et de La Croix-de-Berny de la Société Rhône-Progil).

2. COMPOSITION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DES LATÉRITES

Au tableau I, figure la composition chimique des échantillons étudiés qui correspondent plus à des latérites qu'à des bauxites, compte tenu de leur forte teneur en fer.

TABLEAU I

Référence des latérites	1	2	3	4
<i>Analyse chimique</i>				
Perte au feu %	15,0	16,4	13,5	7,9
Al ₂ O ₃ totale	12,6	14,2	41,5	23,6
Al ₂ O ₃ soluble	8,3	7,0	21,1	7,7
SiO ₂ totale	3,1	1,5	12,1	17,0
SiO ₂ soluble	3,1	1,5	1,8	1,9
Fe ₂ O ₃	67,7	66,4	31,4	49,0
TiO ₂	1,3	1,0	3,4	3,3
Gibbsite	8,5	8,8	29,9	9,4
Kaolinite	6,7	3,2	3,9	4,1
Quartz	—	—	10,3	15,1
Anatase (ilménite)	1,3	1,0	3,4	3,3
Boehmite	—	—	traces	3,4
Al ₂ O ₃ excédentaire				
poids	4,3	7,8	20,4	13
mole	0,042	0,076	0,200	0,127
Fe ₂ O ₃ excédentaire				
poids	67,7	66,4	31,4	49,0
mole	0,423	0,415	0,196	0,306
H ₂ O excédentaire				
poids	11,1	12,9	2,3	4,1
mole	0,616	0,720	0,141	0,228
Al ₂ O ₃ excédentaire				
poids %	34	55	49	67
Al ₂ O ₃ totale				

La composition minéralogique a été évaluée en effectuant un test d'attaque dans de la soude à ébullition (2,5 g d'échantillon broyé à 200 μ m et 250 ml NaOH 2N durée 30 mn). Dans ces conditions, l'alumine et la silice solubilisées correspondent approximativement à la gibbsite et à la kaolinite, boehmite et diaspre n'étant pratiquement pas solubilisés.

La partie inférieure du tableau I indique les quantités d'alumine et d'eau excédentaires, c'est-à-dire non combinées à l'état de gibbsite, de kaolinite ou de boehmite.

3. ANALYSE DES PHASES MIXTES Fe-Al PAR DIFFRACTION X

On a utilisé une caméra Nonius et le rayonnement CoK α . Les échantillons sont examinés sous couche mince par la méthode Seeman-Bohlin. Les diagrammes sont densitométrés.

On note au tableau II une contraction continue du réseau cristallin de la goethite, fonction de la concentration croissante de l'alumine de substitution.

TABLEAU II

<i>Goethites</i>	D (140) Å
Pure, de synthèse	2,18 ₀
Résidu 1	2,17 ₇
Résidu 2	{ 2,17 ₅
	} 2,16 ₁
Substituée de synthèse	2,14 ₇
» »	2,14 ₂
» »	2,14 ₀

On remarque que la goethite du résidu d'attaque alcaline 2 présente un dédoublement des raies repérable dès la réflexion (121), en relation avec l'existence de deux goethites alumineuses bien diffractantes et de degrés de substitution distincts.

En appliquant la loi de Végard, on peut obtenir une valeur approchée du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ pour la fraction de goethite alumineuse bien diffractante, mais non pour les phases ultra-fines juxtaposées.

Dans les latérites 3 et 4, des goethites alumineuses ont également été repérées mais leur coexistence avec des oxydes mixtes rend difficile l'estimation du taux de substitution. Ces oxydes mixtes apparaissent spécialement dans le résidu 4.

La figure 1 montre juxtaposés les diagrammes de $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$, ainsi que des bandes continues de diffraction en position intermédiaire, plus particulièrement au niveau des réflexions (01.2), (11.0) et (11.3). Ces bandes caractérisent des solutions solides intermédiaires $\alpha (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$.

On constate que le corindon reste inattaqué après attaque sodique.

Dans les quatre résidus examinés, apparaît un effet de diffusion centrale. Cet effet, traduit la présence d'hydroxydes ou d'oxydes Fe-Al pseudoamorphes qui diluent les constituants cristallisés. On l'a observé par ailleurs sur des produits de synthèse qui donnaient de plus des halos centrés sur 4,7-2,5 et 1,4 Å.

4. ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE ET DIFFÉRENTIELLE

La figure 2 montre l'effet endothermique principal de la goethite normale décalé vers les hautes températures lorsqu'on est en présence de goethite substituée.

Le dédoublement de l'effet endothermique observé sur le résidu d'attaque alcaline de la latérite 1 (maxima à 330 et 345 °C) indique la présence de deux goethites de degrés de substitution différents.

5. COMPORTEMENT DE LA GOETHITE SUBSTITUÉE LORS D'UNE ATTAQUE ALCALINE

Le tableau III donne les résultats de l'analyse chimique et des examens X effectués sur les résidus d'attaque plus ou moins sévère de la latérite 2 broyée à 200 μm (prise d'essai 5 g, volume de soude 20 ml).

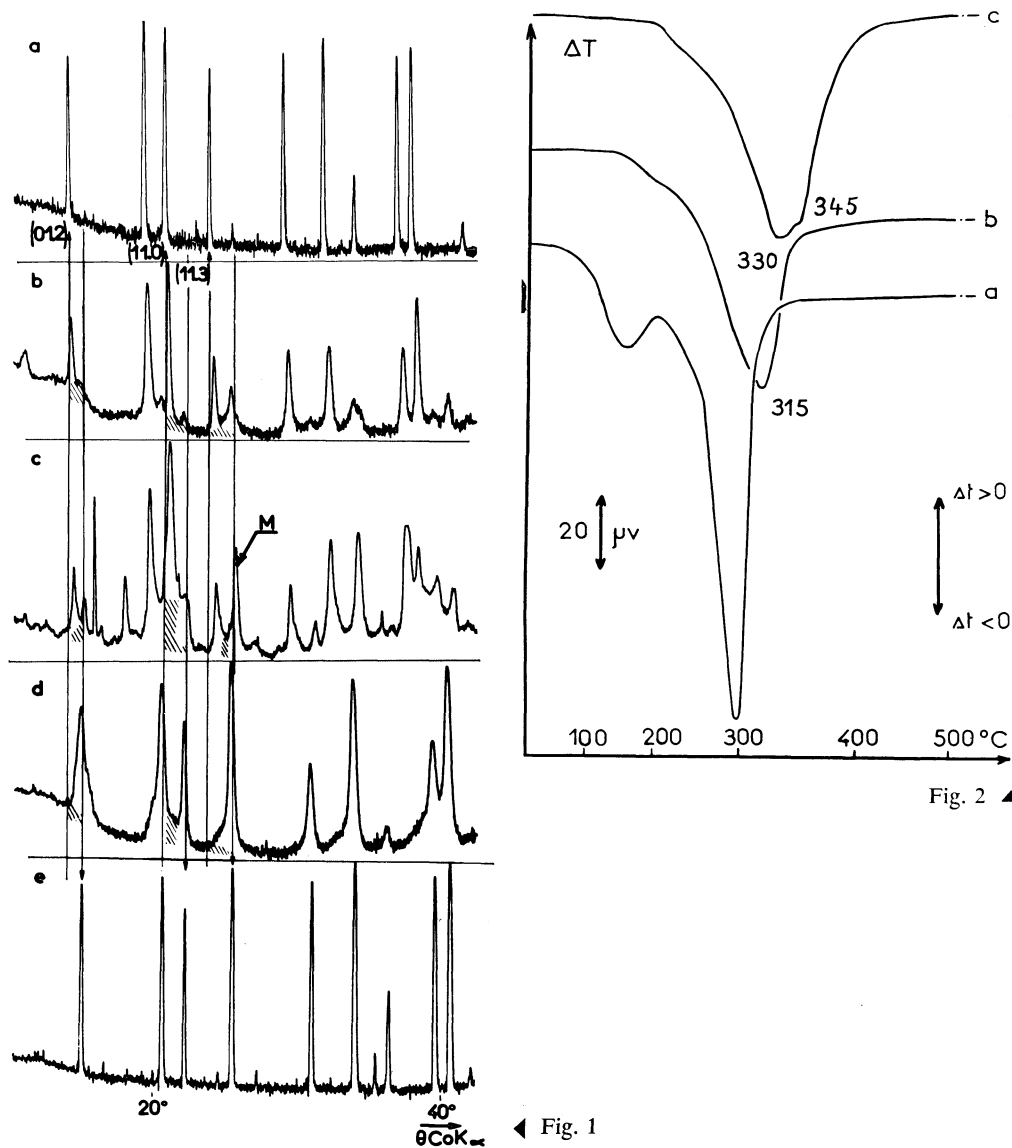


TABLEAU III

Références	Conditions d'attaque			Analyse chimique sur calciné 1 000° (%)		Rapport pondéral Al_2O_3/Fe_2O_3	Al_2O_3 totale %		× Diffraction X
	Na_2O g/l	$T^{\circ}C$	Durée MW	Al_2O_3	Fe_2O_3		Insoluble	Soluble	
Produit de départ Latérite 2				17,0	79,5	0,214	—	—	Goethite substituée à 2 degrés de substitution; gibbsite; kaolinite; anatase
a	62	102	30	9,4	86,4	0,109	51,0	49,0	Goethite substituée à 2 degrés de substitution
b	200	105	90	9,5	87,1	0,109	51,0	49,0	»
c	100	145	30	9,1	81,2	0,112	52,4	47,6	Goethite substituée à 2 degrés de substitution; silicoaluminat; Hematite
d	100	200	30	4,9	88,6	0,055	25,7	74,3	Goethite substituée à 1 degré de substitution plus faible; silicoaluminat ; hématite

On constate que toute l'alumine provenant de la gibbsite et de la kaolinite est solubilisée dans les conditions d'attaque les plus ménagées, tandis que l'alumine substituée dans la goethite ne paraît pas touchée.

Il faut exécuter le test d'attaque à 200 °C pour solubiliser la fraction de goethite la plus alumineuse, le résidu d'attaque contenant encore une goethite substituée à un seul degré de substitution, plus faible que dans les tests précédents.

6. SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

La technique de spectrométrie Mössbauer a été appliquée en enregistrant:

- un spectre A, à température ambiante, sur produit brut pour caractériser la goethite et l'hématite non superparamagnétiques;
- un second spectre B, à température ambiante, sur produit calciné à 400 °C pour identifier les hydroxydes d'origine présents sous forme superparamagnétique;
- un troisième spectre C, à la température de l'azote liquide, sur produit brut en vue de suivre l'évolution des phases présumées superparamagnétiques à la température ambiante.

Le mode d'exploitation des spectres et les notations ont déjà été exposés (Janot et al. 1971).

Les figures 3 et 4 donnent à titre d'exemples, les spectres obtenus pour les latérites 2 et 4 dans les conditions A, B et C. L'analyse numérique est donnée au tableau IV.

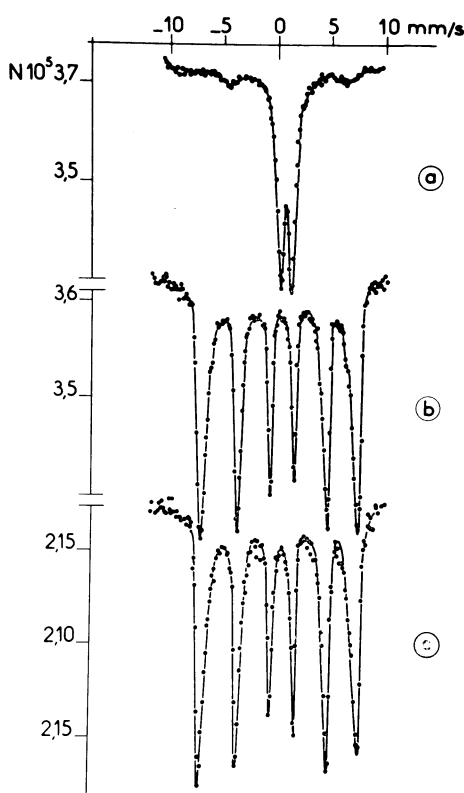


Fig. 3

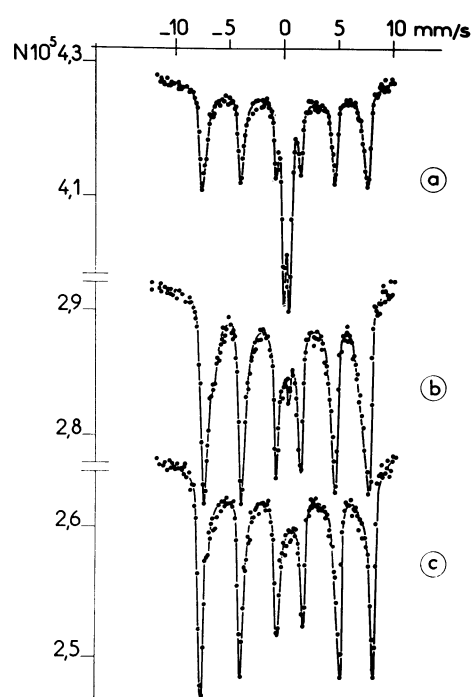


Fig. 4

TABLEAU IV
Analyse des spectres Mössbauer

Ech.	Latérite 1	Latérite 2	Latérite 3	Latérite 4
A Spectre à t° ambiante sur produit brut	Composante à 6 pics d'une goethite typique. Le champ interne faible (312 k Oe) par rapport à une goethite normale (390 k Oe) indique la présence de Al ³⁺ dans le réseau.	Composante à 2 pics très élargis.	Superposition d'une phase magnétique à 6 pics et d'une phase à 2 pics centraux para ou superparamagnétique. La composante à 6 pics correspond à une hématite alumineuse de taux de substitution: 12% Pourcentage de fer sous forme d'hématite alumineuse: 55% soit: 17,25% en Fe ₂ O ₃ retenant: 1,33% Al ₂ O ₃ Particules de: 400 Å	8% soit: 28% en Fe ₂ O ₃ retenant: 1,55% Al ₂ O ₃ Particules de: 200 Å
B Spectre à t° ambiante sur produit calciné à 400 °C	Spectre dont les paramètres correspondent à une hématite substituée, particules de taille ≥ 200 Å. Degré de substitution 11% correspondant à 4,85% Al ₂ O ₃ sous forme de goethite alumineuse dans le produit initial.	2 maxi du champ interne (480 et 493 k Oe) traduisent l'existence dans le produit brut de 2 goethites substituées superpara ou para magnétiques avec large distribution autour de 2 maxima 20% et 30% en moles correspondant en moyenne à 10,2% Al ₂ O ₃ sous forme de goethite alumineuse.	La composante à 6 pics est enrichie par: 17% du fer total qui se trouvaient initialement sous forme d'une goethite alumineuse substituée à: 12% et retenant: { 5,34% Fe ₂ O ₃ { 0,47% Al ₂ O ₃	29% du fer total qui se trouvaient initialement sous forme d'une goethite alumineuse substituée à: 25% { 14,2% Fe ₂ O ₃ { 3 % Al ₂ O ₃
C Spectre à t° azote liquide sur produit brut	Spectre à 6 pics avec largeur de raies anormalement forte par suite d'imperfections cristallines de la goethite.	Spectre à 6 pics avec pics restant anormalement larges.	La composante non magnétique à 2 pics n'est pas éliminée. Il lui correspond: 18% du fer total Le double pic est dans une zone commune aux corindon, diaspore et boehmite ferrifères. Si on retient l'hypothèse hydroxyde ferrifère, on déduit des paramètres Mössbauer l'existence d'un composé substitué à: 30% de fer ce qui retient: { 8,4% Al ₂ O ₃ { 3,6% Fe ₂ O ₃	11% du fer total ce qui retient: { 8,1% Al ₂ O ₃ { 5,4% Fe ₂ O ₃

7. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DES DIFFÉRENTS EXAMENS

Les données qualitatives et quantitatives concernant les latérites sont rassemblées au tableau V.

On note un accord satisfaisant entre les teneurs en goethite alumineuse déterminées par l'analyse minéralogique d'une part, la spectrométrie Mössbauer de l'autre. Il en est de même pour les évaluations du degré de substitution de ces goethites.

La spectrométrie Mössbauer a permis de préciser les niveaux de substitution des deux goethites alumineuses contenues dans la latérite 2 et d'apprécier la quantité d'alumine combinée sous forme de goethite alumineuse.

TABLEAU V

Définition des phases																	
Goethites alumineuses ($Fe_{1-x}Al_x$) ₂ O ₃ , nH ₂ O						Hématites alumineuses ($Fe_{1-x}Al_x$) ₂ O ₃					Solutions solides intermédiaires ($Al_{1-y}Fe_y$) ₂ O ₃				Oxyde ou hydroxyde mixte		Corindon
Latérites	Méthode utilisée	Teneur (%)	x	n	Taille des cristallites	Al ₂ O ₃ bloquée (%)	Teneur (%)	x	Taille des cristallites	Al ₂ O ₃ bloquée (%)	Teneur (%)	y	Al ₂ O ₃ bloquée (%)	Teneur (%)	Al ₂ O ₃ bloquée (%)	Teneur (%)	Al ₂ O ₃ bloquée *
1	Chimie (et ATPD)	83,1	0,09	1,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RX	abondante	—	—	≥ 200 Å	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Mössbauer	83,6	0,11	—	> 200 Å	4,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Chimie (et ATPD)	87,1	0,15 en moyenne	1,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RX	abondante	2 valeurs	—	≥ 200 Å	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Mössbauer	89,5	0,20 et 0,30	—	> 200 Å	10,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	Chimie (et ATPD)	présente	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RX	présente	—	—	< 1 000 Å	—	présente	—	jusqu'à 1 micron	—	présentes	—	—	—	—	présent	8 à 9
	Mössbauer	6,5	0,12	—	> 400 Å	0,47	18,5	0,12	> 400 Å	1,33	14	0,30	8,4	4 à 5	environ 1%	—	—
4	Chimie (et ATPD)	présente	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RX	présente	—	—	< 1 000 Å	—	présente	—	jusqu'à 1 micron	—	présentes	—	—	—	—	présent	1 à 2
	Mössbauer	19,5	0,25	—	> 400 Å	3,0	29,5	0,08	≥ 200 Å	1,55	13,5	0,40	8,1	—	—	—	—

(*) La teneur en corindon est obtenue par différence entre l'alumine excédentaire (cf. tableau I) et l'alumine contenue dans les phases mixtes.

Il est particulièrement intéressant d'observer dans les latérites 3 et 4 la présence d'une quantité importante d'hématites alumineuses respectivement à 12 et 8 moles Al_2O_3 .

Les solutions solides type corindon ferrifère $(\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$, paraissent, d'après l'effet Mössbauer, très substituées, avec une valeur moyenne y voisine de 0,30. Cependant, l'analyse du spectre prévoit un étalement très large autour de cette valeur, ce qui est à rapprocher de la mise en évidence par diffraction X de solutions solides intermédiaires corindon-hématite. Aux côtés de ces solutions solides, on a caractérisé du corindon dont la teneur pourrait correspondre à celle de l'alumine insoluble, déduction faite de celle liée aux composés du fer (8 à 9% pour l'échantillon 3). Le corindon, dont la présence paraît surprenante dans des matériaux latéritiques, serait le terme extrême d'une série hématite alumineuse-solutions solides $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Diffraction X, spectrométrie Mössbauer et microscopie électronique montrent que dans tous les cas les cristallites de goethite alumineuse restent $< 1\,000\text{ \AA}$, même après traitement thermique à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Les hématites substituées sont de même ultrafines $\sim 200\text{ \AA}$ dans la latérite 4. Par ailleurs, la spectrométrie Mössbauer, décèle dans la latérite 3 calcinée, la présence d'oxydes ou d'hydroxydes, amorphes ou cryptocristallisés de tailles de particules $< 50\text{ \AA}$.

Comme les latérites 1 et 2, les latérites 3 et 4 comportent diverses phases Al-Fe de finesse exceptionnelle: goethites et hématites substituées, oxydes ou hydroxydes mixtes. D'après la diffraction X, les phases les plus grosses jusqu'à $1\text{ }\mu\text{m}$ sont celles les plus proches de la composition stoechiométrique (goethite, hématite et corindon).

8. RAPPROCHEMENT DES OBSERVATIONS AVEC CELLES RÉALISÉES SUR DES OXYDES ET HYDROXYDES MIXTES DE SYNTHÈSE. DIASPORE FERRIFÈRE

Au moyen des techniques précitées, nous avons complété nos observations sur goethites, hématites et corindons substitués naturels, en les rapportant à des préparations de laboratoire riches en oxydes et hydroxydes mixtes Al-Fe.

8.1. Préparation 5

Il s'agit d'un hydroxyde mixte coprécipité en continu à pH 10 à partir d'une solution d'aluminate de sodium à $30\text{ g/l Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{ g/l Na}_2\text{O}$ et de nitrate de fer à $30\text{ g/l Fe}_2\text{O}_3$. On soumet le produit lavé à l'autoclave 24 heures à $180\text{ }^\circ\text{C}$.

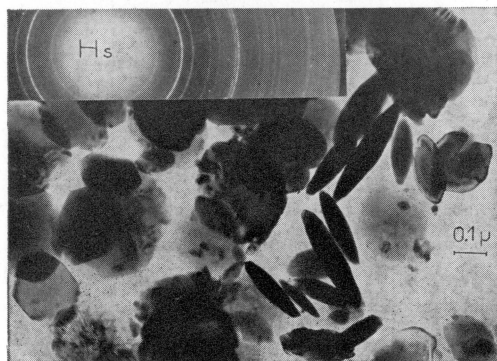


Fig. 5. — Préparation 5
Microscopie et diffraction électroniques
H : hématite lenticulaire

Rapportée à 100 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), la composition est de 6,4% Al_2O_3 en poids ou 0,6% en moles.

L'analyse thermique dose moins de 5% de goethite. Cette dernière est fortement alumineuse ($d_{110} = 4,12_4 \text{ \AA}$). Le taux de substitution de Al sur Fe dans l'hématite est de 6 moles Al_2O_3 %.

La préparation 5 de rapport molaire Fe/Al voisin de 10 est donc constituée de 95% environ d'hématite alumineuse ($\text{Fe}_{0,94} \text{Al}_{0,6}\text{O}_3$) cristallisée en « lentilles » (fig. 5).

8.2. Préparation 6

Coprécipitation en continu à pH 10,5 à partir des mêmes solutions mères. L'hydroxyde mixte lavé est maintenu un mois à 110 °C. Il contient 55,5% Al_2O_3 en poids et 66% en moles (tableau VI).

La figure 6 montre que les aiguilles d'hématite sont dispersables, mais que les lamelles d'hématite et la goethite sont localisées dans des formations pisolitiques.

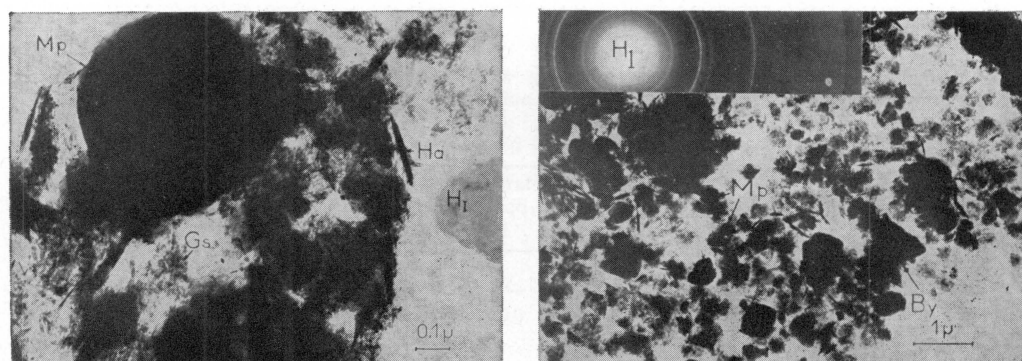


Fig. 6. — Préparation 6

Microscopie et diffraction électroniques By: bayerite. Hm: hydroxyde mixte. Gs: goethite substituée. Ha: hématite aciculaire. Hl: hématite lamellaire. Mp: micropisolite

On constate que la *goethite alumineuse* de la préparation 6 présente un taux de substitution du même ordre de grandeur que celui trouvé dans les goethites naturelles dont on retrouve l'extrême finesse des cristallites et la morphologie particulière en aiguilles et en lamelles.

De même, l'*hématite alumineuse* des préparations 5 et 6 rappelle celle décrite dans les latérites 3 et 4. Le taux de substitution est cependant plus fort dans les produits de synthèses, respectivement 6 à 30 moles Al_2O_3 % que dans les produits naturels, 8 à 12 moles seulement.

D'autre part, la présence probable d'*oxydes ou d'hydroxydes amorphes ou cryptocristallins* avec des tailles de particules inférieures à 50 Å mise en évidence dans la latérite 3 calcinée est à rapprocher de ceux observés dans la préparation 6.

TABLEAU VI

Composition et structure de la préparation 6

	Bayerite	Hématite	Goethite	Oxyde ou hydroxyde ultrafinement cristallisés et eau adsorbée
Degré de substitution	—	30	≥ 25	non précisé
Teneur %	≥ 55	23	10	≤ 12
Morphologie et dimensions des particules	somatoïdes microniques	aciculaire (0,3 µ sur 300 Å)		non différenciée
		lamellaire et fine épaisseur 100 Å	cristaux prismatiques $\leq 300 \text{ Å}$	$\leq 50 \text{ à } 100 \text{ \AA}$
		micropisolites		

8.3. Préparation 7. Diaspore synthétique

Coprécipité en continu à pH 10,5 à partir des mêmes solutions mères, l'hydroxyde mixte lavé est maintenu 24 heures à l'autoclave à la pression de vapeur saturante de 180 °C. Le rapport molaire Fe/Al était ici voisin de 57/43.

La préparation 7, qui se place par sa composition Fe-Al entre les préparations 5 et 6, a été étudiée comme précédemment.

TABLEAU VII
Composition et structure de la préparation 7

	Hydroxyde mixte	Hématite	Goethite	Diaspore	Eau faiblement liée
Degré de substitution					
Moles Al_2O_3 %		23	≥ 20	—	
Moles Fe_2O_3 %		—	—	10 à 20	
Teneur %	petites quantités	50	12	(27 à 43)	3
Morphologie et dimensions des particules	Particules ultimes de 20 à 40 Å	aciculaire $0,3 \mu \times 250 \text{ Å}$ lamellaire épaisseur 100 Å	cristaux prismatiques		
		micropisolites			

La figure 7 présente le diagramme X du résidu d'attaque HCl 3N à chaud de la préparation 7. On a dû isoler, non du diaspoire ferrique, mais des cristaux zonés de diaspoire-goethite. En effet, on repère entre deux diagrammes extrêmes de goethite et de diaspoire, des bandes de diffraction témoignant de l'existence de domaines cristallisés intermédiaires de composition $(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}(\text{OH})$ sensiblement équimoléculaire.

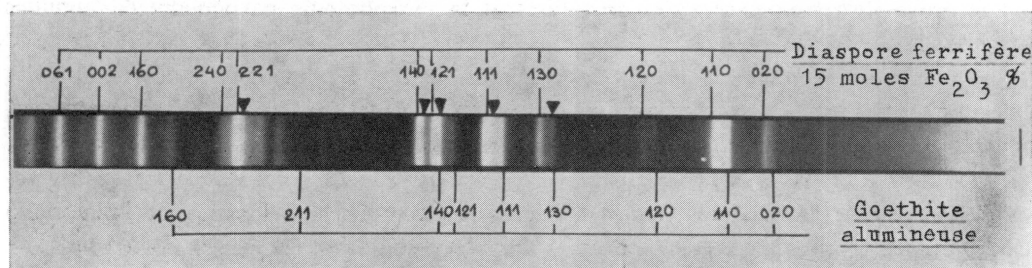


Fig. 7. — Diagramme Nonius $\text{CoK}\alpha$ de la préparation 7 lavée HCl^3N à chaud:
↓ bandes de diffraction entre les deux diagrammes extrêmes

Les micrographies des figures 8 et 9 montrent qu'après traitement acide, on a bien une seule morphologie de cristallites prismatiques uniformément transparents, morcelés par endroits sous l'effet de la corrosion acide et qui témoignent de l'association étroite des domaines des deux hydroxydes, goethite et diaspoire substitués.

A noter l'exceptionnel intérêt des clichés de diffraction électronique comparés des hématites substituées H_8 lenticulaire (fig. 5), H_1 lamellaire (fig. 6) et de l'hydroxyde H_m dont les dimensions de particules descendent bien à moins de 40 Å (fig. 8).

A 425 °C sous 2 500 bars, Maurel (1967) avait synthétisé un diaspoire micronique et parallèlement moins substitué (0,5 mole Fe_2O_3 %).

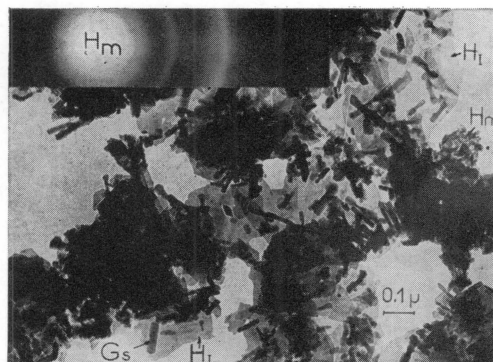


Fig. 8 — Préparation 7
Microscopie et diffraction électroniques

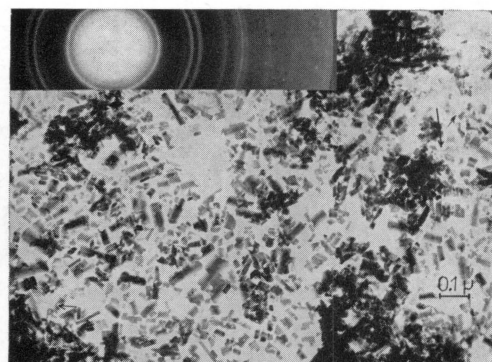


Fig. 9. — Préparation 7 lavée HCl; à chaud
Microscopie et diffractions électroniques:
↓ « golfes » de corrosion acide

S'il n'existe pas dans les latérites 1 à 4, le diaspore ferrique naturel a été rencontré par ailleurs (Caillère et al. 1962-1966). Nous l'avons cependant nous-mêmes rencontré dans les latérites de Kutch aux Indes, en association avec la boehmite, la gibbsite, la kaolinite, la goethite et l'anatase.

Le diaspore de Kutch ($d_{002} = 1,42_5 \text{ \AA}$) est substitué à environ 3 moles Fe_2O_3 %. Il est submicronique ($\beta_{(110)} = 0,16^\circ \theta\text{-CoK } \alpha$). Il répète en fait une préparation de diaspore ferrique submicronique réalisée dans des conditions d'évolution plus sévères que celles de la préparation 7 (passage à l'autoclave à 250°C d'un coprécipité $\text{Fe/Al} = 46/54$), et substitué à environ 5 moles de Fe_2O_3 ($d_{002} = 1,42_3 \text{ \AA}$ et $\beta = 0,15^\circ \theta$).

Le diaspore ferrique de Kutch est un diaspore naturel exceptionnellement divisé.

9. CONCLUSION

L'étude de quatre latérites a permis d'établir l'importance des substitutions Al Fe dans des matériaux bauxitiques, ces substitutions intervenant non seulement au niveau des hydroxydes, mais aussi des oxydes où du corindon a même été caractérisé aux côtés d'hématite alumineuse.

On a pu retrouver sur des évolutions de coprécipités Al-Fe les phases substituées: hydroxydes mixtes - goethites et hématites alumineuses - diaspore ferrique identifiés dans les produits naturels.

L'existence de phases mixtes va de pair avec une très grande finesse de cristallisation, la diffraction X montrant que les phases les plus grosses (jusqu'à $1 \mu\text{m}$) sont celles les plus proches de la stoechiométrie. Il semble que la croissance cristalline s'accompagne d'un effet de démixtion.

Par rapprochement des observations réalisées sur produits naturels et synthétiques, on peut imaginer que des gels aluminoferriques de rapport Fe/Al convenable aient pu dans des conditions modérées de sub-surface et peut-être avec l'intervention d'effets mécaniques (R. Gout et L. Kra-Kouadio 1973) évoluer vers la goethite, l'hématite et le diaspore substitués, accompagnés ou non d'hydroxydes d'aluminium.

Enfin, la spectrométrie Mössbauer a permis d'interpréter quantitativement le problème de l'alumine non extractible lors du traitement Bayer.

Les auteurs remercient les Sociétés Rhône-Progil et Pechiney Ugine-Kuhlman d'avoir bien voulu autoriser la présentation de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- AGRELI (S. O.) et LANGLEY (J. M.), 1958. — *Proc. Roy. Irish Acad.*, 59, B, p. 93.
- BARDOSSY (G.), 1968. — *Bull. Soc. Geol. Hong.*, 98, p. 408-426.
- BENESLAVSKY (S. I.), 1957. — *Dokl. Akad. Nauk, U.R.S.S.*, 113, p. 1130-1132.
- BENESLAVSKY (S. I.), 1969. — Congrès I.C.S.O.B.A., 1969.
- BIAIS (R.), BONNEMAYRE (A.), GRAMONT (X. de), GIBERT (H.) et JANOT (C.), 1972. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 95, p. 308-321.
- CAILLÈRE (S.), GATINEAU (L.) et HÉNIN (St.), 1960. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 250, p. 3677.
- CAILLÈRE (S.) et HÉNIN (St.), 1961. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 253, p. 690-691.
- CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1961. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 253, p. 288-290.
- CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1962 a. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 254, p. 137-139.
- CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1962 b. — *C.R. Cong. Nat. Soc. Sav.*, Paris (1961) et Montpellier, p. 409-416.
- CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1963. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 257, p. 3953-3956.
- CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1966. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 263, p. 1-4.
- CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1966. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 263, p. 1349-1351.
- CHAUDRON (G.) et FORESTIER (H.), 1925. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 180, p. 1264.
- CORRENS (C. W.) et ENGELHARDT (W.), 1941. — *Nachr. Akad. Wiss.*, Göttingen, p. 131-137.
- FILONENKO (G. M.), 1945. — *Dokl. Acad. Sc.*, U.R.S.S., 48, p. 430.
- GOUT (R.) et KRA-KOUADIO (L.), 1973. — Communication au Congrès I.C.S.O.B.A. 1973.
- HASEGAWA (S.), 1955. — *Journ. Jap. Assoc. Min. Petr. et Ec. Geol.*, 39, p. 20.
- JANOT (C.), CHABANEL (M.), HERZOG (E.), 1968. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 91, p. 166-171.
- JANOT (C.), GIBERT (H.) et POIRSON (G.), 1970. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 270, p. 41.
- JANOT (C.) et GIBERT (H.), 1970. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 93, p. 213.
- JANOT (C.), GIBERT (H.), GRAMONT (X. de) et BIAIS (R.), 1971. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 94, p. 367.
- MAUREL (P.), 1966. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 263, p. 1925.
- PETIT (J. C.), BACKER (L.) et HERZOG (E.), 1964. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 258, p. 4993-4994.
- POUILLARD (E.), 1950. — *Ann. Chim.*, 5, p. 164-189.
- RAMDHOR (P.), 1925. — *Sonderdruck Festschr. Bergak.*, p. 307.
- SHIRANE (G.), COX (G. E.) et ROBY (S. L.), 1962. — *Phys. Rev.*, U.S.A., 125, p. 1158.
- SIMON (A.), LANG (M.) et SEIDEL (M.), 1959. — *Chem. Zvesti*, 13, p. 733-736.
- THIEL (R.), 1963. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326, p. 70.
- WARNACH (H.), 1964. — Thèse Mayence.
- WEFERS (K.), 1967. — *Erzmetall.*, 1, p. 13-19 et 2, p. 71-75.

Rhône-Progil, 12, rue des Gardinoux, 93300 Aubervilliers (France)